

钙钛矿光化学体系的表界面调控及制氢应用

文/王凯旋 李 东 方 媛 李煜璟
北京理工大学材料学院

摘要：绿电制氢是解决日益严重的能源危机和实现“双碳”目标的关键技术，而光化学制氢是实现高效绿电制氢的重要途径。卤化物钙钛矿材料因其出色的光电性能在光化学制氢领域逐渐受到人们的关注。本文主要介绍了光化学制氢技术路线，概述了钙钛矿的结构特性，总结了钙钛矿光化学制氢反应体系的优化方法，即通过一系列表界面调控方法，改善钙钛矿光生载流子迁移，提升钙钛矿光催化效率，为基于钙钛矿的高效光催化制氢体系的设计提供新的思路。

关键词：光化学制氢；钙钛矿；光电特性；表界面调控

全球人口数量的增长和社会经济的持续发展，对能源的需求逐渐增加。但传统能源的使用不仅对地球环境造成极大污染，而且作为不可再生能源，能源紧张问题日益突显。在我国“双碳”政策的大背景下，开发环境友好型的绿色环保能源技术及低碳生产科技迫在眉睫。

据报道，每年大约有385亿J的太阳能辐射到地球。如果能够利用1%的太阳能，就可以满足人类生活的基本需求，所以太阳能逐渐受到人们的广泛关注。光化学制氢作为一种将太阳能转换为化学能的清洁能源技术，在能源研究领域受到越来越多的关注。20世纪70年代Fujishima和Honda首次发现对TiO₂电极施加光照，水可以在TiO₂表面发生分解现象，这一开创性的发现为后续的光催化研究打下了坚实的基础。在之后的不断探索研究中，光催化技术逐渐开辟了新的研究方向，包括裂解水制氢、CO₂还原成有机燃料、污染物降解以及有机物合成等。目前光催化技术凭借其环境友好的特性，具有很高的研究价值和广阔的应用前景。

卤化物钙钛矿光化学制氢

氢具有热值大、能量密度高和燃烧后温室气体零排放等特点，是一种高效的清洁能源。根据生产来源及制氢过程中的碳排放情况，氢能主要分为灰氢、蓝氢和绿氢三种类型，其中绿氢作为使用可再生能源制造的氢气，在制备过程中基本没有碳排放，被视为最理想的氢能来源。太阳能制氢技术可以将太阳能转化为氢能，是生产绿氢最重要且发展最快的方向。目前太阳能制氢技术大致分为光催化（PC）制氢、光电化学（PEC）制氢、光伏-电化学（PV-EC）制氢、太阳能热化学（STC）制氢、光热催化（PTC）制氢和光生物制氢，如图1所示。光-化学制氢是下一代高效制氢技术，迄今为止，针对光-化学制氢的研究主要集中于光催化制氢和光电化学制氢两条技术路线。

光催化反应通常经历三个过程：①半导体经光照射吸收光子产生光生电子-空穴对；②电荷分离并迁移至光催化剂表面的反应活性位点；③光生电子和空穴在催化活性位点进行氧化还原反应。在光催化反应中，光催化剂的选择至关重要，经过几十年

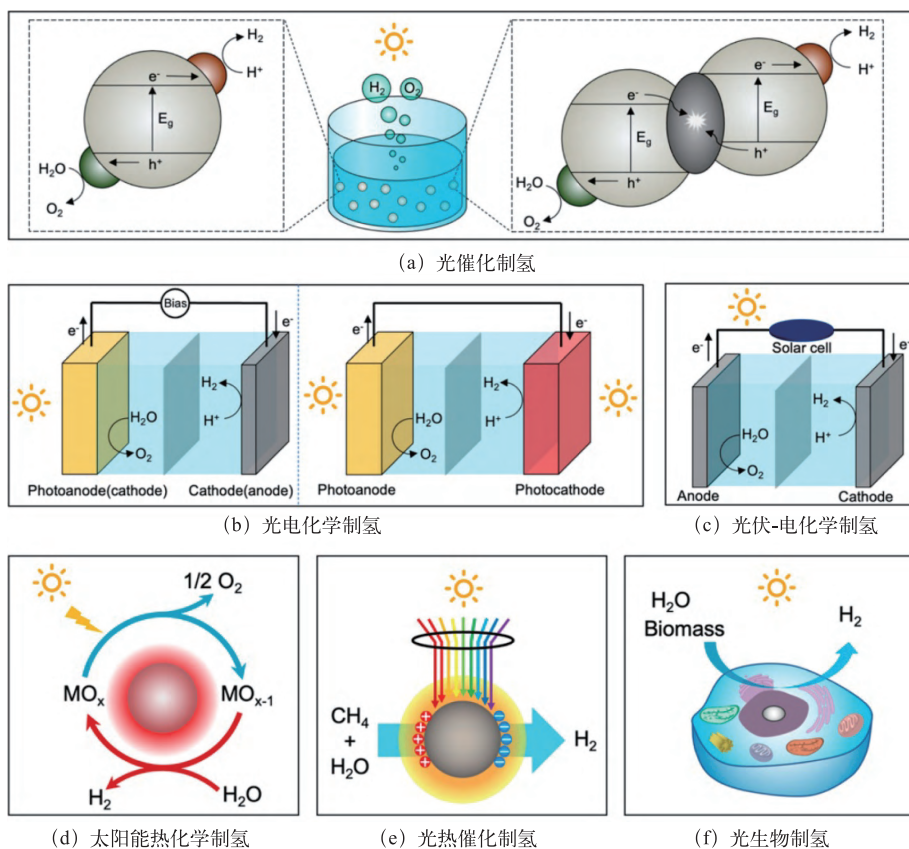


图1 各种太阳能驱动的制氢方法

的发展,先后发展出金属氧化物、金属有机框架材料、金属硫化物和非金属材料等光催化剂。但这些传统的光催化材料仍然存在可见光利用率低和光生载流子复合快等问题,因此开发催化性能更加优异的新型光催化材料,具有重要的意义。相较于传统的半导体材料,卤化物钙钛矿材料具有更宽的吸光范围、较长的载流子寿命及可调控的能带结构等优异的光电性能,引起全球科研人员的广泛关注。

金属卤化物钙钛矿材料的化学通式一般表示为 ABX_3 ,A位为一价金属离子 Cs^+ 或者 Rb^+ ,也可以是有机阳离子 MA^+ 或者 FA^+ 等;B位是二价阳离子 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ;X位是 Br^- 、 Cl^- 及 I^- 等卤素阴离子。金属卤化物钙钛矿的晶体结构如图2所示,其中心呈八面体结构。钙钛矿材料的能带位置由于 ABX_3 中组分的不同而有所差异,因此可以通过优化A、B和X的组分比例调控材料的能带结构,使其适用于不同的催化反应。

2016年,Ki Tae Nam课题组首次在可见光照射下成功利用 $MAPbI_3$ 催化裂解HI溶液生成 H_2 ,开启了金属卤化物钙钛矿在光催化制氢领域的应用先

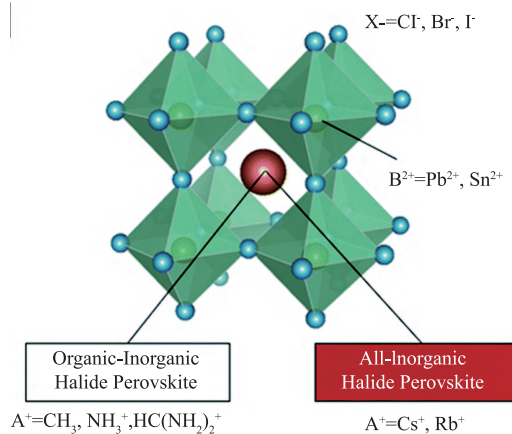


图2 ABX_3 金属卤化物钙钛矿晶体结构示意图

河。同时研究人员通过卤素掺杂,采用梯度光催化,构建了 $MAPbBr_{3-x}I_x$ 带隙漏斗结构,通过实现碘浓度梯度的方法促进了电荷从内部向表面的转移,为光生载流子的迁移提供了平滑的漏斗通道。除了直接制备钙钛矿光催化剂进行光催化制氢外,还可以构建钙钛矿光电极来实现光电催化制氢。但是在少量水分的情况下钙钛矿材料结构容易被破坏,所以为了保护光电极不受电解液的破坏,通常使用致

密的金属层加以保护。

尽管钙钛矿光化学制氢已经取得了一定的进展，但是光化学制氢的性能还没有达到所期望的水平，所以有必要针对钙钛矿材料光催化性能的提升进行更加深入的研究。表面和界面结构调控设计是提升钙钛矿光催化性能的重要手段，如图3所示。在表面调控方面，主要通过表面配体的调控、表面终端的调控、缺陷以及形貌调控等方法促进钙钛矿材料载流子的迁移以及活性位点的暴露；而在界面调控方面，主要通过能带结构调控、微纳尺度界面结构调控、宏观/介观尺度光电极界面设计等方法促进钙钛矿光催化性能的提升。

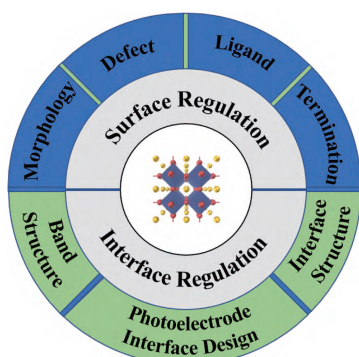


图3 表界面调控相关措施

表面调控对钙钛矿催化性能的影响

作为理想的光催化材料，需要控制材料表面缺陷来抑制光生载流子非辐射复合的发生，同时也需要尽可能地暴露反应的活性位点。针对表面调控，目前大多数研究主要集中在表面配体以及缺陷的调控，同时应当保证催化位点能够有效地暴露在钙钛矿表面，从而提升钙钛矿材料的催化性能。

1. 表面配体调控

表面配体因分子链长度、支化程度的不同，对钙钛矿的催化性能产生一定的影响。通过配体交换的方法挑选适宜特定反应的表面配体，天津理工大学鲁统部课题组以此构建了以短链甘氨酸为表面配体的CsPbBr₃钙钛矿纳米晶。由于甘氨酸中氨基的存在以及分子链长度、支化程度的减小，该材料促进了钙钛矿光生载流子迁移并提升了CO₂吸附能力，同时显示出优异的光催化稳定性。还有一些研究表明，表面配体工程对CsPbBr₃量子点的光催化活性最大化及保持量子点优异的稳定性是至关重要

的。王连洲课题组利用乙酸乙酯/己烷分别洗涤不同的次数，得到三种具有不同配体密度的CsPbBr₃量子点。根据图4所示的研究结果，样品含有的表面配体越多，其光化学稳定性越好；但是含有过多的表面配体则需要更长的反应活化时间。这项工作有助于更好地理解卤化铅钙钛矿的表面配体工程，并更好地控制钙钛矿纳米晶的表面特性。

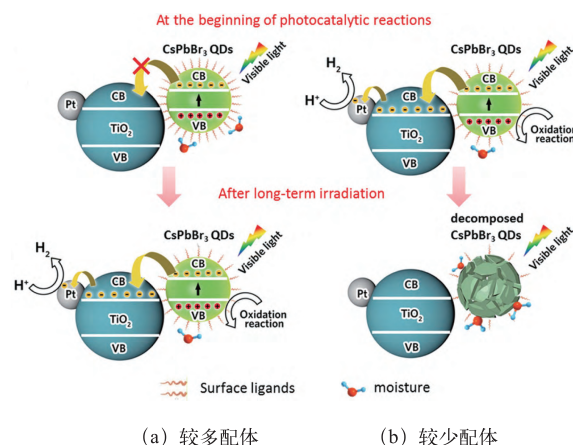


图4 CsPbBr₃ QDs/Pt-TiO₂光催化剂的电荷转移和析氢反应过程示意图

2. 表面缺陷调控

在金属卤化物钙钛矿纳米晶的表面通常存在一些缺陷，这些缺陷主要来自于合成过程中，A、B、X的非化学计量比使纳米晶出现卤素空位，而且洗涤钙钛矿纳米晶表面配体时，随着表面配体的去除也会出现空位。浙江师范大学李正全团队提出用四氟硼酸盐作为缺陷处理剂，通过负载钴作为助催化剂来改性CsPbBr₃纳米晶的表面缺陷，改性过程如图5所示。在缺陷改善过程中，高浓度的BF₄⁻通过静电取代CsPbBr₃ NCs的配体，同时缺陷层与CsPbBr₃纳米晶的相互作用较弱，随着配体的剥离，纳米晶表面的缺陷层也逐渐脱落，随后将带正电荷的Co²⁺通过静电相互作用与BF₄⁻相结合，Co²⁺作为活性位点从CsPbBr₃ NCs表面捕获光生电子，促进了光生电子-空穴对的分离。

3. 表面终端结构调控

表面终端结构对钙钛矿纳米晶的催化性能产生重要影响，这是因为表面终端的差异会影响特定光催化过程中反应物分子的活化和载流子的迁移。例如在有机-无机杂化钙钛矿MAPbI₃中，稍微过量的PbI₂可以降低MAI终端的表面覆盖率，形成富铅的

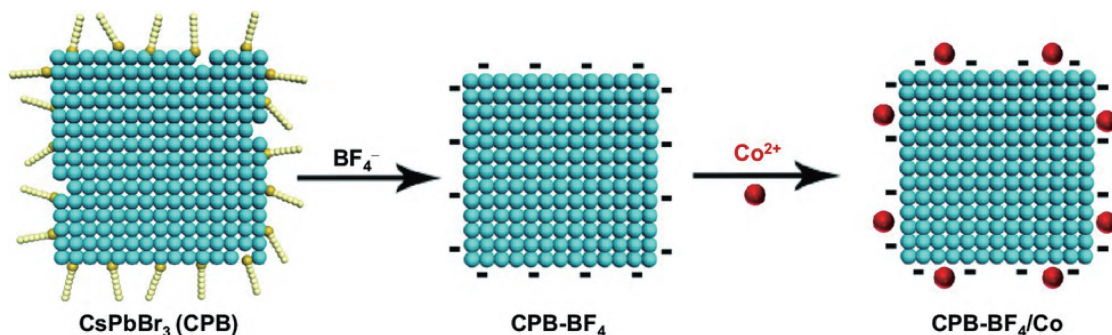


图5 CsPbBr₃纳米晶表面改性过程

表面层, 研究表明, 这种表面富铅结构可以有效地抑制非辐射复合, 延长载流子寿命, 从而提升光催化性能, 对以后析氢催化剂表面结构的调控具有很好的借鉴意义。

界面调控对钙钛矿催化性能的影响

对于复合材料, 两者之间化学成分有明显变化, 构成彼此结合的区域称为复合材料界面。当基体和增强体相互结合时将发生一定的相互作用, 界面区域通过影响载流子的迁移, 对材料的整体性能产生决定性的影响, 因此研究钙钛矿光催化剂的界面调控具有重要意义, 有利于钙钛矿材料在光催化制氢领域取得进一步突破。

1. 能带结构调控

钙钛矿光催化剂界面处的载流子动力学调节一直是设计和改善钙钛矿基光催化剂的最大挑战。构建异质结调控能带结构是目前界面调控中最常使用的方法。如图6所示, 传统异质结一般分为三种类型, 对应三种不同的电荷传输, 其中应用最为广泛的的就是II型异质结。在II型异质结中, 由于其中一个半导体的导带和价带能级都高于另一半导体的相应能级, 因此在太阳光照射下光生电子和空穴分别迁移至不同的半导体, 实现电子-空穴对的分离。虽然II型异质结可以增强电荷分离, 但是由于能级结构的改变, 氧化还原反应的驱动能力有所下降。2013年直接Z型异质结的构建解决了上述问题。在这种异质结体系中, 氧化还原反应分别在较高的氧化还原能级的半导体表面发生, 没有降低驱动能力。相较于II型异质结电子转移之间产生的静电斥力, 直接Z型异质结的电子转移更加容易, 有利于光催化性能的提升。

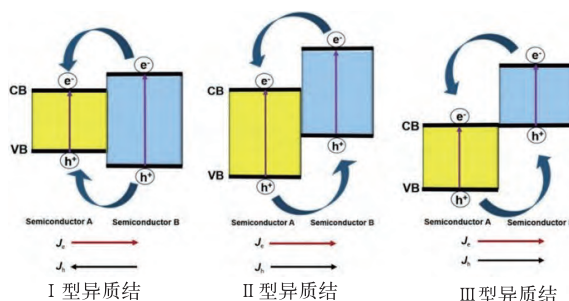


图6 三种不同类型异质结结构示意图

2. 界面结构调控

钙钛矿界面结构调控包括界面相互作用的优化及复合材料间维度的调控。复合材料的界面相互作用包含物理吸附和化学吸附。物理吸附是由范德华力构建, 在吸附过程中不改变物质原来的物化性质, 吸附能小, 吸附速度快, 但复合材料之间容易发生脱落; 化学吸附由化学成键构成, 复合材料之间存在电子的转移, 吸附能大, 吸附速度较慢, 复合材料之间不易发生脱落, 催化体系稳定性得到提升。复合材料间维度的调控主要涉及二维-零维复合结构、二维-一维复合结构和二维-三维复合结构的选择。根据特定的催化反应, 选择合适的界面结构, 增强钙钛矿制氢活性。

3. 光电极界面设计

除了能带结构调控及界面结构调控, 针对钙钛矿光电极的界面设计在界面调控工程中也非常重要。在光电催化反应体系中, 光催化与电催化协同作用, 电催化的外置偏压促进光生电荷的定向传输, 光催化弥补电催化过程中的过能消耗, 通过二者的协同作用共同提升氧化还原效率。因此, 要实现高效的光电催化必须同时满足以下关键标准: ①有效利用太阳光宽的光吸收范围; ②光电极有效电荷

转移；③以最小的过电位消耗光生载流子进行表面反应；④实际应用中光电极优异的稳定性。

基于上述标准，通过对钙钛矿光电极的结构化设计，可提升光电催化性能。钙钛矿光电极体系通常包括多层结构，光电极与电解液之间的界面工程及光电极内部自身的界面调控是实现高效光电析氢的重要手段。如图7所示，Crespo尝试在钙钛矿光电极上沉积一层InBiSn合金和Pt催化剂，封装金属层的引入不仅可以有效地保护吸光层，而且促进了光生电子迁移至Pt催化层进行产氢反应。所以通过合理的钙钛矿光电催化界面设计，可以进一步推动钙钛矿制氢技术的发展。

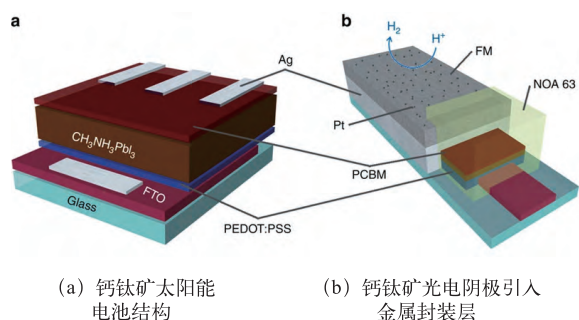


图7 钙钛矿光电极改进措施

总结与展望

为了缓解全球能源危机问题，太阳能制氢技术作为生产氢能源最重要和发展最快的方向，具有深远的战略意义。近年来，随着对钙钛矿在光电领域应用的深入研究，钙钛矿光化学制氢技术逐渐取得重大突破，成为绿电制氢技术中的开拓者。但是就目前而言，利用钙钛矿光催化技术来实现大规模制氢仍然面临诸多问题，需要深入开展以下几方面的研究：

1) 加强基础理论研究，通过发展先进表征技术，探索钙钛矿制氢的相关机理，明晰其结构降解和物化性能衰减机制，为后续制氢体系的设计提供理论指导。

2) 通过表界面结构设计与优化，设计新型高效、绿色低成本的钙钛矿光催化材料以及反应体系，推动规模化制氢的工业应用。

希望在不断地探索之下，钙钛矿制氢技术能够在解决能源危机及环境污染方面发挥至关重要的作用。EA

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] 吴芝, 孙岚, 林昌健. 太阳能光催化制氢研究进展 [J]. 电化学, 2019, 25(5): 529-552.
- [3] 展树中, 杨浩. 一种新型光催化制氢系统设计 [J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(7): 6-9.
- [4] SONG H, LUO S, HUANG H, et al. Solar-driven hydrogen production: Recent advances, challenges, and future perspectives [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1043-1065.
- [5] KAMAT P V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(5): 663-672.
- [6] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展 [J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [7] REN K, YUE S, LI C, et al. Metal halide perovskites for photocatalysis applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(2): 407-429.
- [8] 潘莹, 张帆, 高华. 太阳能钙钛矿电池技术发展和经济性分析 [J]. 中外能源, 2022, 27(7): 23-28.
- [9] ZHOU Y, ZHAO Y. Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(5): 1495-1511.
- [10] PARK S, CHANG W J, LEE C W, et al. Photocatalytic hydrogen generation from hydriodic acid using methylammonium lead iodide in dynamic equilibrium with aqueous solution [J]. Nature Energy, 2016, 2(1): 1-8.
- [11] WU Y, WANG P, GUAN Z, et al. Enhancing the photocatalytic hydrogen evolution activity of mixed-halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ Achieved by Bandgap Funneling of Charge Carriers [J]. Acs Catalysis, 2018, 8(11): 10349-10357.