

仪器新功能介绍

原位光辐照 XPS 技术在光催化材料研究中的应用

章小余 赵志娟 屈宝龙 刘芬

(分析测试中心电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: xyiuzhang@iccas.ac.cn)

光催化作为一种将太阳能转化为化学能的绿色技术^[1], 在能源和环境领域有着重要应用前景。其以环保性、高效性、灵活性和可持续性等多重优势受到人们越来越多的关注。在光催化过程中, 对光催化剂的电子结构转变、光生电荷的分离与迁移、光催化反应机理等研究仍面临诸多挑战, 深入理解上述过程对于合理设计光催化剂结构, 增强光催化材料的稳定性与活性, 提高太阳能利用率都具有重要意义。通常, 光催化实验中反应体系在外界光辐照下, 当光能大于或等于材料禁带宽带时, 价带上的电子被激发到导带上, 形成光生电子, 同时在价带上留下具有较强氧化性的空穴。产生的电子、空穴在电场或扩散作用下分别迁移至材料表面并与表面吸附物质发生氧化还原反应^[2]。随着光辐照诱导电子的持续激发和迁移, 原子中处于激发态的电子密度发生了变化, 从而引起内层轨道电子结构发生改变。因此, 在实际或接近实际反应条件下进行光催化剂的原位表征就极为重要。原位光辐照 X 射线光电子能谱技术作为一种先进的表面分析工具, 能够在光照条件下实时监测光催化剂表面的化学状态变化, 为深入研究光催化机理和优化材料性能提供了重要信息。

近年来, 随着光催化材料研究的不断深入, 原位 XPS 技术在光催化领域的应用日益广泛^[3-5]。该技术不仅能够精确表征光催化剂在反应过程中的元素价态变化和化学键断裂与形成, 还能揭示光生电荷的迁移路径和动力学过程。例如, Jiao^[6]和 Zhang^[7]等结合原位光辐照 XPS 实验实时观察并探讨了金属掺杂氧化钛基光催化剂中原子间电子激发、转移和界面成键的作用机理。

为了满足所内科研人员对原位光辐照 XPS 的测试需求, 分析测试中心电子能谱实验室在多功能光电子能谱仪 ESCALAB 250Xi 分析室内配置了光纤导入装置 (见图 1a), 搭配标准 SMA905 接口可外接紫外光源和常见激光器, 实现可变辐照光源的原位光辐照 XPS 测试功能。当外接氙灯光源时, 我们在出光处配置了聚焦镜后 (如图 2 所示) 再通过光纤引入分析室内照射到样品表面, 可满足

覆盖可见光波长范围的辐照测试需求。此外，实验室配置了功率连续可调的 375nm (0-500mW) 和 405nm (0-600mW) 的激光器，可作为 XPS 测试时的单波长原位辐照光源。

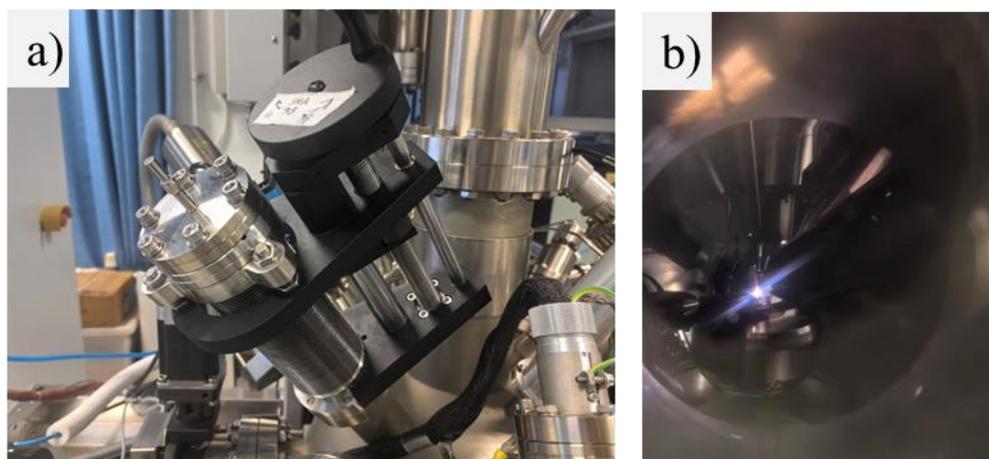


图 1 a)分析室内外接的光纤导入装置；b)原位光照实验图

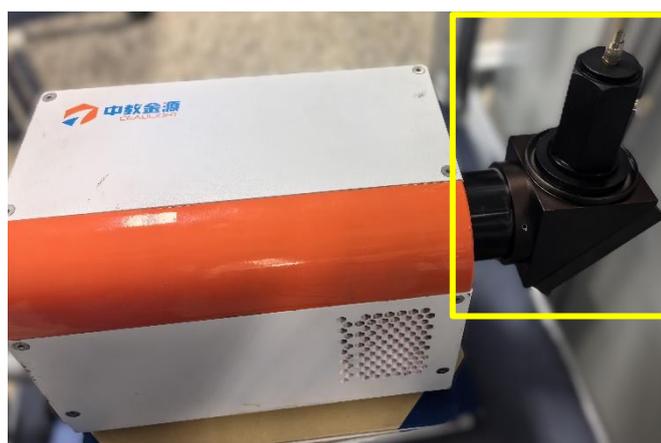


图 2 原位光辐照实验时外接汞灯的实验图

我们应用实验室配置的光纤导入装置进行了一系列实验，主要用于光催化材料的原位光辐照 XPS 测试。在不对称 Cu-N-La 物种构建原子级给-受体结构及其对 CO₂ 光还原 CH₄ 的选择性反应动力学研究^[8]中，我们为研究者设计了原位光辐照实验方案，通过黑暗和原位光照条件下 LaCu/CN 的 XPS 高分辨谱图（图 3）对比分析发现，光照后 Cu⁺/Cu²⁺相对原子比增加（由光照前的 0.92 增至光照后的 1.36），意味着 Cu 位点上电子云密度增大，而 La3d5 的多重分裂峰间距减小对应其电子云密度降低，结合能的这种变化表明，光生电子在光辐照作用下发生了原子间的迁移。这是由于 LaCu/CN 光催化材料中 Cu-N-La 不对称物种间存在

强相互作用，使得光生电子从 La 原子迁移到 Cu 原子上，形成了原子级的施主-受主结构。由此可见，原位光辐照 XPS 技术可以为光生电荷的迁移路径提供直接证据。

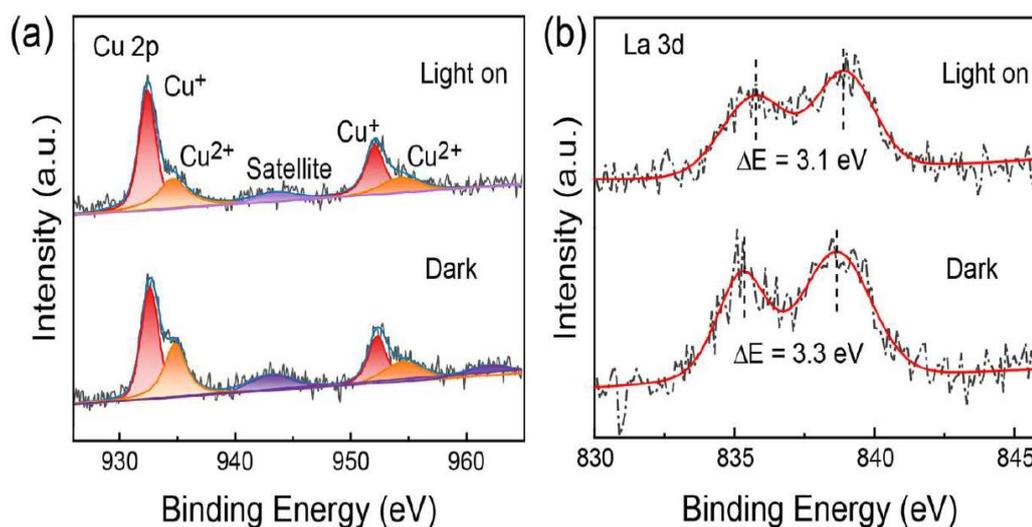


图 3 原位光辐照 XPS 高分辨谱图，a) Cu2p; b) La3d

对于传统的非原位表征手段，只能体现光催化剂反应前与反应后的状态，而原位技术在催化反应中逐渐成为不可或缺的表征手段，原位光辐照 XPS 的引入更能实时反映实际反应状态下的结构变化规律，使得我们对光催化材料构效关系和光催化过程的理解有了极大的提高。尽管原位 XPS 技术在光催化材料研究中取得了显著进展，但仍存在一些局限性，如对样品表面的辐照损伤、对样品尺寸和形状的限制等。未来的研究需要进一步优化设备性能，提高其灵敏度和稳定性，同时拓展其在新型光催化剂和复杂光催化反应中的应用范围。通过深入研究光催化材料的表面化学和电子结构，原位 XPS 技术有望为开发高效、稳定的光催化材料提供更为全面的科学依据，推动光催化技术在实际应用中的突破与发展。

参考文献

1. Mu C.X., et al., In Situ Characterization Techniques Applied in Photocatalysis: A Review, *Adv. Mater. Interfaces.* **2023**, 10, 2201842.
2. He R.G., et al., Review on nanoscale Bi-based photocatalysts, *Nanoscale Horiz.*, **2018**, 3, 464.

3. Zhang Y.J., et al., Unveiling the activity origin of ultrathin BiOCl nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction, *Applied Catalysis B: Environmental.*, **2021**, 299,120679.
4. Liu X.G., et al., Direct Observation of Charge Separation on Anatase TiO₂ Crystals with Selectively Etched {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2917.
5. HUANG K.L., et al., MENG X.C., Layered Ti₃C₂ MXene and silver co-modified g-C₃N₄ with enhanced visible light-driven photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 425,131493.
6. Jiao Z.B. et al., The charge transfer mechanism of Bi modified TiO₂ nanotube arrays: TiO₂ serving as a “charge-transfer-bridge”, *Nano Energy* **2017**, 31, 96.
7. Zhang Y.J., et al., Photo-controlled bond changes on Pt/TiO₂ for promoting overall water splitting and restraining hydrogen-oxygen recombination, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 5938.
8. Xie W.K., et al., LIU X.H., ZHANG X.Y., ZHAO Q.L., HUANG H.W., Asymmetric Cu-N-La Species Enabling Atomic-Level Donor Acceptor Structure and Favored Reaction Thermodynamics for Selective CO₂ Photoreduction to CH₄, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314384.