极化电荷设计调控纳米复合体系的能带结构

刘研¹, 张国桢², 江俊^{2*}

1. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 功能分子固体教育部重点实验室, 芜湖 241000;

2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: jiangjl@ustc.edu.cn

2018-08-28 收稿, 2018-10-10 修回, 2018-10-17 接受, 2018-11-08 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2014CB848900)、国家自然科学基金(21473166)、中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDB-SSW-SLH018)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 光生电子空穴对分离是光催化领域的关键过程和核心议题之一。本文聚焦新型光催化复合材料的设计和调控, 系统地介绍了复合材料设计中通过体系能带结构的调控实现有效的电荷分离的常用手段, 包括构建肖特基结、p-n结等异质结构和诱导界面电荷极化; 包括构建三元复合结构ZnS-(CdS/金属), 利用金属纳米颗粒修饰半导体CdS, 调控CdS的能带结构, 实现ZnS-CdS异质结从I型到II型的转化; 通过在TiO₂-Ag₂S界面处复合Ag, 调控体系的能带结构, 设计出复合材料TiO₂-Ag-Ag₂S, 实现Z-方案; 设计了可以对太阳光进行全谱吸收的新型复合材料Cu₂S-CdS-ZnS, 并证实p-n结可以有效调控复合体系的能带结构。这些工作为纳米半导体复合材料在光电转换和光催化方面的发展提供了新的思路。

关键词 光催化, 复合材料, 肖特基结, p-n结, 极化电荷, 能带结构

催化是提高化学物质转化效率的根本途径, 对人类的可持续发展至关重要^[1]。特别是, 光催化可以利用可再生的太阳能将水转化成清洁能源氢气, 而氢气的产物是水, 可再次经太阳能制氢循环利用。因此光催化是解决能源危机和环境污染的有效途径。1972年, 日本科学家Fujishima和Honda^[2]在TiO₂的单晶电极上发现了光催化水解离的现象, 从此以后, 半导体光催化材料成为一个新兴的热点^[2~4]。但是, 单个的半导体材料性质单一, 难以满足人们对于光催化材料性能的需求。因此, 各种复合半导体材料被设计出来改进光催化效率。但是在原子水平上对复合材料进行理性设计, 有效调控复合材料中的电荷流动以实现电荷分离, 依然是光催化材料设计的难点和重要方向^[5~10]。

值得注意的是, 对于多组分的半导体复合体系,

由于半导体本征能带结构的限制, 更多地表现出了I型异质结的特性(图1)^[11~14], 即体系在光照射下而产生的光生电子和空穴均从半导体1(S1)流向半导体2(S2), 显然这十分不利于体系光生电荷的分离。为了使复合体系更有效地分离光生电子-空穴对, 利用肖特基结、p-n结等调控复合体系的能带结构, 进而实现整个体系内光生电子-空穴对的有效分离(图1)。这为突破半导体本征能带结构限制和设计新型光催化材料提供了新的思路。而纳米半导体材料(尺寸范围在1~100 nm)的尺寸小于其波尔激子半径时, 会表现出量子限制效应。因此, 很多报道指出通过对纳米材料的尺寸优化来调控材料的光电性质^[15,16]。而我们主要针对保持固有性质的纳米材料, 利用少量的金属或者半导体修饰有效调控纳米体系的能级位置, 从而调控整个材料的能带匹配^[17]。

引用格式: 刘研, 张国桢, 江俊. 极化电荷设计调控纳米复合体系的能带结构. 科学通报, 2018, 63: 3403-3411

Liu Y, Zhang G Z, Jiang J. Energy band engineering of multi-component heteronanostructures by polarization charge design (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3403-3411, doi: 10.1360/N972018-00883

图1 (网络版彩色)利用肖特基结、p-n结调控复合体系能带结构的示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of energy band alignment in semiconductor-based hybrid structures using Schottky junction/p-n junction

本文将详细介绍利用肖特基结和p-n结界面处的极化电荷(不同组分间的电负性存在差异,造成两者获取电子的能力不同)调控特定半导体的能带结构,以实现光解水能带匹配的理论设计.这些光催化异质结的理论设计基于第一性原理计算,通常采用密度泛函理论(DFT)计算得到体系的电子结构,然后基于电子结构分析能带匹配情况.该计算方法的实现依赖于1965年提出的Kohn-Sham方程,该方法引入无相互作用粒子并将难以准确给出的交换关联能部分用近似方法描述.常用的交换关联泛函近似有局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)等,本文的计算基于GGA中的PBE形式.

1 肖特基结调控复合体系能带结构

肖特基结是由金属和半导体直接紧密的接触而产生^[18].其最重要的特性是,仅允许电子单向流动,这是由于金属-半导体界面处存在肖特基势垒^[19].也是由于该特性,肖特基结被认为是促进光生电子-空穴对分离的理想结构.功函数是电子从费米能级迁移到真空能级所需要的最小能量,其表达式为($W_s = E_{vac} - E_F$).功函数的大小可以用来判断界面处的电子流向,即两个表面接触形成界面时,为了使两者的费米能级达成平衡状态,电子会从较低功函数的一侧流向具有较高的一侧.金属和半导体具有不同的功函数.当半导体的功函数大于金属的功函数时(图2(a)),两者接触后,为了在半导体和金属的费米能级

之间建立平衡状态,金属的电子扩散到半导体上(导致负电荷积累),而空穴留在金属上(积累正电荷).扩散的结果是在金属-半导体界面附近形成空间电荷区域,这使得界面处半导体的能带发生弯曲,直至半导体和金属的费米能级达到一致.应该注意的是,由于金属导带上的电子浓度很高,电子的流动对其费米能级无显著影响,而主要是半导体的费米能级在上升^[20].

本课题组^[21-23]利用肖特基结设计并合成了一系列的纳米复合材料,可以有效调控体系中的电荷流动,实现复合材料中的光生电子-空穴对的分离,提高其光催化性能.在这里介绍具有代表性的三元纳米异质结ZnS-CdS/M(Metal)和TiO₂-Ag-Ag₂S.

1.1 利用肖特基构建II型异质结构

半导体异质结是许多半导体技术的关键,被大量用于光催化材料.在异质结中,不同半导体之间的电荷流向严重影响光生电子-空穴对的分离,这是太阳能被利用的基础.因此,在设计光催化材料时,有效调控极化电荷的流动对于实现高效分离电荷是十分可取的方法.半导体异质结有两种常见类型:I型和II型.在I型异质结中(图2(b)),光照条件下,半导体ZnS中的光生电子和空穴都流向半导体CdS.显然,这只是有利于光电效应,但是对光生电子-空穴对的分离十分不利.而能带交错的II型异质结(图2(c))有利于将体系中的光生电子-空穴对分离到不同的半导

图2 (网络版彩色)不同能带结构的示意图. (a) 与金属接触后的半导体能带弯曲的示意图; I型异质结(b)和II型异质结(c)的能带结构图^[20]

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of the different band structure. (a) Schematic illustration of semiconductor energy band bending after contact with the metal. Band diagrams illustrating semiconductor-semiconductor junctions: (b) type I, (c) type II^[20]

体. 但是I型异质结构是最普遍的, 为了把I型异质结转变成光催化需要的II型异质结, 本课题组^[21,22]提出了一个新的概念性的策略: 用金属纳米颗粒选择性地复合到I型半导体异质结中的特定半导体上, 利用金属-半导体界面处的极化电荷调控半导体的能带结构, 进而改变复合体系的能带结构. ZnS和CdS是两种在光催化材料中被广泛研究的半导体^[24,25]. 其中, ZnS(带隙为3.6 eV)可以吸收紫外光, CdS(带隙为2.4 eV)能够吸收部分可见光. 两者复合后, 将会提高材料对于太阳光的吸收. 但是复合体系的能带结构是跨越式对准, 即形成I型异质结(图3(a)). 为了ZnS-CdS异质结从I型转变成II型, 分别选取Au, Pd和Pt作为金属纳米颗粒负载到半导体CdS上, 构建了三元异质结构 ZnS-(CdS/Au), ZnS-(CdS/Pd), ZnS-(CdS/Pt). 第一性原理计算的结果表明, CdS的功函数高于Au(图3(b)), CdS/Au异质结界面处的极化电荷将会从Au流向CdS, 差分电荷的结果也证明了这一点(图3(c)). 而大量的电子在CdS中积累, 使得其费米能级

抬升(即功函数降低, 图3(d)). 最终实现CdS与ZnS的能带匹配从I型转变成II型异质结(图3(e)). Pd和Pt的模拟结果表明, Pd和Pt单胞比Au有更多的电子流向半导体CdS, 致使CdS的费米能级抬升更高. 这也是实验光解水产氢的测试中ZnS-(CdS/Pd), ZnS-(CdS/Pt)比ZnS-(CdS/Au)体系光催化性能好的原因(图3(f)). 同时, 光解水产氢的测试也证明了该三元异质结构的光催化性能远好于ZnS-CdS异质结构. 所以, 在这些新的三元异质结构中, 光照条件下, CdS中的光生电子将会流向ZnS和金属纳米颗粒, 而光生空穴将会在CdS中积累, 进而有效分离光生电子-空穴对. 综上所述, 使用金属修饰复合半导体结构调控其能带结构来控制电荷的流向的策略, 对于改善复合半导体材料的光催化性能是可行的方法.

1.2 利用肖特基结构Z-方案结构

在上述的II型异质结中, 电子或者空穴在从一个半导体迁移到另一个半导体的过程中将会损失能量.

图3 (网络版彩色)ZnS-CdS/M体系的相关计算和实验结果. (a) 体相ZnS和CdS的计算能带结构; (b) Au和CdS的晶面静电势; (c) CdS/Au异质结界面处的电荷分布; (d) Au, Pd, Pt负载后CdS的静电势; (e) ZnS-(CdS/Metal)的能带结构和光生载流子的流向; (f) 不同体系在光照条件下的产氢速率^[21]

Figure 3 (Color online) Related computed and experimental results of the ZnS-CdS/M system. (a) Computed energy band structures of bulk ZnS and CdS; (b) the computed potential surface of Au and CdS; (c) the simulated charge distributions at the CdS(-110)/Au(-110) interface; (d) the computed potential surfaces of CdS(-110) after contact with Au, Pd and Pt; (e) energy band alignment and the flow of photo-generated carriers in ZnS-(CdS/Au) nanosystem; (f) comparison of H₂ evolution rates under visible-light irradiation using different photocatalysts^[21]

可以说是用电荷的氧化还原能力为代价来提高光生电子-空穴对的分离效率. 基于II型异质结, 构建Z-方案结构也是提高复合材料光催化性能的有效途径. Z-方案结构通常也是由两个半导体组成, 具有交错排列的能带结构. 如图4所示, 半导体1的若与半导体2的价带能力接近, 具有较低导带的半导体1的光生电子将会与具有较高价带的半导体2的光生空穴复合. 而留在半导体2导带中的光生电子和半导体1中的空穴分别进行还原和氧化反应, 从而整个体系完成氧化还原反应^[26,27]. 因此, 该方案极大地促进光生电子-空穴对在空间上的分离. 更为重要的是, Z-方案结构具有其他设计结构难以实现的优势, 即, 剩余的光生电子和空穴都可以很好地保持其高的氧化还原能力, 主要是很大程度地避免了光生电子和空穴从一个半导体迁移到另外一个半导体上而损失能量.

TiO₂是一个宽带隙的半导体材料, 被广泛用于光催化的研究^[28,29]. 将其与窄带隙(约为1.0 eV)的半导体复合, 将会形成吸收紫外、可见和近红外光的理想结构. 然而, 如图5(a)所示, 像Ag₂S等窄带隙半导

体与TiO₂复合后的能带结构是跨越式对准的, 这就限制了很多半导体用于构建可以进行全谱吸收的Z-方案结构的可能性. 为了解决这个问题, 本课题组^[23]设计了三元纳米异质结构Ag₂S-Ag-TiO₂, 其中, 利用面间Ag与Ag₂S形成肖特基结, 界面处的极化电荷调控Ag₂S的能带结构, 进而实现TiO₂和Ag₂S之间的Z-方案结构. 同时, Ag也是两个半导体之间的电子和空穴重新复合的媒介. 第一性原理的结果表明Ag-Ag₂S异质结构的界面处具有强烈的相互作用, 为电子在Ag和Ag₂S之间迁移造成可能性(图5(b)). 同时, Ag₂S的功函数高于Ag, Ag负载后的Ag₂S的功函数降低了近0.5 eV(图5(c)), 这是由于Ag₂S/Ag界面处的极化电荷从Ag流向Ag₂S, 大量极化电荷在Ag₂S积累, 致使Ag₂S的费米能级(能带)得到抬升(图5(d)). Ag和TiO₂形成的界面, 比Ag与Ag₂S的电子耦合作用相对弱了很多. 所以, 在没有外场作用的情况下, Ag-TiO₂界面处的极化电荷是很难从Ag流向TiO₂的, 即面间Ag对TiO₂的能带结构几乎没有影响. 所以, 三元纳米异质结构Ag₂S-Ag-TiO₂的能带结构实现了

图4 (网络版彩色)在Z-方案结构中的能带弯曲和电荷转移的示意图^[20]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of band bending and charge transfer driven by photo-excitation of a Z-scheme system^[20]

图5 (网络版彩色)Ag₂S-Ag-TiO₂体系的相关计算和实验结果. (a) 体相TiO₂和Ag₂S的计算能带结构; (b) Ag/Ag₂S异质结构的优化模型; (c) 单独的Ag₂S(103)和Ag负载后的Ag₂S(103)的晶面静电势; (d) Ag/Ag₂S界面处电子从Ag流向Ag₂S后的能带变化示意图; (e) Ag₂S-Ag-TiO₂的能带结构和光生电荷流向; (f) 不同体系在不同光照下的光电响应测试^[23]

Figure 5 (Color online) Related computed and experimental results of the Ag₂S-Ag-TiO₂ system. (a) Computed energy band structures of TiO₂ and Ag₂S; (b) theoretically optimized atomic model for the Ag(200)-Ag₂S(103) interface; (c) the computed potential surfaces of bare Ag₂S(103) and Ag₂S(103) after contact with Ag(200); (d) schematic depicting the flow of electrons from Ag with a higher Fermi level; (e) energy band alignment and the flow of photo-generated carriers in Ag₂S-(Ag)-TiO₂ nanosystem; (f) transient OCVD from the photoanodes composed of Ag₂S-(Ag)-TiO₂ hybrid structures, bare TiO₂, and bare Ag₂S following exposure to various light illumination sources^[23]

Z-方案, Ag₂S中的光生空穴和TiO₂中的光生电子通过面间Ag复合, 而Ag₂S体系中的光生电子进行还原反应, TiO₂的光生空穴进行氧化反应(图5(e)). 在此基础上, 实验合成了该三元纳米异质结, 并从实验测试发

现, 该结构在全光谱光照射下, 其光催化制氢性能优异, 并且体系光生电子-空穴对可以有效分离(图5(f)). 综上所述, 在两个半导体中加入面间Ag, 可以有效构建可以太阳光全谱吸收的Z-方案结构.

2 p-n结调控复合体系能带结构

p型半导体-n型半导体复合是可以形成另外一种常见的异质结,即p-n结.其中,p型半导体中空穴的数目远大于电子数目,而n型半导体中电子的数目大大多于空穴数目,所以把这两种半导体复合到一起,在两者的界面处就存在两种载流子的浓度差,即p区的空穴多于n区,且n区的电子多于p区.因此在这种浓度差的驱动下,p区的空穴向n区流动,n区的电子向p区扩散.那么,当两者接触时,n型半导体中的自由电子将流向p型半导体,直到两者的费米能级相等.这就致使了p型半导体的能带向上移动,并在界面处发生弯曲.此时产生p-n结(图6).

如前文所述,由于ZnS-CdS异质结是I型结构,不利于材料中的光生电子-空穴对的分离,而且该复合材料只能吸收太阳光谱中的可见和紫外部分.为了实现复合体系对太阳光全谱吸收,同时,又具备高效的光催化能力,本课题组^[30]利用p型半导体Cu₂S和n型半导体CdS之间形成的p-n结,设计出了Cu₂S-CdS-ZnS纳米异质结构.功函数的模拟结果表明,Cu₂S-CdS异质结构中Cu₂S的功函数比纯Cu₂S的功函数降低很多(图7(a)).如图7(b)所示,Cu₂S-CdS异质结界面处的极化电荷是从CdS流向Cu₂S.这也解释了复合后的Cu₂S的费米能级升高的原因,同时,异质结

中Cu₂S和CdS的态密度图也证明了Cu₂S的能带抬升(图7(c)).所以,在该三元纳米异质结构中,光照条件下,光生电子由ZnS和Cu₂S流向CdS,而光生空穴全部流向Cu₂S,实现光生电子-空穴对在空间上的有效分离(图7(d)).实验上把Cu₂S-CdS-ZnS纳米异质结构成功合成,并发现该结构在可见光区域,紫外光区域,以及红外区域都有吸收,实现了太阳光的全谱吸收(图7(e)).同时,该三元复合结构具有高的光电转换效率(图7(f)).综上所述,Cu₂S有选择的负载在CdS上,两者形成p-n结,进而使得三元异质结构的能带出现交错间隙对准.这样的能带位置有利于该三元纳米体系在吸收全谱太阳光的同时,实现光生电子和空穴的分离.

3 结论与展望

随着人们对于光催化的机理认识的深入,光催化复合材料的设计已经步入了理性设计的时代.通过控制体系中电荷的流向,可以合理设计以满足不同的应用需求.在这里,我们的目标是从调控能带结构的角度介绍复合光催化材料设计的新策略,以实现体系中电荷流向的有效控制,从而高效利用太阳能.通过以上3个具有代表性的例子,我们想要传达的重要信息是极化电荷可以有效调控半导体的能带结构,影响整个体系的能带匹配,进而控制体系中

图6 (网络版彩色)p-n异质结的能带结构形成的示意图^[5]

Figure 6 (Color online) Schematic band diagrams illustrating the formation of a p-type semiconductor-n-type semiconductor junction^[5]

图 7 (网络版彩色) ZnS-CdS-Cu₂S 体系的相关计算和实验结果. (a) 纯 Cu₂S 和 CdS-Cu₂S 异质结中 Cu₂S 的功函数; (b) CdS-Cu₂S 界面处的电荷分布; (c) CdS-Cu₂S 异质结中 CdS 和 Cu₂S 的态密度图; (d) ZnS-CdS-Cu₂S 纳米体系的能带结构和光生电子-空穴对的流向; (e) ZnS-CdS-Cu₂S 纳米体系在紫外、可见、红外区域的光吸收谱; (f) 在全谱太阳光下, 3 个纳米体系的光电流响应^[30]

Figure 7 (Color online) Related computed and experimental results of the ZnS-CdS-Cu₂S system. (a) The computed potential surface of bare Cu₂S and Cu₂S parts at the CdS-Cu₂S; (b) the simulated charge distributions at the CdS-Cu₂S interface; (c) the computed partial density of states (DOS) for the CdS and Cu₂S parts at the CdS-Cu₂S interface; (d) energy band alignment and the flow of photo-generated carriers in ZnS-CdS-Cu₂S nanosystem; (e) absorption spectrum for ternary ZnS-CdS-Cu₂S heteronanosystem, demonstrating the absorption range of UV, vis and NIR; (f) photoelectric response versus time (*J-t*) curves measured under chopped full-spectrum irradiation^[30]

电荷的流向, 最终影响材料的光催化性能. 因此, 我们相信人们将会继续采用调控能带结构的方式来设计更佳的光催化结构, 以显著提高材料的性能. 尽管在利用不同异质结来设计复合光催化材料方面取得了一定的成功, 但是对光催化材料开发的相关研究仍然存在很多挑战和机遇. 第一个挑战来自于人们对于光催化材料中的电荷流动并未完全理解. 在实际体系中, 多个因素相互作用的实际过程远比近似模拟过程要复杂得多. 由于已知机理是基于简化模型的特征和计算数据发展而来, 因此这些机理提供

的解释远不能揭示真实的过程. 所以, 我们应该继续发展和使用更加复杂的模型体系展开研究. 第二个挑战是光催化材料设计的研究, 无论实验还是计算, 仍然遵循试错模式, 显然这种方法在新能源材料需求不断增长下是落后的. 与此同时, 近年新兴了一门数据驱动的计算材料学, 其是基于现有材料进行机器学习^[31]. 由于材料科学大量数据的积累和人工智能技术的快速发展, 新型光催化材料设计的方法正以前所未有的规模和速度出现, 所以材料设计的新时代正在来临.

参考文献

- Voiry D, Shin H S, Loh K P, et al. Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. *Nat Rev Chem*, 2018, 1: 0105
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37
- Schultz D M, Yoon T P. Solar synthesis: Prospects in visible light photocatalysis. *Science*, 2014, 343: 1239176
- Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- Bai S, Jiang J, Zhang Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2893–2939

- 6 Yang L, Li X Y, Zhang G Z, et al. Combining photocatalytic hydrogen generation and capsule storage in graphene based sandwich structures. *Nat Commun*, 2017, 8: 16049
- 7 Liu Y, Zhu Q, Li X Y, et al. Combining high photocatalytic activity and stability via subsurface defect in TiO_2 . *J Phys Chem C*, 2018, 122: 17221–17227
- 8 Wu Z Y, Cui P, Zhang G Z, et al. Self-adaptive switch enabling complete charge separation in molecular-based optoelectronic conversion. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 837–843
- 9 Zhang N, Li X Y, Ye H C, et al. Oxide defect engineering enables to couple solar energy into oxygen activation. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8928–8935
- 10 Li J, Zhan G M, Yu Y, et al. Superior visible light hydrogen evolution of Janus bilayer junctions via atomic-level charge flow steering. *Nat Commun*, 2016, 7: 11480
- 11 Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. Quantum dots for live cells, *in vivo* imaging, and diagnostics. *Science*, 2005, 307: 538–544
- 12 Qian L, Zheng Y, Xue J, et al. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures. *Nat Photon*, 2011, 5: 543–548
- 13 Chen O, Zhao J, Chauhan V P, et al. Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. *Nat Mater*, 2013, 12: 445–451
- 14 Oh N, Nam S, Zhai Y, et al. Double-heterojunction nanorods. *Nat Commun*, 2014, 5: 3642
- 15 Wu K F, Lian T Q. Quantum confined colloidal nanorod heterostructures for solar-to-fuel conversion. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3781–3810
- 16 Donegá C. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1512–1546
- 17 Smith A M, Nie S. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Acc Chem Res*, 2009, 43: 190–200
- 18 Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell Labs Tech J*, 1949, 28: 435–489
- 19 Hou W, Cronin S B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1612–1619
- 20 Wang X J, Zhang G Z, Yang L, et al. Material descriptors for photocatalyst/catalyst design. *Comput Mol Sci*, 2018, 8: e1369
- 21 Zhuang T T, Liu Y, Sun M, et al. A unique ternary semiconductor-(semiconductor/metal) nano-architecture for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11495
- 22 Zhuang T T, Liu Y, Li Y, et al. One-dimensional colloidal hetero-nanomaterials with programmed semiconductor morphology and metal location for enhancing solar energy conversion. *Small*, 2017, 13: 1602629
- 23 Li Y R, Li L L, Gong Y Q, et al. Towards full-spectrum photocatalysis: Achieving a Z-scheme between Ag_2S and TiO_2 by engineering energy band alignment with interfacial Ag. *Nano Res*, 2015, 8: 3621–3629
- 24 Hu J S, Ren L L, Guo Y G, et al. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 117: 1295–1299
- 25 Zong X, Yan H, Wu G, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7176–7177
- 26 Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems. *Adv Mater*, 2014, 26: 4920
- 27 Kudo A. Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation. *MRS Bull*, 2011, 36: 32–38
- 28 Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987
- 29 Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, 331: 746
- 30 Zhuang T T, Liu Y, Li Y, et al. Integration of sulfides enables enhanced full-spectrum solar energy absorption with efficient charge separation. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6396–6400
- 31 Nosengo N. Can artificial intelligence create the next wonder material? *Nature*, 2016, 533: 22

Summary for “极化电荷设计调控纳米复合体系的能带结构”

Energy band engineering of multi-component heteronanostructures by polarization charge design

Yan Liu¹, Guozhen Zhang² & Jun Jiang^{2*}

¹ Key Laboratory of Functional Molecular Solids, Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China;

² Department of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: jiangjl@ustc.edu.cn

Catalysis is the key to improve efficiency of materials transformation, which is crucial for sustainable development. For example, photocatalytic water splitting can use clean solar energy to produce hydrogen from water, which is clean and renewable. Unfortunately, efficiencies of photocatalysts are typically low. One of main bottlenecks lies in substantial charge recombination. Consequently, much effort has been made to promote effective charge separation with new types of photocatalytic materials. Among all available means of promoting charge separation, regulation of charge flow through heterojunction is a well-accepted and effective approach in photocatalytic materials design. This review will summarize three of representative work of heterojunction design for photocatalyst contributed by our group: A ternary semiconductor-(semiconductor/metal) model (e.g., ZnS-(CdS/Au), ZnS-(CdS/Pd), and ZnS-(CdS/Pt)). In this design, a metallic nanoparticle (M) is interfaced with CdS. The difference of work function between M and CdS will drive the polarization charges flow from M to CdS until reaching equilibrium of Fermi levels. And then the Fermi level of CdS has a upshift. Therefore, the band alignment transforms from the straddling gap (type I) of ZnS-CdS heterojunction to the staggered gap (type II) of ZnS-(CdS/metal). As a result, photogenerated electrons are kept on the surface of ZnS and metal, and holes in the CdS. Improvement of photocatalysis performance in water splitting is attained through this architecture: a Ag₂S-Ag-TiO₂ hybrid nanostructure. We use the wide-bandgap semiconductor TiO₂ and the narrow-bandgap semiconductor Ag₂S to design the Z-scheme structure, and integrate an interfacial Ag between TiO₂ and Ag₂S. The interfacial Ag and Ag₂S have strong hybridizations at the Ag-Ag₂S interface, and form Schottky junction. The polarization charge at the interface of the Schottky junction flows from Ag to Ag₂S until reaching the equilibrium. This causes a upshift in the Fermi level of Ag₂S. But the electronic structure coupling of the TiO₂-Ag interface is relatively weak. As a result, the polarization charge in Ag can hardly flows to the TiO₂. Taken together, the energy band upshift of Ag₂S enables the formation of the Z-scheme structure in the Ag₂S-Ag-TiO₂ system. Therefore, under the full-spectrum light illumination, photogenerated electrons in TiO₂ flow towards Ag₂S through the interfacial Ag, and then recombine with the photogenerated holes in Ag₂S. This results in the accumulation of photogenerated electrons and holes in Ag₂S and TiO₂, respectively. Therefore, the ternary system forms a Z-scheme structure that allows for full-spectrum sunlight absorption; A ternary ZnS-CdS-Cu₂S heteronanostructure. Through combination of CdS and ZnS, a binary ZnS-CdS heteronanostructure exhibits the wide absorption range of vis and UV. We choose the NIR absorption Cu₂S to incorporate into ZnS-CdS, so as to further absorb solar energy to reach the full-spectrum. To demonstrate the ZnS-CdS-Cu₂S system for the separation of photogenerated electrons and holes, we utilize density functional theory to study the bandgap alignment. Both of ZnS and CdS are n-type semiconductor, and the work function of them are almost the same. So that the interaction between ZnS and CdS is very weak. The first-principles simulations demonstrate that the construction of p-n junction between CdS and Cu₂S forms staggered gaps. Such band structure enables the ZnS-CdS-Cu₂S system to separate photogenerated electrons and holes. In summary, steering charge flow in hetero-nanostructures via charge polarization can effectively modify the energy band alignment to promote the separation of photogenerated electron-hole pairs. It provides new ideas for the development of nano-semiconductor composites materials in photoelectric conversion and photocatalysis. At the same time, we also believe that a better photocatalytic material with its performance significantly improved will be designed by adjusting the band structure.

photocatalysis, composite materials, schottky junction, p-n junction, polarization charge, band structure

doi: 10.1360/N972018-00883