



异质结纳米催化医学

袁雪, 师嘉程, 姬晓元*

天津大学医学院, 天津 300072

* 联系人, E-mail: jixiaoyuan@tju.edu.cn

2024-10-11 收稿, 2025-01-15 修回, 2025-01-20 接受, 2025-01-21 网络版发表

国家自然科学基金(32071322)和国家自然科学基金优秀青年科学基金(32122044)资助

摘要 随着催化化学、纳米科学与生物医学的交叉融合, 异质结纳米催化医学逐渐成为疾病诊断与治疗的重要工具. 异质结纳米催化医学, 即利用无毒的异质结催化剂替代传统药物, 在疾病部位发生催化反应, 进而生成治疗产物, 实现治疗效果. 作为一种新型材料结构, 异质结在肿瘤治疗领域表现出巨大的潜力. 在外源刺激下, 异质结药物可以引发瘤内原位催化反应, 将维持肿瘤生长的营养物质转化为抑制肿瘤生长的“药物”, 实现肿瘤细胞特异性死亡. 异质结纳米催化医学借助其独特的电子传递与催化机制, “就地取材”“一触即发”地诱导体内多中心、多方位级联协同催化反应, 打破肿瘤微环境的防卫机制, 从根源上提高了疾病治疗的靶向性、时效性与安全性. 本文深入剖析了异质结纳米催化医学的具体机制与异质结纳米催化剂的合成策略, 并且通过一些实例介绍了异质结纳米催化医学在生物医学领域的发展历史和最新成果以及未来发展方向.

关键词 异质结, 纳米催化医学, 异质结纳米催化医学, 肿瘤治疗

催化作为一项关键技术, 可以通过降低活化能来有效控制化学反应的速率, 在人类社会的生存与发展中起到了不可替代的作用. 催化技术在有机分解^[1,2]和能源再生^[3,4]等许多领域展现了重要作用, 为生产和生活提供了不可或缺的支持. 近年来, 催化技术凭借其优异的性能, 逐渐拓展至医学领域, 带来了多种疾病治疗的新方案. 该新兴领域被称为“催化医学”, 即利用无毒催化剂替代传统药物, 在疾病部位发生催化反应, 生成治疗产物, 进而实现治疗效果. 根据作用机制和治疗原理, 催化疗法可以分为内源性催化疗法和外源性刺激催化疗法两大类. 内源性催化疗法主要以还原性金属离子或金属纳米材料催化的Fenton反应为代表, 也称为化学动力学疗法(chemodynamic therapy, CDT)^[5,6]. 在Fenton反应中, 过氧化氢(H_2O_2)分解产生的羟基自由基($\cdot OH$)是主要的治疗产物. 它能够有效消灭肿瘤细胞或病原体, 并且不需要依赖外界的刺激. 然而, 由于催化底物种类有限以及疾病部位的含量有限, 这种疗法

的治疗效果受到了一定限制^[7,8]. 外源性刺激催化疗法借助外源性刺激和催化剂的协同作用来达到催化治疗效果, 具有催化底物种类多样、催化效率高、对体内微环境限制小等优点, 主要包括光动力疗法(photodynamic therapy, PDT)^[9,10]、声动力疗法(sonodynamic therapy, SDT)^[11,12]以及其他由外源性刺激激发的疗法^[13].

由催化化学可知, 催化剂的理化性质是决定疗效的关键. 其中, 半导体催化剂借助其优良的生物相容性、更高的催化效率和独特的能带结构成为催化疗法的研究重点^[14]. 半导体通常为晶体结构, 其中价电子在相邻原子间转移, 由于原子排列紧密, 受到周围原子势场的影响, 形成能带结构. 半导体的能带结构决定了半导体的性能, 如图1所示, 低能级的价带(valence band, VB)和高能级的导带(conduction band, CB)之间存在一个禁带. 由于半导体禁带较窄, VB中的电子在吸收外源能量(如光、超声波或X射线等)后, 可以跃迁至CB,

引用格式: 袁雪, 师嘉程, 姬晓元. 异质结纳米催化医学. 科学通报, 2025, 70: 3825–3842

Yuan X, Shi J, Ji X. Heterojunction nanocatalytic medicine (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 3825–3842, doi: [10.1360/TB-2024-1062](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1062)

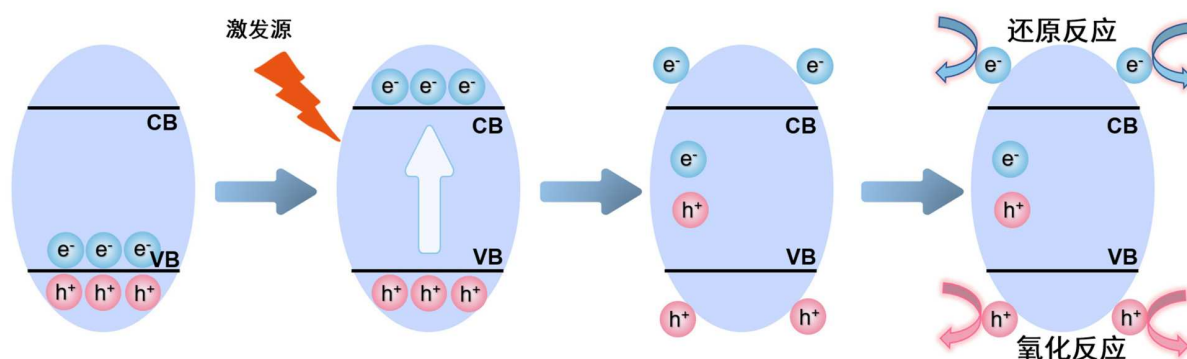


图1 (网络版彩色) 半导体异质结的催化机理(e^- : 电子, h^+ : 空穴)

Figure 1 (Color online) Catalytic mechanism of semiconductor heterojunctions (e^- : electrons, h^+ : holes)

留下空穴在VB中。分离的载流子催化氧化还原反应^[15,16]。基于此, 半导体介导的催化治疗过程包括以下几个步骤: (1) 靶向: 催化剂在肿瘤疾病部位靶向积累到治疗剂量; (2) 激发: 外源刺激为电子提供能量, 使其克服带隙(energy gap, E_g), 从而形成电子-空穴对; (3) 迁移: 激发后的载流子迁移至材料表面, 大多数载流子会重新结合并释放能量; (4) 反应: 表面电子和空穴与周围反应物直接接触并催化其氧化还原反应, 生成活性氧自由基(reactive oxide species, ROS), 如超氧阴离子($\cdot O_2^-$)和 $\cdot OH$ 。

能级位置决定电子和空穴的催化能力, 具有更高VB电位和更低CB电位的宽带隙半导体表现出更大的催化能力^[15]。然而, 这些半导体的宽带隙能带结构也带来了电子-空穴对分离困难和所需要的刺激能量大的问题。因此, 单一半导体催化剂难以满足体内疾病诊疗的多方位需求。为了克服这些挑战, 研究人员提出了多种策略, 包括表面改性^[17,18]、元素掺杂^[19,20]、形貌控制^[21,22]以及异质结的构建。其中, 构建不同催化剂的异质结被认为是提升催化能力的最有前途的方法之一。

异质结是由两种或两种以上的不同半导体材料紧密结合所形成的界面区域。通过合理设计异质结结构, 可以有效调整催化剂的能带结构, 从而显著提升材料的性能与功能。与单一半导体相比, 异质结更能有效利用激发源进行激发, 并能更有效抑制电子-空穴的复合^[23,24]。此外, 含有多种化合物的异质结不仅保留了各成分的特性, 还展现出多种独特功能^[25]。异质结纳米药物能够有效提高外部激发能量的利用效率, 并具备多个反应活性位点, 从而扩展底物的选择性, 在肿瘤治疗^[26-37]、伤口愈合^[38-44]等方面被广泛应用。新型高效

的异质结纳米药物结合了异质结的独特特性与医学需求, 实现了高效、安全的催化治疗, 显著提升了疾病的诊断、治疗和预防效果。

1 异质结纳米药物分类

根据材料的电导率, 异质结可分为两类: 半导体-半导体(S-S)异质结和半导体-金属(S-M)异质结。

1.1 S-S异质结

半导体异质结的构建是一种有前景的策略, 广泛应用于高效催化剂的制备。根据CB和VB位置的差异, 半导体异质结通常可以分为I型、II型、III型、P-N型、Z型异质结和S型异质结。

1.1.1 I型异质结

在I型异质结中, 两种半导体的能带结构相互嵌套^[45]。窄带隙半导体的CB和VB位于宽带隙半导体的禁带内, 即窄带隙催化剂B的CB位于宽带隙催化剂A的CB之上, 且其VB位于催化剂A的VB之下。在外部刺激下, 电子和空穴将从宽带隙催化剂A转移到窄带隙催化剂B的CB和VB上。这种电子转移有助于载流子的积累^[46], 减少了电子和空穴的复合, 从而提高了催化反应的效率^[47,48]。

1.1.2 II型异质结

在II型异质结中, 催化剂A的CB和VB位于催化剂B的能带之上, 同时催化剂A的费米能级低于催化剂B。当这两种材料接触时, 系统的费米能级发生重新排列。电子从催化剂A的CB迁移至催化剂B的CB, 而空穴则在催化剂A的VB中积聚。这种能带排列促进了电子和空穴的有效分离, 减少了载流子的复合, 提高了催化反

应的效率。然而,界面处的能量差异可能抑制载流子的迁移,进而影响催化过程的效率和催化剂的稳定性^[49,50]。

1.1.3 III型异质结

III型异质结的能带结构具有独特的特点,一个半导体的VB位于另一个半导体的CB之上,导致两者的能带完全分开。由于两种半导体之间几乎没有载流子的迁移或分离,III型异质结通常无法提高催化反应的效率。因此,这类异质结的应用受限,其催化性能往往不及I型和II型异质结。

1.1.4 P-N型异质结

P-N型异质结由P型半导体和N型半导体组成,其能带结构呈现出明显的能带对接特征。其中,N型半导体的主要载流子为电子,P型半导体则为空穴^[51,52]。由于能带的错配,载流子会在P-N结处重新分布,形成内建电场,促进电子和空穴的分离。在催化过程中,P型半导体中的空穴会迁移至N型半导体中,参与氧化反应;而N型半导体中的电子会迁移至P型半导体中,参与还原反应,从而有效提高了反应的动力学性能。在催化应用中,P-N型异质结的内建电场有助于加速载流子的分离,减缓复合,从而提高催化效率和稳定性。

1.1.5 Z型异质结

Z型异质结是一种特殊的半导体异质结,通常由两种具有不同能带结构的半导体材料组成。在这种结构中,电子和空穴分别在两个不同的半导体中迁移,并且它们之间的能带结构使得电子和空穴能够在不同的材料中保持稳定的分离状态。电子在一个半导体中被激发至CB后,会通过接触区域转移到另一个半导体的VB,最终形成具有较高催化活性的电子-空穴对。在异质结的发展过程中,Z型异质结被分为三类:液相Z型异质结、全固态Z型异质结以及直接Z型异质结。

1979年,Bard^[53]首次提出了液相Z型异质结催化剂。这种催化剂通常在液相环境中合成,并配有一对自由氧化还原介质(如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 或 IO_3^-/I^-)。其形成的界面能够实现有效的载流子分离与迁移,并且通过界面作用增强催化反应的活性。在外部刺激下,两种催化剂都会产生电子和空穴,并分离到不同的材料表面。催化剂A的VB中的空穴和催化剂B的CB中的电子会被自由氧化还原离子对消耗。然而,在液相合成过程中,异质结界面可能存在不均匀性,导致电子和空穴的分离效率下降,影响了催化反应的效果。因此,液相Z型异质结在催化领域的进一步应用受到限制^[54]。

为了解决液相Z型异质结催化剂的缺陷,随后开发了全固态Z型异质结催化剂。这种全固态催化剂使用导电材料(如贵金属或石墨烯)作为电子转移介质^[55,56]。与液相Z型异质结相比,全固态Z型异质结的电子导体不仅提高了载流子的转移效率,还增强了催化的稳定性^[57],并且适用于液相和气相反应^[58]。然而,由于全固态Z型催化剂中的电子导体通常较为昂贵,其应用受到限制。

2016年,Yu等人^[59]首次报道了一种直接Z型异质结 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 。该异质结由两个不同半导体材料通过直接接触形成,不需要额外的电子转移介质。在这种结构中,两个半导体的带隙交错,当它们直接接触时,能带会发生弯曲,直到费米能级平衡。这种弯曲和电荷重新分布会形成一个内部电场,促进电子-空穴对的分离,从而增强催化反应的效率。在外界刺激下,内电场加速了电子从催化剂B中的CB向催化剂A的VB中转移,导致电子和空穴分别在催化剂A的CB和催化剂B的VB中积累,延长了载流子的寿命。与传统的Z型异质结不同,直接Z型异质结不需要外部的电子转移介质来协助电子的转移,简化了催化过程,具有广泛的催化应用前景。

1.1.6 S型异质结

S型异质结由两种禁带宽度不同的半导体材料构成,它们的CB和VB能级通过适当的排列形成特定的能带对齐,这种能带错配形成了内建电场,能够有效促进电子与空穴的分离^[60-63]。相较于P-N型异质结,S型异质结具有更高的载流子迁移效率和更强的载流子分离能力,能够有效抑制载流子的复合,进而提升催化反应的效率,在光催化水分解、二氧化碳还原等应用中表现出较高的催化活性和稳定性^[64]。然而,S型异质结的催化性能仍受到界面质量、能带匹配及材料选择等因素的影响,因此优化这些方面是提高催化效果的关键。

1.2 S-M异质结

S-M异质结是由半导体材料与金属材料接触形成的界面。根据金属与半导体的功函数差异,金属-半导体接触分为肖特基接触和欧姆接触^[65]。

肖特基结由功函数较大的金属与N型半导体,或功函数较小的金属与P型半导体形成^[66,67]。在肖特基结中存在肖特基势垒,这种势垒能够有效促进电子和空穴的分离。以N型半导体为例,当金属与半导体接触时,电子会从功函数较大的半导体转移到功函数较小的金属,直到它们的费米能级达到平衡。由于自由电子密度

的限制,在半导体中会形成带正电的区域,同时半导体的能带向上弯曲.虽然肖特基结能有效促进激发电子与空穴的分离,但是作为N型半导体的少数载流子,空穴在肖特基接触形成后会发​​生电势降低,从而限制了催化能力.

欧姆接触则通过低功函数金属与N型半导体,或高功函数金属与P型半导体形成,此时能带不产生显著的势垒^[68].例如,在N型半导体中,欧姆接触使半导体的能带向下弯曲,无法有效阻止激发电子回流到半导体的VB,从而无法抑制电子-空穴对的复合.这种接触的整体特性较差,不适合用于催化应用.

不同异质结具有不同的光电性能和催化特性,这使得它们在各种应用中展现出不同的优势.S-S异质结由于其具有不同电子结构和光电性能的界面,能够调节电子的迁移、光吸收和催化反应的路径,从而提高催化效率和选择性,在癌症治疗、生物传感和抗菌治疗等生物医学应用中,展现出独特的优势.S-M异质结,尤其是以金属纳米颗粒与半导体材料组合的异质结,因其出色的光催化性能和稳定性,在肿瘤治疗中广泛应用.这类异质结能够通过光照激发产生电子-空穴对,进而促进生成ROS,实现对肿瘤细胞的直接杀伤.图2总结了不同种类的异质结的催化原理.

2 异质结纳米催化剂的合成方法

2.1 化学合成

通过化学合成方法,可以将两种不同的材料结合形成稳定的异质结.常用的化学合成法包括溶剂热法、共沉淀法和水热法等,通过这些方法能够精确调控材料的组成与形态.

水热法是指在封闭系统,在高温、高压条件下发生的反应.水热法以水为溶剂,在高温下通过密封高压釜内的一锅反应制备出高质量的纳米晶体,反应参数如温度、压力和时间都可以精确控制,从而可以合成具有传统方法无法实现的特殊性质的材料^[69].例如, Ji等人^[29]通过两步水热法制备了由 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST)和 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (BTS)组成的Z型热电异质结(BST/BTS).热电异质结是由两种具有不同热电性能的半导体材料通过界面结合形成的复合材料结构,在热和电场作用下具有显著的热电效应(即通过温差产生电压),能够将热能转换为电能.在温和的温度梯度(37~25°C)下,该异质结会形成另一种内置电场,以促进电子和空穴向其

表面的迁移.他们通过静脉注射BST/BTS和体外冷却肿瘤而开发了一种新型的热电治疗平台.在肿瘤微环境中,催化 O_2 还原和 H_2O_2 解离,导致电子-空穴对快速分离和双重非依赖性ROS($\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$)的生成,具有潜在的肿瘤治疗潜力.同样, Liu等人^[70]通过水热法和煅烧工艺相结合,设计了Z型三元异质结体系 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{ZnO}$.在700°C下加热2 h, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 会发生部分相变,在表面形成大量小纳米片,表现出了更好的光催化降解能力.

溶剂热法通过在高温高压的封闭系统中使用溶剂来促进化学反应,以合成纳米材料或晶体.溶剂热法使用的是除了水以外的其他溶剂,如有机溶剂(例如醇类、酮类、醚类、酸类等). Peng等人^[71]通过一锅溶剂热法合成了 $\text{MoS}_2\text{-Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}/\text{MnS}$ 复合异质结,具有很好的光催化性能.类似地, Guo等人^[72]采用简单的溶剂热法合成了由零维 CeO_2 纳米粒子与三维花状 ZnIn_2S_4 微球形成的高效二元异质结光催化剂 $\text{CeO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$.合成的复合光催化剂表现出显著增强的光催化活性和稳定性,在可见光照射下能够有效降解四环素.溶剂热法具有更广泛的溶剂选择性,应用范围更广,常用于有机化合物的合成以及一些特殊的金属氧化物和纳米材料.

共沉淀法是在特定的溶液条件下,使不同金属离子同时沉淀,形成异质结材料.通过调节反应条件(pH和沉淀剂浓度),可以控制沉淀物的组成和形态.例如, Cai等人^[73]采用简便的共沉淀法在P-N异质结 $\text{BiOBr}/\text{TiO}_2$ 材料上负载 Ag/AgBr ,合成了一种新型太阳能活性 $\text{AgBr}/\text{BiOBr}/\text{TiO}_2$ 催化剂,该催化剂具有高活性,用于太阳能驱动的水修复.

2.2 原位沉积

在已有材料的表面进行新材料的沉积,通过原位生长,可以实现不同材料之间的良好结合,提升纳米药物的稳定性和催化活性,因此常被用来合成异质结材料.沉积法主要有液相沉积(liquid-phase deposition, LPD)、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和电化学沉积(electrochemical deposition, ECD).沉积法具有控制精确、纯度高、适用性广等优点,被广泛应用于涂层、薄膜、纳米颗粒等多种材料的合成和制备^[74~76].

LPD是一种简单有效的氧化薄膜制备方法. Yuan等人^[77]利用该方法制备了 TiO_2 /硼掺杂金刚石异质结.异质结材料平均长度为2 μm , 外径100~150 nm, 壁厚

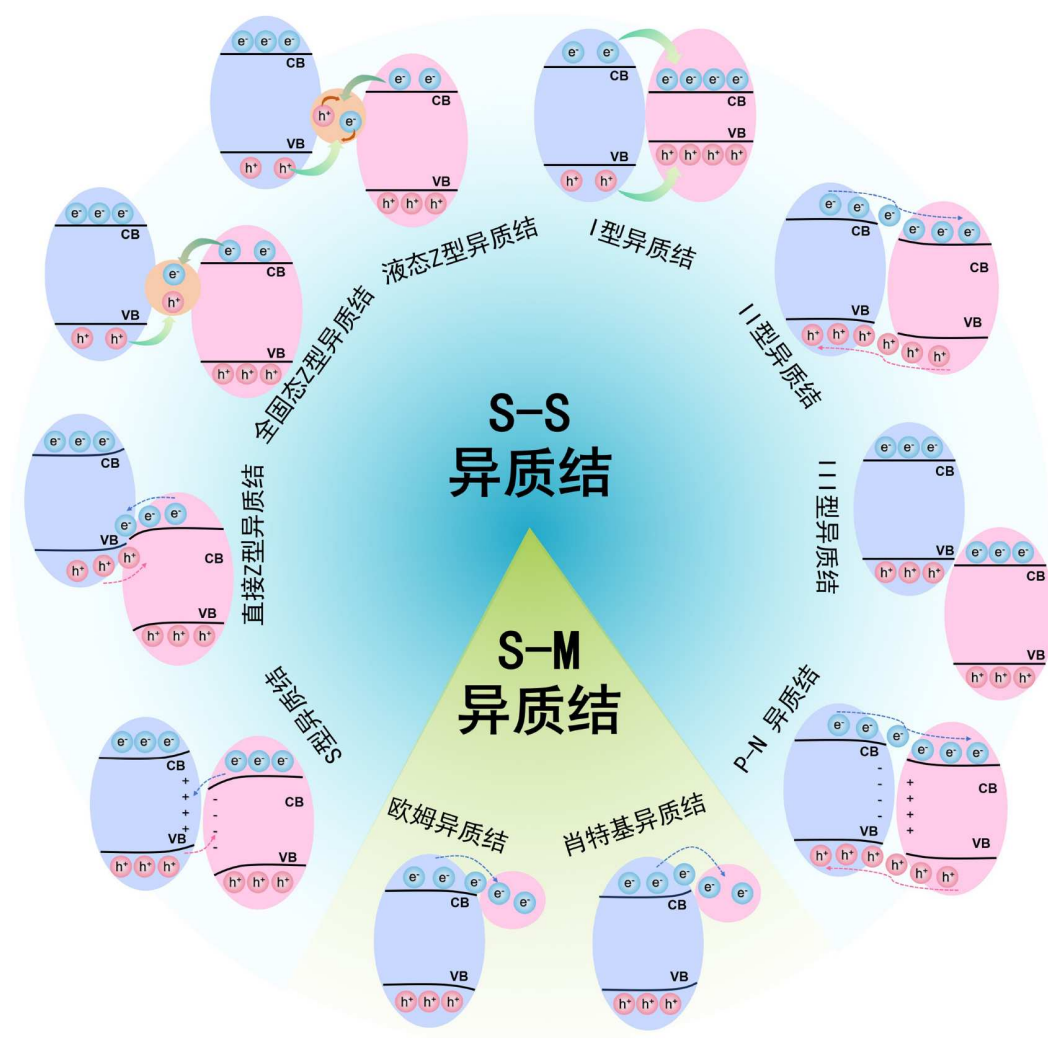


图 2 (网络版彩色)不同种类异质结的催化原理示意图^[68]

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of the catalytic principles of different kinds of heterojunctions^[68]

35~40 nm, 显示出优异的光催化能力. Zhang等人^[78]通过LPD获得了 WO_3/TiO_2 异质结薄膜, 扩大了对光的响应范围, 提高了有机污染物的光电催化活性. 类似地, Huang等人^[79]利用在 TiO_2 上沉积 Al_2O_3 以优化光电探测器性能, 将光学响应度提高了56%.

CVD技术通过气态或蒸汽态物质在基底上沉积, 能够提供高结晶度和纯度的材料. 例如, Zhao等人^[80]设计了一种具有核壳结构的高度结晶 $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ 微线, 提高了光响应性及响应速度, 具有作为光电探测器在太空探测的潜力. 2021年, Ma等人^[81]采用CVD和硫化法制备了 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结纳米线. 这些纳米线有效避免了晶格失配及界面缺陷, 缩短了电荷传输路径, 同时减少了载流子复合.

除了LPD和CVD, 还可以通过外加电场利用ECD过程中的离子氧化/还原, 在电解质溶液中制备异质结复合材料. 这种方法具有基底形状多样、膜厚度可控及成本低等优点. Zhang等人^[82]通过两步ECD成功制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 异质结, 以优化半导体的电性能. 为减轻 CO_2 排放的影响, Li等人^[83]提出了一种三元 $\text{Cu}_2\text{O}/$ 石墨烯/ TiO_2 纳米管阵列异质结构, 用于将 CO_2 还原为甲醇. 他们采用两步阳极氧化法形成了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列, 然后通过ECD成功沉积了石墨烯片和约100 nm的 Cu_2O 纳米颗粒. 同时, ECD是一种有效的薄膜制备方法, 常与其他异质结制备策略结合使用. 例如, Wang等人^[84]结合ECD热处理和光还原策略合成了 Bi/BiVO_4 , 与纯 BiVO_4 相比, 其光电流响应和光电化学

性能大大提高. 图3总结了异质结纳米催化剂的合成方法.

3 异质结纳米催化在生物医学领域的应用

异质结纳米催化剂因其独特的结构特性和优异的催化性能, 逐渐成为生物医学领域研究的热点. 这些催化剂在肿瘤治疗、药物递送、疾病诊断和生物传感等方面展现出巨大的潜力, 还能够通过精确调控催化反应促进生物体内的化学反应过程. 异质结纳米催化剂作为新兴的功能材料, 正在为精准医疗和个性化治疗提供全新的解决方案. 接下来, 我们将探讨异质结纳米催化剂在生物医学中的应用进展及其未来前景(图4).

3.1 生物检测

2014年, Zhao等人^[85]首次提出了将BiOI/TiO₂ P-N型异质结应用于光电化学(photochemical electrochemistry, PEC)生物分析. 如图5(a)所示, 该结构结合了BiOI (P型)和TiO₂ (N型)纳米材料的独特性质, 形成了P-N结, 显著提高了光电响应能力. BiOI的窄带隙(约1.8 eV)允许其在可见光区域内吸收光能, 而TiO₂的规则纳米管结构增强了电子的传输能力. 图5(b)结果表明, 异质结

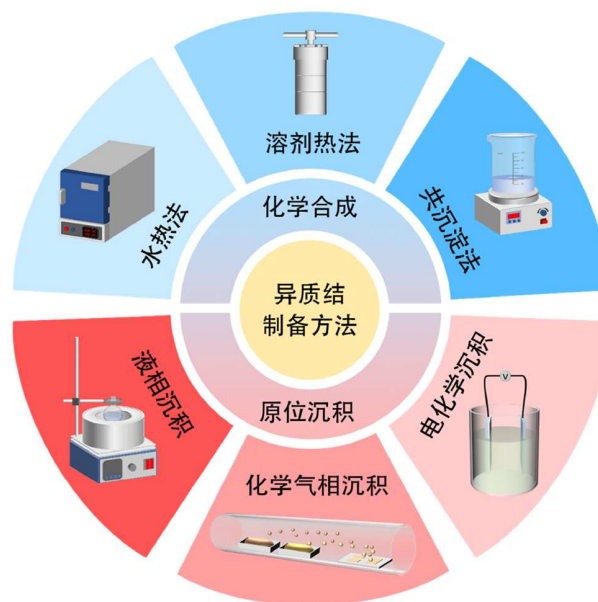


图3 (网络版彩色)异质结纳米催化剂的合成方法

Figure 3 (Color online) Synthesis method of heterojunction nanocatalysts

形成后, 能够有效分离光生电子-空穴对, 减少复合现象, 提升光电转化效率. 这种异质结的光电性能和较高

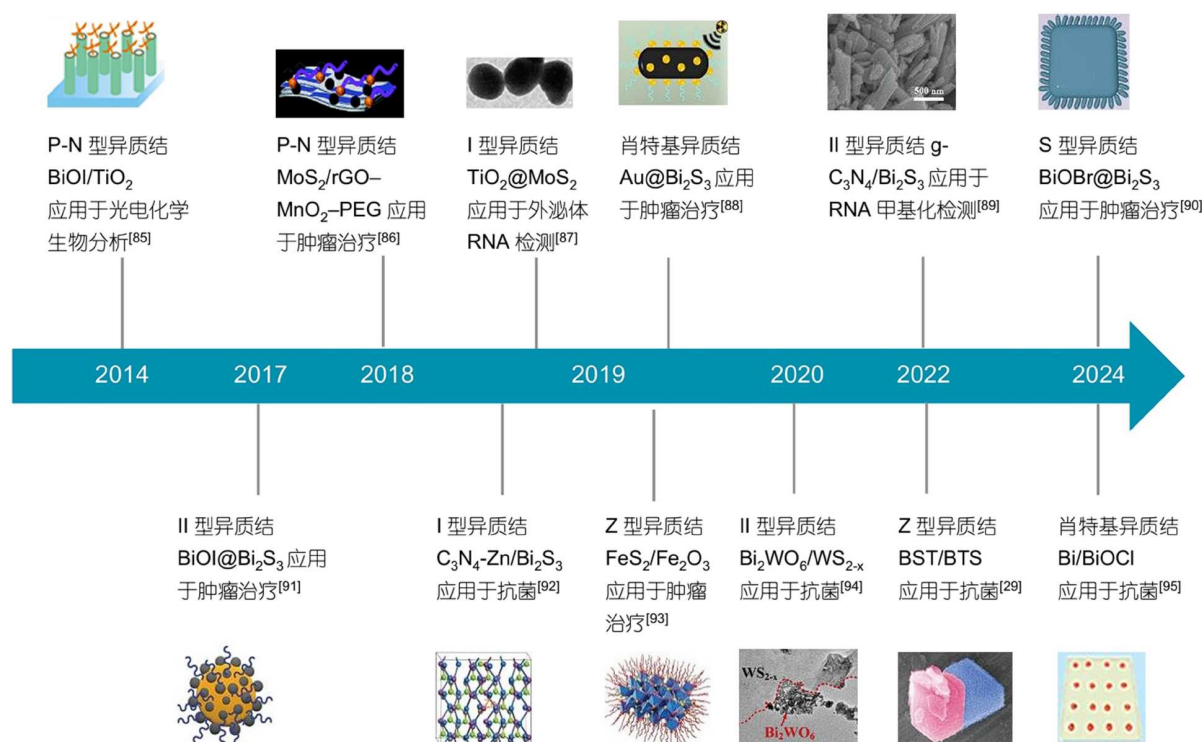


图4 (网络版彩色)异质结纳米催化剂在生物医学应用领域的发展^[85-95]

Figure 4 (Color online) The development of heterojunction nanocatalysts in biomedical applications^[85-95]

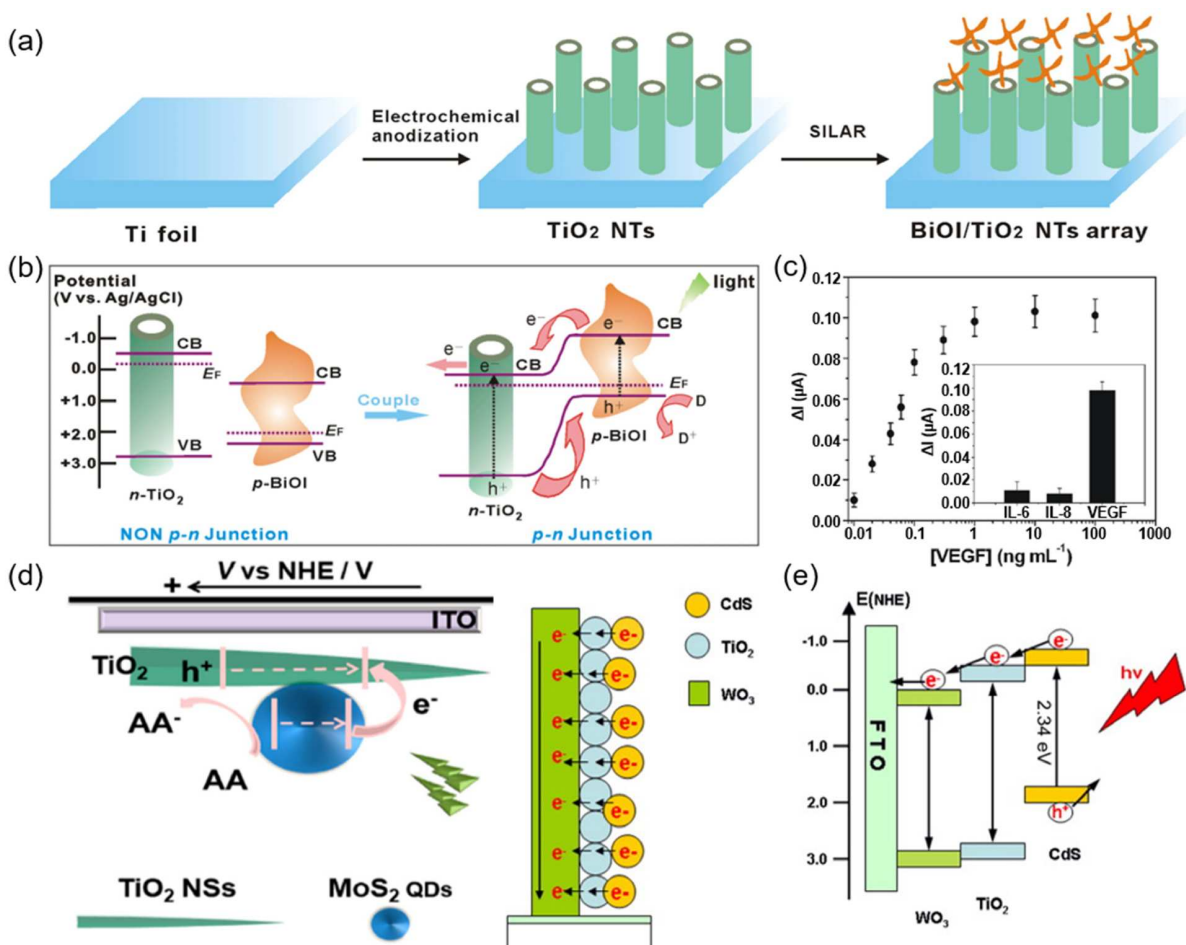


图 5 (网络版彩色)用于生物监测的异质结纳米药物。(a) 制备BiOI NFs/TiO₂ NTs阵列结构的示意图; (b) P型BiOI与N型TiO₂偶联前后能带示意图, 以及可见光照射下形成的P-N结处的具体电荷转移过程; (c) 光电流与VEGF浓度的关系图。ΔI为不同VEGF浓度对应的光电流增强。插图: 通过将其与1.0 ng/mL浓度的干扰蛋白IL-6和IL-8进行比较, 显示了免疫分析法对VEGF的选择性^[85]。Copyright © 2014, Nature. (d) TiO₂@MoS₂异质结能带结构示意图和电荷转移机制^[87]。Copyright © 2019, American Chemical Society. (e) CdS QDs/TiO₂/WO₃薄膜的结构和电荷转移过程^[97]。Copyright © 2014, Elsevier

Figure 5 (Color online) Heterojunction nanomedicines used for biomonitoring. (a) Schematic diagram of preparing BiOI NFs/TiO₂ NTs array structures. (b) Energy band diagram before and after coupling P-type BiOI with N-type TiO₂, and specific charge transfer process at P-N junction formed under visible light irradiation. (c) The relationship between photocurrent and VEGF concentration. ΔI is the photocurrent enhancement corresponding to variable VEGF concentration. Inset: selectivity of the proposed immunoassay to VEGF by comparing it to the interfering proteins at 1.0 ng/mL, IL-6 and IL-8^[85]. Copyright © 2014, Nature. (d) Diagram of the energy band structure of TiO₂@MoS₂ heterojunction and charge transfer mechanism^[87]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (e) Structure and charge transfer process of CdS QDs/TiO₂/WO₃ thin films^[97]. Copyright © 2014, Elsevier

的表面积使其在生物检测中表现出极高的灵敏度, 尤其在检测癌症标志物(如血管内皮生长因子(vascular endothelial growth factor, VEGF))时, 表现出优异的光电信号响应, 如图5(c)所示。这是异质结材料首次应用于PEC生物分析, 展示了其在生物分子检测中的潜力。2017年, Wu等人^[96]引入P-N型异质结ZnO/Cu₂O, 用于食管癌细胞的检测。该异质结由N型ZnO和P型Cu₂O组成, 结合这两种材料的优点, 形成了一个高效的自供电

光电化学生物传感器。研究表明, 这种异质结能够在没有外加偏压的情况下生成光电流, 实现自供电功能, 并且响应时间极短(约0.5 s), 灵敏度较高。ZnO和Cu₂O的带隙匹配增强了光电响应, 这种自供电系统适合于实际应用中的连续、低功耗生物分子检测。相比传统需要外部电源的生物传感器, 自供电异质结生物传感器为未来的便携式、实时生物检测装置提供了新的方向。

2019年, Pang等人^[87]研究开发了一种基于TiO₂@

MoS₂量子点的I型异质结自供电生物传感器,应用于外泌体RNA的定量检测.如图5(d)所示,该异质结采用了Type-I带对准结构,使得异质结具有增强的光吸收能力和长寿命的载流子.异质结的构建显著提高了光电转化效率.研究指出,MoS₂量子点的引入不仅提高了TiO₂的可见光吸收能力,还通过形成异质结抑制了电子-空穴对的复合.这种结构的自供电生物传感器能够在不需要外部电源的情况下,通过检测外泌体RNA(如HOTTIP RNA)的浓度变化来生成电信号,实现超高灵敏度的检测,功率输出变化与HOTTIP浓度对数呈线性关系.这项研究将异质结的应用扩展到了RNA等复杂生物分子的检测领域,展示了异质结在癌症早期诊断中的潜力.

2022年,Cui等人^[89]的研究展示了g-C₃N₄/Bi₂S₃ II型异质结在RNA甲基化检测中的光电化学免疫传感器.g-C₃N₄与Bi₂S₃的带隙匹配结构增强了材料的光电化学性能,尤其在可见光下的光电响应.Bi₂S₃作为窄带隙半导体,通过与g-C₃N₄的结合,形成了具有良好载流子分离效果的异质结,从而显著提高了检测灵敏度和稳定性.该研究为检测N⁶-甲基腺嘌呤(m⁶A) RNA提供了高效的检测手段,展示了异质结在基因组学领域的应用潜力.g-C₃N₄和Bi₂S₃异质结不仅具备良好的光电化学性质,还表现出良好的生物相容性,适合长期使用.同样在2022年,Liu等人^[97]探讨了CdS量子点/WO₃异质结用于水分解和生物检测的应用.如图5(e)所示,该异质结利用CdS量子点提升WO₃的可见光吸收能力,并且通过在WO₃上引入CdS量子点,显著提升了其光电性能和稳定性.研究指出,CdS量子点不仅增强了异质结的光吸收能力,还优化了其在生物分子检测中的应用性能.

尽管异质结在生物检测中的应用取得了显著进展,但大多数现有研究仅聚焦于单一功能的提升,如光电响应或灵敏度.未来的研究应更多关注多功能异质结的开发,不仅能实现高效的光电化学反应,还能集成其他功能,如催化、感知和信号放大等,以应对复杂的生物分子检测需求^[68,98].尽管一些异质结材料展示了良好的生物相容性,但对于长期应用的稳定性仍需进一步优化.例如,某些半导体材料在长期应用中可能会降解或失去活性,未来研究应着重于开发更稳定的异质结结构,尤其是适应不同生物环境的应用.异质结的光电效应在检测性能中起到了核心作用,但目前的研究多集中在带隙匹配和电子-空穴对分离方面,未来可以更多关注光电反应动力学和界面效应的优化,特别是

在极低浓度生物分子检测中的应用^[99].目前大部分异质结生物传感器仍处于实验室研究阶段,如何将这些高性能的生物传感器大规模商业化仍然面临挑战.未来的研究应关注材料制备的低成本化、传感器设计的便携性以及操作的简便性,以推动其在实际医疗检测中的广泛应用.

3.2 抗菌促愈合

I型异质结在抗菌促愈合中的机制主要依赖于带隙匹配,通过有效分离光生电子-空穴对,生成大量ROS,如•O₂⁻和•OH.这些ROS具备极强的氧化能力,能够破坏细菌的细胞膜、蛋白质和DNA,从而实现高效抗菌效果.同时,一些异质结材料还能够通过调节炎症因子,促进组织再生,加速伤口愈合.2019年,Li等人^[92]制备了C₃N₄-Zn/Bi₂S₃ I型异质结,如图6(a)所示,该异质结通过近红外光(near infrared, NIR)照射激发,利用光催化反应产生大量的ROS.从图6(b)的结果可以看出,该异质结在10分钟内杀灭超过99%的金黄色葡萄球菌(methicillin-resistant staphylococcus aureus, MRSA)和大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*).同时,该材料还能调节炎症因子,如IL-1β、IL-6、TNF-α,减少炎症反应,促进伤口愈合.2021年,Zhang等人^[100]制备了AgI@MnO₂异质结,在可见光照射下,通过增强电子-空穴对的分离效率,产生大量ROS,并通过破坏细胞膜中的谷胱甘肽(GSH),加速细菌死亡.在20分钟内,该材料几乎100%杀灭了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,展现了出色的抗菌性能.2024年,Wang等人^[101]报道了基于RuO₂/IrO₂的I型异质结.通过其独特的双酶模拟活性(过氧化物酶(peroxidase, POD)和氧化酶(oxidoreductase, OXD)),该异质结能够在低浓度H₂O₂的条件下生成大量•OH,有效抑制细菌的生长.研究表明,该材料不仅对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有显著的抗菌效果,而且在小鼠伤口模型中表现出促进伤口愈合的作用,展示了其在临床抗菌治疗中的潜在应用. I型异质结通过光催化生成ROS,不仅能够快速杀灭多种细菌,还能通过调节炎症和促进组织再生,加速伤口愈合.这些材料在抗菌和促愈合方面的双重功能为其在医学应用中提供了广泛的潜力.

II型异质结在抗菌促愈合中的机制依赖于其独特的能带结构和增强的光电性能,尤其是通过带隙匹配、电子-空穴分离和界面相互作用,使其在光照或微环境刺激下能够高效产生ROS.这些ROS (•OH、¹O₂)对细

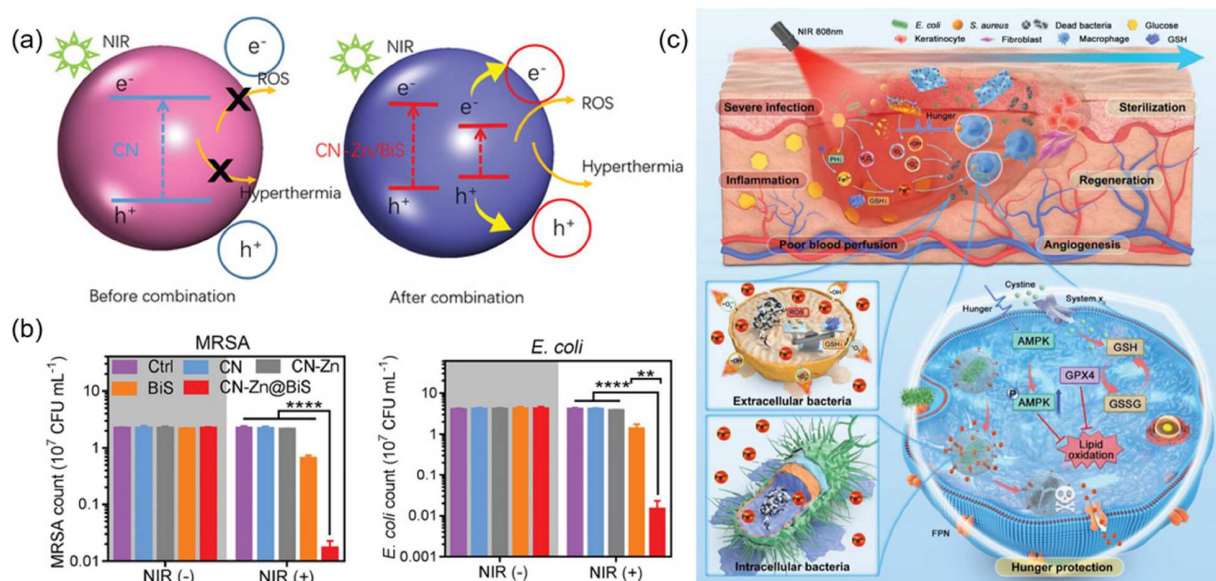


图 6 (网络版彩色)异质结纳米药物用于伤口愈合. (a) CN-Zn与BiS结合前后光热产生ROS的机理图; (b) I型异质结 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Zn/Bi}_2\text{S}_3$ 在808 nm光照下对MRSA和*E. coli*的抗菌性能^[92]. Copyright © 2019, Wiley-VCH GmbH. (c) II型异质结 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 制备步骤, 及其诱导的胞内外细菌靶向铁死亡和饥饿引发的细胞保护机制^[102]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH

Figure 6 (Color online) Heterojunction nanomedicines used for wound healing. (a) The mechanism diagram of ROS production by light and heat before and after the combination of CN-Zn and BiS; (b) antimicrobial properties of type I heterogeneous $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Zn/Bi}_2\text{S}_3$ against MRSA and *E. coli* under 808 nm light irradiation^[92]. Copyright © 2019, Wiley-VCH GmbH. (c) Preparation steps of Type II heterojunction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$, and cytoprotective mechanisms induced by heterojunctions in intracellular and extracellular bacteria targeting iron death and starvation^[102]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH

菌细胞壁和DNA进行氧化攻击, 破坏其完整性, 导致细菌快速死亡. 此外, 通过调控免疫反应、调节细胞代谢和促进组织再生, II型异质结材料能显著加速伤口愈合, 展现了抗菌与促愈合作用的双重效应. 2020年, Hou等人^[94]报道了 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{WS}_{2-x}$ 异质结, 利用硫空位(S vacancies)调节界面电荷分布, 增强了光催化和光热效应. 硫空位使 WS_2 的表面电子密度增加, 提升了异质结在可见光下的光电催化活性. Bi_2WO_6 与 WS_{2-x} 的结合形成了II型异质结, 带隙匹配加速了电子-空穴对的分离, 并防止了复合, 从而大大提高了ROS的产生效率. 通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算证实, 硫空位进一步促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成. 2024年, Dai等人^[102]合成了 Fe_2O_3 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 异质结, 该异质结结合了Fenton反应与光催化效应, 利用铁离子($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)在Fenton反应中与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 具有极高的杀菌效率. 如图6(c)所示, 在NIR照射下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 异质结表现出光催化与光热效应的协同作用. Fe_2O_3 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 的带隙匹配能够促进电子-空穴对的高效分离, 增强ROS的生成. 此外, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ 能够通过铁过载诱导细胞内外的铁死亡(ferroptosis), 通过

Fe^{2+} 进入细胞内部并引发脂质过氧化, 最终导致细胞死亡. 这种细胞内外协同作用显著增强了抗菌效果.

通过Z型带隙结构, 光生电子和空穴分别被引导至不同的材料表面, 防止电子-空穴对的复合, 从而有效提升了ROS的生成效率, 如 $\cdot\text{OH}$ 、单线态氧($^1\text{O}_2$), 它们能够快速破坏细菌细胞膜, 杀灭细菌. 2024年, Mo等人^[41]报道了富含S空位的 $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}@\text{PDA}$ 异质结, 该Z型异质结结合了富硫空位的 Bi_2S_3 和多巴胺(polydopamine, PDA)的协同作用, 在NIR照射下显著提升了ROS的生成效率. $\text{Bi}_2\text{S}_{3-x}@\text{PDA}$ 异质结能够通过光催化杀灭多种耐药菌, 并通过其抗氧化能力调控免疫微环境, 促进巨噬细胞向 M_2 型极化, 减少炎症, 加速感染伤口的愈合. 2024年, Huang等人^[103]报道了 $\text{Zn-CN/P-GO/Bi}_2\text{S}_3$ 异质结, 通过Zn和P掺杂, 该Z型异质结显著提高了带隙调控能力和光催化性能. 在808 nm的NIR照射下, 该异质结不仅生成大量ROS, 还通过释放 Zn^{2+} 和P促进了血管生成, 激活了缺氧诱导因子-1 (hypoxia inducible factor-1, HIF-1)和过氧化物酶体增殖活化受体(peroxisome proliferators-activated receptors, PPAR)信号通路, 显著加快了感染伤口的修复. 2022年, Ji等人^[29]首次报道了

基于热电材料的Z型异质结催化系统—— $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST)/ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (BTS) Z型异质结. 该异质结通过热电效应利用人体局部温差来产生电荷分离, 并生成ROS. BST和BTS异质结结构在轻微的温度梯度下, 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 能够有效杀灭术后残留细菌, 并防止感染.

肖特基异质结在抗菌促愈合中的机制主要依赖其在金属-半导体界面形成的肖特基势垒, 通过增强电子-空穴的分离效率, 避免载流子复合, 从而产生大量ROS. 2024年, Wang等人^[95]报道了Bi/BiOCl肖特基异质结, 该异质结通过Bi纳米粒子与BiOCl结合, 利用局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应增强光热和光催化性能. 在808 nm的NIR光照下, Bi/BiOCl能够生成大量ROS, 并通过局部热效应杀灭金黄色葡萄球菌和大肠杆菌. 2024年, Li等人^[104]制备了Ag掺杂 TiO_2 肖特基异质结, 通过将Ag掺杂到 TiO_2 中, 该肖特基异质结能够在超声波照射下生成大量ROS, 如 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$, 用于抗菌SDT. 实验表明, Ag/ TiO_2 在金黄色葡萄球菌感染的皮下伤口模型中表现出优异的抗菌效果, 并显著加速伤口愈合. 此外, You等人^[105]合成了 Au@BaTiO_3 肖特基异质结, 在该异质结中, Au纳米粒子与 BaTiO_3 结合形成肖特基势垒, 增强了压电催化性能. 在机械压力下, 肖特基异质结通过压电催化反应生成ROS, 消除脊髓损伤中的炎症因子, 促进神经细胞再生和伤口愈合. 这些实例表明, 肖特基异质结通过增强光电和声催化性能, 具有良好的抗菌和促愈合能力, 尤其适用于难愈合伤口的治疗.

3.3 肿瘤治疗

肿瘤纳米催化疗法借助其独特的靶向性、高效性在肿瘤治疗中展现出巨大的应用潜力. 但是肿瘤微环境严重限制了肿瘤纳米催化疗法的实际疗效. 异质结纳米医学在纳米催化疗法的基础上, 引入异质结纳米催化体系, 从根本上解决了肿瘤纳米催化疗法的限制瓶颈.

2017年, Guo等人^[91]首次将II型异质结纳米催化系统引入肿瘤治疗中. 如图7(a)所示, 他们合成了纳米 $\text{BiOI@Bi}_2\text{S}_3$ 异质结, 结合放疗、PDT和光热疗法(photothermal therapy, PTT)三种协同治疗模式. 该材料的BiOI部分作为X射线增强剂, 在放疗中提升了X射线对肿瘤的吸收效率, 并通过光生电子-空穴对生成ROS, 用于PDT. 与此同时, Bi_2S_3 具有强烈的NIR吸收能力, 能

够在NIR照射下实现PTT, 通过局部加热杀死肿瘤细胞. 图7(b)体内实验表明, $\text{BiOI@Bi}_2\text{S}_3$ 异质结在放疗、PDT和PTT的协同作用下, 能够显著提高肿瘤治疗效果, 降低治疗剂量, 并且减少对健康组织的损伤. 2018年, Kapri等人^[86]首次将P-N型异质结纳米催化系统引入肿瘤PDT治疗中, 研究团队通过将 MoS_2 与氮掺杂还原氧化石墨烯(n-rGO)结合, 形成了P-N异质结结构, 并在表面修饰了 MnO_2 纳米颗粒. 该异质结能够在980 nm的NIR照射下, 通过光生电子-空穴对生成ROS(如 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$), 破坏肿瘤细胞, 实现高效PDT. 此外, MnO_2 纳米颗粒能够在肿瘤微环境中分解 H_2O_2 , 产生 O_2 , 缓解肿瘤的低氧状态, 进一步提高PDT疗效. 通过这种 O_2 自供给机制, 该异质结克服了传统PDT中 O_2 依赖的问题, 在体外和体内实验中均表现出优异的肿瘤抑制效果. 2019年, Zhen等人^[106]通过一锅法制备了具有高光催化活性的 BiOI/BiOI_3 异质结结构. 如图7(c)所示, 在650 nm激光照射下, 该异质结能够通过两种途径产生ROS: 通过I型PDT, 该异质结能够在光生电子-空穴对的驱动下生成 $\cdot\text{OH}$ 等ROS; 同时, 由于 BiOI_3 具有较强的氧化还原能力, 在缺氧肿瘤微环境下, 异质结能够通过自供给氧气机制促进 O_2 生成, 进一步提升ROS生成率并实现II型PDT效果. 图7(d)显示了ROS的生成, 这种双重机制解决了PDT在低氧肿瘤中的局限性, 显著提升了肿瘤破坏能力. 此外, BiOI/BiOI_3 还展现了良好的CT成像能力, 进一步增强了其作为诊疗一体化纳米材料的应用潜力.

2019年, Wang等人^[88]首次将肖特基异质结用于肿瘤催化治疗中, 该异质结结合了金(Au)纳米颗粒和 Bi_2S_3 , 利用X射线的照射, $\text{Au-Bi}_2\text{S}_3$ 异质结能够通过其肖特基势垒高效分离光生电子与空穴, 从而催化肿瘤微环境中的 H_2O_2 生成ROS(如 $\cdot\text{OH}$). 这一ROS的生成过程不依赖肿瘤中的 O_2 , 尤其在低氧微环境中, 表现出良好的肿瘤杀伤效果. 研究发现, 在X射线照射下, $\text{Au-Bi}_2\text{S}_3$ 显著提高了自由基生成效率, 增强了肿瘤细胞的凋亡, 并且实验中表现出优异的放疗增敏效果, 同时对周围健康组织的损伤较小. 除了常规的放疗与PDT, 肖特基异质结也被广泛应用于SDT. 2020年, Liang等人^[107]将 Pt-TiO_2 异质结用于联合化疗SDT. 该异质结通过在 TiO_2 纳米颗粒表面沉积铂(Pt)纳米颗粒, 形成了稳定的肖特基势垒, 显著提升了 TiO_2 的光催化活性. 在超声波照射下, Pt-TiO_2 异质结通过SDT产生大量ROS, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等, 破坏肿瘤细胞膜. 此外, 铂纳米颗粒能够

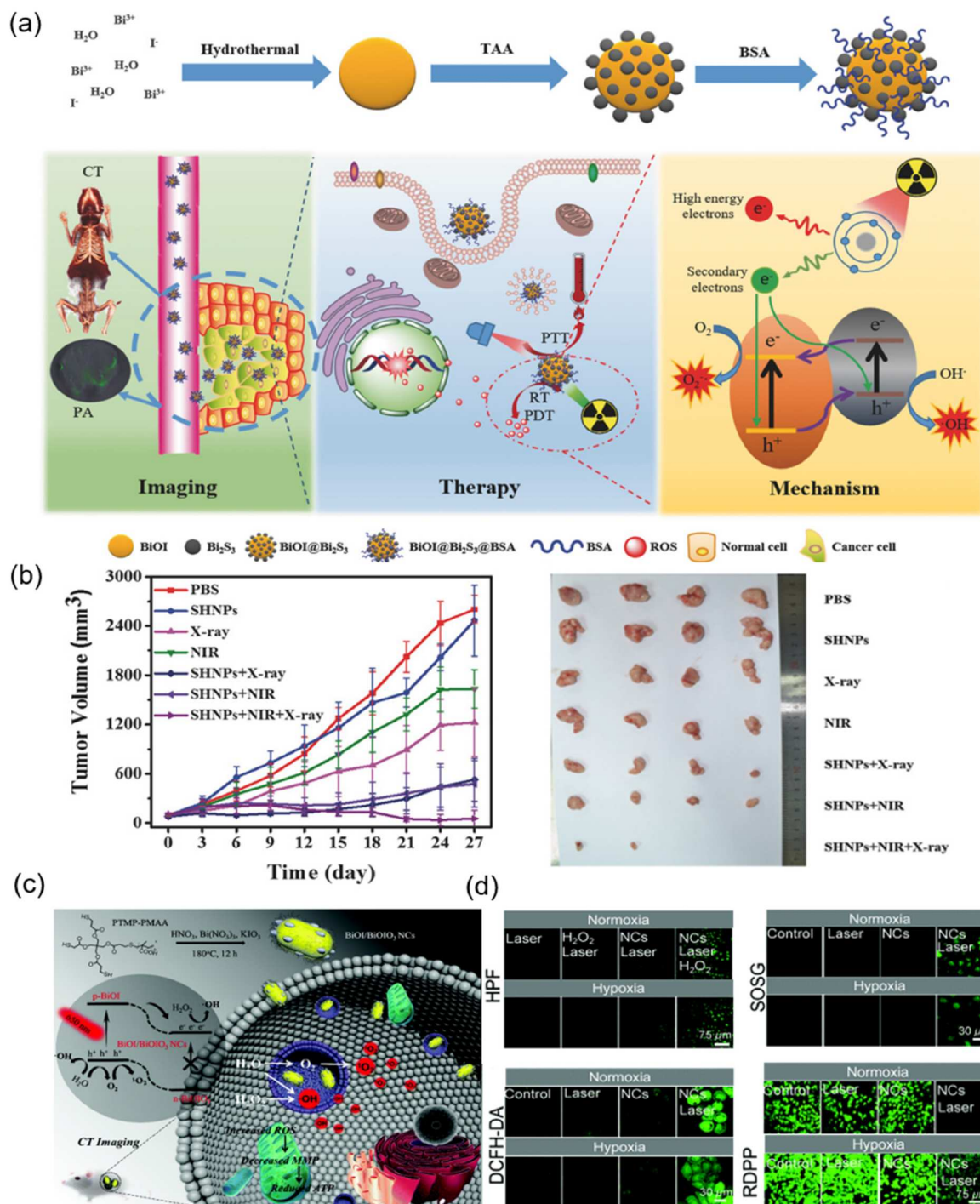


图7 (网络版彩色) 异质结纳米药物用于肿瘤治疗。(a) BSA包覆的 $\text{BiOI}@\text{Bi}_2\text{S}_3$ 半导体异质结增强三重组合放射/光动力/光热治疗的效率;(b) $\text{BiOI}@\text{Bi}_2\text{S}_3$ 体内治疗27天小鼠的肿瘤体积生长曲线及代表性肿瘤图片^[91]。Copyright © 2017, Wiley-VCH GmbH。(c) $\text{BiOI}@\text{BiOIO}_3$ 异质结的合成及治疗机制;(d) 在不同处理下用HPF、SOSG、DCFH-DA和RDPP染色后的HeLa细胞荧光显微镜图像^[106]。Copyright © 2019, The Royal Society of Chemistry

Figure 7 (Color online) Heterojunction nanomaterials used for tumor therapy. (a) BSA-coated $\text{BiOI}@\text{Bi}_2\text{S}_3$ semiconductor heterojunction enhances the efficiency of triple combination radiation/photodynamic/photothermal therapy. (b) $\text{BiOI}@\text{Bi}_2\text{S}_3$ tumor volume growth curve and representative tumor pictures of mice treated for 27 days *in vivo*^[91]. Copyright © 2017, Wiley-VCH GmbH. (c) $\text{BiOI}@\text{BiOIO}_3$ heterojunction synthesis and therapeutic mechanism. (d) Fluorescence microscope images of HeLa cells stained with HPF, SOSG, DCFH-DA and RDPP under different treatments^[106]. Copyright © 2019, The Royal Society of Chemistry

催化肿瘤中的 H_2O_2 分解生成 O_2 , 缓解肿瘤微环境中的低氧状态, 从而提高了SDT效果, 在联合化疗中表现出优异的肿瘤抑制效果, 且肿瘤缩小明显, 具有良好的抗癌潜力. 此外, Li等人^[108]通过钛(TiO_2)和钌(Ru)纳米颗粒的结合制备了 TiO_2 - Ru -PEG肖特基异质结, 用于膀胱癌的SDT. TiO_2 作为光催化剂, 具有强的电子-空穴分离能力, 而钌纳米颗粒通过其肖特基效应进一步增强了 TiO_2 的ROS生成能力. 与传统的声动力学材料相比, 异质结材料独特的界面能带结构可以更高效地激发材料内部的电子和空穴, 从而增强超声波引发的电子转移过程. 这一特性使得异质结材料更容易生成高浓度的ROS. 在超声波照射下, TiO_2 - Ru -PEG能够有效生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等ROS, 诱导肿瘤细胞凋亡. 此外, PEG修饰增强了该材料的生物相容性, 使其在体内具有良好的安全性. 该材料能够显著抑制膀胱肿瘤的生长, 并且在长期治疗中展现出优异的抗癌效果.

Z型异质结在肿瘤治疗中的机制不仅依赖于其独特的电子-空穴分离效应, 还结合增强的还原和氧化能力, 从而有效地在光照或其他刺激下生成大量的ROS. 2019年, Pan等人^[93]研究团队首次将Z型异质结纳米催化系统用于肿瘤光催化治疗中. 他们利用表面氧化策略制备了 $\text{FeS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Z型异质结, 通过结合光催化和CDT, 在650和808 nm双波段光照下生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 并通过Fenton反应产生更多ROS, 同时缓解肿瘤微环境中的低氧状态. 该结构通过调控肿瘤的氧化还原平衡, 显著增强了抗肿瘤效果. 2020年, Cheng等人^[109]合成了 $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Bi}$ Z型异质结, 该Z型异质结通过将 Bi_2S_3 与Bi结合形成, 利用其带隙结构, 在808 nm激光照射下有效分离光生电子和空穴, 实现同步的 O_2 自供给和ROS生成. 在低氧肿瘤微环境中, $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Bi}$ 异质结不仅能够生成ROS, 还能通过光热效应加速肿瘤细胞的凋亡, 显著提高光动力疗法的效果. 此外, 姬晓元研究团队将Z型异质结拓展到了声催化肿瘤治疗领域, 先后合成了基于 $\text{FeOCl}/\text{FeOOH}$ 和 $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的超声响应的Z型异质结催化体系^[26,110]. 其中, $\text{FeOCl}/\text{FeOOH}$ Z型异质结催化体系中, 首次实现了以水作为唯一底物的级联催化反应, 在超声条件下, 源源不断地产生 $\cdot\text{OH}$, 彻底打破了肿瘤微环境的限制; $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Z型异质结催化体系, 可以在超声刺激下, 借助其双催化活性中心, 策略性地选择底物, 实现了同步催化4种不同的氧化还原反应, 高效诱导肿瘤细胞凋亡. 2019年, Fu等人^[111]直接Z型异质结的基础上提出了S型异质结. 在近期研究中, Yuan等

人^[90]报道合成了 $\text{BiOBr}@\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结, 在超声波激发下, 通过其S型路径有效分离电子和空穴, 生成ROS并将二氧化碳还原为CO. 这一过程能够在低氧肿瘤环境中发挥作用, 产生ROS和CO的协同效应, 实现高效的肿瘤催化治疗.

4 总结与未来展望

异质结纳米催化医学是一项结合催化化学、纳米技术和生物医学的前沿技术, 利用异质结纳米催化剂在外部刺激下实现体内原位催化反应, 从而替代传统药物进行疾病治疗. 其原理基于催化剂的独特能带结构和高效的电子-空穴分离机制, 通过催化反应生成ROS等活性物质, 直接作用于病变部位, 实现精准、高效的疾病治疗. 与单一材料的催化剂相比, 异质结纳米催化剂能够通过将不同半导体或金属材料进行组合, 实现能带结构的优化, 大大提升催化效率和选择性. 同时, 这种纳米材料还能充分利用光、电、声等多种外源刺激, 在肿瘤治疗、抗菌促愈合、生物检测等领域展现出广泛的应用前景. 本文重点阐述了异质结纳米催化剂的催化机理与合成策略, 侧重总结并分析了异质结纳米催化剂在生物医学领域, 特别是生物检测、抗菌促愈合、肿瘤治疗等领域的发展历程和应用潜力.

尽管异质结纳米催化医学在实验室研究和小规模临床前研究中取得了显著成果, 但要实现其大规模临床应用, 仍需解决一些关键问题, 并在未来的发展方向上有所突破.

(1) 生物相容性与长期毒性: 虽然异质结纳米材料在体外展示了优异的催化性能, 但在体内的生物相容性和潜在毒性仍然不确定. 纳米材料可能引发免疫反应、引起细胞毒性或在体内积累, 导致长期健康风险. 因此, 开发具有高生物相容性、低毒性的异质结材料仍是一个关键的研究方向. 为了推动其临床应用, 未来研究应着重于开发低毒性、高生物相容性的材料, 尤其是那些能够被人体代谢或排泄的材料. 例如, 采用生物兼容的聚合物、脂质或糖类材料包覆纳米催化剂, 可以有效减缓其在体内的降解速率, 降低对健康组织的负面影响. 此外, 还需要建立更完善的毒性评估标准和长期安全性研究方法, 以确保在长期使用过程中不会对人体健康产生负面影响.

(2) 体内靶向性和药物递送效率不足: 尽管在实验室环境中异质结纳米催化剂显示出卓越的催化性能, 但在复杂的生物体内环境中, 往往难以实现精准靶

向和有效的药物递送。特别是在癌症治疗中,如何将药物或治疗分子有效地送达肿瘤组织,并在病变部位精准释放,是一个亟待解决的关键问题。未来的异质结纳米催化剂应该趋向于智能化发展,开发能够响应特定的体内或体外刺激,如温度、pH、肿瘤微环境等,实现催化反应的时空精准控制,提高药物在特定病变部位的释放效率和精准度。

(3) 催化反应种类和应用范围的扩展:目前的异质结纳米催化医学主要集中于通过产生ROS实现肿瘤治疗和抗菌作用,但未来的研究应着眼于扩展催化反应的种类,涵盖更多的生物化学反应过程。例如,开发能够催化不同底物或介导多步级联反应的异质结纳米催化剂,将为疾病治疗带来更多可能性。此外,这些纳米催化剂不仅可以应用于肿瘤和感染性疾病的治疗,还可以用于慢性炎症、代谢紊乱和神经退行性疾病等复

杂疾病的干预与治疗。

(4) 规模化生产和可重复性:尽管异质结纳米催化剂在实验室研究中展现了极高的潜力,但要实现其临床转化,还需要解决材料的规模化生产问题。未来的研究应更多关注材料合成工艺的简化和生产成本的降低,以确保这些材料能够广泛应用于医疗领域。同时,相关的生产规范、质量控制和监管标准也应进一步完善,以确保纳米材料的安全性和有效性。

异质结纳米催化医学作为一种新兴的交叉学科,展现了广泛的应用前景。通过异质结纳米结构的设计和优化,可以开发出更高效、安全、智能的催化材料,用于疾病的诊断和治疗。随着纳米技术和生物医学的不断进步,未来异质结纳米催化医学必将在疾病治疗的精准性、安全性和有效性方面取得更大的突破,为现代医学带来新的希望和契机。

参考文献

- Huang Y B, Liang J, Wang X S, et al. Multifunctional metal-organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 126-157
- Tian Z R, Voigt J A, Liu J, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nat Mater*, 2003, 2: 821-826
- Liu J, Wang H, Antonietti M. Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo)catalysis. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2308-2326
- Voiry D, Yamaguchi H, Li J, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nat Mater*, 2013, 12: 850-855
- Tang Z, Liu Y, He M, et al. Chemodynamic therapy: tumour microenvironment-mediated Fenton and Fenton-like reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 946-956
- Lin H, Chen Y, Shi J. Nanoparticle-triggered *in situ* catalytic chemical reactions for tumour-specific therapy. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 1938-1958
- Zhang L, Wan S S, Li C X, et al. An adenosine triphosphate-responsive autocatalytic Fenton nanoparticle for tumor ablation with self-supplied H₂O₂ and acceleration of Fe(III)/Fe(II) conversion. *Nano Lett*, 2018, 18: 7609-7618
- Guo Y, Jia H, Zhang X, et al. A glucose/oxygen-exhausting nanoreactor for starvation- and hypoxia-activated sustainable and cascade chemodynamic therapy. *Small*, 2020, 16: 2000897
- Dolmans D E J G J, Fukumura D, Jain R K. Photodynamic therapy for cancer. *Nat Rev Cancer*, 2003, 3: 380-387
- Castano A P, Mroz P, Hamblin M R. Photodynamic therapy and anti-tumour immunity. *Nat Rev Cancer*, 2006, 6: 535-545
- Qian X, Zheng Y, Chen Y. Micro/nanoparticle-augmented sonodynamic therapy (SDT): breaking the depth shallow of photoactivation. *Adv Mater*, 2016, 28: 8097-8129
- Yue W, Chen L, Yu L, et al. Checkpoint blockade and nanosensitizer-augmented noninvasive sonodynamic therapy combination reduces tumour growth and metastases in mice. *Nat Commun*, 2019, 10: 2025
- Wu Q, Xia N, Long D, et al. Dual-functional suprananoparticles with microwave dynamic therapy and microwave thermal therapy. *Nano Lett*, 2019, 19: 5277-5286
- Gu Z, Zhu S, Yan L, et al. Graphene-based smart platforms for combined cancer therapy. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800662
- Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234-5244
- Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601694
- Liu C, Jing L, He L, et al. Phosphate-modified graphitic C₃N₄ as efficient photocatalyst for degrading colorless pollutants by promoting O₂ adsorption. *Chem Commun*, 2014, 50: 1999-2001

- 18 Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4943–4950
- 19 Wang Y Y, Chen Y X, Barakat T, et al. Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic/photoelectrochemical water-splitting. *J Energy Chem*, 2022, 66: 529–559
- 20 Jiang L, Yuan X, Pan Y, et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a review. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 217: 388–406
- 21 Pan J, Liu G, Lu G Q M, et al. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO₂ crystals. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2133–2137
- 22 McLaren A, Valdes-Solis T, Li G, et al. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12540–12541
- 23 Wang Q, Ji Y, Shi J, et al. NIR-driven water splitting H₂ production nanoplatform for H₂-mediated cascade-amplifying synergetic cancer therapy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 23677–23688
- 24 Kang Y, Li Z, Yang Y, et al. Antimonene nanosheets-based Z-scheme heterostructure with enhanced reactive oxygen species generation and photothermal conversion efficiency for photonic therapy of cancer. *Adv Healthcare Mater*, 2021, 10: 2001835
- 25 Zheng H, Li Y, Liu H, et al. Construction of heterostructure materials toward functionality. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4506–4524
- 26 Chen L, Mao Z, Wang Y, et al. Edge modification facilitated heterogenization and exfoliation of two-dimensional nanomaterials for cancer catalytic therapy. *Sci Adv*, 2022, 8: eabo7372
- 27 Feng W, Han X, Wang R, et al. Nanocatalysts-augmented and photothermal-enhanced tumor-specific sequential nanocatalytic therapy in both NIR-I and NIR-II biowindows. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805919
- 28 Fu L H, Wan Y, Qi C, et al. Nanocatalytic theranostics with glutathione depletion and enhanced reactive oxygen species generation for efficient cancer therapy. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006892
- 29 Ji X, Tang Z, Liu H, et al. Nanoheterojunction-mediated thermoelectric strategy for cancer surgical adjuvant treatment and β -elemene combination therapy. *Adv Mater*, 2023, 35: 2207391
- 30 Kong N, Zhang H, Feng C, et al. Arsenene-mediated multiple independently targeted reactive oxygen species burst for cancer therapy. *Nat Commun*, 2021, 12: 4777
- 31 Li R, Fu D, Yuan X, et al. Oral heterojunction coupling interventional optical fiber mediates synergistic therapy for orthotopic rectal cancer. *Small*, 2024, 20: 2404741
- 32 Liu J, Li M, Luo Z, et al. Design of nanocarriers based on complex biological barriers *in vivo* for tumor therapy. *Nano Today*, 2017, 15: 56–90
- 33 Ou M, Pan C, Yu Y, et al. Two-dimensional highly oxidized ilmenite nanosheets equipped with Z-scheme heterojunction for regulating tumor microenvironment and enhancing reactive oxygen species generation. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124524
- 34 Torchilin V. Tumor delivery of macromolecular drugs based on the EPR effect. *Adv Drug Deliver Rev*, 2011, 63: 131–135
- 35 Yuan X, Kang Y, Dong J, et al. Self-triggered thermoelectric nanoheterojunction for cancer catalytic and immunotherapy. *Nat Commun*, 2023, 14: 5140
- 36 Zhang L, Webster T J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration. *Nano Today*, 2009, 4: 66–80
- 37 Yang Z, Wang L, Zhang J, et al. Application of bismuth sulfide based nanomaterials in cancer diagnosis and treatment. *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 2101–2115
- 38 Luo Y, Li B, Liu X, et al. Simultaneously enhancing the photocatalytic and photothermal effect of NH₂-MIL-125-GO-Pt ternary heterojunction for rapid therapy of bacteria-infected wounds. *Bioactive Mater*, 2022, 18: 421–432
- 39 Luo Y, Liu X, Tan L, et al. Enhanced photocatalytic and photothermal properties of ecofriendly metal-organic framework heterojunction for rapid sterilization. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126730
- 40 Ma X, Huang X, Wang A, et al. *In situ* injectable photo-crosslinking hydrogel with heterojunction nanoparticles for dual-channel synergistic disinfection and cutaneous regeneration in diabetic chronic wound healing. *Nano Today*, 2024, 56: 102235
- 41 Mo D, Pan M, Chen W, et al. Sulfur vacancy-rich Bi₂S_{3-x}@PDA heterojunctions with light-controlled reactive oxygen species generation and elimination to combat biofilm infection and inflammation caused by drug-resistant bacteria. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2313569
- 42 Wu L, Luo Y, Wang C, et al. Self-driven electron transfer biomimetic enzymatic catalysis of bismuth-doped PCN-222 MOF for rapid therapy of bacteria-infected wounds. *ACS Nano*, 2023, 17: 1448–1463
- 43 Wu M, Zhang Z, Liu Z, et al. Piezoelectric nanocomposites for sonodynamic bacterial elimination and wound healing. *Nano Today*, 2021, 37: 101104
- 44 Zhou Q, Wang T, Xing Z, et al. Enzymatic metal oxide/nanoparticle heterojunctions with mutually reinforced bifunctional chemotherapies for combating drug-resistant bacteria. *Chem Eng J*, 2024, 483: 149249
- 45 Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – A critical review. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 731–759

- 46 Sonu, Dutta V, Sharma S, et al. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe_2O_4 via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. *J Saudi Chem Soc*, 2019, 23: 1119–1136
- 47 Naderi H, Hajati S, Ghaedi M, et al. Highly selective few-ppm NO gas-sensing based on necklace-like nanofibers of ZnO/CdO n-n type I heterojunction. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 297: 126774
- 48 Zhou S, Ning J, Sun J, et al. Composition-induced type I and direct bandgap transition metal dichalcogenides alloy vertical heterojunctions. *Nanoscale*, 2020, 12: 201–209
- 49 Bai S, Jiang J, Zhang Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2893–2939
- 50 Guo F, Shi W, Wang H B, et al. Study on highly enhanced photocatalytic tetracycline degradation of type II AgI/CuBi₂O₄ and Z-scheme AgBr/CuBi₂O₄ heterojunction photocatalysts. *J Hazard Mater*, 2018, 349: 111–118
- 51 Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, et al. Atomically thin p–n junctions with van der Waals heterointerfaces. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 676–681
- 52 Shi F, Chang K L, Epple J, et al. Characterization of GaAs-based n-n and p-n interface junctions prepared by direct wafer bonding. *J Appl Phys*, 2002, 92: 7544–7549
- 53 Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *J PhotoChem*, 1979, 10: 59–75
- 54 Maeda K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal*, 2013, 3: 1486–1503
- 55 She H, Yue P, Ma X, et al. Fabrication of BiVO₄ photoanode cocatalyzed with NiCo-layered double hydroxide for enhanced photoactivity of water oxidation. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 263: 118280
- 56 Tada H, Mitsui T, Kiyonaga T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system. *Nat Mater*, 2006, 5: 782–786
- 57 Zhang L J, Li S, Liu B K, et al. Highly efficient CdS/WO₃ photocatalysts: Z-scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light. *ACS Catal*, 2014, 4: 3724–3729
- 58 Xu Q, Zhang L, Yu J, et al. Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications. *Mater Today*, 2018, 21: 1042–1063
- 59 Liu J, Cheng B, Yu J. A new understanding of the photocatalytic mechanism of the direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 31175–31183
- 60 Xu Q, Zhang L, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem*, 2020, 6: 1543–1559
- 61 Li F, Zhu G, Jiang J, et al. A review of updated S-scheme heterojunction photocatalysts. *J Mater Sci Tech*, 2024, 177: 142–180
- 62 Xu Q, Wageh S, Al-Ghamdi A A, et al. Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst. *J Mater Sci Tech*, 2022, 124: 171–173
- 63 Wang C, Zhao Y, Cheng C, et al. S-scheme heterojunction photocatalysts: mechanism, challenges and opportunities. *Coord Chem Rev*, 2024, 521: 216177
- 64 Ning J, Zhang B, Siqin L, et al. Designing advanced S-scheme CdS QDs/La-Bi₂WO₆ photocatalysts for efficient degradation of RhB. *Exploration*, 2023, 3: 20230050
- 65 Gorji M S, Cheong K Y. Embedded nanoparticles in Schottky and Ohmic contacts: a review. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2015, 40: 197–222
- 66 Brillson L J, Lu Y. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *J Appl Phys*, 2011, 109: 121301
- 67 Tung R T. Recent advances in Schottky barrier concepts. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2001, 35: 1–138
- 68 Pan C, Mao Z, Yuan X, et al. Heterojunction nanomedicine. *Adv Sci*, 2022, 9: 2105747
- 69 Yuan X, Shi J, Kang Y, et al. Piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity in biomaterials and biomedical applications. *Adv Mater*, 2024, 36: 2308726
- 70 Zeng D, Yang K, Yu C, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 237: 449–463
- 71 Wang J, Luo J, Liu D, et al. One-pot solvothermal synthesis of MoS₂-modified Mn_{0.2}Cd_{0.8}S/MnS heterojunction photocatalysts for highly efficient visible-light-driven H₂ production. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 241: 130–140
- 72 Hao C, Tang Y, Shi W, et al. Facile solvothermal synthesis of a Z-Scheme 0D/3D CeO₂/ZnIn₂S₄ heterojunction with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128168
- 73 Sun X, He W, Hao X, et al. Surface modification of BiOBr/TiO₂ by reduced AgBr for solar-driven PAHs degradation: mechanism insight and application assessment. *J Hazard Mater*, 2021, 412: 125221
- 74 Cui C, Xue F, Hu W J, et al. Two-dimensional materials with piezoelectric and ferroelectric functionalities. *npj 2D Mater Appl*, 2018, 2: 18
- 75 Oviroh P O, Akbarzadeh R, Pan D, et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. *Sci Tech Adv Mater*, 2019, 20: 465–496
- 76 Parsons G N, Clark R D. Area-selective deposition: fundamentals, applications, and future outlook. *Chem Mater*, 2020, 32: 4920–4953
- 77 Yuan J, Li H, Gao S, et al. A facile route to n-type TiO₂-nanotube/p-type boron-doped-diamond heterojunction for highly efficient photocatalysts. *Chem Commun*, 2010, 46: 3119–3121

- 78 Zhang M, Yang C, Pu W, et al. Liquid phase deposition of WO_3/TiO_2 heterojunction films with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. *Electrochim Acta*, 2014, 148: 180–186
- 79 Huang J J, Lin C H, Ho Y R, et al. Aluminium oxide passivation films by liquid phase deposition for TiO_2 ultraviolet solid–liquid heterojunction photodetectors. *Surf Coatings Tech*, 2020, 391: 125684
- 80 Zhao B, Wang F, Chen H, et al. An ultrahigh responsivity (9.7 mA W^{-1}) self-powered solar-blind photodetector based on individual $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ heterostructures. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700264
- 81 Ma Y, Zhang Z, Jiang X, et al. Direct Z-scheme $\text{Sn-In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3$ heterojunction nanostructures for enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 3987–3997
- 82 Zhang D K, Liu Y C, Liu Y L, et al. The electrical properties and the interfaces of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ITO}$ p–i–n heterojunction. *Physica B-Condensed Matter*, 2004, 351: 178–183
- 83 Li F, Zhang L, Tong J, et al. Photocatalytic CO_2 conversion to methanol by $\text{Cu}_2\text{O}/\text{graphene}/\text{TNA}$ heterostructure catalyst in a visible-light-driven dual-chamber reactor. *Nano Energy*, 2016, 27: 320–329
- 84 Wang Q, He J, Shi Y, et al. Designing non-noble/semiconductor Bi/BiVO_4 photoelectrode for the enhanced photoelectrochemical performance. *Chem Eng J*, 2017, 326: 411–418
- 85 Zhao W W, Liu Z, Shan S, et al. Bismuthoxyiodide nanoflakes/titania nanotubes arrayed p–n heterojunction and its application for photoelectrochemical bioanalysis. *Sci Rep*, 2014, 4: 4426
- 86 Kapri S, Bhattacharyya S. Molybdenum sulfide–reduced graphene oxide p–n heterojunction nanosheets with anchored oxygen generating manganese dioxide nanoparticles for enhanced photodynamic therapy. *Chem Sci*, 2018, 9: 8982–8989
- 87 Pang X, Zhang X, Gao K, et al. Visible light-driven self-powered device based on a straddling nano-heterojunction and bio-application for the quantitation of exosomal RNA. *ACS Nano*, 2019, 13: 1817–1827
- 88 Wang X, Zhang C, Du J, et al. Enhanced generation of non-oxygen dependent free radicals by Schottky-type heterostructures of $\text{Au-Bi}_2\text{S}_3$ nanoparticles via X-ray-induced catalytic reaction for radiosensitization. *ACS Nano*, 2019, 13: 5947–5958
- 89 Cui X, Fang X, Zhou Y, et al. Photoelectrochemical immunosensor for RNA methylation detection based on the enhanced photoactivity of Bi_2S_3 nanorods by g- C_3N_4 nanosheets. *MicroChem J*, 2022, 183: 108031
- 90 Yuan M, Yang L, Yang Z, et al. Fabrication of interface engineered S-scheme heterojunction nanocatalyst for ultrasound-triggered sustainable cancer therapy. *Adv Sci*, 2024, 11: 2308546
- 91 Guo Z, Zhu S, Yong Y, et al. Synthesis of BSA-Coated $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ semiconductor heterojunction nanoparticles and their applications for radio/photodynamic/photothermal synergistic therapy of tumor. *Adv Mater*, 2017, 29: 1704136
- 92 Li Y, Liu X, Tan L, et al. Eradicating multidrug-resistant bacteria rapidly using a multi functional g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanorod heterojunction with or without antibiotics. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900946
- 93 Pan C, Ou M, Cheng Q, et al. Z-scheme heterojunction functionalized pyrite nanosheets for modulating tumor microenvironment and strengthening photo/chemodynamic therapeutic effects. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1906466
- 94 Hou X, Shi T, Wei C, et al. A 2D-2D heterojunction $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{WS}_2$ as a broad-spectrum bactericide: sulfur vacancies mediate the interface interactions between biology and nanomaterials. *Biomaterials*, 2020, 243: 119937
- 95 Wang Z, Li W, Fan Y, et al. Localized surface plasmon resonance-enhanced photocatalytic antibacterial of *in situ* sprayed 0D/2D heterojunction composite hydrogel for treating diabetic wound. *Adv Healthcare Mater*, 2024, 13: 2303836
- 96 Wu I C, Weng Y H, Lu M Y, et al. Nano-structure $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ photoelectrochemical and self-powered biosensor for esophageal cancer cell detection. *Opt Express*, 2017, 25: 7689–7706
- 97 Liu C, Li Y, Li W, et al. CdS quantum dots sensitized platelike WO_3 photoelectrodes with a TiO_2 buffer-layer. *Mater Lett*, 2014, 120: 170–173
- 98 Shuai C, Li D, Yao X, et al. Additive manufacturing of promising heterostructure for biomedical applications. *Int J Extrem Manuf*, 2023, 5: 032012
- 99 Zhou Y, Yin H, Ai S. Applications of two-dimensional layered nanomaterials in photoelectrochemical sensors: a comprehensive review. *Coord Chem Rev*, 2021, 447: 214156
- 100 Zhang Y, Guo Z, Yu M, et al. Preparation of enhanced AgI/MnO_2 heterojunction photocatalysts for rapid sterilization under visible light. *J Alloys Compd*, 2021, 887: 161431
- 101 Wang D, Zhao S, Li J, et al. Defect-rich $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ heterojunction with dual enzyme-mimic activities for boosting biocatalytic disinfection. *Chem Eng J*, 2024, 481: 148888
- 102 Dai W, Shu R, Yang F, et al. Engineered bio-heterojunction confers extra- and intracellular bacterial ferroptosis and hunger-triggered cell protection for diabetic wound repair. *Adv Mater*, 2024, 36: 2305277
- 103 Huang J, Wu S, Wang Y, et al. Dual elemental doping activated signaling pathway of angiogenesis and defective heterojunction engineering for effective therapy of MRSA-infected wounds. *Bioactive Mater*, 2024, 37: 14–29

- 104 Li S L, Dong H L, Hou H Y, et al. Metal-amplified sonodynamic therapy of Ti-based chitosan-polyvinyl alcohol hybrid hydrogel dressing against subcutaneous *Staphylococcus aureus* infection. [Int J Biol Macromol](#), 2024, 258: 129120
- 105 You Y, Jiang J, Zheng G, et al. *In situ* piezoelectric-catalytic anti-inflammation promotes the rehabilitation of acute spinal cord injury in synergy. [Adv Mater](#), 2024, 36: 2311429
- 106 Zhen W, Liu Y, Jia X, et al. Reductive surfactant-assisted one-step fabrication of a BiOI/BiOIO₃ heterojunction biophotocatalyst for enhanced photodynamic theranostics overcoming tumor hypoxia. [Nanoscale Horiz](#), 2019, 4: 720–726
- 107 Liang S, Deng X, Xu G, et al. A novel Pt–TiO₂ heterostructure with oxygen-deficient layer as bilaterally enhanced sonosensitizer for synergistic chemo-sonodynamic cancer therapy. [Adv Funct Mater](#), 2020, 30: 1908598
- 108 Li G, Wu S, Liu J, et al. Narrow bandgap schottky heterojunction sonosensitizer with high electron–hole separation boosted sonodynamic therapy in bladder cancer. [Adv Mater](#), 2024, 36: 2401252
- 109 Cheng Y, Kong X, Chang Y, et al. Spatiotemporally synchronous oxygen self-supply and reactive oxygen species production on Z-scheme heterostructures for hypoxic tumor therapy. [Adv Mater](#), 2020, 32: 1908109
- 110 Kang Y, Mao Z, Wang Y, et al. Design of a two-dimensional interplanar heterojunction for catalytic cancer therapy. [Nat Commun](#), 2022, 13: 2425
- 111 Fu J, Xu Q, Low J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. [Appl Catal B-Environ](#), 2019, 243: 556–565

Summary for “异质结纳米催化医学”

Heterojunction nanocatalytic medicine

Xue Yuan, Jiacheng Shi & Xiaoyuan Ji*

School of Medicine, Tianjin University, Tianjin 300072, China

* Corresponding author, E-mail: jixiaoyuan@tju.edu.cn

With the cross-fusion of catalytic chemistry, nanoscience, and biomedicine, heterojunction nanocatalytic medicine has become an important tool for disease diagnosis and treatment. Heterojunction is a unique structure formed by the close combination of two or more different semiconductor materials and mediates the rearrangement of electrons or holes at their binding interface. The energy band structure of the catalyst can be effectively adjusted by designing the heterojunction structure, and the performance and function of the material can be significantly improved. Compared with a single semiconductor, heterojunctions can be more effectively excited by the excitation source in the biological window range, and can effectively inhibit the electron-hole recombination. In addition, heterojunctions containing multiple compounds not only retain the properties of each component but also exhibit a variety of unique functions. Heterojunction nanomaterials can effectively improve the utilization efficiency of external excitation energy, and have multiple reactive sites, thus expanding the selectivity of substrates. Therefore, by combining different nanomaterials to synthesize heterojunction structures, these novel and highly efficient heterojunction nanomedicines combine the unique properties of heterojunctions with medical needs to achieve efficient and safe catalytic therapy, significantly improving the diagnosis, treatment, and prevention of disease.

Heterojunction nanocatalytic medicine refers to the use of nontoxic heterojunction catalysts to replace traditional drugs, catalyzing reactions at disease sites to generate therapeutic products and achieve therapeutic effects. As a novel material structure, heterojunctions have shown tremendous potential in tumor treatment. Under external stimulation, heterojunction-based drugs can trigger *in situ* catalytic reactions within tumors, converting nutrients that sustain tumor growth into “drugs” that inhibit tumor growth, leading to tumor cell-specific death. Its principle is based on the unique band structure of the catalyst and the efficient electron-hole separation mechanism, through the catalytic reaction to generate active oxygen species and other active substances, directly acting on the lesion site, to achieve accurate and efficient disease treatment. Heterojunction nanocatalysis medicine with its unique electron transfer and catalytic mechanism, “locally sourced”, “hair-trigger” to induce *in vivo* multi-center, multi-directional cascade of synergistic catalytic reactions, break the tumor microenvironment defense mechanism, and improve the targeting, timeliness, and safety of disease treatment from the root.

Compared with single-material catalysts, heterojunction nanocatalysts can optimize the band structure by combining different semiconductor or metal materials, greatly improving the catalytic efficiency and selectivity. At the same time, this nanomaterial can also make full use of a variety of exogenous stimuli such as light, electricity, and sound, and show a wide range of application prospects in the fields of tumor treatment, antibacterial promotion of healing, and biological detection. This paper focuses on the catalytic mechanism and synthesis strategy of heterojunction nanocatalysts, and focuses on summarizing and analyzing the development and application potential of heterojunction nanocatalysts in the biomedical field, especially in the fields of biodetection, antibacterial promotion of healing, and tumor therapy.

heterojunction, nanocatalytic medicine, heterojunction nanocatalytic medicine, cancer therapydoi: [10.1360/TB-2024-1062](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1062)