



高低异质结电荷转移机制的发展

刘慧芳¹, 李喜宝^{1,2*}, 王海燕¹, 邓芳², 周英棠³, 罗一丹¹, 谢宇^{2*}, 刘彬⁴, 蒋华麟², 张也^{5*}, 丁琳², 董帆^{1,6}, 朱永法^{7*}

1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063

2. 南昌航空大学重金属污染物控制与资源化国家地方联合工程研究中心, 南昌 330063

3. 浙江海洋大学海洋科学与技术学院全省临港石化污染控制重点实验室, 舟山 316004

4. 香港城市大学材料科学与工程系, 香港 999077

5. 南华大学化学化工学院低维纳米材料光电技术实验室, 衡阳 421001

6. 电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 611731

7. 清华大学化学系, 北京 100084

* E-mail: lixibao@nchu.edu.cn; xieyu_121@163.com; yezhang@usc.edu.cn; zhuyf@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-11-13; 接受日期: 2026-03-20; 网络版发表日期: 2026-05-08

国家自然科学基金(批准号: 22262024, 52470078)、江西省主要学科与学术带头人计划(编号: 20232BCJ22008)、江西省自然科学基金重点项目(编号: 20232ACB204007)、江西省“双千人才计划”和江西省自然科学基金(编号: 2022ACB203014)资助项目

摘要 光催化技术在应对全球能源与环境挑战方面具有重要应用前景. 高低异质结的出现是该领域的一项关键性突破. 本文系统综述了高低异质结的概念、机理、制备策略、多元化光催化应用及先进表征技术. 高低异质结借鉴S型异质结与p-n结的核心原理, 在传统I型异质结基础上优化而成, 可实现光生载流子的高效分离和迁移, 同时保留高氧化还原活性物种, 从而显著提升光催化性能. 本文重点聚焦关键制备策略, 阐明其在构建具有定制化能带结构的异质结过程中的各自优势与局限性. 综述进一步强调了这类异质结在多领域应用中的优异性能. 本文对界面电荷动力学开展了多尺度分析, 并提供了原子层面的机理认知, 这些见解为材料设计与光催化机理阐释提供了关键指导原则. 最后, 本文围绕界面工程、先进表征及机器学习引导的材料发现等新兴研究前沿展开讨论, 旨在解决载流子复合与稳定性优化等长期存在的挑战. 本文期望通过这一系统性分析, 为具有新型电荷转移机制的高低异质结光催化剂提供基础性参考, 并为未来创新研究提供启发.

关键词 光催化, I型异质结, 高低异质结, S型异质结, 载流子分离

1 引言

光催化技术可在温和条件下实现高效化学反应, 大幅降低对传统能源的依赖. 通过光催化将太阳能转

化为化学能, 为解决能源与环境困境提供了广阔前景^[1-3]. 在光催化、光电催化等太阳能转化过程中, 深入理解光生电荷的分离行为, 对推动材料设计与提升太阳能转化效率具有重要意义. 为实现光生电子-空穴

引用格式: 刘慧芳, 李喜宝, 王海燕, 等. 高低异质结电荷转移机制的发展. 中国科学: 技术科学, 2026, 56: 1222-1243

Liu H F, Li X B, Wang H Y, et al. Development of charge transfer mechanisms in high-low heterojunction (in Chinese). Sci Sin Tech, 2026, 56: 1222-1243, doi: [10.1360/SST-2025-0342](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0342)

对的有效分离,研究者已提出多种策略,包括构建异质结^[4~6]、缺陷工程^[7,8]、助催化剂修饰^[9]、形貌调控^[10~12]、表面修饰与功能化^[13]及晶面工程^[14]。在各类策略中,异质结构建是最有效的方法之一。在此背景下,异质结材料已成为科学界的研究热点,众多研究者围绕其开展了广泛而深入的研究^[15]。在半导体物理中,异质结结构通常定义为两种具有不同带隙的半导体之间的界面区域^[16~18]。光生电荷分离效率低下是光催化领域的主要瓶颈之一^[19~21]。异质结最显著的优势在于,其可在纳米尺度上显著提升光生电荷分离效率,进而增强光催化活性^[22~24]。典型的异质结主要包括具有跨隙型能带排列的I型异质结,以及具有交错隙型能带排列的II型异质结^[25~27]、p-n结^[28,29]、Z型和S型异质结^[30]等。I型异质结虽可通过界面电荷转移延长光生载流子寿命,但存在电子与空穴空间分离不充分的问题,且其氧化还原电位会显著衰减。II型异质结可实现光生载流子的空间分离,但受热力学限制,其氧化还原能力同样会受损。与传统II型体系相比,p-n结的显著特征在于其本征内建电场(intrinsic electric field, IEF),该电场可加速载流子跨异质界面传输,但不利的能带排列会导致氧化还原电位降低,形成矛盾效应。

机理研究表明,p-n结中费米能级排列的反转会产生反向内建电场,进而形成S型异质结结构。这种结构通过三种效应协同,整合了以往异质结构范式的优势:(1)内建电场;(2)能带弯曲;(3)库仑力。这些机制的协同作用促使界面处具有低氧化还原电位的载流子选择性复合,同时保留还原组分导带中的高电位电子和氧化组分价带中的高电位空穴。该电荷分离机制有效解决了传统异质结体系的固有局限,尤其是载流子分离效率与氧化还原能力保留之间的权衡问题^[31],但是牺牲了部分载流子的利用率。

综合上述传统异质结体系的特性与局限可知,光催化领域长期面临“载流子分离效率”与“氧化还原能力保留”的核心矛盾。在此背景下,本课题组开创性地提出了一种基于I型能带排列的新型高低异质结范式^[32~37]。该体系的合理设计解决了传统I型结构的核心局限,即无法在实现光生载流子有效空间分离的同时保留其高氧化还原电位。所提出的机理通过两种主要驱动力协同利用界面现象:(1)内建电场诱导的电荷整流,构建定向载流子传输路径;(2)空间非对称能带弯曲,形成有利于选择性电荷分配的热力学梯度。这种

双重设计的异质结结构实现了此前相互矛盾的两个目标的协同性突破:保留高电位的导带电子和价带空穴;同时实现>90%的载流子分离效率。光谱验证与密度泛函理论(density functional theory, DFT)模拟证实,该层级异质结构设计不仅抑制了有害的电荷复合,还将界面氧化还原动力学相较于传统I型体系提升了3~5个数量级^[38~42]。2020年,Xiong等人^[32]在异质结工程领域取得突破性进展,他们采用超声辅助液相剥离法将还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)纳米片可控负载于黑磷量子点(black phosphorus quantum dots, BPQDs)表面,制备出一种具有特殊电荷转移机制的rGO@BPQDs/C₃N₄(CN) I型异质结。区别于传统I型异质结,rGO@BPQDs/CN由于内建电场诱导的排斥作用阻碍了CN价带(valence band, VB)上的光生空穴向BPQDs转移。这使得CN上产生的电子(e⁻)和空穴(h⁺)实现高效分离,并保留了光生空穴的高氧化电位,最终通过h⁺和O₂一同实现了四环素(tetracycline, TC)和罗丹明B(Rhodamine B, RhB)的高效矿化。

基于高低异质结独特的电子转移路径和氧化还原特性,依据载流子迁移行为差异及界面氧化还原电位梯度,将其分为氧化型高低异质结和还原型高低异质结。其中,氧化型高低异质结以电子转移为主导,在半导体材料价带中保留具有高氧化电位的空穴;而还原型高低异质结则以空穴转移为主导,在半导体材料导带中保留具有高还原电位的电子。

自I型高低异质结作为变革性研究范式首次确立以来,该结构已在跨学科研究领域形成广泛学术热潮。值得注意的是,这些体系的核心机理已通过大量高影响力研究成果得到充分验证。截至2025年,有关高低异质结的文献引用及相关应用领域也在不断拓展(如图1所示)。这一学术热潮推动了光电化学理论的突破性发展,尤其是通过整合DFT指导的能带结构调控与原位光谱验证技术。由此产生的概念创新极大丰富了界面电荷动力学的理论体系,为下一代光催化反应器及光电催化能量转换系统建立了全新设计原则^[43~47]。为此,本综述通过多维度分析框架对高低异质结进行系统研究。首先全面介绍跨隙型和交错隙型能带异质结的概念体系与研究背景;随后深入探讨这类异质结体系中载流子动力学及界面电荷转移过程的内在机理,阐明高低异质结如何借鉴S型异质结与p-n结的核心原理、在I型异质结基础上发展而来,并对比各类机

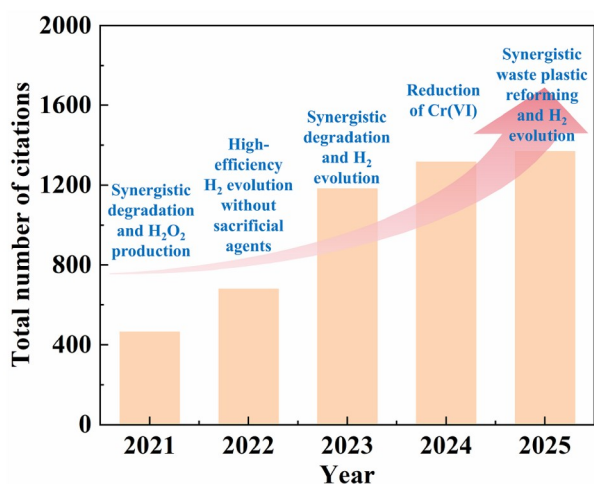


图 1 (网络版彩图)高低异质结范式的研究发展路径

Figure 1 (Color online) Research and development pathway of the high-low heterojunction paradigm.

理的差异、优势与局限性;进而系统评价当前主流制备方法,包括自上而下与自下而上两种合成策略,同时拓展讨论其在光催化、光电催化、光热催化等多个领域的实际应用;之后重点分析光催化领域用于表征界面特性与能带结构的先进表征技术;最后,本研究整合现有研究成果构建结构-性能关系,提出界面工程策略优化的未来方向,并探讨通过新兴表征技术与计算材料设计范式实现高低异质结应用突破的潜在可能。

2 高低异质结中电荷迁移的机理

2.1 高低异质结的提出及机理推导

尽管I型异质结应用广泛,但其固有局限,即氧化还原电位受损与载流子空间分离效率低下等,还严重制约了其光催化性能。高低异质结作为针对这些缺陷的解决方案应运而生,其借鉴并引申了S型异质结与p-n结的界面工程核心原理。其中,界面电子效应是主要的核心原理之一。界面电子效应的本质源于界面处两种材料电子结构的不连续性。这种不连续性驱动了电子从低功函数材料向高功函数材料迁移,形成空间电荷区,从而重构界面附近的能带结构与费米能级分布。该效应可细分为以下几个内在机制: (1) 费米能级对齐机制,在两相接触界面处,由于两侧材料的费米能级不同,为达到热力学平衡,电子必须在界面发生转移,直

至两侧费米能级趋于对齐; (2) 界面电荷再分布机制,由于界面晶格结构的不连续性和化学成分不均一,易导致局域电荷密度发生变化,常表现为电荷积累区或耗尽区的形成; (3) 能带弯曲机制,在异质结光催化剂中,界面电子效应导致能带弯曲现象,进而形成内建电场。

高低异质结及其作用机理由Xiong等人于2020年首次提出。简言之,高低异质结是一种具有界面电子效应及内建电场的I型异质结,其新颖的载流子分离迁移机制融合了S型异质结与p-n结的工作原理^[32]。S型异质结由还原型半导体(reducing-type photocatalyst, RP)和氧化型半导体(oxidation-type photocatalyst, OP)构成^[31,48,49],两者的能带排列呈“阶梯式”结构。由于两种半导体存在功函数差异,接触后电子会从RP自发扩散至OP,在界面处形成RP侧的电子耗尽层与OP侧的电子积累层^[50-53]。OP/RP异质结的界面电荷重分布会产生自发极化的界面偶极子,使OP界面呈现净负表面电荷密度,而RP界面则形成互补的正电荷积累。这种静电结构会产生方向从RP指向OP相的单向内建电场^[54,55]。该电场驱动的电荷分离动力学通过漂移-扩散机制促进光生电子跨异质界面定向迁移,有效克服载流子复合壁垒。同时,半导体结处费米能级(E_f)的热力学平衡会引发显著的能带重排: OP的 E_f 向导带底(conduction band minimum, CBM)上移,而RP的 E_f 相对价带顶(valence-band maximum, VBM)下移。这种费米能级互钉扎现象导致界面形成非对称能带弯曲,产生的能量梯度不仅调控电荷转移动力学,还能调制肖特基势垒高度,从而优化界面电荷整流效应以提升光电化学性能^[56-58]。这促使OP导带中低电位的光生电子与RP价带中低电位的光生空穴在界面复合^[59-61]。此外,在 h^+ 与 e^- 的库仑引力作用下,空间上距离更近的OP导带光生电子与RP价带光生空穴也易在界面复合。综上,内建电场、能带弯曲与库仑引力共同驱动OP导带中的低能光生电子与RP价带中的低能光生空穴复合,同时保留RP导带中高还原性的光生电子与OP价带中高氧化性的光生空穴,进而提升催化活性。

p-n结同样通过构建额外的内建电场促进异质结界面处电子-空穴对的高效迁移,进而提升光催化反应效率^[62]。无光照条件下,在p-n结界面附近,由于n型半导体A与p型半导体B的费米能级存在差异,n型半导体中的自由电子会基于浓度梯度自发迁移至p型半导体

中^[63-65]。由此, n型区域形成带正电的施主离子, p型区域则形成带负电的受主离子。该扩散过程持续进行, 直至整个体系的费米能级达到平衡状态, 进而在p-n结界面附近形成空间电荷区, 即内建电场区域^[66]。当受到能量大于或等于各自带隙的光照射时, p型和n型半导体均会发生光激发并产生电子-空穴对。在内建电场驱动下, p型半导体中的光生电子与n型半导体中的光生空穴分别迁移至n型半导体的导带和p型半导体的价带, 实现光生电子-空穴对的有效空间分离^[67]。值得注意的是, 在该半导体异质结体系中, p型半导体导带上的光生电子并不会与n型半导体价带上的光生空穴发生复合。这一现象背后存在两个关键因素: 一方面, 内建电场发挥了决定性作用, 其产生的作用力大于库仑引力, 使得光生电子与光生空穴难以复合; 另一方面, 从能带排列来看, p型半导体导带与n型半导体价带的能级间隔大于p型半导体导带与n型半导体导带的能级间隔^[68-70]。根据能量最低原理, 微观粒子在运动过程中倾向于占据能量最低的状态^[71]。在这种能带结构差异的驱动下, 光生电子倾向于以带间跃迁的方式转移(具体而言, 从p型半导体导带转移至n型半导体导带), 而非与n型半导体价带中的空穴复合。

常见I型异质结的能带结构为跨隙型能带结构。简而言之, 该结构是指宽带隙半导体的导带和价带将窄带隙半导体的导带和价带完全包裹。无外力作用下, 光生电子倾向于从高能级导带流向低能级导带, 光生空穴则倾向于从高能级价带流向低能级价带。因此, 光生电子和空穴均被局限于窄带隙材料B中, 难以实现电子-空穴对的有效空间分离。同时, 氧化还原反应优先发生在氧化还原电位较低的半导体上, 这极大抑制了I型异质结光催化剂的氧化还原反应活性, 并显著削弱其氧化还原能力。

然而, 高低异质结更像是一种具有内建电场及类欧姆电荷运输行为的新型I型异质结。它基于上述I型异质结的跨隙型能带结构, 结合p-n结与S型异质结相关的内建电场、库仑引力、能带弯曲及电子-空穴带间转移机理推导而成。与常见I型异质结相比, 高低异质结保留了半导体A的导带和价带分别高于和低于半导体B的能带排列方式。在两相接触界面处, 由于两种半导体材料的功函数差异显著, 导致两侧材料的费米能级不同, 为达到热力学平衡, 电子必须在界面发生转移, 直至两侧费米能级趋于对齐。接触后半导体A中

的电子会自发转移至功函数更大的半导体B中。这种电荷重分布形成互补的界面层: 半导体A界面形成电子耗尽层, 半导体B界面形成电子积累层。此时A界面带正电、B界面带负电, 进而形成方向从A指向B的内建电场。该内建电场可在光照后促进半导体A价带上的光生空穴转移至半导体B的价带。此外, 两种半导体接触后, 其费米能级会趋向同一水平, 导致A的费米能级下移、B的费米能级上移, 从而引发能带弯曲。结合同种电荷间的库仑斥力, 这会在界面处阻碍半导体A导带中高电位的光生电子向半导体B导带的低电位区域转移。值得注意的是, 界面处半导体B导带上的光生电子与半导体A的光生空穴之间的库仑引力, 远小于界面内建电场的作用力; 且半导体A价带上的光生空穴向半导体B价带迁移的空间距离更短。综合这两个因素, 半导体A价带上的光生空穴几乎不会与半导体B导带上的光生电子复合, 而是迁移至B的价带。这一过程与现象类似于p-n结中电子-空穴的带间转移机理^[33,37]。此类电荷转移机制通常发生在还原型高低异质结中。而氧化型高低异质结与还原型不同, 当半导体B的功函数小于A时, 在内建电场和能带弯曲的作用下, 具有较高氧化电位的空穴迁移受阻从而保留在原价带中, 而具有较高还原电位的电子迁移至电位更低的半导体导带, 实现光生电子与空穴的空间分离^[32,34-36]。

2.2 高低异质结的特征与优势

高低异质结具有独特的特征。与最初由II型异质结结构发展而来的S型异质结不同, 高低异质结衍生于I型异质结。它是整合p-n结与S型异质结的理论基础(如能带弯曲、内建电场、库仑力及电子-空穴带间转移等), 创新推导得出的新型异质结机理。该机理能更优地解释和分析由能带结构趋向于跨隙型的两种半导体形成的复合材料的电荷转移机制, 明确其分为氧化型高低异质结与还原型高低异质结两类及其在催化反应中的作用机理。这极大丰富了界面电荷动力学的理论体系, 为光催化反应器及光电催化能量转换系统的设计提供了新思路与理论依据。

值得注意的是, 高低异质结的优势在于, 相较于常见的I型、II型异质结及p-n结, 其在内建电场、能带弯曲、库仑力及电子-空穴带间转移的共同作用下, 不仅可实现载流子的高效分离与迁移, 还能选择性保留具有更高氧化或还原能力的光生载流子。表1对比了各

表 1 (网络版彩图)不同异质结的机制比较

Table 1 (Color online) Comparison of mechanisms for different heterojunctions

异质结类型	能带结构	载流子分离效率	氧化电势	还原电势	限制
Type-I		相对较低	低	低	高电荷复合, 电势衰减
Type-II		中等	低	低	电势衰减
p-n结		相对较高	低	低	电势衰减
S型异质结		高	高	高	载流子利用效率<50%
还原型高低异质结		高	低	高	难以同时维持高氧化和还原电位
氧化型高低异质结		高	高	低	

类异质结的作用机理, 旨在更直观地展现高低异质结的优势. 需特别指出的是, 与当前热门的S型异质结相比, 高低异质结同样具备高载流子分离效率; 尽管其无法像S型异质结那样同时保留高氧化还原电位, 但高低异质结的优势还在于电荷利用率更高, 因为S型异质结中至少有一半的电荷会因无效复合而消耗. 事实上, 从两种异质结理论提出的初衷来看, S型异质结的提出是为了解决交错隙型能带结构异质结理论的缺陷与不足, 修正II型异质结机理中的科学误差; 而高低异质结的提出则旨在解决I型异质结机理的缺陷与局限, 为跨隙型能带结构异质结的工作机制提供了新颖且更具科学性的理论解释. 综上, 通过整合高低异质结的工作机制与优势, 可充分发挥其独特的光生载流子迁移规律及选择性保留高氧化还原电位的特性. 上述电荷转移机制直接赋予了高低异质结在多种应用场景中的优异性能, 包括析氢反应(第4.1节)、污染物降解(第4.2节)、过氧化氢制备与污染物降解协同过程(第4.3节)以及析氢与废塑料重整协同过程(第4.4节).

3 高低异质结催化剂的制备策略

3.1 自组装策略

稳定的界面结构能够有效促进光生载流子的分离

与迁移, 进而显著提升材料的催化效率^[72,73]. 因此, 合理优化的高低异质结制备策略至关重要. 本文将全面综述高低异质结催化剂的几种成功制备方法, 包括自组装法、原位生长法及离子交换法. 最后, 表2将对这些方法的特征、优势与局限性进行对比分析.

自组装法是指两种或多种半导体通过非共价键相互作用(如氢键、范德华力、静电作用、疏水作用等)自发形成具有特定形貌与功能的组装体的过程. 在高低异质结催化剂的制备中, 这类非共价键相互作用主要包括静电作用、 π - π 相互作用及氢键作用. 自组装策略的显著优势在于可精准调控组装体的结构与形貌, 进而形成高度有序的纳米结构或宏观材料, 且其制备条件符合绿色环保理念. 然而, 该策略存在结构稳定性较差的固有缺陷^[74-76].

具体而言, Si等人^[45]采用静电自组装策略, 将合成的BP/TpPa-1与rGO溶液混合, 随后对整个混合体系进行超声处理以确保BP/TpPa-1与rGO的均匀分散, 进而使三种组分形成稳定的复合结构, 最终成功合成rGO/BP/TpPa-1三元复合材料. 此外, Su等人^[38]和Luo等人^[46]采用溶剂蒸发法实现静电自组装策略, 分别开展了NiCo₂S₄-Zn_xCd_{1-x}S和MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH高低异质结复合材料的合成研究. Li等人^[36]同样采用静电自组装策略制备O_v-BiOBr/Ni₂P高低异质结复合材料: 先

表 2 高-低异质结不同制备策略的综合比较

Table 2 Comprehensive comparison of different preparation strategies for high-low heterojunctions

制备策略	样品	合成复杂性	界面稳定性	结构可调性	普适性	成本效率
自组装法	rGO/BP/TpPa-1, MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH, O _v -BiOBr/Ni ₂ P等	较高	较低	高	高	较低
原位生长法	O _v -BiOBr/Cu _{2-x} S, Bi@O _v -BiOBr/Cu ₃ P, BiPO ₄ /O _v -BiOBr等	高	高	中等	较低	较低
离子交换法	BiOBr/Bi ₂ S ₃ 等	较低	中等	中等	较低	中等
一锅溶剂热法	Bi ₂ WO ₆ -BiOCl等	低	中等	较低	较高	高

通过溶剂热法分别合成O_v-BiOBr与Ni₂P, 再在N,N-二甲基甲酰胺(dimethyl formamide, DMF)中经二次溶剂热工艺实现复合. 另外, Xiong等人^[32]利用孔限域效应与 π - π 相互作用, 将零维还原氧化石墨烯包裹黑磷量子点(rGO@BPQDs)牢固负载于介孔石墨相氮化碳(g-C₃N₄)表面. 介孔g-C₃N₄的特殊孔结构形成自陷效应, 对rGO@BPQDs产生空间限域作用; 同时, rGO@BPQDs与g-C₃N₄中芳香共轭结构间的 π - π 相互作用进一步增强了两者间的结合力, 从而实现rGO@BPQDs在介孔g-C₃N₄上的牢固锚定, 成功合成CN/rGO@BPQDs高低异质结复合材料.

3.2 原位生长策略

原位生长是一种通过目标基底或反应体系内的化学反应直接生成所需材料或结构的策略. 该策略能够实现材料与基底的高度集成, 具有优异的界面相容性, 可有效提升复合材料的性能^[77,78]. 此外, 该方法能精准调控材料从纳米尺度到宏观尺度的生长, 实现材料形貌、尺寸、晶型和取向等结构参数的可控设计, 以满足不同应用需求. 然而, 原位合成策略存在固有局限性. 在多组分异质结的制备过程中, 受不同组分反应动力学差异的影响, 反应体系中各组分的转化率、扩散速率和生长速率难以同步. 这导致最终产物中组分分布不均, 出现成分偏析或局部富集等不均匀现象^[79-81].

具体而言, Li等人^[37]和Zhang等人^[44]通过溶剂热法实现了原位生长策略, 分别合成了具有Bi-O-P化学键的Bi@O_v-BiOBr/Cu₃P和Mo₂S₃/BiOBr高低异质结复合材料. 此外, Sang等人也采用原位生长策略制备了Bi₂O₃/Bi₂S₃高低异质结^[39]. 他们结合煅烧与水热硫化的精确调控构建了Bi₂O₃/Bi₂S₃高低异质结, 实现了材

料的高比表面积和高效电荷分离. 另外, Wang等人^[40]通过pH调控溶剂热法实现了AgIn₅S₈/Zn₄In₂S₇高低异质结(AIS/ZIS)的原位生长.

3.3 其他策略

除上述自组装策略和原位生长策略外, 已有研究提出了其他制备高低异质结的策略, 如离子交换策略和一锅法溶剂热法. 具体而言, Shen等人^[34]采用熔盐法结合离子交换策略制备了BiOBr/Bi₂S₃高低异质结复合材料. 此外, Zheng等人^[42]通过一锅法溶剂热法合成了Bi₂WO₆-BiOCl纳米花状高低异质结复合材料. 这些新型制备策略为高低异质结的构建提供了更为丰富的研究思路与手段.

本节系统概述了构建高低异质结的几种基础策略, 各策略均具有其特定的优势与局限, 在实际应用中需依据目标体系与性能需求进行合理选择. 策略选择的一般规律如下: 在界面稳定性要求较高的场景, 宜优先采用原位生长法; 若需实现规模化制备或多组分复合, 则一锅溶剂热法通常更具优势; 而对结构精准调控有较高要求时, 自组装法则表现出更强的灵活性. 然而, 现有各类制备策略均普遍面临“普适性-可控性-成本”之间的三角制约关系, 未来需着力发展“多策略融合”的合成技术, 以突破该限制.

4 高低异质结催化剂的具体应用

随着高低异质结的不断发展, 其已被广泛应用于析氢、污染物降解、过氧化氢制备耦合污染物降解以及析氢耦合废塑料重整等领域. 下文将系统总结这些应用, 为高低异质结在环境净化、能源转化等实际应用场景中的拓展与优化提供前瞻性指导和参考. 如图2

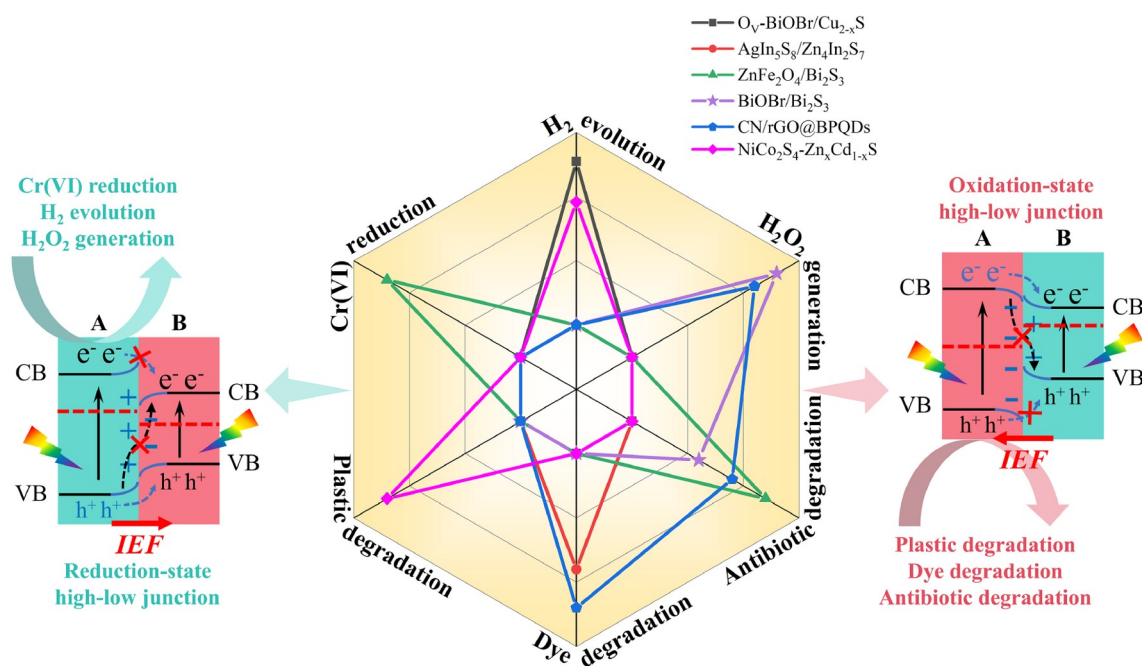


图2 (网络版彩图)高低异质结催化剂的应用总结

Figure 2 (Color online) Application summary for high-low heterojunction catalysts.

所示, 该图展示了当前还原型和氧化型高低异质结的主要应用场景以及对应催化剂的性能对比。

4.1 析氢反应

通常情况下, 光生电子的还原电位越高, 越有利于析氢反应的进行, 而还原型高低异质结恰好具备保留高还原电位电子的特性。具体而言, Li等人^[33]合成了 $O_V\text{-BiOBr}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 还原型高低异质结复合材料用于光电催化制氢。根据图3(a)~(d)的光电化学测试结果, $O_V\text{-BiOBr}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ -0.2展现出最优的光电流密度、最小的阻抗、最高的电荷分离效率(达到93.1%)以及最大的偏压光电转换效率。随后, 研究人员在可见光照射下系统评估了样品的光电析氢活性与稳定性(图3(e)和(f)), 实验数据表明, $O_V\text{-BiOBr}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ -0.2的制氢速率为 $509.75 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ 且能够保持10 h连续光照下的稳定性。最后, 图3(g)分析了该材料的光催化机理。

此外, 研究人员还分别制备了 $O_V\text{-BiOBr}/\text{Ni}_2\text{P}$ ^[36]和 $\text{rGO}/\text{BP}/\text{TpPa-1}$ ^[45]高低异质结复合材料, 分别用于光电催化和光催化制氢。实验结果表明, 在无牺牲剂条件下, $O_V\text{-BiOBr}/\text{Ni}_2\text{P}$ -2%的最大析氢速率可达 $455.34 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, 是 $O_V\text{-BiOBr}$ 的5.94倍、原始

BiOBr 的12.88倍, 性能优于多种铋基材料且展现出优异的光催化制氢稳定性。对于 $\text{rGO}/\text{BP}/\text{TpPa-1}$ 而言, 其光催化析氢速率可达 $18.09 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 表观量子效率(apparent quantum efficiency, AQE)为1.28%, 约为纯 TpPa-1 的3.3倍, 且能够保持25 h以上的连续制氢稳定性。

4.2 污染物降解

污染物的高效降解离不开高氧化电位光生空穴的作用, 而氧化型高低异质结恰好具备保留高氧化电位空穴的能力。例如, AIS/ZIS 氧化型高低异质结复合材料被应用于光催化降解各种污染物^[40]。实验发现, 以300 W氙灯为光源、20 ppm RhB为目标污染物时, 该催化剂在40 min内降解率可达100%, 反应速率常数 $k = 0.1406$, 且经过4次循环使用后仍保持良好的降解效果。此外, Yan等人^[43]构建的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 高低异质结被应用于TC的降解与重金属离子 Cr(VI) 的还原。结果表明, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 对TC的最佳降解效率在2 h内可达91.6%, 对 Cr(VI) 的最佳还原效率为96.7%; 经过5次循环使用后, 该催化剂的还原能力仅下降约22.5%。另外, Zhang等人^[44]制备了 $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}(\text{MS}/\text{BOB})$ 高低异质

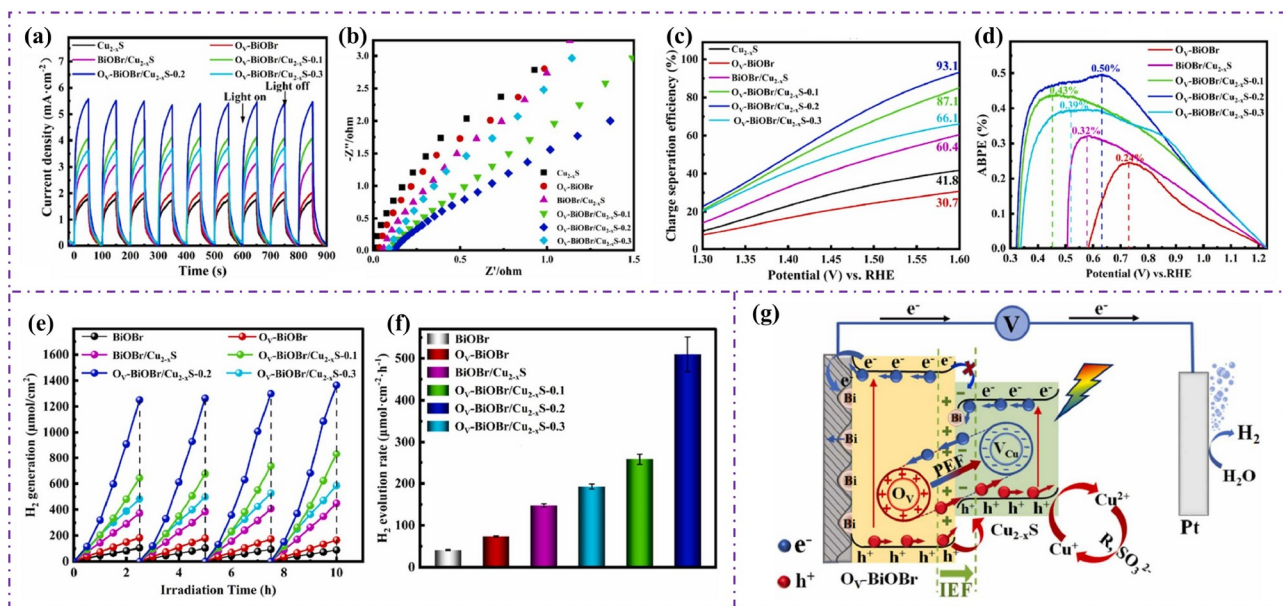


图 3 (网络版彩图) O_V -BiOBr/ $Cu_{2-x}S$ 还原型高低异质结的电荷动力学、析氢性能及催化机理表征。(a) 瞬态光电流响应;(b) 电化学阻抗谱示意图;(c) 电荷分离效率评价;(d) 施加偏压光子-电流效率图;(e) 析氢量及其稳定性特征;(f) 合成样品的析氢速率;(g) O_V -BiOBr/ $Cu_{2-x}S$ 高低异质结的催化机理示意图。图片来自文献[33], 已获得授权

Figure 3 (Color online) Characterization of charge dynamics, hydrogen evolution performance, and catalytic mechanism in O_V -BiOBr/ $Cu_{2-x}S$ reduced-state high-low heterojunctions. (a) Transient photocurrent response; (b) schematic diagram of electrochemical impedance spectroscopy; (c) evaluated charge separation efficiency; (d) applied bias photon-to-current efficiency plots; (e) hydrogen production quantity along with its stability characteristics; (f) the rate of hydrogen evolution for the synthesized samples; (g) schematic diagram of the catalytic mechanism of the high-low heterojunction of O_V -BiOBr/ $Cu_{2-x}S$. Reprinted from ref. [33], with the permission of Elsevier.

结光催化剂, 并将其用于抗生素加替沙星(gatifloxacin, GAT)的降解。实验发现, MS/BOB-6%对GAT的降解效率高达90.1%; 经过5次循环后, GAT去除效率仍可达81.9%。

此外, 研究人员还制备了MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH (MZ-X)高低异质结复合材料, 用于光催化降解四环素^[46]。图4(a)~(e)系统表征了MZ-X的光催化降解效率与吸附动力学行为。相较于纯样品, MZ-X具有更强的吸附能力和光催化活性。图4(f)展示了MZ-30%在不同水质基质及添加腐殖酸(humic acid, HA)条件下对TC去除率的影响。研究发现在TC去除过程中添加HA后, MZ-30%对TC的降解率显著提升, 最高可达96.5%。为探究中间产物对光催化过程及环境的影响, 研究人员采用高效液相色谱-质谱(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)联用技术对反应中间产物进行分析, 并推断出MZ-30%光催化剂降解TC的可能路径(如图4(g)所示)。最后, 图4(h)展示了该高低异质结复合材料的催化反应机理。上述

研究为构建新型氧化型高低异质结提供了研究基础与思路。

4.3 H_2O_2 制备协同污染物降解

过氧化氢制备耦合污染物降解过程不仅需要适宜的氧化还原电位, 还依赖催化剂的高电荷转移效率及利用率, 高低异质结的提出为这些问题的解决提供了新的机理与方案。具体而言, BiOBr/ Bi_2S_3 (XBOBS)高低异质结复合材料被应用于光催化降解双酚A(bisphenol A, BPA)、TC等抗生素并耦合过氧化氢制备的实验^[34]。图5(a)~(d)展示了20 BOBS在光催化降解耦合过氧化氢生产中的具体效率, 经过90 min可见光照射后, 反应体系内过氧化氢浓度达到 $96 \mu\text{mol L}^{-1}$, BPA与TC的降解效率分别可达85.1%和91.8%。BOBS的光催化反应机理如图5(e)所示, 保留在BiOBr价带中高氧化电位的光生空穴直接参与污染物的氧化; 而转移至 Bi_2S_3 导带的光生电子与氧气反应生成 $O_2^{\cdot-}/OH^{\cdot}$, 加速污染物降解。同时, 光生电子还可参与氧还原反应(oxygen

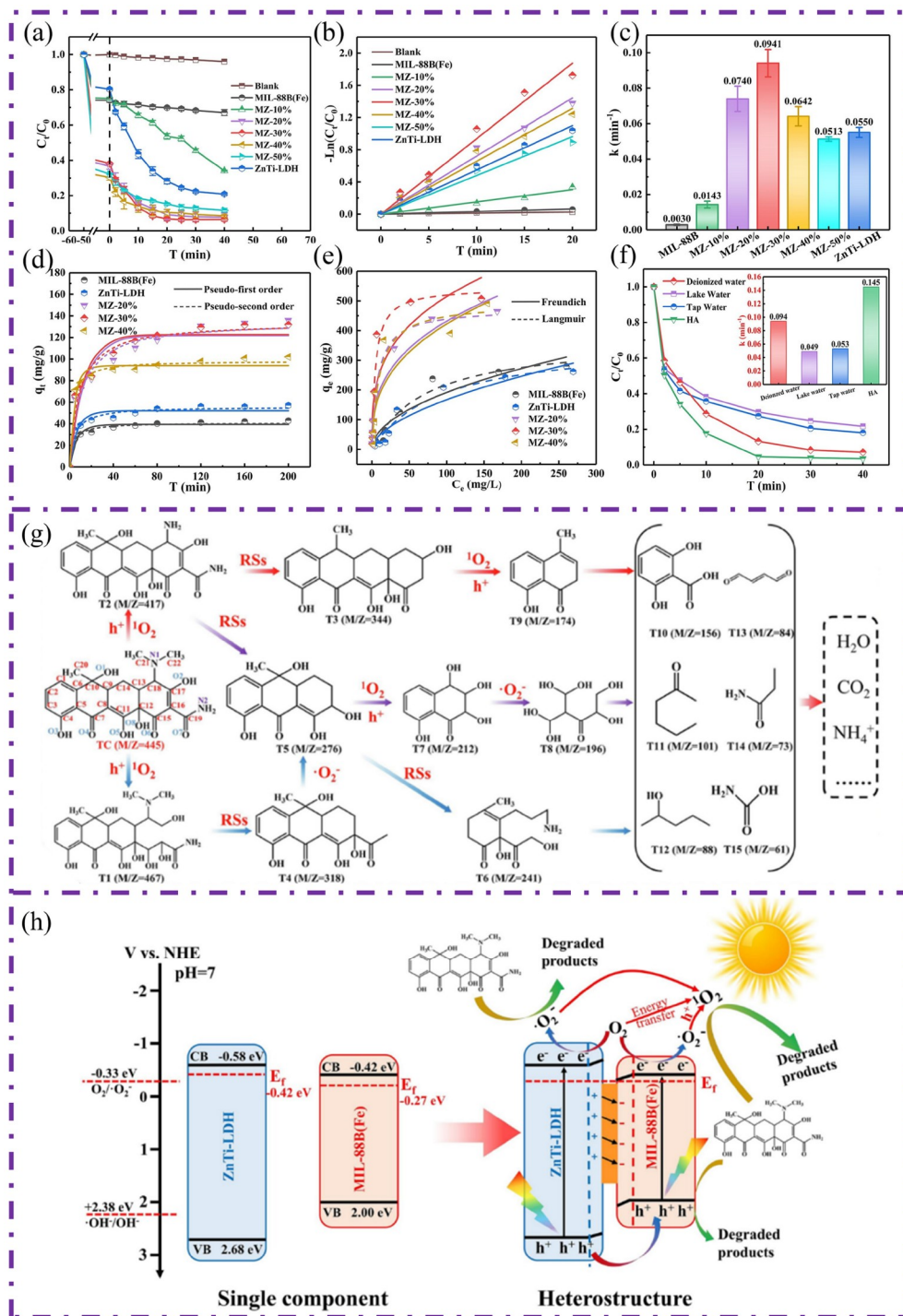


图 4 (网络版彩图) MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH 高低异质结去除四环素的吸附动力学、光催化性能、降解路径及反应机理。(a) 光催化活性; (b) 一级动力学图; (c) 速率常数; (d) 吸附动力学; (e) 吸附等温线; (f) 水源及 HA 对 MZ-30% 去除 TC 的影响; (g) 光催化过程中 TC 的降解路径; (h) MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH 复合材料去除 TC 的机理图。图片来自文献 [46], 已获得授权

Figure 4 (Color online) Adsorption kinetics, photocatalytic performance, degradation pathways, and reaction mechanism for tetracycline removal by MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH high-low heterojunctions. (a) Photocatalytic reactivity; (b) first-order kinetic diagrams; (c) rate constants; (d) kinetics of adsorption; (e) adsorption isotherms; (f) influence of water sources and MZ-30% HA; (g) the degradation mechanisms of TC in the course of photocatalysis; (h) mechanism diagram of the removal of TC by the MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH composite material. Reprinted from ref. [46], with the permission of Elsevier.

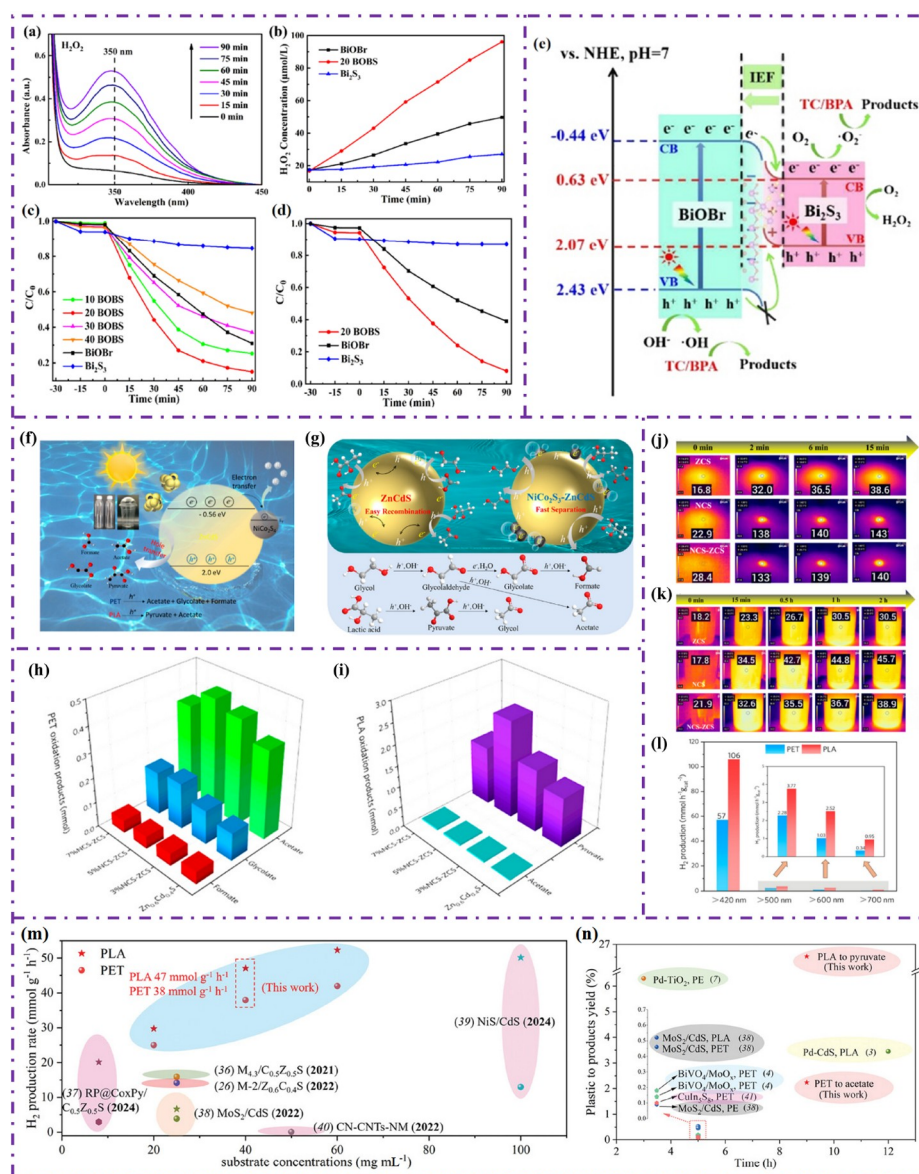


图 5 (网络版彩图) 高低异质结在 H_2O_2 制备-污染物降解、废塑料光重整析氢中的性能、反应路径及机理表征. (a) 20 BOBS 生成 H_2O_2 的紫外-可见光谱; (b) BiOBr, Bi_2S_3 及 20 BOBS 的 H_2O_2 浓度-时间曲线; (c) BPA 的光催化降解速率; (d) 光催化降解效率; (e) BiOBr/ Bi_2S_3 光催化体系中高低异质结的作用机理. 图片来自文献[34], 已获得授权. (f) NCS-ZCS 的电荷转移及析氢机理示意图; (g) PET 和 PLA 光重整的推测反应路径; x% NCS-ZCS 光重整后, PET(h) 和 PLA(i) 生成的有机酸产物; (j) ZCS, NCS 及 5% NCS-ZCS 粉末的光热效应红外图像; (k) 可见-红外光照射下溶液的红外图像; (l) 不同波长光照下的析氢速率. 图片来自文献[38], 已获得授权. (m) 10 M 碱性条件下、不同塑料底物浓度时, N/ZCS-6 与已报道光催化剂的光重整析氢性能对比分析; (n) N/ZCS-6 与已报道光催化剂的总碳产率对比. 图片来自文献[47], 已获得授权

Figure 5 (Color online) Performance, reaction pathways, and mechanisms of high-low heterojunctions in H_2O_2 production-pollutant degradation and photoreforming of waste plastics for hydrogen evolution. (a) Shifts in the UV-Vis spectra related to H_2O_2 generation by 20 BOBS in the reaction mixture; (b) plots of H_2O_2 concentration over time for BiOBr, Bi_2S_3 , and 20 BOBS catalysts; (c) the rate of photocatalytic degradation of BPA; (d) photocatalytic degradation efficiency; (e) the operation mechanism of the high-low heterojunction within the BiOBr/ Bi_2S_3 photocatalytic system. Reprinted from ref. [34], with the permission of Elsevier. (f) Schematic diagram depicting the electron charge transfer and hydrogen evolution mechanism of the NCS-ZCS; (g) hypothesized reaction routes during the photoreforming of PET and PLA; following of photoreforming with x% NCS-ZCS, PET (h) and PLA (i) generated organic acid products; (j) infrared images showing photothermal effects for ZCS, NCS, and 5% NCS-ZCS powders; (k) along with the corresponding images of the solution under visible-infrared light illumination; (l) rate of hydrogen production under light irradiation with various wavelengths. Reprinted from ref. [38], with the permission of ACS Publications. (m) A comparative analysis of photoreforming H_2 production by N/ZCS-6 and reported photocatalysts under 10 M alkaline conditions with varying plastic substrate concentrations; (n) total carbon yield comparison: N/ZCS-6 versus reported photocatalysts. Reprinted from ref. [47], with the permission of Wiley.

reduction reaction, ORR), 促进过氧化氢的生成。

以罗丹明B和TC为目标污染物, 研究人员在可见光下对CN/rGO@BPQDs高低异质结复合材料进行了光催化降解实验^[32]。光照20 min后, CN/rGO@BPQDs-0.04对RhB的降解率达到97%; 光照150 min后, 对TC的降解率为95%。光照180 min后, 体系中H₂O₂浓度达到181.69 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 且经过5次循环后, TC降解率仍保持在87%以上。此外, Tang等人^[35]合成了BiPO₄/O_v-BiOBr高低异质结复合材料, 用于TC降解与H₂O₂制备。在可见光照射90 min内, 10% BiPO₄/O_v-BiOBr复合材料对TC的降解效率超过95%, 反应速率常数为0.02534 min⁻¹; 光照120 min后, H₂O₂浓度达到139 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 。

4.4 析氢协同废塑料重整

高低异质结的氧化还原电位可调性, 加之高电荷转移效率及其利用率, 能够很好地实现析氢与废塑料重整的协同过程。值得关注的是, Su等人^[38]制备了NiCo₂S₄-Zn_xCd_{1-x}S(NCS-ZCS)高低异质结催化剂, 用于析氢耦合废塑料光热重整反应, 包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)和聚乳酸(poly(lactic acid, PLA)。NCS-ZCS异质结内的电子转移动力学如图5(f)所示, NCS能高效提取ZCS中的光生电子, 从而提升电子传输效率。在此过程中, NCS利用从ZCS提取的电子生成氢气, 而PET和PLA则被ZCS价带中剩余的空穴氧化。图5(g)展示了PET和PLA光重整的反应路径, 最终产物均为碳酸盐。图5(h)~(l)呈现了x% NCS-ZCS催化剂对PET和PLA体系在9 h光重整下的性能结果, 其析氢速率分别达到57和106.0 mmol gcat⁻¹ h⁻¹, 有机产物产率分别为39.18和206.05 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ 。类似地, Ma等人^[47]构建了Ni₃S₄/ZnCdS(N/ZCS)高低异质结复合材料以实现废塑料的高选择性高附加值转化协同产氢。图5(m)和(n)分别展示了在相同条件下, N/ZCS与其他已报道催化剂在废塑料转化中的析氢效率及总碳产率对比。

综上所述, 还原型与氧化型两类高低异质结在催化应用中各有侧重。还原型高低异质结因能有效保留高还原电位的电子, 更适用于析氢反应、Cr(VI)还原等还原主导的过程; 而氧化型高低异质结则因利于维持高氧化电位的空穴, 在污染物降解、抗生素矿化等氧化反应中表现更优。对于协同反应体系, 其效能主要依赖于高低异质结所特有的高电位电荷选择性保留

机制与电荷高效利用机制。

5 表征技术在高低异质结催化剂中的作用

高低异质结催化剂及其光催化反应中一系列性能的表征方法众多。尤其是原位开尔文探针力显微镜(*in-situ* Kelvin probe force microscope, *in-situ* KPFM)、原位X射线光电子能谱(*in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy, *in-situ* XPS)、表面光电压谱(surface photovoltage, SPV)、飞秒瞬态吸收光谱(femtosecond transient absorption spectroscopy, fs-TAS)、电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)、原位傅里叶变换红外光谱(*in-situ* Fourier transform infrared spectroscopy, *in-situ* FTIR)、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)及DFT, 为探究高低异质结的电荷转移路径、揭示其光催化反应机理提供了实验依据与理论框架^[82-84]。

5.1 载流子分离与迁移路径

确定载流子分离与迁移路径是异质结研究的基础^[85,86]。通过将能带结构分析与产物检测等相结合, 可推断异质结的类型及其作用机制。能够直接或间接表征载流子分离与迁移路径的技术众多, 例如*in-situ* KPFM、*in-situ* XPS、SPV、瞬态吸收光谱(transient absorption spectroscopy, TAS)等^[87,88]。下文将概述这些表征技术在高低异质结中的实际应用, 旨在帮助读者更好地理解高低异质结中独特的电荷转移机制。

具体而言, Ma等人^[47]采用KPFM研究了N/ZCS异质结的原位表面光电压, 以分析电荷转移行为并加深对光重整活性提升机理的理解。相关结果如图6(a)~(c)所示, 暗态下ZCS的表面电位差为18.7 mV; 而光照条件下, 表面电位差增至22.8 mV。这种表面电位差的提升表明, 光生空穴作为光激发产生的载流子, 从而影响表面电位差。同时, 光照环境下N/ZCS的表面电位出现急剧升高, 有力证明了光生空穴从材料内部向表面迁移。类似地, Xiong等人^[32]采用*in-situ* XPS技术检测了CN/rGO@BPQDs复合材料光照过程中光生电子的转移方向(图6(d)~(f))。研究发现, 光照条件下N-(C)₃的结合能升高0.1 eV, 表明CN的电子密度降低; 同时, 光照下P 2p_{1/2}的结合能降低0.15 eV, 说明BPQDs的电子密度增加。基于上述表征测试结果可推断, 在光照时, 光

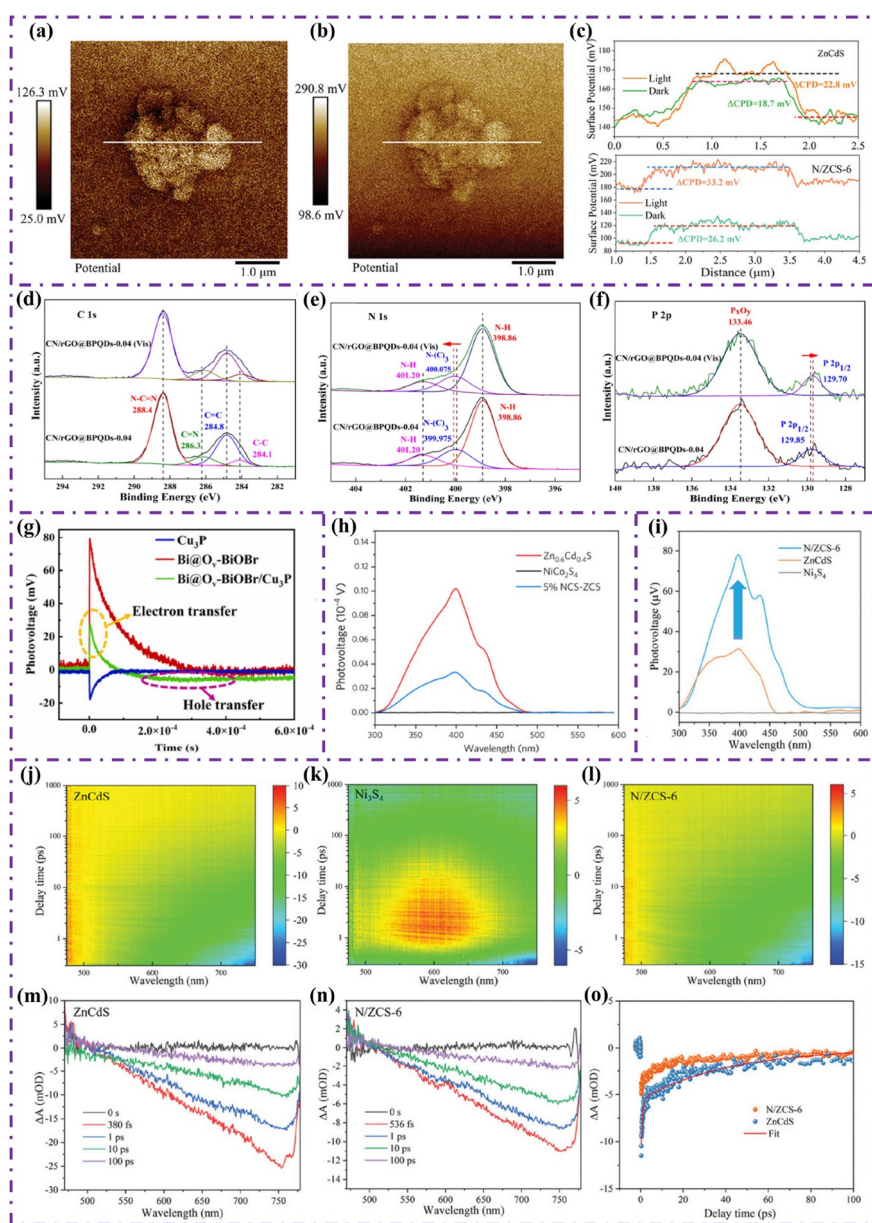


图 6 (网络版彩图)高低异质结的载流子分离迁移特性及动力学表征. N/ZCS-6的KPFM表征图: (a) 光照前; (b) 光照后; (c) ZCS与N/ZCS-6光照前后的表面电位对比曲线. 图片来自文献[47], 已获得授权. CN/rGO@BPQDs-0.04在暗态与可见光照射下的原位X射线光电能谱表征: (d) C 1s谱图; (e) N 1s谱图; (f) P 2p谱图. 图片来自文献[32], 已获得授权. (g) Cu_3P , $\text{Bi}@_{\text{O}_\text{V}}\text{-BiOBr}$ 及 $\text{Bi}@_{\text{O}_\text{V}}\text{-BiOBr}/\text{Cu}_3\text{P}$ 的TS-SPV响应. 图片来自文献[37], 已获得授权. (h) 纯NCS, ZCS及5% NCS-ZCS的SPV谱图. 图片来自文献[38], 已获得授权. (i) N/ZCS-6, ZCS及 Ni_3S_4 的稳态表面光电电压光谱分析; ZCS(j), Ni_3S_4 (k)及N/ZCS-6(l)的TAS二维彩色图; ZCS(m)与N/ZCS-6(n)在不同延迟时间下的宽带可见光TAS图; (o) ZCS与N/ZCS-6在600 nm处的动力学衰减曲线. 图片来自文献[47], 已获得授权

Figure 6 (Color online) Characterization of carrier separation, migration, and kinetics in high-low heterojunctions. KPFM visualizations of N/ZCS-6: (a) prior to illumination; (b) following illumination; (c) comparative surface potential curves of ZCS and N/ZCS-6 measured before and after the illumination process. Reprinted from ref. [47], with the permission of Wiley Publishing Group. *In-situ* XPS characterization of the regions for CN/rGO@BPQDs-0.04 and CN/rGO@BPQDs-0.04 samples, with the latter being exposed to visible light: (d) C 1s; (e) N 1s; (f) P 2p. Reprinted from ref. [32], with the permission of Elsevier. (g) TS-SPV responses of Cu_3P , $\text{Bi}@_{\text{O}_\text{V}}\text{-BiOBr}$, and $\text{Bi}@_{\text{O}_\text{V}}\text{-BiOBr}/\text{Cu}_3\text{P}$. Reprinted from ref. [37], with the permission of Elsevier. (h) SPV of pure NCS, ZCS, and 5% NCS-ZCS. Reprinted from ref. [38], with the permission of ACS Publications. (i) Steady-state surface photovoltage spectroscopic analysis of N/ZCS-6, ZCS, and Ni_3S_4 ; 2D color representation of the TA spectra for ZCS (j), Ni_3S_4 (k), and N/ZCS-6 (l); TA spectra of broadband visible light at different delay time intervals for ZCS (m) and N/ZCS-6 (n); (o) kinetic decay profiles at 600 nm for ZCS and N/ZCS-6. Reprinted from ref. [47], with the permission of Wiley.

生电子从CN转移至BPQDs.

与上述两种直观的原位表征技术不同, SPV是一种基于光电效应的光谱分析技术, 主要分为瞬态表面光电压(transient-state surface photovoltage, TS-SPV)和稳态表面光电压(steady-state surface photovoltage, SS-SPV)两类. 它通过测量材料受光激发后表面产生的光电压变化, 研究材料的光学和电子特性. 在光催化领域, 该技术可通过检测光电压变化反映光生载流子的分离情况, 提供光催化剂的价带和导带位置信息, 助力深入理解光催化反应机理. 但多数情况下, 表面光电压谱主要用于研究光生载流子的分离过程^[89].

值得注意的是, TS-SPV测试主要关注材料经光脉冲激发后, 在极短时间内(通常为皮秒至毫秒量级)的表面光电压变化. 例如, Li等人^[37]采用TS-SPV光谱研究了Bi@O_v-BiOBr/Cu₃P中的光生载流子动力学(图6(g)). 结果发现, Bi@O_v-BiOBr和Cu₃P单独存在时, 仅出现正或负响应信号, 说明此时仅存在空穴或电子的转移; 而复合体系的TS-SPV测试结果显示同时存在正、负响应信号, 表明电子和空穴的转移同时发生. TS-SPV直观反映了该复合材料在光催化反应中优异的电荷分离能力及光生载流子动力学特征.

而SS-SPV测试用于测定材料在连续光照下达到稳定状态时的表面光电压. 以Su等人^[38]的研究为例, 为深入理解电荷转移过程及NCS负载量的影响, 他们采用SPV技术进行探究. 根据图6(h)的结果, ZCS和5% NCS-ZCS均表现出明显的SPV响应. ZCS呈现的正SPV信号表明, 受光激发时, 光生空穴从体相向表面迁移, 光生电子则在催化剂内部完成传输. 此外, 研究人员还采用SS-SPV技术对样品的电荷转移特性进行了深入研究^[47]. 如图6(i)所示, ZCS和Ni₃S₄/ZnCdS (N/ZCS-6)表现出显著的SPV响应. 与ZCS相比, N/ZCS-6呈现正SPV信号, 有力证明了在光激发条件下, 光生空穴成为迁移至催化剂表面的主要载流子.

TAS是一种用于研究物质在不同时间尺度上光激发动态过程的光谱技术. 该表征技术可实时追踪光激发后电子态的演化、能量转移及化学反应过程, 为研究光催化过程中的微观机理提供了强有力的手段^[90,91]. Ma等人^[47]利用TAS技术表征ZCS, Ni₃S₄及N/ZCS在超快时间尺度上的电荷转移动力学行为. 图6(j)~(l)中, N/ZCS-6光波导的稳态吸收弱于Ni₃S₄, 原因是Ni₃S₄的势能更低, 电子更易从ZCS迁移至Ni₃S₄. 对图6(m)和

(n)分析后发现, 在510 nm波长处存在稳定的等吸收点特征, 这表明在不同时间点下, 相关过程的延迟时间具有一致性. 与ZCS材料相比, N/ZCS-6表现出更显著的特征: 其漂白时间大幅延长至380 fs, 且在536 fs处出现源于异质结电子在导带内从ZCS向Ni₃S₄的定向转移过程的新组分. 图6(o)描绘了ZCS和N/ZCS-6在600 nm处的动力学衰减曲线. ZCS与N/ZCS-6时间常数的增大, 意味着非辐射复合周期延长, 电子-空穴对得到有效分离.

5.2 活性物种

光催化反应中活性物种的确定是推断催化反应过程及其作用机制不可或缺的环节, 而EPR是该领域最具代表性的表征技术之一. EPR本质上是指电子自旋磁矩在恒定磁场与射频场的共同作用下, 于磁能级间发生共振跃迁的物理现象. 通过对共振吸收信号的检测与分析, 可获取体系中未成对电子的自旋状态、局部环境等关键信息. 将自旋捕获技术与特定捕获剂相结合, 能够实现光催化过程中·OH, ·O₂等活性物种的原位检测与定量分析^[92,93].

为深入分析AIS/ZIS高低异质结的降解机理, Wang等人^[40]采用自由基捕获实验结合EPR测试, 探究AIS/ZIS光催化降解RhB过程中可能产生的活性自由基. 在对比不同捕获剂存在下AIS/ZIS-3对RhB的降解效率发现, 对苯醌(p-benzoquinone, BQ)的加入显著影响了反应体系中RhB的降解效率, 可推断体系中主要活性物种为·O₂⁻. 进一步对比该体系在光照前后的EPR测试结果, 可确定·O₂⁻是该光催化反应体系中的主要活性物种; 同时检测到光生空穴和·OH作为次要活性物种参与RhB的降解过程, 为揭示AIS/ZIS的光催化反应机理提供了直接实验依据.

同理, Zheng等人^[42]也通过捕获实验结合EPR测试, 明确了光热催化机理. 他们向反应体系中加入不同捕获剂, 观察到环己烷转化率显著下降. 这一结果有力表明, ·OH、·O₂⁻和光生空穴三种活性物种在Bi₂WO₆-BiOCl光热催化环己烷转化反应中发挥关键作用. 随后, 通过EPR测试对光热反应中的三种主要活性物种进行鉴定与分析. 与黑暗条件相比, 光照下Bi₂WO₆-BiOCl体系的TEMPO-h⁺信号强度最低, DMPO-·O₂⁻和DMPO-·OH信号强度最高, 这反映出

$\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiOCl}$ 体系中空穴、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 浓度最高, 具有最优的电荷分离效率。

5.3 中间体和最终产物

在光催化领域, 识别反应中间体与最终产物, 对于阐明污染物降解、废塑料重整等复杂氧化反应的步骤与机理至关重要。用于该目的的常用表征技术包括*in-situ* FTIR和NMR。其中, *in-situ* FTIR的应用价值尤为突出, 其借助漫反射模式, 可实现对粉末、颗粒等固体样品动态反应过程的监测^[94,95]。

具体而言, 如图7(a)和(b)所示, Zheng等人^[42]采用*in-situ* FTIR, 表征了不同催化环境下 $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiOCl}$ 对环己烷转化率的影响。结果表明, 该体系在催化反应中既保持了高环己烷转化率, 又未牺牲酮醇油(keto-alcohol oil, KA oil)的选择性。此外, Ma等人^[47]采用原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, *in-situ* DRIFTS), 监测了PLA和PET光催化转化过程中反应物种的官能团演变。其中, PLA的光重整过程如图7(c)所示, 展现了丙酮酸的高选择性。在PET的相关研究中(图7(d))发现, 反应过程中持续生成乙酸盐、甲酸盐和乙醇酸盐。值得注意的是, 在 1408 cm^{-1} 处未检测到碳酸盐的特征峰, 这有力证明PET转化过程中反应主要朝着羧酸盐生成的方向进行。

此外, 质子核磁共振光谱(^1H NMR)已被用于研究N/ZCS对废塑料的光解改性能, 进而分析塑料基材的转化率^[47]。如图7(e)所示, PLA的水解产物经氧化生成丙酮酸(选择性高达94.2%)、乙酸盐等多种物质。相比之下, 图7(f)所示的PET氧化过程中, 其最终转化为乙酸盐(选择性达到78.3%)、乙醇酸盐和甲酸盐。为精准识别不同时间点的降解产物, 图7(g)详细呈现了PLA光重整过程中丙酮酸的逐步生成过程。对于PET而言, 对苯二甲酸根离子浓度无明显变化的测试结果表明PET的氧化过程大概率遵循乙二醇(ethylene glycol, EG)氧化路径。同理, Su等人^[38]利用NMR技术分析了PET和PLA体系光重整前后的变化。图7(h)展示了PET光重整后的 ^1H NMR光谱变化, 经KOH预处理后, 检测到对苯二甲酸(terephthalic acid, TPA)和EG对应的特征峰。通过对比ZCS及5% NCS-ZCS光重整9 h前后的 ^1H NMR光谱发现, EG特征峰强度显著降低, 而TPA特征峰强度保持不变, 表明EG是光重整的主要参与物。

图7(i)呈现了PLA光重整后的 ^1H NMR光谱变化, 乳酸(lactic acid, LA)的特征峰出现; 光重整9 h后, LA特征峰强度显著下降, 且出现了丙酮酸及少量乙酸盐的特征峰, 阐明了NCS-ZCS光催化降解PET和PLA过程中中间体与最终产物的归属, 为反应路径及机理的解释提供了支撑。

5.4 催化剂性能的辅助验证

DFT是一种量子力学计算方法, 可用于计算多电子体系的电子结构与性质。通过DFT计算获得材料的电荷密度差(charge density difference, CDD)、能带结构及态密度(density of states, DOS)等信息, 有助于结合紫外-可见(ultraviolet visible, UV-Vis)光谱、莫特-肖特基(Mott-Shottky, M-S)测试、*in-situ* KPFM、*in-situ* XPS、SPV及TAS等表征技术协同验证异质结材料的电子跃迁特性、能带结构以及载流子分离与传输机制^[96-98]。此外, DFT计算还可模拟光催化过程中反应物在材料表面的吸附行为、反应中间体的形成以及反应路径上的能量变化, 进而揭示光催化反应的微观机理。这有助于验证吸附-脱附实验所获得的相关吸附行为, 以及EPR, NMR, *in-situ* FTIR等表征技术所测得的活性物种、反应中间体及最终产物等信息。

具体而言, Shen等人^[34]运用DFT对比了 BiOBr 、 Bi_2S_3 及 $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 的全反应路径自由能变化。如图8(a)所示, 研究表明 $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 高低异质结显著增强了 H^+ 吸附能力, 有效降低了 OOH^* 中间体形成的反应活化能, 进而促进 OOH^* 加氢生成 H_2O_2 的反应进程。图8(d)~(f)显示, 异质结的形成导致氧分子的化学键伸长, 意味着 O-O 化学键的解离能降低, 活性显著提升, 这充分证明异质结在 O_2 分子活化过程中发挥关键作用。此外, $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 的带隙从 2.45 eV 显著减小至 1.62 eV (如图8(b)和(c)所示), 该结果与UV-Vis光谱及M-S测试所得的能带结构高度吻合, 表明 $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3$ 高低异质结通过窄化带隙, 有效拓宽了材料的可见光响应范围并提升了光子捕获效率, 为其光催化应用奠定了理论基础。

此外, Su等人^[38]通过DFT计算, 进一步探究了NCS-ZCS高低异质结在催化过程中的机理。如图8(g)所示, NCS在费米能级处的态密度呈非零状态, 这有力证明NCS具有金属特性。研究者利用差分电荷密度探究界面处电荷分布及光生载流子转移方向, 相关结

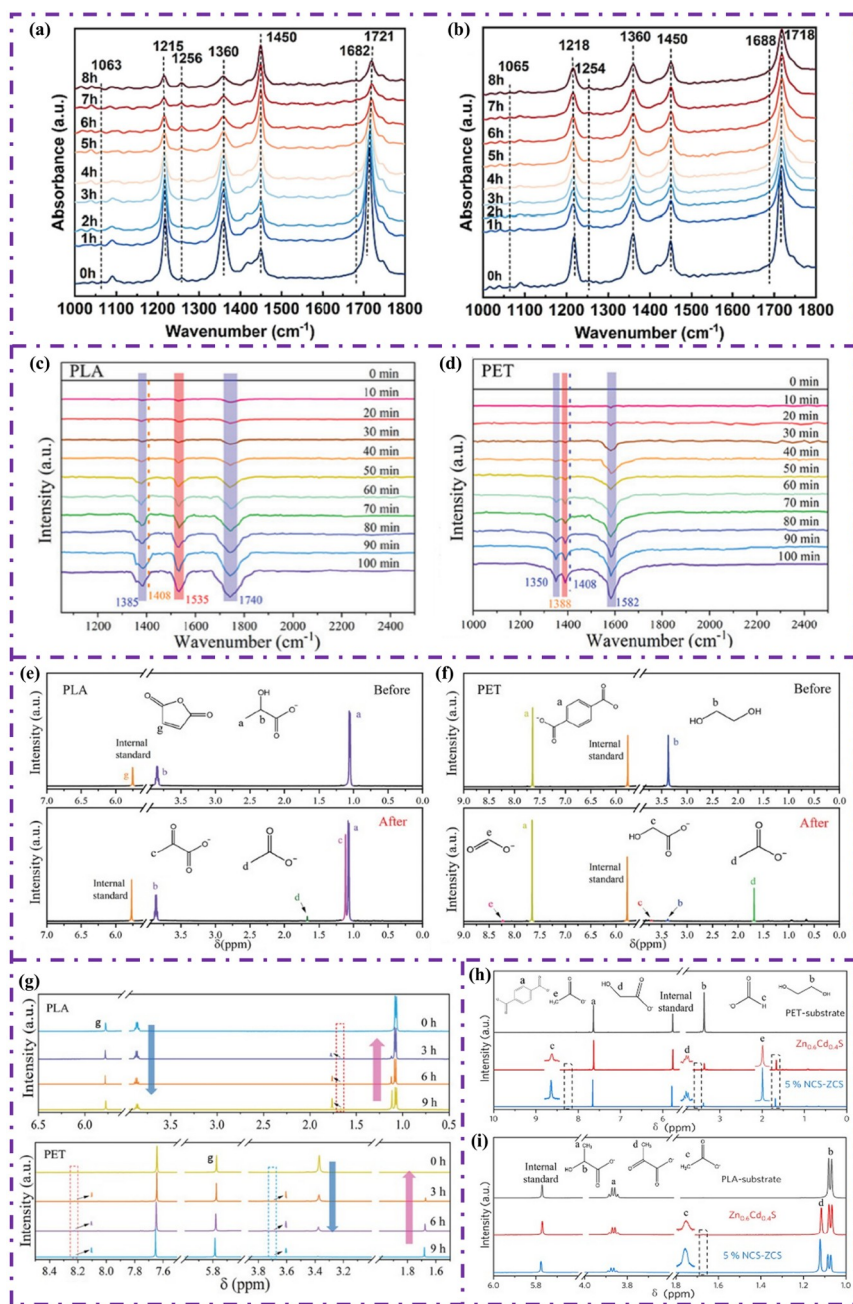


图7 (网络版彩图) 高低异质结光催化反应的原位光谱表征及塑料光重整产物分析。Bi₂WO₆-BiOCl-0.3的*in-situ* FTIR表征: (a) 环己烷转化的热催化条件下; (b) 环己烷转化的光催化条件下。图片来自文献[42], 已获得授权。对PLA(c)和PET(d)的预处理溶液进行原位漫反射红外傅里叶变换光谱分析, 分别在黑暗环境及光照条件下测试; PLA(e)和PET(f)塑料基材经9 h光重整前后的¹H NMR光谱对比; (g) 光重整过程中¹H NMR信号的变化。图片来自文献[47], 已获得授权。光重整反应结束后, PET(h)和PLA(i)基材的¹H NMR光谱。图片来自文献[38], 已获得授权

Figure 7 (Color online) *In situ* spectroscopic characterization and product analysis of plastic photoreforming over high-low heterojunction photocatalysts. *In-situ* FTIR characterization of Bi₂WO₆-BiOCl-0.3: (a) under thermal-catalytic conditions for cyclohexane conversion; (b) under photocatalytic conditions for cyclohexane transformation. Reprinted from ref. [42], with the permission of Elsevier. *In-situ* DRIFTS analysis was executed on the pretreatment solutions of PLA (c) and PET (d) and measurements were taken under dark environments as well as under light irradiation; the ¹H-NMR spectral comparisons of PLA (e) and PET (f) plastic substrates, both before and after undergoing 9-hour photoreforming processes; (g) transformations in ¹H-NMR signals over the period of photoreforming. Reprinted from ref. [47], with the permission of Wiley Publishing Group. The ¹H NMR spectra of PET (h) and PLA (i) substrates after completion of the photoreforming reaction. Reprinted from ref. [38], with the permission of ACS Publications.

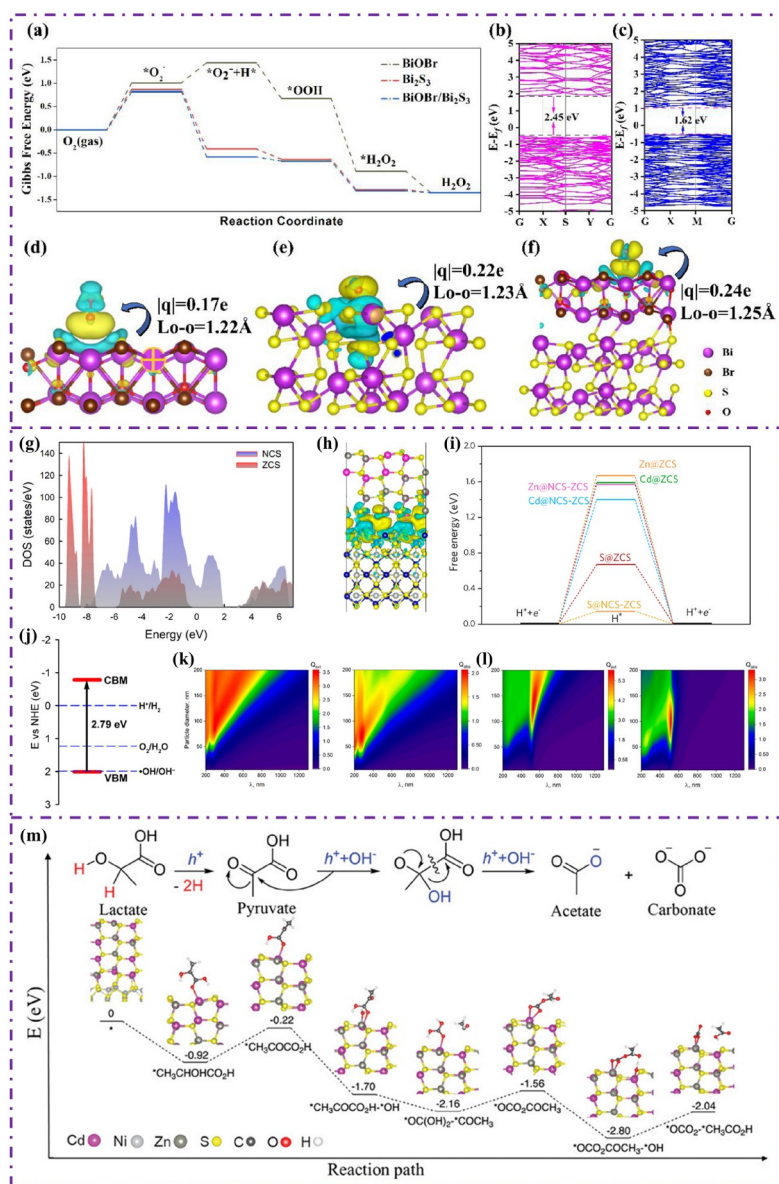


图 8 (网络版彩图) 高低异质结的DFT理论计算与催化机理表征. (a) BiOBr, Bi₂S₃及BiOBr/Bi₂S₃复合材料光催化生成H₂O₂的自由能图; (b) BiOBr的带隙; (c) Bi₂S₃与BiOBr复合对带隙的影响; O₂与所制备BiOBr(d), Bi₂S₃(e)及BiOBr/Bi₂S₃复合材料(f)催化剂相互作用的电荷密度差与巴德电荷分析. 图片来自文献[34], 已获得授权. 对ZCS, NCS及NCS-ZCS异质结进行计算理论分析: (g) ZCS(灰红色)与NCS(灰蓝色)的计算总态密度; (h) ZCS/NCS异质结的原子排列及相关电荷密度变化; (i) ZCS与NCS-ZCS材料在平衡电势下的析氢反应自由能曲线示意图; (j) 相对于RHE, ZCS(110)晶面的导带和价带电位计算值; 通过米氏理论计算得到的不同尺寸球形NiCo₂S₄(k)与Au(l)纳米颗粒的消光效率光谱(左)和吸收效率光谱(右). 图片来自文献[38], 已获得授权. (m) 乳酸的降解路径, 以及N/ZCS模型上降解反应路径的能量示意图. 图片来自文献[47], 已获得授权

Figure 8 (Color online) DFT theoretical calculations and catalytic mechanism characterization of high-low heterojunctions. (a) The free energy diagrams for the photocatalytic evolution of hydrogen peroxide on BiOBr, Bi₂S₃, and BiOBr/Bi₂S₃; (b) the band gap of BiOBr; (c) the effect of incorporating Bi₂S₃ into BiOBr; the charge density difference and Bader charge analysis for the interaction between O₂ and the fabricated catalysts, namely BiOBr (d), Bi₂S₃ (e), and BiOBr/Bi₂S₃ (f). Reprinted from ref. [34], with the permission of Elsevier. Computational theoretical analyses were conducted on ZCS, NCS, and the NCS-ZCS heterostructure: (g) the computed total DOS for ZCS (gray-red) and NCS (gray-blue); (h) the atomic arrangement within the ZCS/NCS heterostructure and the associated variation in charge density; (i) graphical representation of the free energy profiles for HER at the equilibrium potential state of ZCS and NCS-ZCS materials; (j) the calculated values of the conduction and valence band potentials for ZCS (110), referenced to the RHE; spectra of extinction (left) and absorption (right) efficiencies, determined by Mie-theory calculations, for spherical NiCo₂S₄ (k) and Au (l) nanoparticles across a range of sizes. Reprinted from ref. [38], with the permission of ACS Publications. (m) The degradation routes of LA, along with an energy diagram depicting the degradation reaction pathways on the N/ZCS model. Reprinted from ref. [47], with the permission of Wiley.

果如图8(h)所示. 结果表明, 光生电子从ZCS的导带转移至NCS, 这与瞬态吸收等表征技术的测试结果一致. 此外, 零点能和熵的贡献能够进一步提高吸附能(图8(i)). 如图8(j)计算出ZCS的导带底和价带顶相对于可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)分别为 -0.78 和 2.01 eV. 研究者还利用PBE泛函计算得到的复介电函数(图8(k)和(l)), 验证了NCS-ZCS在众多等离子体应用领域具备普适性. 此外, 通过DFT计算还可探究PLA和PET的降解路径及能量变化(图8(m))^[47]. 该模拟结果为理解N/ZCS体系降解有机物的机理奠定了理论基础, 同时验证了通过*in-situ* FTIR和NMR表征推导得出的降解中间体及反应路径.

丰富的表征技术各具特点. 在机理研究中, 不同表征技术常需协同使用以获得更加准确且具有深度的信息: 载流子迁移路径需结合宏观尺度技术如SPV、电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 以及微观尺度技术(*in-situ* XPS, KPFM)进行交叉验证; 活性物种的鉴定以EPR为核心, 并结合淬灭实验加以验证; 反应机理的阐明则依赖于原位光谱技术(*in-situ* FTIR, DRIFTS)与DFT的相互佐证. 然而, 现有表征技术在解析“电荷转移的动态时空分布”与“界面微结构演化”方面仍存在不足. 例如, KPFM虽可观测表面电位静态分布, 却难以捕捉飞秒尺度的超快电荷转移过程, 后者需借助fs-TAS等超快技术进行补充. 因此, 表征技术的发展核心在于实现“原位化、高时空分辨与多技术联用”. 未来需着力开发能够同步表征“电荷迁移、活性物种生成与界面结构演化”的一体化表征平台与技术方法.

6 结论与展望

本综述系统探讨了一种源于S型异质结与p-n结基本原理的新型电荷转移机制——高低异质结. 文中详细阐述了高低异质结催化剂的合成策略、光催化应用场景以及适用于该异质结结构的先进表征方法. 高低异质结体系的提出为解决光催化领域的长期难题, 如载流子分离/传输效率低下、电子-空穴复合速率快以及I型异质结氧化还原能力有限等提供了新研究范式. 目前, 高低异质结的相关研究已在光催化领域实现了多样化的应用. 然而, 高低异质结的发展仍面临诸多挑战.

(1) 机器学习辅助光催化剂设计. 机器学习在催化剂设计中的应用可有效节省时间与实验成本, 提升制备效率. 此外, 机器学习有望在两种及以上材料单体的筛选中实现高度晶格匹配, 从而增强异质结界面的稳定性与电荷传输效率. 迄今为止, 已通过机器学习辅助设计了多种单原子电催化剂. 然而, 具备实际可行性的异质结光催化剂的算法模型仍有待研发. 对于机制量化与多元体系设计难题, 需通过多表征联用与理论计算结合, 建立电荷转移驱动力的量化关联模型, 破解多元体系能带匹配与电荷定向迁移的设计瓶颈, 为高低异质结的精准设计提供理论支撑.

(2) 界面工程调控. 在光催化领域, 调控界面是提升材料性能的核心策略. 通过对催化剂界面结构的精准设计, 可有效优化电荷分离与传输效率, 调控催化反应路径, 提高材料稳定性. 然而, 如何维持界面稳定性、保证制备方法的可重复性与简便性、降低制备成本以提升生产效率等问题依然存在. 复杂环境下的稳定性调控难题, 需明确长期催化与实际工况中催化剂失活的微观机制, 开发界面强化与表面防护双重策略, 实现稳定性与催化活性的协同提升.

(3) 提升电荷分离效率与利用率仍是核心关键. S型异质结理论上能同时保留具有高氧化/还原电位的光生空穴/电子, 但其仍存在一定缺陷: 例如会牺牲低氧化还原电位的光生空穴与电子进行无意义的复合, 降低光生载流子的利用率. 而还原型与氧化型高低结虽能保留低电位光生载流子参与催化反应, 但会牺牲高还原电位或高氧化电位的光生载流子中的一种. 因此, 如何同时实现高氧化/还原性光生载流子的利用, 并提升其整体利用率, 也是亟待解决的难题. 构建梯度能带排列结构(如三元异质结)是使高低异质结兼具高氧化与还原电位的潜在途径, 但该方法所面临的复杂界面工程与合成路径是一项挑战.

(4) 开发新型表征技术. 如何精准表征异质结界面电子或空穴未发生转移的情况, 仍是当前研究的一大挑战. 利用原位电子自旋共振光谱(*in-situ* electron spin resonance, *in-situ* ESR)检测自由基, 可间接证明光生载流子未在异质结界面发生转移, 其原理主要是通过对比复合前后 $\cdot\text{OH}$ 的强度变化: 若发生空穴转移, 强度升高; 若未发生空穴转移, 强度则降低. 但该方法仅能定性判断电子/空穴的转移, 缺乏精确性. 目前光生电子与空穴的转移路径多基于理论推导, 缺少具体

实验验证. 因此, 开发新型表征技术, 以更科学、直观地揭示光生载流子在异质结界面的迁移状态尤为关键. 开发和利用新型时空分辨原位技术是可行方案之一.

(5) 从实验室研究到工业规模化应用的转型. 2025 年 3 月, 四川省攀枝花市启动了一项水分解制氢设施建

设项目, 该项目标志着中国光解水制氢商业化项目正式落地并取得重要研究进展, 其核心技术为 Duan 等人自主研发的“多面体钛酸锶聚光量子氢氧电-热一体化技术”¹⁾. 该技术的商业化应用标志着中国在绿氢制备领域成功实现从实验室规模研究到工业规模化生产的转型.

参考文献

- 1 Zhao S, Shen S, Han L, et al. Ferroelectric perovskite PbTiO_3 for advanced photocatalysis. *Rare Met*, 2024, 43: 4038–4055
- 2 Zhao S, Wan Y, Han L, et al. Advances in ferroelectric and piezoelectric photocatalysts with oxygen vacancy. *Carbon Lett*, 2025, 35: 287–308
- 3 Ye J, Xu S, Wan Y, et al. Synergistic design of dual S-scheme heterojunction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}_2\text{Al-LDH}@\text{MIL-53(Fe)}$ for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 685: 304–320
- 4 Lu Y, Wan Y, Liu J, et al. Robust photocatalytic hydrogen evolution performance of 0D/1D NiO/CdS S-scheme heterojunction. *Separation Purification Tech*, 2025, 358: 130126
- 5 Li X, Xiong J, Gao X, et al. Novel BP/ BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity. *J Hazard Mater*, 2020, 387: 121690
- 6 Liu M, Wan Y, Wang Y, et al. Robust photoelectrocatalytic degradation of antibiotics by organic-inorganic $\text{PDISA}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ S-scheme heterojunction membrane. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 112328
- 7 Li X, Kang B, Dong F, et al. BiOBr with oxygen vacancies capture 0D black phosphorus quantum dots for high efficient photocatalytic ofloxacin degradation. *Appl Surf Sci*, 2022, 593: 153422
- 8 Li X, Xiong J, Xu Y, et al. Defect-assisted surface modification enhances the visible light photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{C-TiO}_2$ direct Z-scheme heterojunctions. *Chin J Catal*, 2019, 40: 424–433
- 9 Xia Y, Lu G, Liu P, et al. Catalytic activation of carbon-carbon bonds in cyclopentanones. *Nature*, 2016, 539: 546–550
- 10 Tan L, Peng H, Fang D, et al. Solvent mediated colloids assembly realizing controllable morphology regulations of carbon nitride for enhanced photocatalytic water purification. *J Water Process Eng*, 2024, 67: 106280
- 11 Li X B, Han T, Zhou Y T, et al. Photoelectrocatalytic hydrogen evolution and synchronous degradation of organic pollutants by $\text{pg-C}_3\text{N}_4/\beta\text{-FeOOH}$ S-scheme heterojunction. *Sci China Tech Sci*, 2024, 67: 1238–1252
- 12 Yang S, Zhang F, Shang Y, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of refractory organic pollutants onto designed boron nitride: Morphology control and oxygen doping. *J Cleaner Production*, 2023, 429: 139532
- 13 Xiao Q, Liu T, Zhou Q, et al. Nanostructured ZnO/ZnS with type-II hetero-junction for efficient CO_2 photoreduction. *Chem Res Chin Univ*, 2024, 40: 484–489
- 14 Xiao X, Jia Y, Hong W, et al. Sulfur-defective ZnIn_2S_4 nanosheets decorated by TiO_2 nanosheets with exposed $\{001\}$ facets to accelerate charge transfer for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chin J Struct Chem*, 2024, 43: 100474
- 15 Shen S S, Wang H Y, Luo H J, et al. Microbubble-assisted liquid-phase low-pressure plasma discharge for rapid treatment of RhB dye wastewater. *J Nanchang Hangkong Univ: Nat Sci*, 2024, 38: 85–94
- 16 Deng Y, Shu S, Fang N, et al. One-pot synthesis of $\text{SrTiO}_3\text{-SrCO}_3$ heterojunction with strong interfacial electronic interaction as a novel photocatalyst for water splitting to generate H_2 . *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107323
- 17 Li S, Dong K, Cai M, et al. A plasmonic S-scheme $\text{Au}/\text{MIL-101(Fe)}/\text{BiOBr}$ photocatalyst for efficient synchronous decontamination of Cr(VI) and norfloxacin antibiotic. *eScience*, 2024, 4: 100208
- 18 Yu T, Yang C, Deng R, et al. Piezoelectric-enhanced $\text{BiOBr}/\text{UiO-66-NH}_2(\text{Hf})$ photocatalysts for purification of mixed pollutants. *Sci China Tech Sci*, 2025, 68: 1520206
- 19 Wang Y, Liu Q, Wong N H, et al. Near-infrared (NIR) light responsiveness of $\text{CuS}/\text{S-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst with enhanced

1) <https://www.panzhihua.gov.cn/tzfw/zwgk/tzdt/10204068.shtml>.

- tetracycline degradation activity. *Ceramics Int*, 2022, 48: 2459–2469
- 20 Zan Z, Li X, Gao X, et al. 0D/2D carbon nitride quantum dots (CNQDs)/BiOBr S-scheme heterojunction for robust photocatalytic degradation and H₂O₂ production. *Acta Physico Chim Sin*, 2022, 0: 2209016
- 21 Wu X, Chen G, Li L, et al. ZnIn₂S₄-based S-scheme heterojunction photocatalyst. *J Mater Sci Tech*, 2023, 167: 184–204
- 22 Qiao Y N, Zhang Y, Yuan J, et al. Construction of NiCo₂S₄/ZnCdS Schottky junction with unidirectional interfacial electron transfer for boosting photocatalytic hydrogen production. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7: 9921–9929
- 23 Zhou T, Luo Z, Zhao J, et al. Synergy between unique Pt-C coordination and Pt quantum dots on TiO₂ for exceptional photocatalytic methanol dehydrogenation. *Sci Adv*, 2025, 11: eadw2028
- 24 Huang K, Feng B, Wen X, et al. Effective photocatalytic hydrogen evolution by Ti₃C₂-modified CdS synergized with N-doped C-coated Cu₂O in S-scheme heterojunctions. *Chin J Struct Chem*, 2023, 42: 100204
- 25 Yang M C, Lai C, Chen C T, et al. Photocatalytic activity towards degradation pollutants and H₂ evolution by means of Cu₃P/CdIn₂S₄ type-II heterojunction. *Fuel*, 2025, 384: 133760
- 26 Song W, Chong K C, Qi G, et al. Unraveling the transformation from type-II to Z-scheme in perovskite-based heterostructures for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 3303–3314
- 27 Yan Y, Gu X, Zheng S, et al. Designing a type II heterojunction ZnFe₂O₄/ZnGa₂O₄ for photocatalytic reaction: Theoretical investigation. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 59: 224–233
- 28 Qin F, Luo Y, Yu Q, et al. Enhanced charge transfer and photocatalytic activity of BiOBr/Bi₂WO₆ p-n heterojunctions. *J Mol Structure*, 2024, 1304: 137719
- 29 Zhou S Z, Gao X Q, Wu F, et al. Enriching GaH_x species via co-feeding hydrogen to boost efficient propane dehydrogenation over Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 668: 119488
- 30 Zhou J, Tang H, Yao C, et al. 2D/2D Ni-MOF/BiOCl S-scheme heterojunction with boosted charge transfer and photocatalytic degradation of tetracycline. *Sustain Mater Technologies*, 2024, 39: e00825
- 31 Xu Q, Zhang L, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem*, 2020, 6: 1543–1559
- 32 Xiong J, Li X, Huang J, et al. CN/rGO@BPQDs high-low junctions with stretching spatial charge separation ability for photocatalytic degradation and H₂O₂ production. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118602
- 33 Li X, Liu Q, Deng F, et al. Double-defect-induced polarization enhanced O_v-BiOBr/Cu_{2-x}S high-low junction for boosted photoelectrochemical hydrogen evolution. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 314: 121502
- 34 Shen S, Li X, Zhou Y, et al. Novel BiOBr/Bi₂S₃ high-low junction prepared by molten salt method for boosting photocatalytic degradation and H₂O₂ production. *J Mater Sci Tech*, 2023, 155: 148–159
- 35 Tang M, Li X, Deng F, et al. BiPO₄/O_v-BiOBr high-low junctions for efficient visible light photocatalytic performance for tetracycline degradation and H₂O₂ production. *Catalysts*, 2023, 13: 634
- 36 Li X, Hu Y, Dong F, et al. Non-noble-metallic Ni₂P nanoparticles modified O_v-BiOBr with boosting photoelectrochemical hydrogen evolution without sacrificial agent. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 325: 122341
- 37 Li X, Han T, Zhou Y, et al. Boosting photoelectrocatalytic hydrogen evolution of Bi@O_v-BiOBr/Cu₃P high-low heterojunction with dual-channel charge transfer. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 350: 123913
- 38 Su W, Zhang Y, Kuklin A, et al. Enhanced charge transfer dynamics in a NiCo₂S₄-Zn_xCd_{1-x}S photothermal catalyst for efficient photoreforming of waste plastic. *ACS Catal*, 2024, 14: 13927–13939
- 39 Sang Y, Xue J, Hu J, et al. Enhanced photocatalytic reduction of Cr (VI) using porous hierarchical Bi₂O₃/Bi₂S₃ high-low heterojunctions: Novel strategies and charge transfer mechanisms. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2024, 700: 134808
- 40 Wang Z, Miao J, Tan T, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation via *in-situ* AIS/ZIS high-low junctions. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2025, 327: 125392
- 41 Jia X, Lu Y, Du K, et al. Interfacial mediation by Sn and S vacancies of p-SnS/n-ZnIn₂S₄ for enhancing photocatalytic hydrogen evolution with new scheme of type-I heterojunction. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2304072
- 42 Zheng J, Liu J, Feng X, et al. Outstanding photo-thermo synergy in aerobic oxidation of cyclohexane by bismuth tungstate-bismuth oxychloride high-low heterojunction. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 651: 304–318
- 43 Yan B, Peng J, Deng F, et al. Novel ZnFe₂O₄/Bi₂S₃ high-low junctions for boosting tetracycline degradation and Cr(VI) reduction. *Chem Eng J*,

2023, 452: 139353

- 44 Zhang X, Zhang J, Zha X, et al. Interfacial chemical bond and oxygen vacancies modulated $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{BiOBr}$ high-low junctions for enhanced photocatalysis gatifloxacin degradation. *Appl Surf Sci*, 2023, 641: 158548
- 45 Si W, Yang J, Cao Y, et al. Construction of rGO/BP/COF high-low heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172218
- 46 Luo Y, Shi G, Yu S, et al. Novel MIL-88B(Fe)/ZnTi-LDH high-low junctions for adsorption and photodegradation of tetracycline: Characteristics, performance, and mechanisms. *Chem Eng J*, 2023, 473: 145198
- 47 Ma Z, Zhan S, Zhang Y, et al. An electron transfer mediated mechanism for efficient photoreforming of waste plastics using a $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{ZnCdS}$ heterojunction. *Adv Mater*, 2025, 37: 2416581
- 48 Li X, Wan Y, Deng F, et al. Advances in Z-scheme and S-scheme heterojunctions for photocatalytic and photoelectrocatalytic H_2O_2 production. *Chin Chem Lett*, 2025, 36: 111418
- 49 Zhang L, Zhang J, Yu H, et al. Emerging S-scheme photocatalyst. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107668
- 50 Bao Y, Song S, Yao G, et al. S-scheme photocatalytic systems. *Sol RRL*, 2021, 5: 2100118
- 51 Zhu B, Jiang C, Xu J, et al. Quantum dots in S-scheme photocatalysts. *Mater Today*, 2025, 82: 251–273
- 52 Malefane M E, Khutlane J T, Managa M, et al. Triple S-scheme $\text{BiOBr}@/\text{LaNiO}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with plasmonic Bi-induced stability: Deviation from quadruple S-scheme and mechanistic investigation. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2024, 7: 181
- 53 Ding L, Lei M, Wang T, et al. Graphdiyne coordinated CoMo-MOF formed S-scheme heterojunction boosting photocatalytic hydrogen production. *Carbon Lett*, 2024, 34: 2099–2112
- 54 Tang Q, Wan Y, Pan Z, et al. Visible light-driven triazine-based S-scheme COF-TpTt@BiOBr heterojunction with oxygen vacancy for enhanced photocatalytic pollutants removal and hydrogen production. *Environ Res*, 2025, 269: 120901
- 55 Tao Y, Zhang S, Zhang J, et al. Efficient visible-light-driven alcohol oxidation coupled hydrogen production on 0D/0D “n- $\text{NiWO}_4/\text{p-CdS}$ ” S-scheme heterojunction. *J Materiomics*, 2025, 11: 100997
- 56 Zhang X, Yu J, 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. *Adv Sustain Syst*, 2023, 7: 2200113
- 57 Zhou T, Liu X, Zhao L, et al. Efficient photocatalytic H_2O_2 production and Cr(VI) reduction over a hierarchical $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{In}_4\text{SnS}_8$ Schottky junction. *Acta Physico-Chim Sin*, 2024, 40: 2309020
- 58 Bai X, Fu Z, Ma X, et al. Hydrophilic regulated photocatalytic converting phenol selectively over S-scheme $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$. *J Cleaner Production*, 2022, 369: 133099
- 59 Wang H, Jing L, Zhang H, et al. Novel flower-like $\text{SnIn}_4\text{S}_8/\text{WO}_3$ S-scheme heterojunction photocatalysts for enhanced oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *J Energy Chem*, 2025, 105: 373–384
- 60 Wang W, Cheng B, Luo G, et al. S-scheme heterojunction photocatalysts based on 2D materials. *Mater Today*, 2024, 81: 137–158
- 61 Liu J, Wei X, Sun W, et al. Fabrication of S-scheme $\text{CdS-g-C}_3\text{N}_4$ -graphene aerogel heterojunction for enhanced visible light driven photocatalysis. *Environ Res*, 2021, 197: 111136
- 62 Zhang S, Wang Q, Zhang P, et al. Nanoclay-modulated interfacial chemical bond and internal electric field at the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ p-n junction for efficient charge separation. *Small*, 2023, 19: 2300770
- 63 Zhang X, Zhong Y, Xiao T, et al. Construction of flower-like $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ p-n heterojunction for photocatalytic degradation of Congo Red dye. *J Mol Structure*, 2025, 1336: 142076
- 64 Zhang K, Ai Z, Huang M, et al. Type II cuprous oxide/graphitic carbon nitride p-n heterojunctions for enhanced photocatalytic nitrogen fixation. *J Catal*, 2021, 395: 273–281
- 65 Lu X, Wang L, Li Q, et al. Construction of $\text{CoTiO}_3/\text{BiOI}$ p-n heterojunction with nanosheets-on microrods structure for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutions. *Adv Powder Tech*, 2022, 33: 103354
- 66 Luo Z, Ye X, Zhang S, et al. Unveiling the charge transfer dynamics steered by built-in electric fields in BiOBr photocatalysts. *Nat Commun*, 2022, 13: 2230
- 67 Wang X, Jin Z, Li X. Monoclinic $\beta\text{-AgVO}_3$ coupled with CdS formed a 1D/1D p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Rare Met*, 2023, 42: 1494–1507
- 68 Lai S Q, Wang D K, Deng L Q, et al. Covalent bonding strategy to construct PANI-CTF-1 composite for efficient charge transfer and

- photocatalytic hydrogen production. *J Nanchang Hangkong Univ: Nat Sci*, 2023, 37: 59–66
- 69 Shi H, Fan J, Zhao Y, et al. Visible light driven $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic inactivation of *E. coli* and mechanism insight. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 121006
- 70 Yu X, Zhang J, Zhao Z, et al. NiO-TiO_2 p-n heterostructured nanocables bridged by zero-bandgap rGO for highly efficient photocatalytic water splitting. *Nano Energy*, 2015, 16: 207–217
- 71 Wang H, Niu R, Liu J, et al. Electrostatic self-assembly of 2D/2D $\text{CoWO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ p-n heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution: Built-in electric field modulated charge separation and mechanism unveiling. *Nano Res*, 2022, 15: 6987–6998
- 72 Xie Y, Zhang X, Ma P, et al. Hierarchical TiO_2 photocatalysts with a one-dimensional heterojunction for improved photocatalytic activities. *Nano Res*, 2015, 8: 2092–2101
- 73 Li X, Li Y, Zhu P, et al. Integrating Co_3O_4 with ZnIn_2S_4 p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production. *Intl J Energy Res*, 2022, 46: 15589–15601
- 74 Zhong Y, Wang Z, Zhang R, et al. Interfacial self-assembly driven formation of hierarchically structured nanocrystals with photocatalytic activity. *ACS Nano*, 2014, 8: 827–833
- 75 Zhong Y, Wang J, Zhang R, et al. Morphology-controlled self-assembly and synthesis of photocatalytic nanocrystals. *Nano Lett*, 2014, 14: 7175–7179
- 76 Xing Z, Dong K, Pavlopoulos N, et al. Photoinduced self-assembly of carbon nitride quantum dots. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 19413–19418
- 77 Zhou Y, Zhang Q, Lin Y H, et al. One-step hydrothermal synthesis of hierarchical $\text{Ag/Bi}_2\text{WO}_6$ composites: *In situ* growth monitoring and photocatalytic activity studies. *Sci China Chem*, 2013, 56: 435–442
- 78 Zhang S, He Z, Xu S, et al. *In situ* liquid-phase growth strategies of g- C_3N_4 solar-driven heterogeneous catalysts for environmental applications. *Sol RRL*, 2021, 5: 2100233
- 79 Sun B, Chen W, Zheng W, et al. *In-situ* controlled growth of ultrafine CeO_2 nanoparticles on reduced graphene oxides for efficient photocatalytic degradation. *J Catal*, 2023, 424: 106–120
- 80 Niu J, Wang L, Meng X H, et al. Preparation of $\text{Mo-Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S@NiCo}_2\text{S}_4$ doped-heterojunction system and its bifunctional photocatalytic performance. *J Liaocheng Univ Nat Sci Ed*, 2024, 37: 36–45
- 81 Yue X, Han L, Wang S, et al. *In-situ* growth of MgO@rGO core-shell structure via CO_2 thermal reaction for enhanced photocatalytic performance. *Adv Mater Inter*, 2024, 11: 2400073
- 82 Song Y, Zheng X, Yang Y, et al. Heterojunction engineering of multinary metal sulfide-based photocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2024, 36: 2305835
- 83 Li Y, Yang H, Li J, et al. One-step direct construction of S-scheme $\text{BaTi}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Sci China Mater*, 2024, 67: 2142–2152
- 84 Li N, Chen X, Wang J, et al. ZnSe nanorods- CsSnCl_3 perovskite heterojunction composite for photocatalytic CO_2 reduction. *ACS Nano*, 2022, 16: 3332–3340
- 85 Ma L, Liu M, Jing D, et al. Photocatalytic hydrogen production over CdS : Effects of reaction atmosphere studied by *in situ* Raman spectroscopy. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5701–5707
- 86 Li Z, Chen Y, Pei J, et al. *In situ* analysis photogenerated electron transport behavior of C self-doped carbon nitride for photocatalytic H_2 production. *ACS Catal*, 2024, 14: 12093–12101
- 87 Bai J, Shen R, Liang G, et al. Topology-induced local electric polarization in 2D thiophene-based covalent organic frameworks for boosting photocatalytic H_2 evolution. *Chin J Catal*, 2024, 59: 225–236
- 88 Zhao X, Lei M, Jin Z. Graphdiyne ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) based CuBr/GDY/MnMoO_4 dual S-scheme heterojunctions proved with *in situ* XPS for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2024, 457: 115868
- 89 Xin Z, Gao Y, Gao Y, et al. Rational design of dot-on-rod nano-heterostructure for photocatalytic CO_2 reduction: Pivotal role of hole transfer and utilization. *Adv Mater*, 2022, 34: 2106662
- 90 Zhou X, Ai C, Wang X, et al. F-surface modified ZnO for enhanced photocatalytic H_2O_2 production and its fs-TAS investigation. *J Materiomics*, 2025, 11: 100974
- 91 Zu D, Ying Y, Wei Q, et al. Oxygen vacancies trigger rapid charge transport channels at the engineered interface of S-scheme heterojunction for boosting photocatalytic performance. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405756

- 92 Ren Q, He Y, Sun Y, et al. Visualizing the dynamic evolution of light-sensitive $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ sites during photocatalytic CO_2 reduction with an advanced *in situ* EPR spectroscopy. *Sci Bull*, 2025, 70: 1097–1106
- 93 Zhou P, Navid I A, Ma Y, et al. Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting. *Nature*, 2023, 613: 66–70
- 94 Lin J, Du J, Zhu Y, et al. Enhanced piezoelectric photocatalytic activity of MXene/ $\text{ZnS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ via Three-in-One strategy based on dual Schottky heterojunction, interface electric field, and oxygen vacancy for pollutant degradation and removal. *Water Res*, 2025, 273: 123040
- 95 Teng Z, Yang H, Zhang Q, et al. Atomically dispersed low-valent Au boosts photocatalytic hydroxyl radical production. *Nat Chem*, 2024, 16: 1250–1260
- 96 Zhao X, Xiao S, Yao B, et al. DFT-based mechanistic exploration and application in photocatalytic heterojunctions. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 9770–9786
- 97 Zhang Y, Li Y, Yuan Y. Carbon quantum dot-decorated $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalytic micromotor for environmental remediation and DFT calculation. *ACS Catal*, 2022, 12: 13897–13909
- 98 Hu M, Alharbi J, Zhang H, et al. Advanced *in situ* characterization techniques for photocatalysis. *Chem Res Chin Univ*, 2025, 41: 237–253

Development of charge transfer mechanisms in high-low heterojunction

LIU HuiFang¹, LI XiBao^{1,2}, WANG HaiYan¹, DENG Fang², ZHOU YingTang³, LUO YiDan¹, XIE Yu², LIU Bin⁴, JIANG HuaLin², ZHANG Ye⁵, DING Lin², DONG Fan^{1,6} & ZHU YongFa⁷

¹ School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

² National-Local Joint Engineering Research Center of Heavy Metal Pollutants Control and Resource Utilization, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

³ Zhejiang Key Laboratory of Pollution Control for Port-Petrochemical Industry, Marine Science and Technology College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316004, China

⁴ Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

⁵ Lab of Optoelectronic Technology for Low Dimensional Nanomaterials, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

⁶ Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China

⁷ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Photocatalytic technology holds significant promise for addressing global energy and environmental challenges. The emergence of the high-low heterojunction represents a pivotal breakthrough in this field. This review comprehensively examines the concept, mechanism, fabrication strategies, diverse photocatalytic applications, and advanced characterization techniques of high-low heterojunctions. Derived from S-scheme heterojunction and p-n junction principles and optimized beyond conventional type-I heterojunctions, high-low heterojunctions enable efficient separation/migration of photogenerated carriers while retaining highly redox-capable species, thereby significantly enhancing photocatalytic performance. We focus on key fabrication strategies and elucidate their respective advantages and limitations in constructing heterojunctions with tailored energy band structures. The review further highlights the exceptional performance of these junctions in multiple aspects of applications. By systematically categorizing advanced characterization and theoretical simulation techniques according to their functionalities, this review provides multi-scale analysis of interfacial charge dynamics and atomic-level mechanistic insights. These insights offer crucial guiding principles for material design and photocatalytic mechanism interpretation. Finally, we discuss emerging research frontiers centered on interface engineering, advanced characterization, and machine learning-guided discovery to address persistent challenges in carrier recombination and stability optimization. It is expected that this comprehensive analysis will provide a foundational reference and inspire future innovations in high-low heterojunction photocatalysts with novel charge transfer mechanisms.

photocatalysis, type-I heterojunction, high-low heterojunction, S-scheme heterojunction, carriers separation

doi: [10.1360/SST-2025-0342](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0342)