

人工光合成机理的时空分辨光谱研究进展

王秀丽, 范峰滔, 李灿*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹),
大连 116023

摘要 综述了时空分辨光谱技术在人工光合成机理研究中的主要结果和最新进展, 揭示了人工光合成中光生电子和空穴的分离、复合和反应等过程, 利用成像光谱直接观测光生电荷的空间分布及其作用规律。时空分辨光谱的表征结果很好地解释了催化剂晶相、助催化剂的负载、相结结构的构筑、晶面调控等策略在光电催化过程中的作用机制。

关键词 人工光合成机理; 时间分辨; 空间分辨; 光电催化机理

能源是人类社会赖以生存的物质基础, 是经济和社会发展的重要资源。作为重要的可再生能源, 太阳能具有独特的发展优势和巨大的发展空间。太阳能取之不竭, 中国陆地面积每年接收的太阳辐射总量相当于 2.4×10^4 亿 t 标准煤, 太阳能资源丰富。因此, 太阳能的开发利用对中国的国家安全、生态文明、社会建设和经济社会可持续发展具有重要的战略意义。

人工光合成模拟自然光合作用将太阳能转化为化学能, 是利用太阳能的主要途径之一。光催化分解水制氢是一条重要的人工光合成途径。氢能

能量密度高、清洁环保、使用方便, 在燃烧时生成水, 不产生任何污染物, 被认为是一种理想的能源。如果能够实现利用太阳能光催化分解水制氢, 则将从根本上解决基于氢能的可持续能源发展问题。人工光合成的另一个重要途径是太阳能制氢与 CO_2 还原耦合。针对太阳能制氢与 CO_2 还原的重大需求, 人们正在发展一系列光电催化材料的合成方法和组装策略, 包括半导体催化剂表面纳米结构的修饰、晶面的定向合成、低维结构的合成、异相结/异质结的构建和助催化剂的组装策略, 在一定程度上提高了光电催化分解水的效率。但是, 距离实现

收稿日期: 2020-09-15; 修回日期: 2020-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21633015, 21872143)

作者简介: 王秀丽, 研究员, 研究方向为太阳能光(电)催化动力学, 电子信箱: xiuliwang@dicp.ac.cn; 范峰滔(共同第一作者), 研究员, 研究方向为太阳能光(电)催化成像光谱, 电子信箱: ftfan@dicp.ac.cn; 李灿(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为催化材料、催化反应和光谱表征, 电子邮箱: canli@dicp.ac.cn

引用格式: 王秀丽, 范峰滔, 李灿. 人工光合成机理的时空分辨光谱研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 128-137; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.013

太阳能分解水大规模制氢还有一定的距离。

为提高光催化制氢和 CO_2 还原的效率,要求在动力学方面提高光生电子-空穴的有效分离和传输,同时要使电荷到达界面结构,并有效参与表面反应,这是人工光合成存在的关键问题。然而,到目前为止,人们对光电催化过程的认识还很有限,对高效光电催化剂的研究大多停留在催化剂的合成和筛选上,对于光电催化过程中表面催化活性中心结构和反应动力学,光生电荷在界面传输的过程和在光催化剂表面的分布认识较少,这大大阻碍了从分子水平上设计、合成新型高效的光电催化剂。

1 人工光合成的基本过程

半导体光电催化是从催化剂吸收大于或等于其禁带宽度的光子能量,产生光生电子空穴开始。光生电子和空穴迁移扩散至半导体表面,转移到反应物种上发生氧化还原反应,即为光催化反应。光电催化过程的界面电荷转移过程,主要包括半导体与助催化剂、活性位与反应物种之间的电荷转移等过程。光电催化的多步动力学过程之间相互影响,相互竞争,最终决定太阳能的利用效率。因此,研究光物理和光化学过程是认识人工光合成机理的必然需要。

从半导体光电催化过程发生的时间尺度上来看(图1),光吸收产生的光生电荷的分离发生在飞秒量级,光生电荷的捕获在飞秒、皮秒量级,迁移、运输、复合等动力学过程一般在纳秒、微秒量级,而光催化反应过程发生在微秒或更慢的时间尺度。可见,光电催化过程的时间跨度达到 10^{15} 秒量级。

因此,对人工光合成机理的研究,必须采用时间分辨分析测试技术。时间分辨光谱技术特异性地研究光与物质的相互作用,在光能转化利用机理的研究中占据了举足轻重的地位。

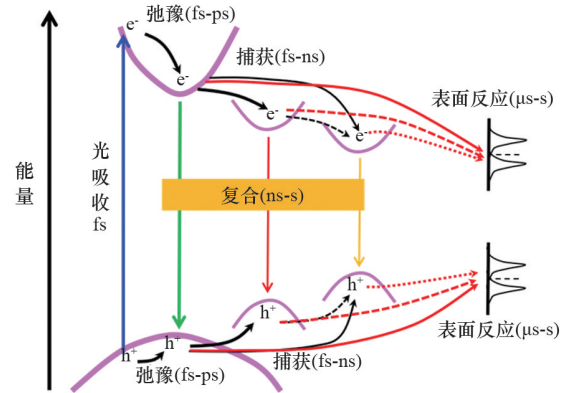


图1 半导体材料光催化反应过程

从空间上来看,光生电子-空穴的分离涉及半导体体内分离和表/界面转移分离等过程。迄今为止,通过单/双功能助催化剂负载、异质结和异相构建等方法均能加速半导体表/界面的载流子分离,达到提高太阳能光-化学转化效率的目的,构建有效的光生电荷传输界面和表面结构已成为发展高效人工光合成催化材料的重要方式,是这一领域科学家努力的重要方向。李灿研究组在国际上首次报道 TiO_2 异相结(图2(a))^[1]及 α 、 β - Ga_2O_3 异相结^[2]的构筑,可大幅度提升光催化性能,并初步揭示了其提高光催化活性的本质。以上电荷分离针对的是两种物质界面的电荷分离,有意思的是,本研究组基于实验证据推测了光生电荷在 BiVO_4 不同晶面间的分离,并通过光沉积的方法将氧化、还

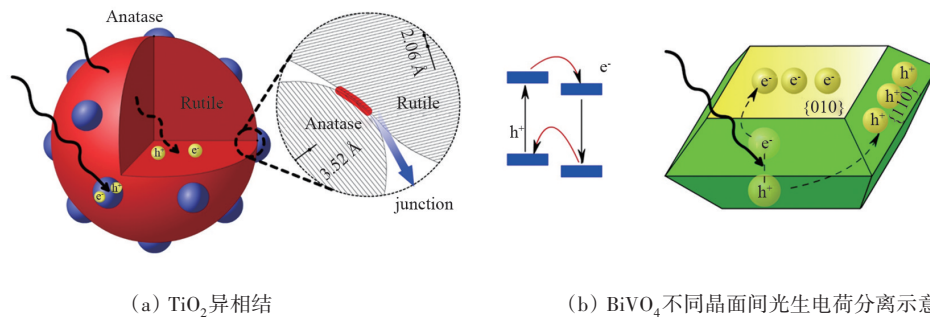


图2 异相结及光生电荷分离示意

原助催化剂选择性地沉积在 BiVO_4 晶体的氧化晶面 {110} 和还原晶面 {010} 上, 将光催化性能提高 2 个数量级(图 2(b)), 充分展示了晶面控制在构筑高效光催化剂体系中的巨大潜力^[3]。随后一系列研究证明, 光催化材料的表界面性质在太阳能光化学转化过程中起到至关重要的作用, 已成为这一领域科学家的共识。

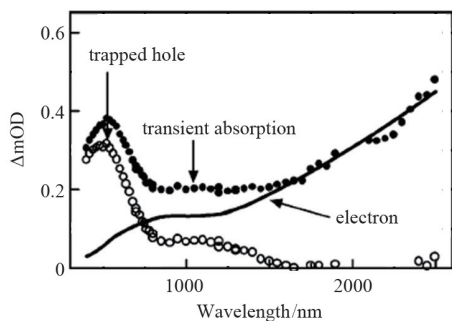
尽管人们在构筑光催化剂方面取得了一定进展, 但对人工光合成过程的机理解并不十分深刻。理解光生电荷在半导体体内分离、传输以及表/界面转移分离甚至参与光催化反应等过程, 不仅要时间特性认识人工光合成各过程的动力学行为及其作用, 而且必须同时考虑光生电荷分离和迁移的空间特性。

2 时间分辨光谱研究人工光合成动力学

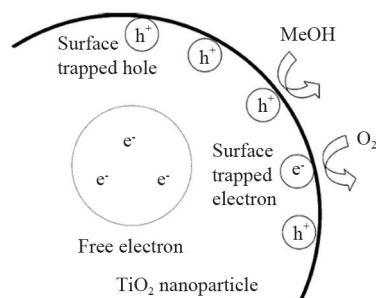
时间分辨光谱是由光脉冲技术作为扰动, 结合微弱、瞬变光信号检测方法发展起来的新领域, 专

注研究光与物质的相互作用。时间分辨光谱探测的对象是光脉冲激发后的非平衡态变化过程, 主要用来监测物质从一种平衡态转化到另一种平衡态时相继出现的“介稳态中间物”的变化规律。为实现不同光物理和光化学过程的研究, 时间分辨光谱技术中经常需要选择不同的脉冲光源、探测源和探测信号。时间分辨发光光谱、瞬态吸收光谱、时间分辨红外光谱、时间分辨微波光电导谱、时间分辨太赫兹谱是人工光合机理研究中的常用手段。

Yoshihara 等^[4]报道了 TiO_2 光催化剂 400~2500 nm 范围内的瞬态吸收光谱性质(图 3^[4]), 将 520 和 770 nm 的瞬态吸收信号分别归属为束缚态的空穴和束缚态的电子信号, 束缚态的光生电荷位于 TiO_2 粒子表面, 参与光催化反应过程; 而自由电子的吸收随波长增加而增加, 主要在红外区, 分布在粒子内部。该研究证明了瞬态吸收光谱可区分光生电子和光生空穴的吸收信号, 从而被广泛应用于光生电荷的产生、捕获、复合、反应等一系列光物理、光化学过程的研究中。



(a) TiO_2 瞬态吸收光谱



(b) 光生电子和空穴空间分布示意

图3 TiO_2 瞬态吸收光谱及光生电子和空穴空间分布

光激发产生的光生电荷除参与光电催化反应外, 光生电子空穴的复合是影响光催化性能的最重要过程, 太阳能利用效率在很大程度上取决于电子空穴复合效率。光致发光光谱直接检测光生电子空穴的辐射复合过程, 是研究复合过程的有效技术之一。李灿研究组使用光致发光光谱研究了 TiO_2 相变过程中发光行为的变化, 并与其光催化活性相

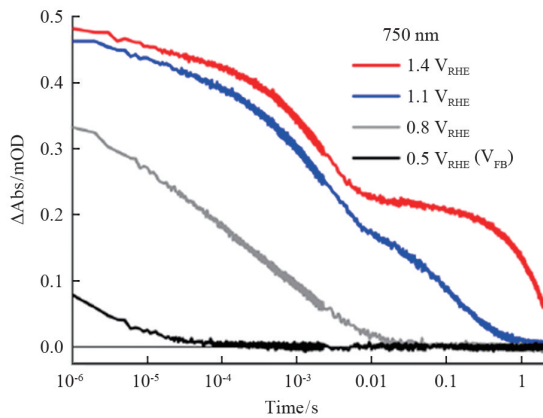
关联。结果表明, 被锐钛矿氧缺陷捕获的光生电子可以转移至贵金属助催化剂 Pt, 而被金红石本征缺陷捕获的载流子更多地仍以辐射复合方式失活, 这可能是锐钛矿比金红石具有更高产氢活性的原因^[5]。进一步使用时间分辨发光光谱技术研究, 证明了锐钛矿和金红石氧化钛都具有微秒寿命的长寿命光生载流子, 其中只有锐钛矿的长寿命载流子

可能参与光催化过程^[6],而金红石的反向复合过程抑制了长寿命电荷参与光催化反应过程^[7]。

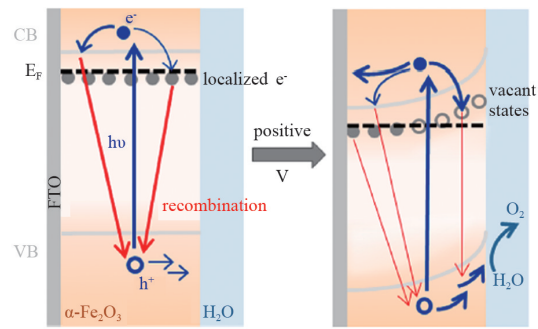
光电催化产氢半反应一般是光生电子的质子还原反应。时间分辨红外光谱特异性地研究光生电子信号,是研究质子还原反应的重要手段。Yamakata等^[8]研究了TiO₂光催化体系的光生电子动力学,提出质子还原放出H₂发生在10~900 μs时间尺度上。李灿研究组^[9]研究光催化重整甲醇制氢机理,发现甲醇作为空穴牺牲试剂可极大延长Pt/TiO₂上的光生电子寿命,长寿命光生电子可达秒时间尺度。研究甲醇或者水的作用中,发现二者皆可明显促进Pt/TiO₂上光生电子的衰减,结合光催化重整甲醇制氢的活性结果,提出了分子态吸附的水及甲

醇促进质子转移,从而促进Pt上的产氢反应。

光电催化水氧化半反应是光电催化水分解反应的瓶颈反应。通过光催化产氧量子效率与激发光强关系的研究,Tang等^[10]证实了光催化分解水产氧过程的四空穴行为,提出产氧过程是光催化分解水反应的速控步骤。通过光阳极(TiO₂、Fe₂O₃、BiVO₄等)光电催化水氧化过程的原位瞬态光谱研究,Durrant研究组^[11]提出光生空穴氧化水的转移速率在10⁻¹~10 s量级。进一步研究光电催化中外加偏压的作用机制(图4^[12]),发现外加偏压可有效抑制光生电荷的超快复合,提高长时间尺度水氧化的空穴数量^[12]。



(a)不同外加偏压条件下,Si掺杂的CVD Fe₂O₃薄膜的瞬态吸收衰减曲线



(b)外加正偏压对Fe₂O₃的作用示意

图4 Fe₂O₃薄膜的瞬态吸收衰减曲线及外加正偏压对Fe₂O₃的作用

光(电)催化体系中,助催化剂是不可或缺的组成部分,是提高光催化性能的主要策略,对其作用机制进行研究具有重要作用。Furube等^[13]采用飞秒瞬态吸收光谱,证明TiO₂光生电子向Pt产氢助催化剂的转移发生在0~15 ps。Wu等^[14]发现CdS纳米棒-Pt纳米粒子异质结构的激子解离过程约为3.4 ps,形成的电荷分离态显示出1.2±0.6 μs的超长寿命。而通过瞬态吸收光谱的研究,Barroso等^[15]提出,传统认为的产氧助催化剂CoPi的实际作用,更多的是表面修饰作用。李灿研究团队证明了助催化剂的担载位点是影响界面电荷转移的重要因素,担载在半导体缺陷位的助催化剂具有更高的界

面电荷转移效率^[16],且空穴在缺陷位的捕获可促进界面电荷转移过程^[17]。

“结”、晶面等是提高光电催化性能的重要策略,动力学上认识其本质作用机制对新型结构的设计合成具有重要的指导意义。这里以TiO₂“异相结”光催化体系为例,介绍时间分辨光谱的研究进展。Wu等^[18]、Carneiro^[19]等利用时间分辨光电导表征,证明了锐钛矿/金红石混相TiO₂的光生电荷寿命更长。李灿研究团队使用时间分辨红外光谱研究光生电子动力学,提出锐钛矿/金红石混相TiO₂中存在锐钛矿向金红石的电子转移过程^[20];使用瞬态吸收光谱观测到金红石向锐钛矿的空穴转移行

为^[21];进一步使用时间分辨发光光谱证实了混相TiO₂中的光生电子和空穴的转移行为^[22],从而使微秒时间尺度的光生载流子数量大大增加,光催化性能提高。米阳等^[23]提出TiO₂“异相结”处的电子移动可以通过锐钛矿粒子大小、牺牲试剂等方法进行调控,从而实现可控的双向的电子移动。

3 空间分辨光谱研究人工光合成机理

近年来,光电催化材料的成像研究成为这一领域受人瞩目的研究方向。Najafi^[24]等利用超快扫描电子显微镜研究了p-n结界面光激发情况下电子空穴分离的图像,从皮纳秒时间分辨的尺度给出了光生电荷的分离和复合图像(图5(a))。近几年来,荧光成像逐渐成为研究载流子动力学的可靠方

法。Tachikawa等^[25]利用原位荧光成像研究了BiVO₄不同晶面在氧化和还原条件下电子和空穴的分布,发现BiVO₄不同晶面在负偏压下均有电子的分布,而在正偏压下{011}晶面更倾向于富集光生空穴的结论(图5(b))。金盛焯研究组^[26]也在钙钛矿电池载流子动力学的荧光成像研究中做出了出色的工作。传统的荧光成像受限于光学衍射极限,很难达到超过200 nm的分辨率。超分辨荧光显微镜不仅极大提高了空间分辨率,而且引入了荧光探针分子的反应动力学,是光化学研究的理想方法。Majima研究组^[27]在以TiO₂为模型的光催化材料上做了大量开创性的研究工作。Chen研究组^[28]利用超分辨荧光显微镜研究了单根TiO₂纳米棒的光催化水氧化反应动力学,发现了水氧化活性最高的点与载流子复合中心存在密切关系(图5(c))。

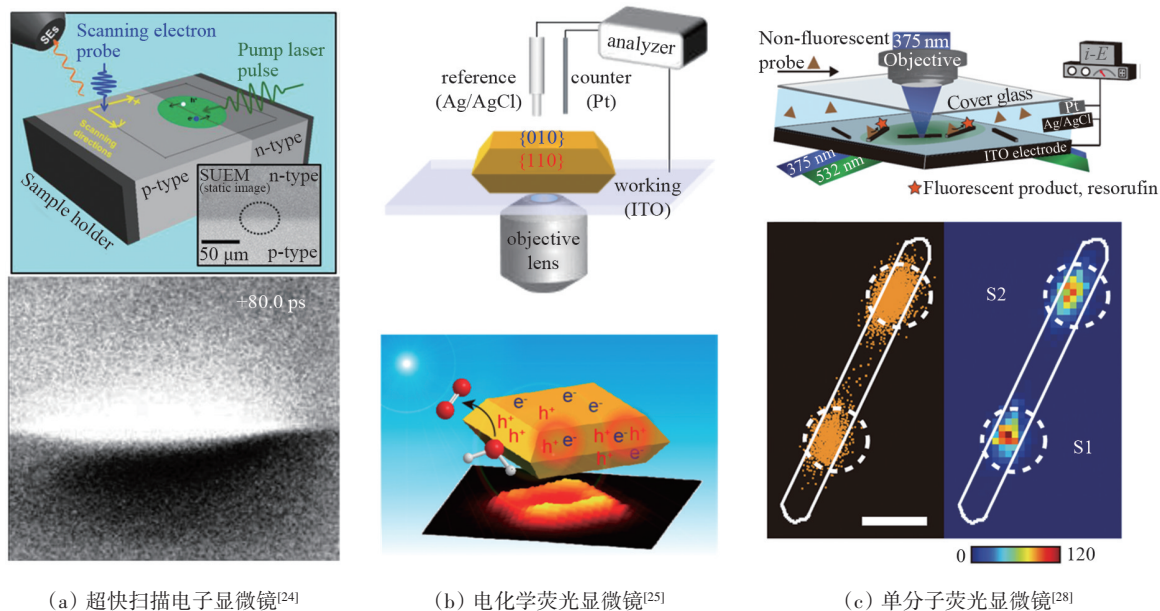


图5 光电催化材料成像表征技术

尽管国际学术界在光催化材料以及反应成像研究中取得了瞩目的成果,人们对于这些微纳尺度的光催化材料和结构中分离光生电荷的本质驱动力并不十分清楚。事实上,为了解决上述问题,首先需要选择具备从微观、空间的角度可以探测这些纳米材料或纳米结构的微区电学特性和电荷分离驱动力特性的手段。原子力显微镜(Atomic Force

Microscopy, AFM)不需要对样品进行任何特殊处理和借助探针分子,其分辨率优于光学衍射极限1000倍,可以得到导体、半导体甚至绝缘体样品的表面形貌的三维图像。

更重要的是,原子力显微镜可以同时得到样品表面纳米尺度的形貌信息和电学信息。从微观尺度上测量样品的表面电学性质,这对研究光催化剂

粒子表面、界面电荷传输研究具有极其重要的意义。Warren等^[29]利用导电原子力(C-AFM)结合暗场高分辨TEM研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极的纳米粒子微观结构与光电流之间的关联(图6^[29])。纳米分辨的导电原子力显微镜直观地揭示出,电极表面纳米粒子晶界的存在提供了电荷复合中心和势垒,降低了光电流。单晶纳米粒子结构的构建更有利于光电流的产生。Lieber研究组利用 vapour - liquid - solid 制备 GaAs/GaP PN 结超晶格纳米线,并用静电力

显微镜(EFM)对PN结进行了表征,静电力显微镜从纳米尺度提供了纳米PN结表面的电势差^[30]。

2015年,李灿、范峰滔研究团队自主研发了具有纳米分辨的空间分辨的表面光电压光谱(SRSPS)和成像(SPVM)仪器,可以定量表征单一光催化剂粒子光生电荷分离。这种方法利用激发光调制/电势信号锁相的办法,结合了表面光电压谱对电荷分离的高灵敏度和开尔文显微镜(KPFM)的高空间分辨率,可以实现微纳尺度光生电荷分离的研究(图7(a))。光催化材料电荷分离的成像研究中,取得了一系列重要进展:最早在国际上利用表面光电压成像揭示出半导体粒子不同晶面存在不同的空间电荷层内建电场(图7(b))^[31];利用电场矢量的方法精确、定量地揭示了纳米尺度助催化剂对光催化材料内建电场的方向和大小的有效调控,揭示了助催化剂增强光催化甚至热催化性能的新机制(图7(c))^[32]。揭示了光催化材料中一种新的且有效的电荷分离驱动力:载流子迁移率扩散差异所导致的驱动力,这种驱动力甚至在某些条件

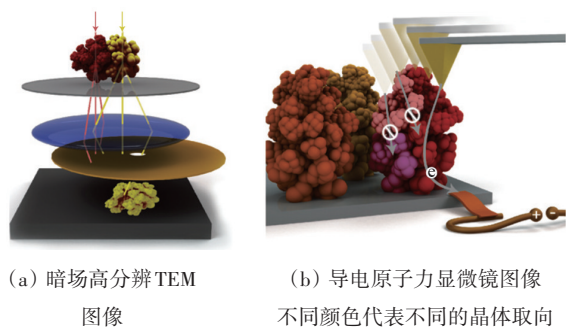


图6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极的纳米粒子微观结构与光电流之间的关联研究

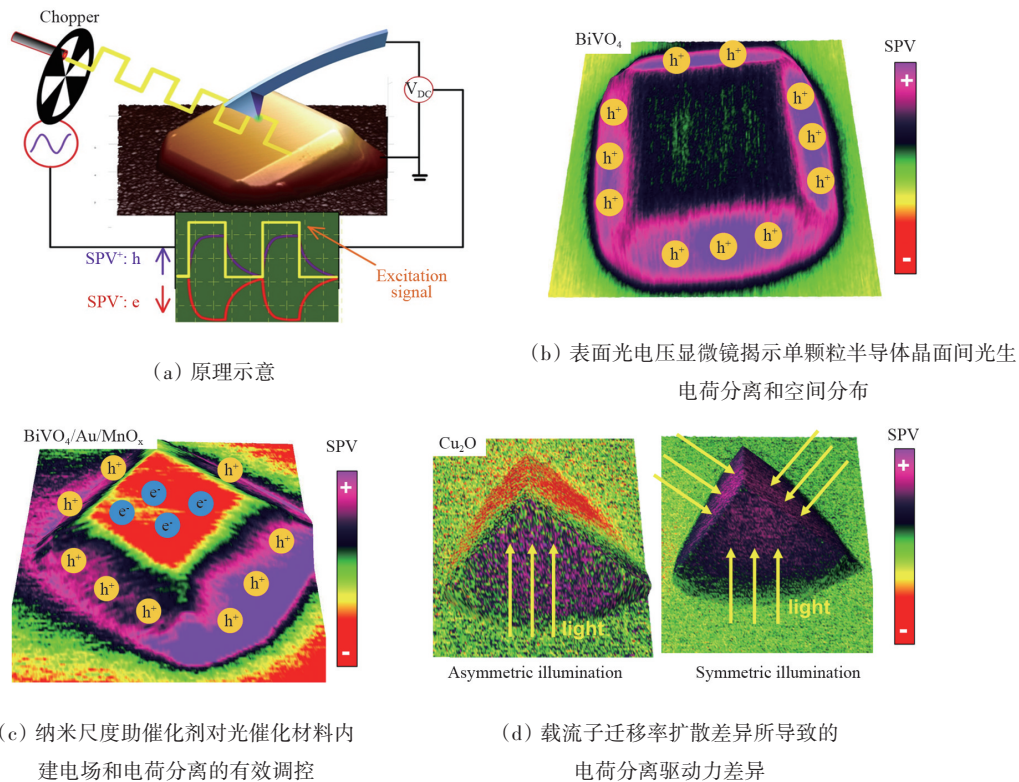
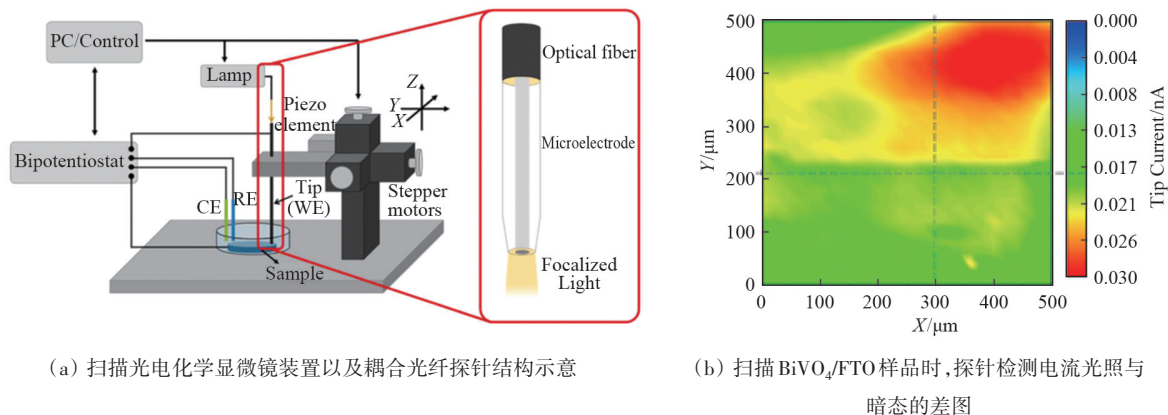


图7 空间分辨表面光电压显微镜成像技术

下可以超过传统的内建电场驱动力,解释了在很多没有构建有效内建电场的光催化体系中,为什么光催化反应同样可以发生(图7(d))^[33],近期又在极性单畴铁电材料^[34]、不对称缺陷构筑^[35]、等离子热点纳腔界面^[36]构筑促进电荷分离方面取得进展,认识并强化了利用对称性破缺策略提升光生电荷分离的概念。

光电催化过程涉及到电荷的转移以及后续反应的耦合,单一手段很难对其进行深入研究。例如,空间分离的光生电荷如果不能实现和催化位点的重合以及协同作用,会导致光生电荷的再次复合,进而降低光到化学能转化的效率。因此,从空间上研究催化反应位点具有和电荷分离研究同样重要的意义。然而,到目前为止,同时具有化学信息以及空间分辨信息的研究手段很少。扫描电化学显微镜(SECM)是一种电分析的扫描探针技术,能够获得基底形貌以及局域电化学活性的信息。

它是原位液相反应条件下,进行微区电化学活性成像以及研究反应活性物种动力学行为的有力工具。1989年,SECM几乎同时由Bard等^[37]和Engstrom等^[38]研发以来,在之后的20多年来发展迅速,尤其在能源、动力学、表面催化反应等领域应用越来越广泛。Bard研究组^[39]定量研究了TiO₂光催化过程中中间产物活性羟基吸附物种的量。通过时间对反馈电流积分,得到了反应的电荷密度,定量了TiO₂光催化过程中反应中间物种(吸附态羟基)。SECM在活性成像方面更能够直观地分辨出反应位点分布。Schuhmann研究组^[40]利用耦合光纤的微电极技术(图8(a)),成功应用于掺杂BiVO₄光电催化过程中原位检测产物O₂。此类电极能够在扫描区域内局域的引入光场,而在针尖上检测光催化产物氧的还原电流。研究发现当探针扫描至样品区域时有明显的反馈电流(图8(b))。



(a) 扫描光电化学显微镜装置以及耦合光纤探针结构示意图

(b) 扫描BiVO₄/FTO样品时,探针检测电流光照与暗态的差图

图8 扫描光电化学显微镜装置及扫描结果

4 结论

时空分辨技术不仅可表征人工光合作用中光生电子空穴的产生、分离、复合和反应等过程,而且可以给出光生电荷的空间分布及其作用机制。时空分辨光谱的表征结果很好地解释了催化剂晶相、助催化剂的担载、相结结构的构筑、晶面调控等策略在光电催化过程中的作用机制。综上所述,研究人员对于光催化材料表面结构对光催化反应活性的影响已有一定认识。然而,在微纳尺度上,对

于光催化材料精细结构如何影响光生电荷分离驱动力这一关键科学问题,却并没有足够的认识。只有针对其体系特点发展在微纳米层次上研究光电、光化学转化机理的新仪器,才有可能从根本上推动在微纳米层次上设计和构筑高效光催化体系。

参考文献(References)

- [1] Zhang J, Feng Z C, Li C, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of

- TiO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766–1769.
- [2] Wang X, Feng Z C, Li C, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an alpha-beta phase junction on Ga₂O₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(52): 13089–13092.
- [3] Li R G, Zhang F X, Li C, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄[J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 1432.
- [4] Yoshihara T, Katoh R, Furube A, et al. Identification of reactive species in photoexcited nanocrystalline TiO₂ films by wide-wavelength-range (400–2500 nm) transient absorption spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(12): 3817–3823.
- [5] Shi J Y, Chen J, Feng Z C, et al. Photoluminescence characteristics of TiO₂ and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(2): 693–699.
- [6] Wang X L, Feng Z C, Shi J Y, et al. Trap states and carrier dynamics of TiO₂ studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(26): 7083–7090.
- [7] Wang X L, Kafizas A, Li X, et al. Transient absorption spectroscopy of anatase and rutile: The impact of morphology and phase on photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(19): 10439–10447.
- [8] Yamakata A, Ishibashi, T A, Onishi H. Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A time-resolved infrared absorption study[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(30): 7258–7262.
- [9] Chen T, Feng Z C, Wu G P, et al. Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ Fourier Transform IR and time-resolved IR spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(22): 8005–8014.
- [10] Tang J W, Durrant J R, Klug D R. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13885–13891.
- [11] Cowan A J, Durrant J R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(6): 2281–2293.
- [12] Pendlebury S R, Wang X L, Le Formal F, et al. Ultrafast charge carrier recombination and trapping in hematite photoanodes under applied bias[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(28): 9854–9857.
- [13] Furube A, Asahi T, Masuhara H, et al. Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 336: 424–430.
- [14] Wu K, Zhu H, Liu Z, et al. Ultrafast charge separation and long-lived charge separated state in photocatalytic CdS-Pt nanorod heterostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(25): 10337–10340.
- [15] Barroso M, Mesa C A, Pendlebury S R, et al. Dynamics of photogenerated holes in surface modified δ -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting[J]. *PNAS*, 2012, 109(39): 15640–15645.
- [16] Ye Y, Xu Y X, Huang L, et al. Roles of adsorption sites in electron transfer from CdS quantum dots to molecular catalyst cobaloxime studied by time-resolved spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(26): 17389–17397.
- [17] Ye Y, Wang X L, Ye S, et al. Charge-transfer dynamics promoted by hole trap states in CdSe quantum dots-Ni²⁺ photocatalytic system[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(32): 17112–17120.
- [18] Wu Q, Li D, Hou Y, et al. Study of relationship between surface transient photoconductivity and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 102(1): 53–59.
- [19] Carneiro J T, Savenije T J, Moulijn J A, et al. How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2211–2217.
- [20] Shen S, Wang X L, Chen T, et al. Transfer of photoinduced electrons in anatase-rutile TiO₂ determined by time resolved mid-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(24): 12661–12668.
- [21] Kafizas A, Wang X L, Pendlebury S R, et al. Where do photogenerated holes go in anatase:rutile TiO₂? A transient absorption spectroscopy study of charge transfer and lifetime[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(5): 715–723.
- [22] Wang X L, Shen S, Feng Z C, et al. Time-resolved pho-

- toluminescence of anatase/rutile TiO_2 phase junction revealing charge separation dynamics[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(12): 2059–2068.
- [23] Mi Y, Weng Y X. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO_2 [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11482.
- [24] Najafi E, Tang J, Zewail A, et al. Four-dimensional imaging of carrier interface dynamics in p-n junctions[J]. *Science*, 2015, 347(6218): 164–167.
- [25] Tachikawa T, Ochi T, Kobori Y. Crystal-face-dependent charge dynamics on a BiVO_4 photocatalyst revealed by single-particle spectroelectrochemistry[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2250–2256.
- [26] Tian W M, Zhao C Y, Leng J, et al. Visualizing carrier diffusion in individual single-crystal organolead halide perovskite nanowires and nanoplates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12458–12461.
- [27] Tachikawa T, Yamashita S, Majima T. Evidence for crystal-face-dependent TiO_2 photocatalysis from single-molecule imaging and kinetic analysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(18): 7197–7204.
- [28] Sambur J B, Chen Y C, Choudhary E, et al. Sub-particle reaction and photocurrent mapping to optimize catalyst-modified photoanodes[J]. *Nature*, 2016, 530(7588): 77–80.
- [29] Warren S C, Voitchovsky K, Dotan H, et al. Identifying champion nanostructures for solar water-splitting[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 842–849.
- [30] Gudixen M S, Lauhon L J, Wang J, et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics[J]. *Nature*, 2002, 415(6872): 617–620.
- [31] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(31): 5111–5114.
- [32] Zhu J, Pang S, Dittrich T, et al. Visualizing the nano cocatalyst aligned electric fields on single photocatalyst particles[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6735–6741.
- [33] Chen R T, Pang S, An H Y, et al. Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu_2O particles[J]. *Nature Energy*, 2018, 3: 655–663.
- [34] Liu Y, Ye S, Xie H C, et al. Internal-field-enhanced charge separation in a single-domain ferroelectric PbTiO_3 photocatalyst[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): 1906513.
- [35] Chen R T, Pang S, An H Y, et al. Giant defect-induced effects on nanoscale charge separation in semiconductor photocatalysts[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(1): 426–432.
- [36] Gao Y Y, Cheng F, Fang W N, et al. Probing of coupling effect induced plasmonic charge accumulation for water oxidation[J]. *National Science Review*, 2020, doi/10.1093/nsr/nwaa151/5867801.
- [37] Bard A J, Fan F R F, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy: Introduction and principles[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(2): 132–138.
- [38] Engstrom R C, Pharr C M. Scanning electrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(19): 1099A–1104A.
- [39] Zigah D, Rodriguez-Lopez J, Bard A J. Quantification of photoelectrogenerated hydroxyl radical on TiO_2 by surface interrogation scanning electrochemical microscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 12764–12772.
- [40] Conzuelo F, Schuhmann W, Gutkowsky R, et al. High-resolution analysis of photoanodes for water splitting by means of scanning photoelectrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(2): 1222–1228.

Spatial and temporal characterization on artificial photosynthesis mechanism

WANG Xiuli, FAN Fengtao, LI Can*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China

Abstract Artificial photosynthesis, which converts solar energy to chemical energy, is an important strategy for solar energy utilization. Efficient separation of photoinduced electrons and holes is a key issue in artificial photosynthesis. To investigate the photoinduced electrons and holes using techniques of high temporal and spatial resolutions is crucial to the photo(electro)catalytic mechanism study. This review summarizes the main results and latest development in photo(electro)catalytic mechanism research with time-resolved spectroscopy and imaging spectroscopy. It is shown that charge separation, recombination and reaction process are well characterized by time-resolved spectroscopy while the spatial distribution of photogenerated charges and their roles in artificial photosynthesis are revealed by imaging spectroscopy.

Keywords artificial photosynthesis; time-resolved spectroscopy; spatial characterization; photo(electro)catalytic mechanism ●



(责任编辑 王志敏)