

S 型光催化剂的电子转移机理研究进展

孙 剑, 别传彪, 张建军, 张留洋, 余家国

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074)

摘 要: 光催化技术是减轻能源危机和环境污染的有效技术之一。由于光生电子-空穴对的快速复合, 单组分光催化剂的光催化效率不高。新型 S 型异质结光催化剂可以实现光生载流子的有效分离, 同时具备强氧化还原能力, 因此受到了广泛的关注和研究。对 S 型异质结光催化剂电子转移机理的深入理解有利于设计出更高效的光催化剂。通过选择合适的表征技术可以有效揭示 S 型异质结光催化剂的电子转移机理。因此, 本文综述了直接和间接表征 S 型异质结光催化剂电子转移机理的技术。对于每种表征技术, 首先对基本原理进行简述, 然后通过代表性示例加以证明。研究 S 型异质结光催化剂电子转移机理可以加深对 S 型异质结光催化剂的理解, 为进一步优化光催化系统提供极大帮助。

关键词: 光催化; S 型异质结光催化剂; 电子传输机理

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0454-09

网络出版时间: 2023-12-05



随着化石燃料的过度消费, 全球能源危机和环境污染已成为人类社会可持续发展的 2 个主要挑战^[1]。因此, 大力开发可再生清洁能源势在必行。基于半导体的光催化技术是将太阳能转化为化学能的非常有前景的技术之一^[2]。但是, 单组分光催化剂的低效率阻碍了其广泛应用。而低效率的本质则是由于单组分光催化剂中光生电子-空穴对易于复合。研究人员发现构建异质结光催化剂是阻止光生电子-空穴对复合以及改善光催化活性的重要方法之一^[3-5]。值得注意的是, 最近开发的 S 型异质结光催化剂由还原型光催化剂(RP)和氧化型光催化剂(OP)组成, 可以有效阻止光生电子-空穴对的复合^[6-12]。图 1 为 S 型异质结中电荷的形成和转移过程。由图 1 可见, RP 的导带(CB)和 Fermi 能级(E_F)均高于 OP。当 OP 与 RP 接触时, 由于 Fermi 能级的差距, 电子自发从 RP 转移到 OP, 直到两者界面处 Fermi 能级达到平衡。由于电子耗尽, RP 界面附近的能带向上弯曲; 由于电子积累, OP 界面附近的能带向下弯曲。RP 和 OP 界面处的内建电场(IEF)

方向为 RP 指向 OP。RP 的 E_F 逐渐降低, OP 的 E_F 逐渐增加, 直到两者的 E_F 在界面处达到平衡。在光照条件下, RP 和 OP 中的电子分别从价带(VB)激发到 CB。界面处内建电场使 OP 导带中的光生电子转移到 RP 的价带。同时, Coulombic 排斥作用, 能带弯曲和内建电场抑制了光生电子从 RP 的 CB 转移到 OP 的 CB, 抑制了光生空穴从 OP 的 VB 转移到 RP 的 VB。在这种情况下, 光生电子在 RP 中的高还原能力得以保留, OP 中光生空穴的高氧化能力得以保留。因此, 这种异质结可以确保高效光生电子和空穴分离同时保留了具有更强氧化能力的光生空穴和更强还原能力的光生电子, 从而可以有效增强光催化性能。从宏观上来看, 电子从低位置转移到较高位置, 类似于楼梯的“台阶”, 因此被称为 S 型异质结。明确 S 型异质结的电子转移机理不仅有利于理解光催化机制, 而且可以在实验和理论上对制备高效光催化剂进行指导。

目前, 证明 S 型异质结中电子转移机理的方法主要分为 2 类: 直接法以及间接法^[13-15]。直接法

收稿日期: 2023-06-28。 修订日期: 2023-09-06。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3803600, 2022YFE0115900), 国家自然科学基金(22238009, 22278324, 51932007, 22005232, U1905215, 52073223, 2221101485); 湖北省自然科学基金(2022CFA001, 2023AFA088)。

第一作者: 孙 剑(1981—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 张留洋(1991—), 女, 博士, 教授;

余家国(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-28. Revised date: 2023-09-06.

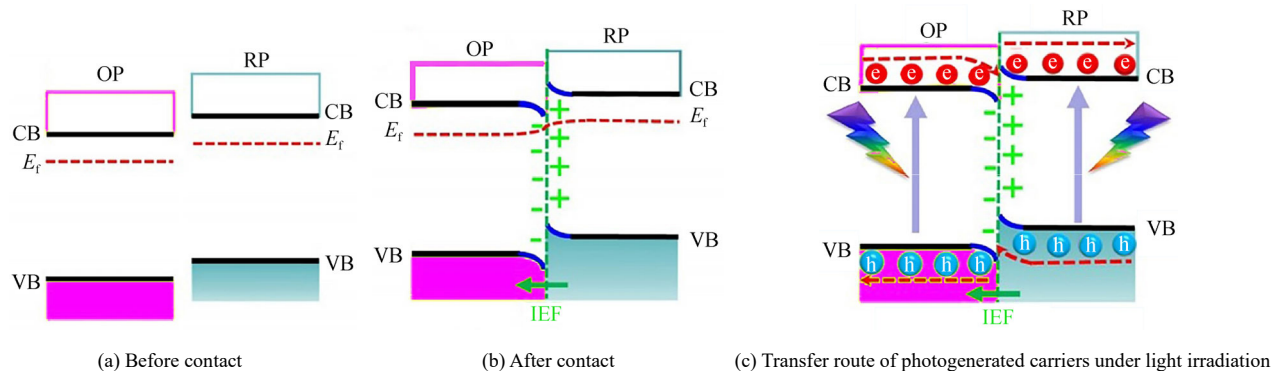
First author: SUN Jian (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sunjian@cug.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Liuyang (1991—), female, Ph.D., Professor.

YU Jiaguo (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangliuyang@cug.edu.cn; yujiaguo93@cug.edu.cn



OP is oxidized photocatalyst. Rp is reduced photocatalyst. CB is conduction band. VB is price band. IEF is built-in electric field.

图 1 S 型异质结中电荷的形成和转移过程

Fig. 1 Formation and charge transfer process in an S-scheme heterojunction

主要包括: 原位辐照 X 射线光电子光谱 (ISI-XPS)、表面电势测量和飞秒瞬态吸收光谱 (fs-TAS)。ISI-XPS 和表面电势测量通过结合能的相对位移和表面电荷的静电分布直接表征了电子的积累或者耗尽^[16-17]; 而 fs-TAS 可以直接监测 RS/OS 界面处的超快电子转移过程。间接法包括: 功函数测量、电子顺磁共振技术、金属纳米颗粒的选择性沉积和光催化反应, 它们可以对电荷传输路径提供间接或辅助直接法来验证 S 型异质结中的电荷转移行为^[18-19]。本文综述了各种研究 S 型异质结中电子转移机理的方法。在介绍每种方法时, 从基本机理出发, 再延伸到实例应用。最后, 总结全文之后提出了明确 S 型异质结中电子转移机理所面临的挑战。

1 直接法验证 S 型异质结的电子转移机理

1.1 原位辐照 X 射线光电子光谱

X 射线光电子光谱 (XPS) 是 1 种研究材料中元素构成以及其中元素化学态和电子态的定量能谱技术^[20-21]。最近开发的原位辐照 XPS 可以用于验证 S 型光催化剂中的电子转移路径。

Wang 等^[22]通过 ISI-XPS 表明确定了 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料中 S 型异质结的形成。 ZnIn_2S_4 的 Fermi 能级比 TiO_2 高, 当两者接触时, ZnIn_2S_4 中的自由电子会自发地在界面上转移到 TiO_2 , 在 ZnIn_2S_4 侧和 TiO_2 侧分别形成电子的耗尽层和积累层。界面处, ZnIn_2S_4 能带向上弯曲, TiO_2 能带向下弯曲, 形成了由 ZnIn_2S_4 指向 TiO_2 的内建电场 (IEF) (见图 2a)。由于电子的积累, TiO_2 中 Ti 和 O 的结合能减少; 相反, 由于失去电子, ZnIn_2S_4 中 Zn, In 和 S 的结合能增加 (见图 2b~图 2f)。当 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料

被紫外光照射时, 将产生光生电子和空穴。在 IEF、能带弯曲和库仑相互作用的协同作用下, TiO_2 中的光生电子转移到 ZnIn_2S_4 并和 ZnIn_2S_4 中产生的空穴复合, 因此 Ti 和 O 元素的结合能与暗态下相比增加, Zn、In 和 S 的结合能与暗态下相比减少。结合能移动为 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 复合材料中形成 S 型异质结提供了可靠证据。

1.2 表面电势

Kelvins 探针力显微镜 (KPFM) 是一种静电力显微镜技术, 一般与原子力显微镜 (AFM) 集成使用。通过 KPFM 对 S 型异质结表面电势进行测量, 可以直接反映出 S 型异质结表面上的电荷分布。Xia 等^[23]在聚合物氮化碳纳米片 (PCN) 上负载了 CeO_2 纳米颗粒, 形成了 0D/2D CeO_2/PCN S 型异质结, 利用 KPFM 测试了其电荷转移机理。在暗态和光照射下, CeO_2/PCN 复合材料不同的表面电势图像表明两组分之间存在很强的相互作用。光照前后量化的线扫描表面电势轮廓表明, 在光照下光生电子从 CeO_2 迁移到了 PCN, 充分证明了 S 型电荷转移机理。

1.3 飞秒瞬态吸收光谱

飞秒瞬态吸收光谱 (fs-TAS) 是一种通过透射率转化而获得的差异吸收光谱。fs-TAS 可以直接监测 RS/OS 界面处的超快电子转移过程^[24]。

Chang 等^[25]通过 fs-TAS 技术系统地研究了 CdS/PDB S 型异质结中的电子转移机理。由图 3a~图 3d 可见, 在被波长为 400 nm 的泵浦光激发后, CdS 的 TA 光谱在 410 nm 处明显的负峰属于基态漂白 (GSB) 信号, 反应了激发态弛豫; 在较早的延迟时间 (≤ 500 fs) 内, CPDB 复合材料的 TA 光谱中观察到 710 nm 处的额外负峰; 但在 CdS 和 PDB 的光谱中并未检测到; 这意味着该峰属于 CdS 和 PDB 之间的电荷转移。该峰波长对应的光子能量与 CdS 的

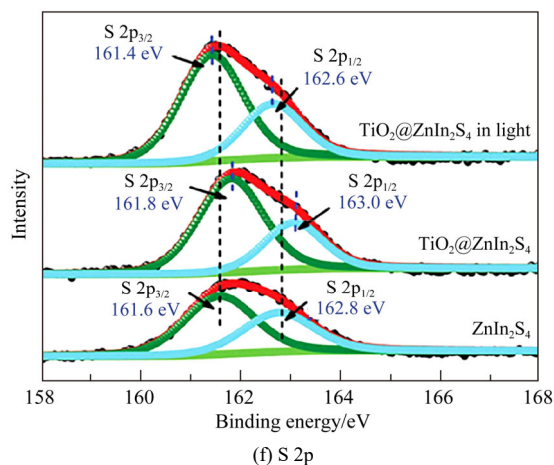
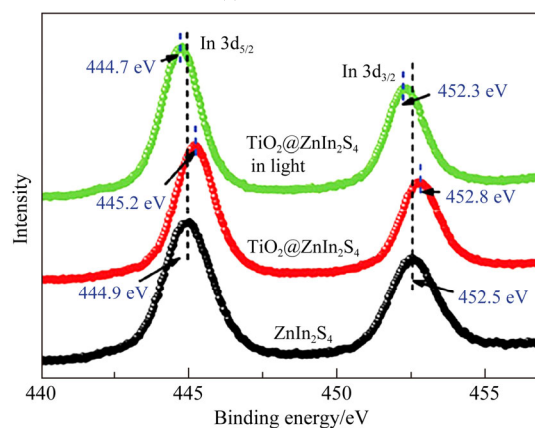
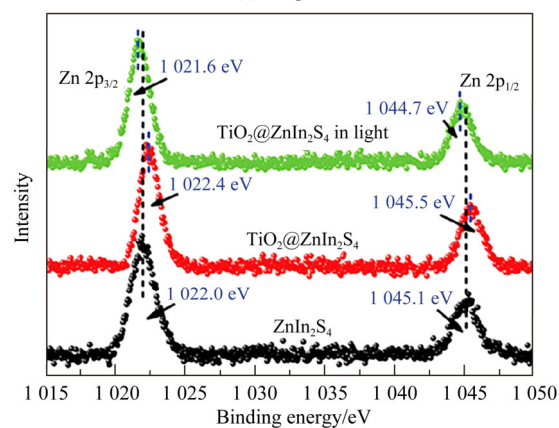
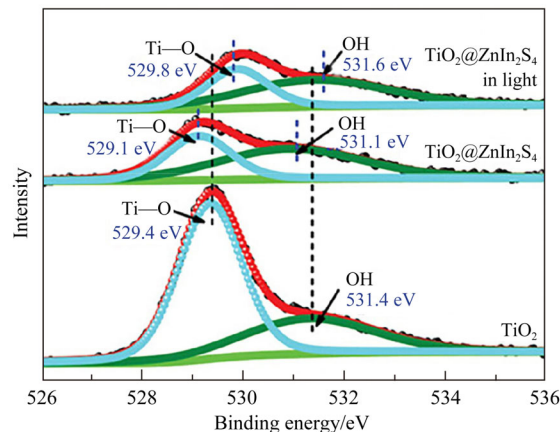
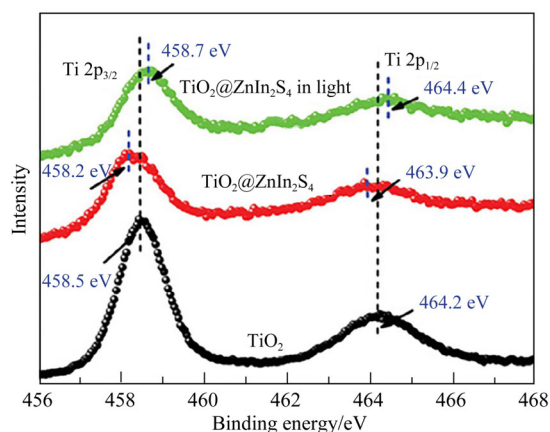
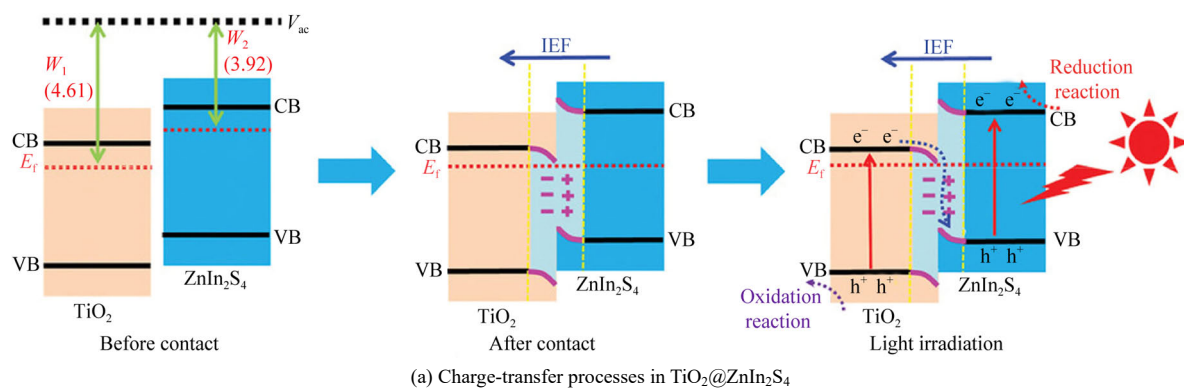
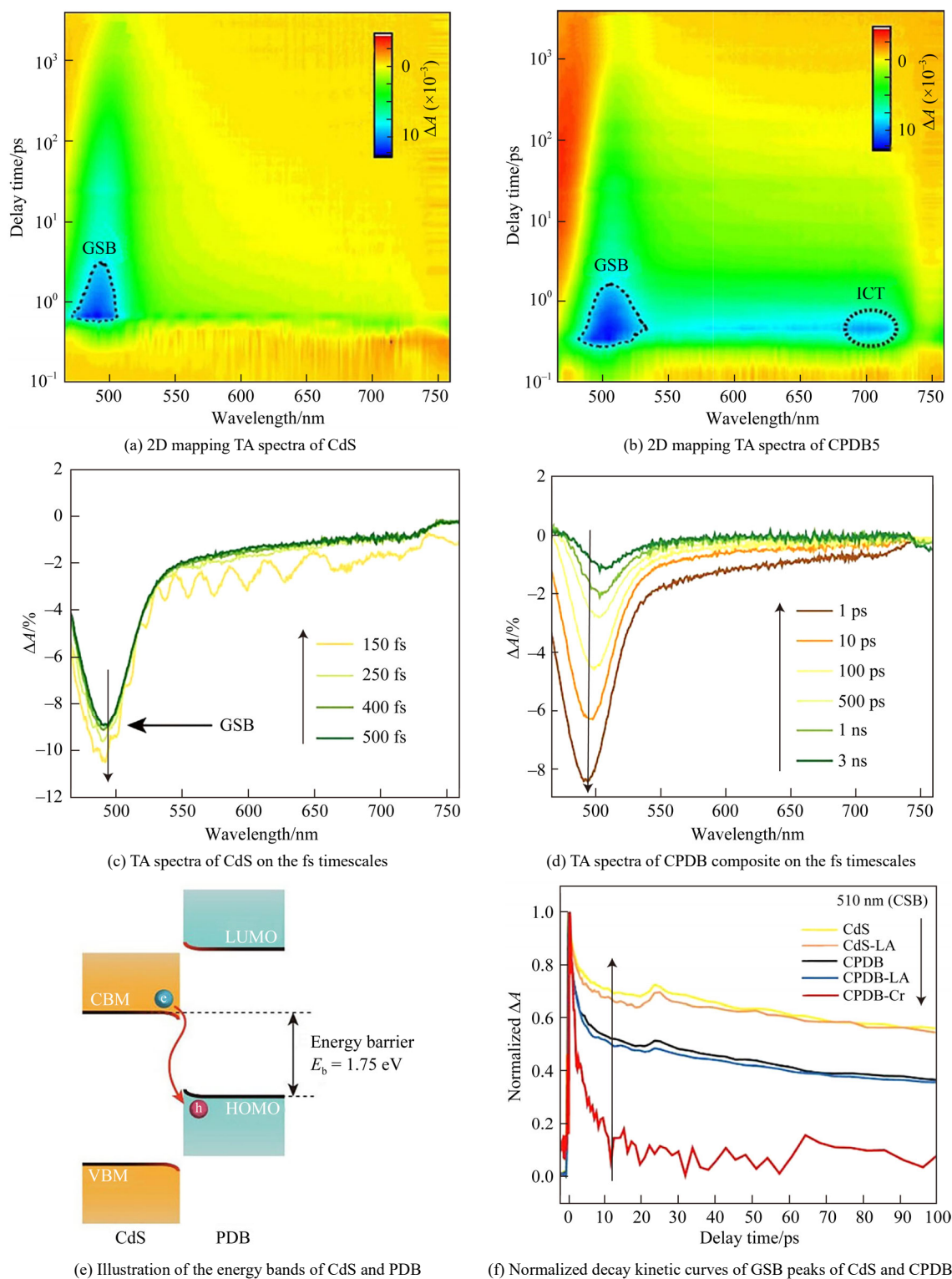


图2 $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S型异质结的电荷转移机理及 XPS 分析^[22]

Fig. 2 Charge-transfer processes in $\text{TiO}_2@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-Scheme heterojunction and analyses of XPS spectra^[22]



GSB is ground state bleaching. ICT is intramolecular charge transfer. LUMO is lowest unoccupied molecular orbital. CBM is conduction band minimum. HOMO is highest occupied molecular orbital. VBM is valance band maximum.

图 3 CdS 和 CPDB 复合材料的瞬态吸收(TA)光谱分析^[25]

Fig. 3 Analyses of transient absorption (TA) spectra of CdS and CPDB composite^[25]

CBM 与 PDB 的 HOMO 之间的能级差一致(1.75 eV, 见图 3e), 该负峰的动力学过程归功于 CdS 到 PDB 的界面电荷转移(标记为 ICT 信号), 为 S 型电荷转移路径提供了直接证据。通过在空穴牺牲剂(乳酸,

标记为 LA)或电子牺牲剂(重铬酸钾, 标记为 Cr)存在的情况下进行实验, 以确定光生载流子对 GSB 和 ICT 信号的贡献。由图 3f 可见, CdS-LA 复合物的 GSB 信号呈现了类似于 CdS 的恢复过程, 但是

CdS-Cr 的信号完全淬灭, 所以 CdS 的 GSB 信号主要由电子贡献^[25]。CPDB 复合材料的 GSB 衰减速率比 CdS 更快, 证实 PDB 可接收来自 CdS 的光生电子^[25]。LA 的存在对 CPDB5 的 GSB 的衰减影响不大。而 CPDB-Cr 复合物的 GSB 信号在 1 ps 后迅速衰减, 无法提取 ICT 信号的衰减曲线, 进一步证明了 ICT 信号上赋予的光生电子的信息。

2 间接法验证 S 型异质结的电子转移机理

2.1 功函数测量

确定 S 型异质结各组分的功函数主要有 3 种常见方法, 包括紫外光电子能谱(UPS)、Kelvins 探针技术和密度泛函理论计算。通过确定功函数可以轻松获得材料的 Fermi 能级。结合其他表征手段可以获得相应能带结构, 并间接验证 S 型异质结的电荷传输情况。

紫外光电子光谱(UPS)是一种通过测量二次电子截止边能量来确定材料功函数的传统技术^[26]。赵等^[27]利用 UPS 获得了酸化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{H}_{1.5}\text{CN}$)和 In_2O_3 的功函数。UPS 结果表明, $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 和 In_2O_3 的二次电子截止边分别为 17.99 eV 和 17.30 eV; Fermi 边 E_{VF} 分别为 1.57 eV 和 1.68 eV。根据入射光子激发能(He^{I} , 21.20 eV), $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 和 In_2O_3 的功函数分别为 4.78 eV 和 5.58 eV。 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 功函数较小, 接触时 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 中的电子自发传输到 In_2O_3 。 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 界面耗尽电子, In_2O_3 界面积聚电子, 从而形成了从 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 指向 In_2O_3 的内建电场。在光照下, 由于内建电场、能带弯曲和库仑相互作用的形成, 在 In_2O_3 CB 上的光生电子转移到 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ VB 上并与其光生空穴复合。结合 ESR 技术, 在光照下, $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 出现明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2$ 信号, 而在 In_2O_3 中没有 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2$ 特征峰; In_2O_3 的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 信号远大于 $\text{H}_{1.5}\text{CN}$ 的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 信号, 因此证实该电荷传输情况与 S 型异质结的机理相符合。

Kelvins 探针技术是测量半导体功函数的另一种高级方法。张等^[28]在超薄 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (U-CN)表面上生长了聚多巴胺(PDA), 构建了 S 型异质结, 并用 Kelvins 探针技术确定了 PDA 和 U-CN 的功函数分别为 4.36 eV 和 4.51 eV。由于 U-CN 的功函数较大, 接触时, PDA 中的电子会自发迁移到 U-CN。因此, 内建电场从 PDA 指向 U-CN。在光照下, U-CN 的 CB 中的光生电子转移到 PDA 的最高占据分子轨

道, 并在内建电场的帮助下与 PDA 的空穴复合。同时, 在最低未占据 PDA 分子轨道的光生电子具有较强还原能力且被保留下来, U-CN 的 VB 中具有较强氧化能力的空穴也被保留下来。结合 ESR 技术, 在光照下, U-CN 出现明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2$ 信号, 而 U-CN/PDA S 型异质结出现了增强的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2$ 信号, 因此说明, 这种电荷转移机制与 S 型异质结的机理一致。

通过密度泛函理论(DFT)计算可以获得功函数和差分电荷密度, 进而揭示电荷转移路径^[29]。例如, 朱等^[30]利用 DFT 计算, 系统地研究了非金属元素(O、P 和 S)掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 SnS_2 的界面相互作用, 揭示了其电荷转移机制。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、O- C_3N_4 、S- C_3N_4 、P- C_3N_4 和 SnS_2 的功函数分别计算为 4.3、3.6、3.7、4.3 eV 和 6.0 eV。这表明 O 和 S 掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 功函数有明显影响, 而 P 掺杂对其没有影响。与非金属元素(O、P 和 S)掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比, SnS_2 具有较大的功函数。二者接触形成复合物时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子会转移到 SnS_2 , 由此形成由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 指向 SnS_2 的内建电场。差分电荷密度结果也表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 失电子、 SnS_2 得电子。光照后, 在内建电场作用下, 光生电子从 SnS_2 的导带迁移到非金属元素掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的价带。通过 DFT 计算可以获得非金属元素(O、P 和 S)掺杂的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 SnS_2 的功函数及其复合物的差分电荷密度, 因此, 可以推断 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ 复合物是 S 型异质结。

2.2 电子顺磁共振技术

电子顺磁共振(EPR)技术也是验证 S 型异质结中电荷转移的间接方法^[31]。它主要用于检测超氧化物自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[32]。当半导体具有足够的还原电位(−0.33 V vs. NHE)时, $\cdot\text{O}_2^-$ 可以由光生电子在半导体中形成; 当半导体具有足够的氧化电位(2.4 V vs. NHE)时, $\cdot\text{OH}$ 可以由光生空穴在半导体中形成^[33]。由于无法用 EPR 直接确定这些自由基, 因此将 5,5-二甲基-1-吡咯氨酸 N-氧化物(DMPO)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 以生成可以通过 EPR 轻松探测的 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 。对这些自由基产生效率的研究可以将 S 型异质结与其他异质结区分开。

也可以使用苯甲酸(TA)作为探针分子通过光致发光(PL)光谱探测 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生。非荧光探针分子 TA 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应形成高度荧光 2-羟基甲磺腺酸(HTA), 可以通过 PL 光谱仪检测 HTA^[34]。PL 的峰强直接反映 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度。除 EPR 和

PL 方法外,还可以利用自由基清除实验来阐明电荷转移机制。将自由基淬灭剂引入光催化系统中以捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基,其作用是降低光催化性能。EPR 技术与自由基清除实验相结合广泛用于确认 S 型异质结光催化剂的形成。例如, Wang 等^[35]通过自由基清除实验和 EPR 分析,明确了硫掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (SCN)和 TiO_2 形成了 S 型异质结。首先,他们分别将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 异丙醇(IPA)和苯甲喹酮(BQ)用作 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的清除剂。在刚果红(CR)的光催化降解过程中,这些清除剂分别添加到反应系统中,可以观察到 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 对 CR 降解有轻微的影响,而添加 BQ 和 IPA 会严重降低 CR 的降解速率。该结果表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 物种在 CR 降解过程中起着非常重要的作用。DMPO 用作 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获试剂,以生成 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 。在光照射下 SCN/ TiO_2 的 EPR 光谱出现了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 物种的特征信号。捕获实验和 EPR 测试表明, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基是 CR 光催化降解过程中的主要活性成分。遵循 S 型异质结机理,SCN 中 CB 中的电子具有更高的产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 的电位,而 TiO_2 的 VB 中的空穴具有足够的氧化电位来产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基。因此,可以证实 SCN 和 TiO_2 之间形成的是 S 型异质结。

2.3 金属纳米颗粒的选择性沉积

金属或金属氧化物纳米颗粒的沉积是确定异质结光催化剂的光催化还原或氧化位点并验证电荷转移路径的可行方法^[36]。通常, HAuCl_4 ^[37]、 H_2PtCl_6 ^[38] 和 AgNO_3 ^[39]为金属前体, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ^[40]、 RuCl_3 ^[41]和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ^[42]为金属氧化物前体。在光沉积过程中,它们首先溶于水中以形成金属离子溶液。在光照射下,金属 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 和 Ag^+ 通过与光生电子反应,还原为金属纳米颗粒; Pb^{2+} 、 Ru^{3+} 和 Co^{2+} 通过与空穴和 O_2 反应氧化为金属氧化物纳米颗粒。这些形成的金属纳米颗粒原位沉积在半导体中电子富集的原位置,金属氧化纳米颗粒原位沉积在空穴富集的氧化位上。

原位置,金属氧化纳米颗粒原位沉积在空穴富集的氧化位上。

通过高角度-环形-暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)技术进一步检测金属和金属氧化物纳米颗粒的沉积位点。通过分析光生电子和空穴在异质结特定组分上的积累来验证 S 型异质结的电荷传输路径。比如, Luangwanta 等^[43]通过分别在 FeVO_4 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 表面上光诱导沉积 Ag 和 PbO_2 纳米颗粒,明确了 $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 光催化剂的电子转移路径遵循 S 型异质结机制。

2.4 光催化反应

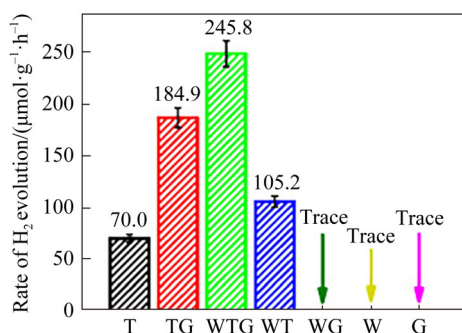
在半导体表面进行各种光催化还原反应,每个步骤都会产生特定的反应产物^[21, 44]。表 1 列出了它们相应的标准还原电势。只有那些具有足够还原电势的光生电子才可以应用于特定的光催化反应,因此,通过还原产物可以确定电子转移机理。

表 1 标准还原电势[不同光催化还原产物在 pH=0 时 E_0 (与 NHE 对比)]

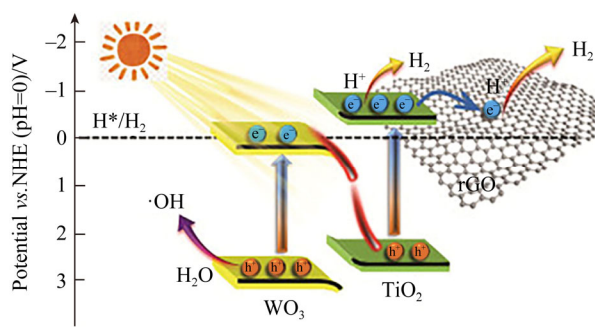
Table 1 Standard reduction potential (E_0 vs. NHE at pH=0 for the different photocatalytic reduction products)

Reduction reactions	E_0 (vs. NHE, pH=0)/V
$\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2$	-1.320
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	-0.360
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.199
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.117
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.070
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.030
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.169
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	1.230

He 等^[45]通过检测光照下 H_2 的产生,明确了石墨烯改性的 WO_3/TiO_2 S 型异质结的形成。由图 4a 可见,由于 WO_3 的低还原电位(0.11 V, 与 NHE 相



(a) Photocatalytic performance of H_2 evolution



(b) Charge transfer mechanism in $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$

图 4 样品产 H_2 光催化性能及 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ 异质结电荷转移机制^[45]

Fig. 4 Photocatalytic performance of H_2 evolution and charge transfer mechanism in $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{rGO}$ heterojunction photocatalyst^[45]

比), WO_3 (W)和 $\text{WO}_3/\text{graphene}$ (WG)复合材料没有 H_2 产生。但是, TiO_2 (T)和 $\text{TiO}_2/\text{石墨烯}$ (TG)复合材料显示出良好的光催化产 H_2 性能, 因为 TiO_2 具有足够的还原电位, 其还原电位与 NHE 相比为 -0.23 V 。此外, WO_3/TiO_2 (WT)和 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{graphene}$ (WTG)复合材料与 TG、WG、T 和 W 样品相比显示出更好的光催化产 H_2 性能。该结果表明, WO_3 和 TiO_2 负载石墨烯复合催化剂以及 S 型异质结形成可以提高光生电子空穴对的分离效率。 TiO_2 CB 上的光生电子具有足够的还原电位, 并且可以轻松地迁移到石墨烯表面并参与产 H_2 的还原反应, 因此 WO_3 和 TiO_2 之间形成的是 S 型异质结(见图 4b)。

3 结论

S 型异质结提供了一种可行的方法来加速电荷分离, 延长电子空穴对寿命并最大化氧化还原能力。对 S 型异质结电子转移机理的深入了解可以优化电荷分离效率并设计高效光催化剂。本文综述了用于分析 S 型异质结中电子转移机理的直接和间接表征技术。对每种表征技术的讨论都包括对基本原理的概括总结以及最新代表性示例的实际应用。在这些先进的表征技术中, ISI-XPS、表面电势测量和飞秒瞬态吸收光谱可以为验证 S 型异质结提供直接证据。其他表征技术, 比如, 功函数测量、EPR 技术、金属纳米颗粒的选择性沉积和光催化反应可以提供间接或辅助信息来揭示 S 型异质结的电子转移机理。

尽管电子转移机理表征技术的发展加深了对 S 型异质结的理解, 且为进一步优化光催化系统的性能提供了很大帮助, 但是, 除了 ISI-XPS、表面电势测量和飞秒瞬态吸收光谱之外, 依然缺乏具有原子尺度分辨率的技术从微观角度观察光生载流子的动力学行为。因此, 在光催化过程中, 有必要开发更先进的表征技术, 以直接观察到光生载流子的微结构变化和反应动力学, 例如, 时间分辨 SPV 成像技术等。表征技术的未来发展应该集中在原位表征上, 这将了解太阳能转换的 S 型异质结的光催化机制提供新的研究机会。

参考文献:

- [1] XIA Y, YU J G. Reaction: Rational design of highly active photocatalysts for CO_2 conversion[J]. *Chemistry*, 2020, 6(5): 1039–1040.
- [2] XIA Y, ZHANG L Y, HU B W, et al. Design of highly-active photocatalytic materials for solar fuel production[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127732.
- [3] XIA Y, SAYED M, ZHANG L Y, et al. Single-atom heterogeneous photocatalysts[J]. *Chem Catal*, 2021, 1(6): 1173–1214.
- [4] LI X, YU J G, JARONIEC M. Hierarchical photocatalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(9): 2603–2636.
- [5] 代凯, 张海波, 张金锋, 等. Ag 表面等离子共振增强 $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 梯型异质结构及其光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 23–31.
DAI Kai, ZHANG Haibo, ZHANG Jinfeng, et al. *J Chin Ceram soc*, 2023, 51(1): 23–31.
- [6] ZHANG L Y, ZHANG J J, YU H G, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(11): 2107668.
- [7] 唐华, 刘玥, 王乐乐, 等. 肼酰亚胺/ ZnIn_2S_4 S 型异质结光催化性能与反应机制[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 14–22.
TANG Hua, LIU Yue, WANG Lele, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 14–22.
- [8] 江梓聪, 张留洋, 余家国. S 型异质结光催化材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 73–81.
JIANG Zicong, ZHANG Liuyang, YU Jianguo. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 73–81.
- [9] 余家国, 张留洋. 光催化材料[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 1–3.
YU Jianguo, ZHANG Liuyang. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 1–3.
- [10] ZHANG K Y, LI Y F, YUAN S D, et al. Review of S-scheme heterojunction photocatalyst for H_2O_2 production[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2023, 39(6): 2212010.
- [11] LUO C, LONG Q, CHENG B, et al. A DFT study on S-scheme heterojunction consisting of Pt single atom loaded $\text{G-C}_3\text{N}_4$ and BiOCl for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2023, 39(6): 2212026.
- [12] WU X H, CHEN G Q, WANG J, et al. Review on S-scheme heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2023, 39(6): 2212016.
- [13] HE F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D/0D $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO_2 reduction activity[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 119006.
- [14] MENG A Y, CHENG B, TAN H Y, et al. $\text{TiO}_2/\text{polydopamine}$ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced CO_2 -reduction selectivity[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 289: 120039.
- [15] LI L L, MA D K, XU Q L, et al. Constructing hierarchical $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction for boosted CO_2 photoreduction performance[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135153.
- [16] WANG Z L, CHEN Y F, ZHANG L Y, et al. Step-scheme CdS/TiO_2 nanocomposite hollow microsphere with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 56: 143–150.
- [17] ZHANG J J, YANG G Y, HE B W, et al. Electron transfer kinetics in CdS/Pt heterojunction photocatalyst during water splitting[J]. *Chin J Catal*, 2022, 43(10): 2530–2538.
- [18] XI Y M, CHEN W B, DONG W R, et al. Engineering an interfacial facet of S-scheme heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution by modulating the internal electric field[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(33): 39491–39500.
- [19] LIU C, MAO S, WANG H L, et al. Peroxymonosulfate-assisted for facilitating photocatalytic degradation performance of 2D/2D WO_3/BiOBr S-scheme heterojunction[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132806.
- [20] LIN W C, LO W C, LI J X, et al. *In situ* XPS investigation of the X-ray-triggered decomposition of perovskites in ultrahigh vacuum condition[J]. *Npj Mater Degrad*, 2021, 5: 13.
- [21] ZHANG P, LI Y K, ZHANG Y S, et al. Front cover: Photogenerated electron transfer process in heterojunctions: *In situ* irradiation XPS[J]. *Small Methods*, 2020, 4(9): 2070034.

- [22] WANG L B, CHENG B, ZHANG L Y, et al. *In situ* irradiated XPS investigation on S-scheme $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ photocatalyst for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Small*, 2021, 17(41): 2103447.
- [23] XIA P F, CAO S W, ZHU B C, et al. Designing a 0D/2D S-scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible-light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(13): 5218–5225.
- [24] ZHANG J J, ZHU B C, ZHANG L Y, et al. Femtosecond transient absorption spectroscopy investigation into the electron transfer mechanism in photocatalysis[J]. *Chem Commun*, 2023, 59(6): 688–699.
- [25] CHENG C, ZHANG J J, ZHU B C, et al. Verifying the charge-transfer mechanism in S-scheme heterojunctions using femtosecond transient absorption spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(8): e202218688.
- [26] LI J F, LI Z Y, LIU X M, et al. Interfacial engineering of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene based on work function for rapid photo-excited bacteria-killing[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1224.
- [27] ZHAO X X, LI J Z, SONG X H, et al. Au nanoparticles-modified S-scheme $\text{In}_2\text{O}_3/\text{H}_{1.5}\text{CN}$ heterojunction with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 601: 154246.
- [28] ZHANG X D, YU J G, MACYK W, et al. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{PDA}$ S-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic H_2O_2 production performance and its mechanism[J]. *Adv Sustain Syst*, 2023, 7(1): 2200113.
- [29] ZHU B C, CHENG B, ZHANG L Y, et al. Review on DFT calculation of s-triazine-based carbon nitride[J]. *Carbon Energy*, 2019, 1(1): 32–56.
- [30] ZHU B C, TAN H Y, FAN J J, et al. Tuning the strength of built-in electric field in 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ S-scheme heterojunctions by nonmetal doping[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(5): 988–997.
- [31] PHAM C V, REPP S, THOMANN R, et al. Charge transfer and surface defect healing within ZnO nanoparticle decorated graphene hybrid materials[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(18): 9682–9687.
- [32] WU S S, YU X, ZHANG J L, et al. Construction of $\text{BiOCl}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ S-scheme heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic diclofenac degradation and nitric oxide removal[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128555.
- [33] QIN K N, ZHAO Q L, YU H, et al. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms[J]. *Environ Res*, 2021, 199: 111360.
- [34] BARRETO J C, SMITH G S, STROBEL N H P, et al. Terephthalic acid: A dosimeter for the detection of hydroxyl radicals *in vitro*[J]. *Life Sci*, 1994, 56(4): 89–96.
- [35] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo red photodegradation[J]. *Chin J Catal*, 2021, 42(1): 56–68.
- [36] ZHOU Y, YI Q Y, XING M Y, et al. Graphene modified mesoporous titania single crystals with controlled and selective photoredox surfaces[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(8): 1689–1692.
- [37] ZHU J, FAN F T, CHEN R T, et al. Direct imaging of highly anisotropic photogenerated charge separations on different facets of a single BiVO_4 photocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(31): 9111–9114.
- [38] TANAKA A, HASHIMOTO K, KOMINAMI H. Visible-light-induced hydrogen and oxygen formation over $\text{Pt}/\text{Au}/\text{WO}_3$ photocatalyst utilizing two types of photoabsorption due to surface plasmon resonance and band-gap excitation[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(2): 586–589.
- [39] YU H G, LIU W J, WANG X F, et al. Promoting the interfacial H_2 -evolution reaction of metallic Ag by Ag_2S cocatalyst: A case study of $\text{TiO}_2/\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 225: 415–423.
- [40] ZHANG J J, BAI T Y, HUANG H, et al. Metal–organic-framework-based photocatalysts optimized by spatially separated cocatalysts for overall water splitting[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(49): 2004747.
- [41] LI B W, LI Q Y, GUPTA B, et al. Boosting visible-light-driven catalytic hydrogen evolution via surface Ti^{3+} and bulk oxygen vacancies in urchin-like hollow black TiO_2 decorated with RuO_2 and Pt dual cocatalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, 10(23): 7914–7921.
- [42] ZHANG J K, YU Z B, GAO Z, et al. Porous TiO_2 nanotubes with spatially separated platinum and CoO_x cocatalysts produced by atomic layer deposition for photocatalytic hydrogen production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(3): 816–820.
- [43] LUANGWANTA T, CHACHVALVUTIKUL A, KAOWPHONG S. Facile synthesis and enhanced photocatalytic activity of a novel $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_4\text{O}_3\text{Br}_2$ heterojunction photocatalyst through step-scheme charge transfer mechanism[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 627: 127217.
- [44] WANG J P, YU Y, CUI J Y, et al. Defective $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{covalent organic framework}$ van der Waals heterojunction toward highly efficient S-scheme CO_2 photoreduction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 301: 120814.
- [45] HE F, MENG A Y, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of WO_3/TiO_2 step-scheme heterojunction by graphene modification[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(1): 9–20.

Research Progress on Electron Transfer Mechanism of S-Scheme Photocatalyst

SUN Jian, BIE Chuanbiao, ZHANG Jianjun, ZHANG Liuyang, YU Jiaguo

(Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

Extended Abstract

As the world grapples with a persistent issue of fossil fuel overconsumption, two prominent challenges have emerged on the global stage, *i.e.*, energy crises and environmental pollution. These hurdles cast a shadow over humanity's pursuit of sustainable development, underscoring an urgent need for renewable and clean energy sources. Among the array of technologies aiming to tackle

these challenges, semiconductor-based photocatalysis technology shines as a promising avenue. This technology holds a key to harnessing solar energy and converting it into chemical energy, offering a promising application potential. However, the widespread adoption of this technology is hindered due to the inefficiency of single-component photocatalysts. This inefficiency is fundamentally since photogenerated electron-hole pairs within these single-component photocatalysts recombine readily.

Some heterojunction photocatalysts are developed to address this limitation. Constructing such photocatalysts is considered as a pivotal approach to preventing the recombination of photogenerated electron-hole pairs, thus enhancing the photocatalytic performance. Recent emergence of S-scheme heterojunction photocatalysts, featuring reduction photocatalysts (RP) and oxidation photocatalysts (OP), is an effective strategy for averting the recombination of these electron-hole pairs.

The conduction band (CB) and Fermi level (Ef) positions of RP surpass those of OP. When OP intimately contacts RP, electrons from RP migrate to OP through the interface until equilibrium is reached. This leads to an upward bending of the energy band near the RP interface due to electron depletion. Conversely, energy bands near the OP interface bend downward due to electron accumulation. This creates a built-in electric field (IEF) at the interface, pointing from RP to OP. Furthermore, the Ef of RP gradually decreases from RP's bulk to the interface, while the Ef of OP gradually increases from OP's bulk to their interface, until they meet at the same point. Under irradiation, electrons in OP and RP are excited from their valence band (VB) to CB, respectively. The built-in electric field at the interface propels the transfer of photogenerated electrons in the CB of OP to the VB of RP. Simultaneously, Coulombic repulsion, band bending, and the built-in electric field inhibit the transfer of electrons from the CB of RP to the CB of OP (*i.e.*, hole transfer from VB of OP to VB of RP). In this scenario, the original high reduction ability of photogenerated electrons in RP remains, and the original high oxidation ability of photogenerated holes in OP preserves. Consequently, this heterojunction ensures an efficient charge separation and augments the redox capabilities of charge carriers, ultimately enhancing a photocatalytic performance. From a macroscopic perspective, the electron transfer is akin to ascending a “staircase”. Accurately characterizing electron transfer at the interface of S-scheme heterojunctions is vital for understanding photocatalytic mechanisms and for providing experimental and theoretical guidance for the preparation of high-efficiency photocatalysts.

Recent methods are developed to investigate the charge transfer behavior in S-scheme heterojunctions. These strategies are categorized into direct and indirect verification of S-scheme heterojunctions. Direct methods include *in-situ* irradiation X-ray photoelectron spectroscopy (ISI-XPS), zeta potential measurements, and femtosecond transient absorption spectroscopy (fs-TAS). ISI-XPS and surface potential measurements directly evaluate electron accumulation or depletion by assessing relative energy shifts and electrostatic surface charge distribution. In contrast, fs-TAS tracks ultrafast electron transfer processes at the RP/OP interface. Indirect methods encompass work function measurements, electron paramagnetic resonance techniques (EPR), selective deposition of metal nanoparticles, and photocatalytic reactions. These indirect or complementary methods provide the validation of charge transfer behavior within S-scheme heterojunctions.

Summary and prospects This review represented various methods used to explore the electron transfer mechanism within S-scheme heterojunctions. Each method was introduced with a fundamental explanation of the mechanism, followed by practical application examples. Some challenges persisted in elucidating the electron transfer mechanism within S-scheme heterojunctions. Despite the progress in characterization techniques for electronic transfer mechanisms, understanding the S-type heterojunctions and optimizing the photocatalytic systems need some techniques with atomic-scale resolution to analyze the dynamics of photogenerated charge carriers from a microscopic perspective. Such techniques, like ISI-XPS, zeta potential measurements and fs-TAS, should be complemented by advanced methods for *in-situ* characterization, providing research avenues for understanding the photocatalytic mechanisms of S-scheme heterojunctions in solar energy conversion.

Keywords photocatalyst; S-scheme heterojunction photocatalyst; electron transfer mechanism