

金属卤化铅钙钛矿可见光催化研究进展

刘纯希, 陈金超, 陈 智, 王伟伟, 陈翔宇, 杨秀茹,
钱笑笑, 赵 婉, 卫国英

(中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 由化石能源消耗所引发的能源危机与环境污染, 已成为了人类社会可持续发展亟待解决的一个首要问题。可见光催化技术利用太阳光为能源, 通过光解水制氢、CO₂ 还原、污染物降解等过程为从根本上解决上述问题提供了一个有效途径, 对可持续发展战略具有重要意义。金属卤化铅钙钛矿(lead metal halide perovskite, LMHP)型光催化剂因其多样的晶体结构、合适的禁带宽度及丰富的空位, 表现出优异的光电性能, 为实现光催化剂的性能调控提供了多种手段, 成为了当前的一个研究热点。近年来, 金属卤化铅钙钛矿的研究与应用发展非常迅速, 特别是在太阳能驱动的应用中, 取得了一系列成果。详细综述了金属卤化铅钙钛矿型光催化材料在可见光催化能源开发和环境污染治理领域的研究进展, 为进一步开发环保高效的光催化剂新材料提供新的思路。

关键词: 金属卤化铅钙钛矿; 产氢; CO₂ 还原; 降解; 光催化

中图分类号: O643. 36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0331-08

Recent Progress in Visible-Light Photocatalysis on Lead Metal Halide-Based Perovskite Photocatalysts

LIU Chunxi, CHEN Jinchao, CHEN Zhi, WANG Weiwei, CHEN Xiangyu, YANG Xiuru,
QIAN Xiaoxiao, ZHAO Wan, WEI Guoying

(College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The energy and environmental issues caused by the consumption of fossil fuels have become a primary problem that needs to be solved urgently for the sustainable development of human society. Visible-light-driven photocatalysis utilizes sunlight as the power source and provides an effective way to fundamentally solve the above problems through the processes including photolytic water splitting, CO₂ reduction, and pollutant degradation. This is of great significance for the sustainable development strategies. The lead metal halide perovskite (LMHP) photocatalyst exhibits excellent photoelectric performance due to its diverse crystal structure, suitable bandgap width and abundant vacancies, which provides multitudinous ways for adjusting the photocatalytic performance. In recent years, the research and application of LMHP materials have developed very rapidly, especially in solar-driven applications, and a series of achievements have been reached. This review summarizes in detail the recent research progresses of visible-light-induced photocatalysis based on LMHP materials and special emphasis is focused on hydrogen production, CO₂ reduction and pollutant degradation. This review may introduce new ideas for the further development of environmentally friendly and efficient new photocatalyst materials.

Key words: lead metal halide perovskite(LMHP); hydrogen production; CO₂ reduction; pollutant degradation; photocatalysis

收稿日期: 2021-02-03 修回日期: 2021-04-15

基金项目: 浙江省教育厅一般科研项目(Y202045252); 浙江省高校基本科研业务费专项(2020YW53)

第一作者: 刘纯希, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈 智, 男, 1977 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zchen@cjl. edu. cn

卫国英, 女, 1977 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: guoyingwei@cjl. edu. cn

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 202102003

1 前 言

进入 21 世纪以来, 随着经济、社会的快速发展, 能源危机与环境污染成为人类社会可持续发展亟待解决的一个首要问题。目前, 世界上能源需求的 80% 以上是由化石燃料提供的, 而化石能源不可再生, 其快速消耗将不可避免导致未来长期的能源短缺问题^[1, 2]。更重要的是, 化石能源在燃烧过程中会释放二氧化碳、二氧化硫

等温室气体、有害气体,进一步加重全球气候变暖、酸雨等环境问题。因此,寻找可再生的清洁能源以替代传统化石能源迫在眉睫^[3]。氢能具有能量密度高、无二次污染、可再生、来源丰富、易于储存等优点^[4, 5],被公认为一种非常有前景的可储存和再生的清洁能源。近年来,如何高效利用可再生资源来可持续开发和产生 H_2 受到人们越来越广泛的关注^[6]。目前主要有 3 种常见的产氢方法,即化石燃料裂解产氢、生物燃料产氢和水分解产氢^[7]。由于太阳能取之不尽、用之不竭的特点,以太阳光为能源和以水为原料的光催化水分解制氢技术是一种很有前途的制氢方法^[8, 9],为从根本上解决能源短缺及环境污染问题提供了一个有效途径。

化石能源消耗过程中所产生的温室气体排放如 CO_2 等亦造成了一系列的环境和社会问题。随着全球气候的急剧变化和当前极端天气的频繁出现,解决全球变暖的问题是当前可持续发展的一个紧迫任务。日本宣布寻求在 2050 年实现温室气体零排放,而我国亦提出 2060 年前实现碳中和的发展目标。因此,寻求有效、经济的方法来维持大气中的二氧化碳水平是当前亟待解决的一个问题^[10]。根据国际气候变化专门委员会(IPCC)的计算推测,到 2100 年,人类活动造成的 CO_2 的含量可能高达 590 ppm,这将会导致全球气温显著上升 $1.9\text{ }^\circ\text{C}$,从而导致全球灾害频发、海平面上升等一系列问题,严重影响人类社会的可持续发展^[11, 12]。因此,开发温室气体如 CO_2 等的高效储存或转化技术,对于上述问题的解决具有重要意义。在众多的 CO_2 转化技术中,光催化技术模拟自然界光合作用,不需要消耗额外的能源,受到了产业界和学术界的广泛关注,并且在近些年取得了显著进展。

水污染,尤其是水中有机物污染问题是当前环境污染治理的一个关键环节。采用光催化技术降解有机物,水中的有机污染物可以彻底地分解为水和 CO_2 ,从而避免二次污染,具有彻底、高效且不需要消耗额外能源的优势。光催化技术在水污染物治理尤其是传统方法难以降解的有机污染物治理等方面具有重要的应用价值。

然而,实际应用中光催化技术仍需解决效率低下,尤其是可见光照射下效率低下的问题,因为可见光占太阳光总能量的 45% 左右。为提高可见光催化效率,人们开展了大量的工作,并取得了一系列重要的研究进展。近期,Zhao 等^[13]归纳总结了近几年来非贵金属催化剂如氧化物(TiO_2 、 ZnO)、硫化物(CdS 、 ZnS)、磷化物(NiP)、非金属材料($g-C_3N_4$, CN)等在光催化水解制氢方面的应用;结合光催化制氢机理,系统探究了提高光

催化水解制氢效率的改性策略;最后指出了当前光催化水解制氢实际应用中存在的一些问题以及潜在的解决途径。2021 年,Yang 等^[14]总结报道了近年来光催化在环境污染治理尤其是水中抗生素污染物去除方面的应用;结合光催化氧化机理,从光捕获、电荷分离以及表面反应 3 个方面系统探究了提高光催化抗生素治理效率的改性策略;通过综合研究,指出了当前光催化抗生素污染物治理实际应用中所面临的挑战及突破方向。这些研究工作主要集中在高性能光催化剂材料的开发(如 $BiOBr$ / $BiOI$ 异质结等^[15]),主要包括传统光催化剂的修饰与改性、新型光催化剂的开发和应用,以优化目标催化剂的可见光响应能力和光生电荷的分离效率,从而提高光催化过程效率,实现光催化技术的实际应用。在所报道的光催化剂材料中, TiO_2 基光催化剂材料由于其无毒、高效等优点,仍然是目前研究最为广泛的光催化剂材料^[16]。然而, TiO_2 基光催化剂材料仍然存在可见光响应差、光生电荷容易复合等本质缺陷。因此,具有高量子效率的新型非 TiO_2 光催化剂受到了学术界和产业界的广泛关注^[13]。

近年来,钙钛矿类材料因其具有一系列独特的光电性能,例如吸收系数高、吸收范围宽、带隙直接且简单可调,以及加工成本低廉等优点,而引起了研究者们广泛的兴趣^[17]。钙钛矿是地球上最丰富的矿物质之一,其化学式通式为 ABX_3 ,由于其多样的晶体结构、合适的禁带宽度、丰富的空位^[18],为实现钙钛矿型材料的合成、改性及性能调控提供了可能。钙钛矿材料这些独特的结构和光学特性决定了其在光催化应用领域具有巨大的潜能,其自身及衍生物材料表现出了许多优异的光催化活性,成为当前太阳能光催化研究领域的研究热点之一^[19, 20]。相对于传统的钙钛矿材料,金属卤化铅钙钛矿材料(lead metal halide perovskite, LMHP)由于带隙适合、稳定性好以及量子效率高等一系列突出性能,近年来尤为受到人们的关注,成为国内外可见光催化领域的一个研究热点,并取得了一系列重要的进展^[21]。

本文综述了金属卤化铅钙钛矿材料在能源和环境光催化领域的应用和进展。重点讲述了其在光催化水解制氢、光催化 CO_2 还原和光催化水中污染物降解等领域的应用;探讨了影响和提高其光催化效率的主要因素和途径;此外,还对影响金属卤化铅钙钛矿光催化实际应用的另一重要因素——光催化剂稳定性,进行了探讨;最后,对金属卤化铅钙钛矿材料在光催化领域的后续应用研究进行了展望。

2 金属卤化铅钙钛矿光催化基本原理

金属卤化铅钙钛矿光催化材料的光催化原理与传统

半导体光催化原理相同,如图1所示。大致可分为以下三步:首先,LMHP材料在波长大于其带隙的可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射下产生光生电子(e^-)和光生空穴(h^+);其次,在内部电场力的作用下,光生电子(e^-)和光生空穴(h^+)分离并转移到LMHP材料表面;这些电荷与表面吸附的氧和氧化物发生反应,产生氧化能力极强的羟基自由基($\cdot OH$)、超氧自由基($\cdot O_2^-$)和空穴(h^+)^[23]。对于光催化水解产氢,必须同时满足以下两个前提条件:①半导体的禁带宽度必须大于水的分解电势(1.23 eV *vs.* NHE, pH=0);②半导体的导带能级应比 H^+/H_2 的电位更负(0 eV *vs.* NHE, pH=0),而价带能级应比 O_2/H_2O 的电位更正(0.401 eV *vs.* NHE, pH=0)^[24]。实际应用中,由于过电势的存在,往往需要更负的导带电位和更正的价带电位。在满足上述条件下,光生电子在催化剂表面的还原位点参与质子的还原反应,而空穴则在相应的氧化位点发生水的氧化反应。需要指出的是,由于LMHP材料在水中稳定性差,目前有关LMHP材料光催化产氢的报道中,大多需要牺牲试剂或者通过光催化分解氢卤酸(HX)产氢,其对光催化剂半导体能带的要求不一定需要完全满足上述条件。在 CO_2 还原过程中,质子等在光生电子的作用下与 CO_2 发生反应而将 CO_2 还原。光催化降解污染物中,生成的 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 等活性物质再通过一系列的反应,可将有机污染物分解为二氧化碳、无机小分子和水等,或者将有毒的重金属离子还原为低/无毒的物质^[22, 25, 26]。

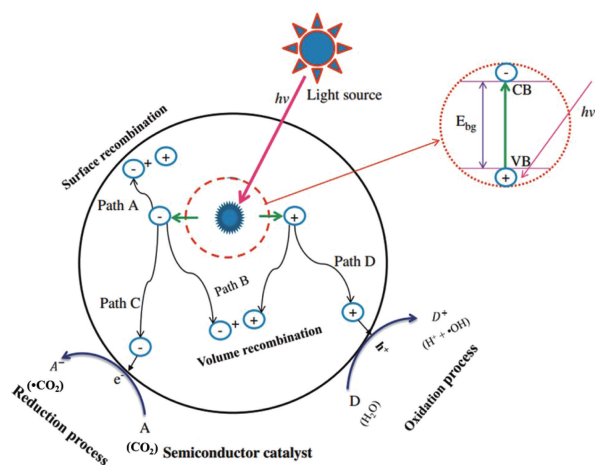


图1 光催化反应机理示意图^[22]

Fig. 1 Photocatalytic reaction mechanism diagram^[22]

3 金属卤化铅钙钛矿在光催化制氢中的应用

利用太阳能进行的光催化水分解产 H_2 是一种有前景的清洁和可再生的能源产生方式。自从Fujishima和

Honda等首次报道了半导体 TiO_2 电极上光催化水解产氢以来^[27],光催化水解制氢受到了广泛的关注^[28],科研人员开展了大量的相关研究,开发制备了一系列高活性光催化剂,包括金属氧化物(Ta_2O_5 和 $SiTiO_3$)^[29, 30]、金属硫化物(CdS 、 PdS/CdS 和 $AgInZn_7S_9$)^[31, 32]、金属氧氮化物和氧硫化物($TaON$ 、 $GaN:ZnO$ 和 $Sm_2Ti_2O_5S_2$)^[33-35]等。作为明星材料的钙钛矿,尤其是金属卤化物钙钛矿型光催化剂,由于其优异的性质,受到产业界和学术界的广泛关注,在光催化水解制氢方面取得了系列进展。

Guan等^[36]采用一种简单有效的光辅助方法,以 $CsPbBr_3$ 粉末为原料,通过在 HBr/KI 水溶液中进行离子交换制备了全无机混合钙钛矿 $CsPbBr_{3-x}I_x$ 粉末样品,样品如图2所示。进一步将 $CsPbBr_{3-x}I_x$ 浸入一定浓度的氯铂酸中,利用光还原法生成 $CsPbBr_{3-x}I_x/Pt$,即载有 Pt 纳米颗粒的 $CsPbBr_{3-x}I_x$ 。在可见光照射下,在饱和 $CsPbBr_3$ 的 HBr 水溶液中,表现出很高的析氢性能。在 $120\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的可见光($\lambda \geq 420$ nm)照明下, $CsPbBr_{3-x}I_x/Pt$ 粉末(200 mg)的 H_2 生成速率为 $224\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。此外, $CsPbBr_{3-x}I_x$ 样品具有很高的稳定性,在重复进行产 H_2 实验50 h后,催化活性没有明显降低。

Park等^[37]提出了一种使用甲基铵碘化铅($MAPbI_3$)进行光催化碘化氢(HI)拆分产氢的策略,优化了工艺路线以控制成本并扩大规模,从而实现可见光照射下稳定高效地产氢。结合 $MAPbI_3$ 是水溶性离子化合物的特性,利用 $MAPbI_3$ 在饱和水溶液中溶解-沉淀的动态平衡,从而确定了水溶液的 I^- 和 H^+ 浓度是稳定四方 $MAPbI_3$ 相的关键参数。当使用 Pt 作为助催化剂时, $MAPbI_3$ 的太阳光催化 HI 分解产氢效率为0.81%。

进一步,Zhao等^[38]以碳化聚合物制得的碳量子点(carbonized polymer dots, CPD)为有效的电荷调节剂,利用其超快的空穴传输特性来稳定三碘化铅钙钛矿 $MAPbI_3$ 中的光生载流子,从而极大地提高了可见光催化 HI 分解的速率,为单一 $MAPbI_3$ 光催化 HI 分解产氢的35倍,其光催化反应机理如图3所示。优化后的 $CPD/MAPbI_3/Pt$ 复合光催化体系显示出极高的 H_2 生成速率($11\,497\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$),太阳能转化效率为2.15%,420 nm处的表观量子产率高达53.6%,这是目前所报道的金属卤化物钙钛矿光催化 HI 分解产氢的最高效率。该工作充分显示了CPD优异的电荷转移能力及其在开发高效钙钛矿基复合光催化剂方面的巨大潜力。他们提出的通过电荷转移能力强、制备方便和能带可调的CPD进行空穴提取的策略有望应用于优化传统 $MAPbI_3$ 基光催化系统的性能,为开发高性能钙钛矿光催化剂提供了新的思路。

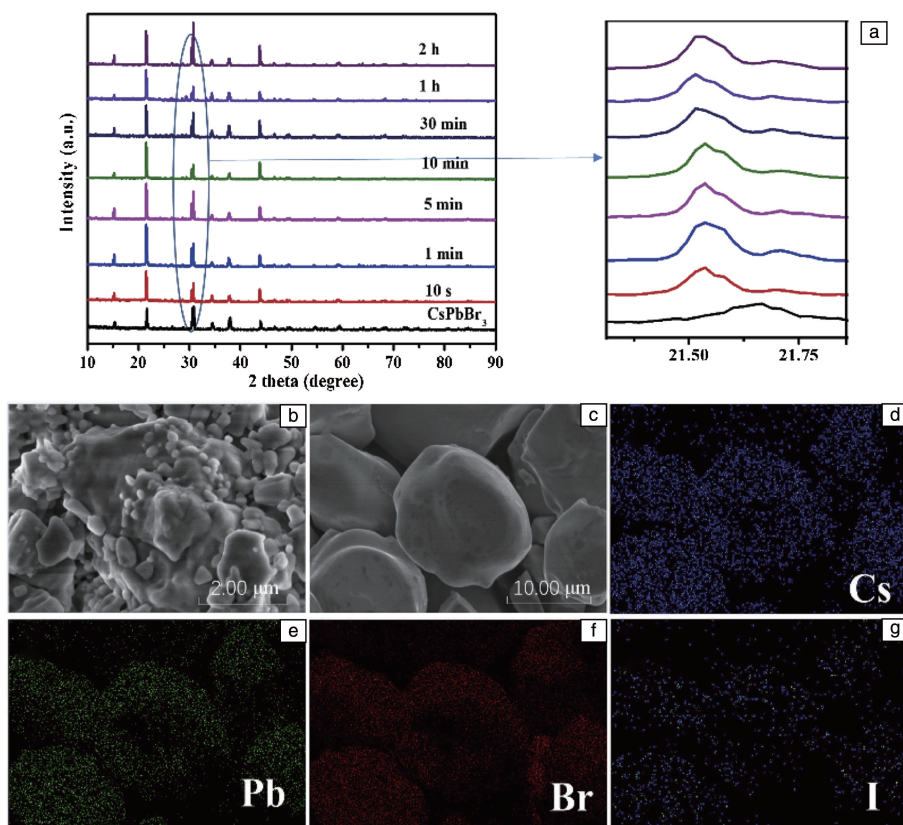


图 2 不同交换时间获得的 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 颗粒的 XRD 图谱 (a); $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 粒子不同放大倍数的 SEM 照片 (b, c); $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 的 Cs, Pb, Br 和 I 元素的 EDS 面扫描结果 (d~g) [36]

Fig. 2 XRD patterns of the $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ particles obtained at different exchange time (a); SEM images of $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ particles (b, c); EDS mapping images of the Cs, Pb, Br and I (d~g) [36]

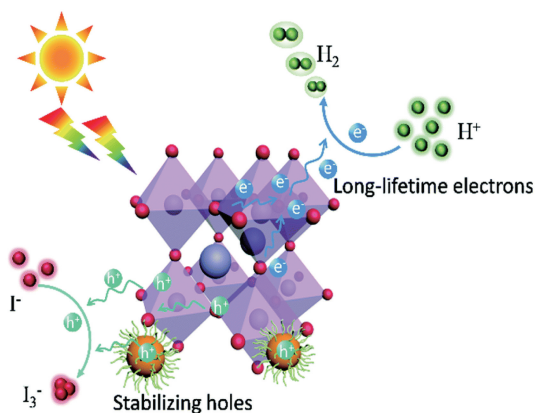


图 3 柠檬酸 (citric acid, CA)-对氨基水杨酸 (p-aminosalicylic acid, PASA) (CA-PASA) 的碳化聚合物点 (carbonized polymer dots, CPDs) 稳定的 MAPbI_3 的光催化机理示意图 [38]

Fig. 3 Schematic diagram of photocatalytic mechanism for CA-PASA CPDs/ MAPbI_3 [38]

相对于碳量子点,以半导体为助催化剂构造异质结是另一个提高光催化产氢效率的有效方式。Teng 等 [39] 通过一种简便的原位光合作用方法成功构建了 MAPbI_3 /磷

化钴 (CoP) 复合异质结。该研究表明,CoP 纳米颗粒助催化剂不仅可以有效地从 MAPbI_3 提取光生电子来增强光生电荷的分离效率,而且还可以促进界面催化反应,从而实现光催化效率的提高。所制得的 $\text{MAPbI}_3/\text{CoP}$ 复合光催化剂在氢碘酸溶液中前 3 h 的 H_2 生成速率高达 $785.9 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,较单一的 MAPbI_3 提高约 8.0 倍。此外,当光催化反应时间达到 27 h 时, $\text{MAPbI}_3/\text{CoP}$ 复合催化剂的 H_2 生成速率仍然可以达到 $2087.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出良好的稳定性。

4 金属卤化铅钙钛矿在光催化 CO_2 还原中的应用

光催化技术可将 CO_2 转化成碳氢化合物燃料,该方法实现了碳的循环利用,减少了温室气体的排放。近年来研究人员对此开展了大量的工作,开发了一系列新型光催化材料,取得了重要的进展。很多用于 CO_2 光催化还原的 LMHP 材料已被开发出来 [40]。

2017 年 Xu 等 [41] 采用反溶剂法制备出了 CsPbBr_3 量子点 (quantum dots, QDs),进一步利用同样的方法在溶

剂中分散氧化石墨烯(GO)制备出 CsPbBr₃ QDs/GO 复合材料(图4)。以 AM 1.5G 光源模拟太阳光照射, CsPbBr₃ QDs 稳定地生成电子并注入到 CO₂, 其 CO₂ 催化还原的速率达到 23.7 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 选择性超过 99.3%。此外, CsPbBr₃ QDs/GO 复合材料中的电子的提取和传输得到改善, 电子消耗率提高了 25.5%, 从而使 CO₂ 还原效率显著提高。2018 年 Xu 等^[42] 又制备了新型零维 CsPbBr₃ 纳米晶体(CsPbBr₃ NC)/二维 Pd 纳米片(Pd NS)复合光催化材料, 实现了可见光照射及 H₂O 蒸气存在下的有效且稳定的光催化气态 CO₂ 还原。该研究通过半导体/金属异质结设计, 为提高金属卤化铅钙钛矿材料光催化性能提供了一个实用而具有广泛前景的解决方案。

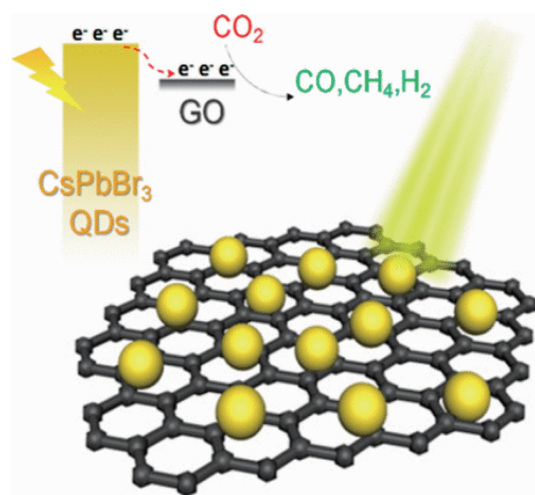


图4 CsPbBr₃ 量子点(QDs)/氧化石墨烯(GO)光催化剂上的 CO₂ 光还原示意图^[41]

Fig. 4 Schematic diagram of CO₂ photoreduction over the CsPbBr₃ QDs/GO photocatalyst^[41]

2020 年, Wang 等^[43] 制备了 CsPbBr₃ QDs/Bi₂WO₆ 纳米片(CPB/BWO)的 0D/2D 异质结光催化剂, 并应用于 CO₂ 的光催化还原。该 CPB/BWO 异质结光催化剂表现出增强的光催化性能, 其光催化还原 CO₂ 的产率为 503 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 是单一 CsPbBr₃ 的 9.5 倍。在光催化反应后, Wang 等还对 CPB/BWO 异质结进行了 XRD 和 TEM 表征。样品的 TEM 照片和 XRD 图谱证实了它们的形貌和相结构得到了很好的维持。这些结果表明, CPB/BWO 异质结在 CO₂ 光还原过程中可以保持良好的稳定性。

同年, Chen 等^[44] 通过简单的静电相互作用将 Ni(tpy) 配合物固定在 CsPbBr₃ 上, 成功地制备了 CsPbBr₃-Ni(tpy) 杂化光催化体系, 如图 5 所示。研究表明, 将金属络合物固定在 CsPbBr₃ 上对于提高 CsPbBr₃ 的 CO₂ 催化还原活性至关重要, 可以促进电子从 CsPbBr₃ 到 Ni(tpy) 催化

中心的转移。所制得的光催化剂显示出较高的 CO 和 CH₄ 产率(1724 $\mu\text{mol/g}$), 为初始 CsPbBr₃ 的 26 倍。

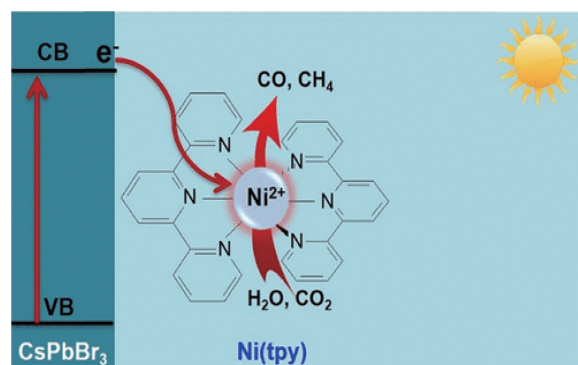


图5 CsPbBr₃-Ni(tpy) 光催化剂体系的示意图: 通过静电相互作用将 Ni(tpy) 金属配合物固定在 CsPbBr₃ 纳米晶体(NC)上^[44]

Fig. 5 Schematic diagram of the CsPbBr₃-Ni(tpy) photocatalyst system; Ni(tpy) metal complex is immobilized on the CsPbBr₃ NC photosensitizer through electrostatic interaction^[44]

Kong 等^[45] 采用一种简单的原位合成方法, 直接在 CsPbBr₃ 量子点的表面上生长锌/钴基沸石咪唑盐骨架(ZIF)涂层来构建 CsPbBr₃@ZIF 复合材料。该复合结构可以显著提高光催化剂的耐水性、CO₂ 捕获能力和电荷分离效率。此外, ZIF-67 中的 Co 催化活性中心可进一步加速电荷分离并活化吸附的 CO₂ 分子, 从而增强其催化活性。最近, Wang 等^[46] 通过静电相互作用将 CsPbBr₃(CPB) QDs 成功固定在共价三嗪框架(CTF-1)和 Ni 离子交换 CTF-1-Ni 上。研究发现, CPB/CTF-1-Ni 表现出优异的光催化活性, 其 CO₂ 催化还原速率为 86.5 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是 CsPbBr₃ QDs 和 CPB/CTF-1 催化还原 CO₂ 速率的 8 和 2 倍。光催化性能的增强主要归因于 CsPbBr₃ 和 CTF-1-Ni 之间的协同相互作用, 使其具有高的电荷转移效率和强大的 CO₂ 吸附能力。此外, 有效的可见光捕获和丰富的催化位点也有助于光催化性能的提高。这些工作为设计性能出色的钙钛矿/MOF 基 CO₂ 还原光催化剂提供了一个新的选择。

Zhang 等^[47] 通过简单的配体交换方法成功地制备了含有甘氨酸封端配体的 CsPbBr₃ NC。相对于油酸(OA)和油胺(OAm)配体, 含胺基的短链甘氨酸配体可以促进 CO₂ 的吸收和 CsPbBr₃ NCs 上光生电荷的分离, 提高了 CsPbBr₃-甘氨酸 NCs 的 CO₂ 光催化还原活性。

Wan 等^[48] 结合 CsPbBr₃ QDs 和 UiO-66(NH₂) 的优点, 首次设计并成功制备了 CsPbBr₃ QDs/UiO-66(NH₂) 纳米复合材料光催化剂, 其光催化机理如图 6 所示。该光催化剂能够在非水介质中将 CO₂ 转化为化学燃料, 并表现出相较于 CsPbBr₃ QDs 显著改善的光催化活性。这样出

色的光催化性能可归因于增大的比表面积、增强的可见光吸收能力以及 UiO-66(NH₂) 与 CsPbBr₃ QDs 之间优化的电子提取和转移性能。此外, CsPbBr₃ QDs/UiO-66(NH₂) 纳米复合材料在可见光下具有良好的可回收性。因此, 具有高光催化活性和优异的光稳定性的 CsPbBr₃ QDs/UiO-66(NH₂) 纳米复合材料非常有望实际应用于 CO₂ 减排。

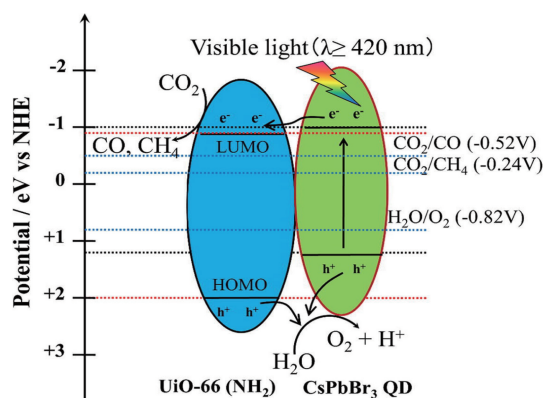


图 6 CsPbBr₃ QDs/UiO-66(NH₂) 纳米复合材料光催化 CO₂ 还原的机理示意图^[48]

Fig. 6 Schematic illustration of mechanism of photocatalytic CO₂ reduction on CsPbBr₃ QDs/UiO-66(NH₂) composites^[48]

为了提高金属卤化铅钙钛矿纳米材料的稳定性, Su 等^[49]通过一种简便的微波合成方法在 CsPbBr₃ 纳米晶上原位涂覆了一层薄石墨二炔(GDY)层, 并将其应用于 CO₂ 的光催化还原。在 GDY 的保护下, 该光催化剂的 CO₂ 吸收能力明显增强, 在以水为介质的光催化系统的稳定性显著提高。此外, CsPbBr₃ 和 GDY 之间的良好能量偏移和紧密接触促进了光生电子从 CsPbBr₃ 到 GDY 中钴等掺杂金属位点的快速转移。这些特性极大提高了光催化剂的 CO₂ 光催化还原性能, 在不添加传统牺牲还原试剂的情况下, 钴掺杂的光催化剂可实现高达 27.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 的效率, 这比初始 CsPbBr₃ 纳米晶体的效率高了约 8 倍。

需要指出的是, 在传统光催化反应中, 常通过添加牺牲剂以提高光催化活性。然而牺牲试剂的添加往往会产生无用的物质, 从而产生新的成本或环境问题。例如在金属卤化钙钛矿材料光催化还原 CO₂ 反应中, 常需要牺牲试剂来捕获/消耗空穴。因此, 通过设计新的光催化反应来利用空穴的氧化性生成有附加值的产物, 将具有重要的意义^[50]。最近, Lu 等发现 CsPbBr₃ 可以同时高效实现 CO₂ 光催化还原和甲醇的氧化^[51], 为在 LMHP 材料上完全利用光生电子和空穴开辟了一个新视野。

5 金属卤化铅钙钛矿在光催化污染物降解中的应用

针对当前亟需的污染物有效治理技术, 近年来开发了多种钙钛矿光催化剂, 如具有铁电效应的铁酸铋等光催化剂材料, 对水中有机污染物具有良好的光催化降解效果^[52-55]。2014 年, Aamir 等^[56]首次利用卤化铅钙钛矿光催化剂对废水进行光催化处理。他们制备了新的羟基铵卤化铅钙钛矿 OHNH₃PbI₂Cl 和 OHNH₃PbCl₃ 材料, 其在水性介质中表现出相对高的稳定性, 可在一定条件下实现对黄色染料的可见光催化降解。LMHP 作为一类优秀的可见光催化剂, 其在降解有机污染物方面也有着广泛的应用, 如罗丹明 B(RhB)。研究发现, 在存在辅助氧化剂(例如 H₂O₂)的情况下, 其具有显著提高的光催化效率^[57]。

2020 年, Chen 等^[58]通过反溶剂沉淀法成功制备了全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点材料, 如图 7 所示。该无机 CsPbBr₃ 量子点首次成功用于选择性去除乙醇中的抗生素残留物, 表现出了优异的光催化活性, 是传统 TiO₂ 类 P25 光催化剂的 3 倍左右, 充分显示出了 LMHP 材料在传统方法难治理的抗生素污染物去除中的优势。

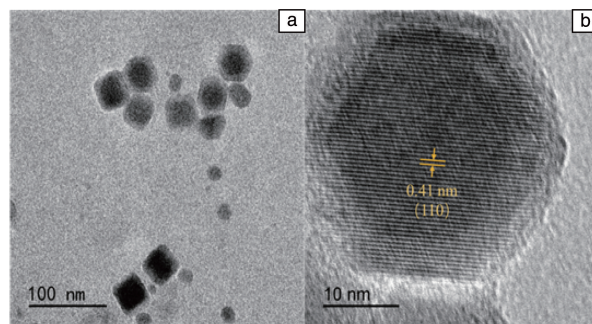


图 7 CsPbBr₃ QDs 的 TEM(a) 和 HRTEM(b) 照片^[58]

Fig. 7 TEM (a) and HRTEM (b) images of CsPbBr₃ QDs^[58]

Zhao 等^[59]将纳米 Ag 负载在 CsPbBr₃/CN 复合材料的表面, 合成了具有优异光催化活性的 Ag-CsPbBr₃/CN 三元复合材料, 应用于可见光催化降解 7-氨基头孢霉烷酸(7-ACA)。其反应机理如图 8 所示, 在可见光照射下, 反应活性物质进攻 7-ACA 分子, 将其降解为 CO₂、H₂O 和其它小分子。该工作可能为构建用于抗生素类污染物去除的新型光催化剂提供了一个新的见解。

Feng^[60]等合成了 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ 纳米晶体, 并以其为基体合成了 CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au 纳米异质结材料, 进一步将它们应用于光催化降解苏丹红 III 污染物。降解性能测试表明, 经可见光照射 6 h 后, CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au 纳米晶体异质结构降解了 71% 的苏丹红 III, 明显优于 CsPb-

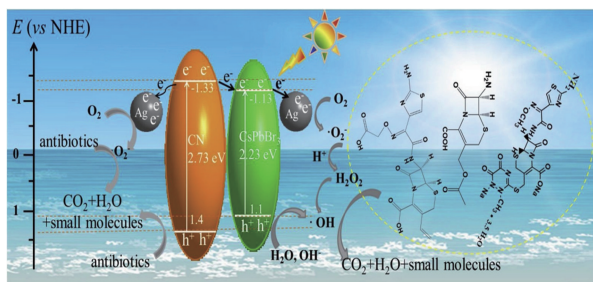


图8 在可见光照射下, Ag-CsPbBr₃/CN 复合物降解头孢菌素的可能机理示意图^[59]

Fig. 8 Possible mechanism diagram for cephalosporin antibiotics degradation with Ag-CsPbBr₃/CN composite under visible light irradiation^[59]

(Br_{1-x}Cl_x)₃ NCs 降解苏丹红 III 的降解效果(20%)。反应机理研究表明, CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au 纳米异质结优异的光催化活性来源于其结构中的半导体-金属界面处的“内置”电场、较小的 Au 纳米晶体尺寸和高的体积比表面积, 这些特性促进了光的吸收和增强了载流子的分离, 从而实现了更优的光催化性能。

6 结 语

本文系统综述了金属卤化铅钙钛矿(lead metal halide perovskite, LMHP)在可见光催化领域近年来的发展和应用, 重点介绍了它们在光催化水解产氢、光催化 CO₂ 还原、光催化降解 3 个方面取得的研究进展。LMHP 材料易于制备和加工, 以其优异的光学和电化学性能吸引了科研人员广泛的兴趣, 在光电化学和光催化领域展示了巨大的优势和潜力。

然而, LMHP 在光催化领域的应用研究仍然处于早期阶段。为了实现并促进其未来广泛的工业化应用, 仍有一些关键问题需要解决, 比如, LMHP 材料在特定的环境下稳定性较差、Pb 的重金属毒性等, 这些缺陷限制了其广泛的工业应用。晶体结构的稳定性以及对环境(湿度、温度等)的适应性是应用 LMHPs 材料时需要克服的主要缺陷。近年来, 为了解决 LMHP 材料的稳定性问题, 已经提出了几种解决方法, 比如复合构建异质结、掺杂、沉积量子点、表面处理等方法^[61-64]。Pb 的元素毒性对生态系统有巨大的负面影响, 是限制其应用的另一个主要因素。选择环境友好的元素如锗和锡等进行元素掺杂或者取代, 是研究人员积极探索的方向之一。

现有技术已经证明 LMHP 具有优良的光电性能, 在光催化技术中具有重要的应用价值, 然而其性能仍然有待提升。提升 LMHP 材料的光催化性能的核心之一在于控制光生电荷, 比如掺杂或者构建异质结等方式, 促进

载流子的分离和迁移效率; 其次可以利用小尺寸效应增加催化反应接触面积等, 以进一步优化和提升其光催化效率。此外, 针对 LMHP 材料光催化机理的研究相对滞后, 未来有必要继续深入探究相关的催化机理。本文概述了 LMHPs 材料在可见光催化领域的主要进展, 希望有助于研究人员认识金属卤化铅钙钛矿材料这一跨学科和多学科研究的对象, 以及其未来巨大的应用潜力。

参考文献 References

- [1] 陆玲玮, 孙小琴, 汪亚威, 等. 应用化学[J], 2017, 34(11): 1221-1239.
LU L W, SUN X Q, WANG Y W, *et al.* Chinese Journal of Applied Chemistry[J], 2017, 34(11): 1221-1239.
- [2] 王哲焱, 冯涛, 张学俊. 现代化工[J], 2019, 39(1): 72-76.
WANG Z Y, FENG T, ZHANG X J. Modern Chemical Industry[J], 2019, 39(1): 72-76.
- [3] WANG W, TADÉ M O, SHAO Z. Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(15): 5371-5408.
- [4] MELIÁN E P, DÍAZ O G, MÉNDEZ A O, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(5): 2144-2155.
- [5] LIU G, HOIVIK N, WANG K, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2012, 105: 53-68.
- [6] ATTIA Y, SAMER M. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 79: 878-892.
- [7] LIAO C H, HUANG C W, WU J. Catalysts[J], 2012, 2(4): 490-516.
- [8] XIE Q, WANG Y, PAN B, *et al.* Catalysis Communications[J], 2012, 27: 21-25.
- [9] AHMAD H, KAMARUDIN S K, MINGGU L J, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2015, 43: 599-610.
- [10] OSCHATZ M, ANTONIETTI M. Energy & Environmental Science[J], 2018, 11(1): 57-70.
- [11] GANESH I. Materials Sciences and Applications[J], 2011, 2(10): 1407.
- [12] LI K, AN X, PARK K H, *et al.* Catalysis Today[J], 2014, 224: 3-12.
- [13] ZHAO W, CHEN Z, YANG X, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2020, 132: 110040.
- [14] YANG X, CHEN Z, ZHAO W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 405: 126806.
- [15] YANG X, CHEN Z, ZHAO W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 864: 158784.
- [16] ZHOU D, CHEN Z, GAO T, *et al.* Energy Technology[J], 2015, 3(9): 888-895.
- [17] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(9): 3061-3068.
- [18] BRESOLIN B M, PARK Y, BAHNEMANN D W. Catalysts[J], 2020, 10(6): 709.

- [19] KANHERE P, CHEN Z. *Molecules* [J], 2014, 19(12): 19995–20022.
- [20] SCHANZE K S, KAMAT P V, YANG P, *et al.* *ACS Energy Letters* [J], 2020, 5(8): 2602–2604.
- [21] TANAKA H, MISONO M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [J], 2001, 5(5): 381–387.
- [22] TAHIR M, AMIN N A S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [J], 2013, 25: 560–579.
- [23] WEI Z, LIU J, SHANGGUAN W. *Chinese Journal of Catalysis* [J], 2020, 41(10): 1440–1450.
- [24] 任成军, 李大成, 周大利, 等. *四川有色金属* [J], 2004(2): 19–24.
REN C J, LI D C, ZHOU D L, *et al.* *Sichuan Nonferrous Metals* [J], 2004(2): 19–24.
- [25] 汪玲, 王莉红, 邵琼, 等. *湿法冶金* [J], 2004, 23(2): 57–60.
WANG L, WANG L H, SHAO Q, *et al.* *Hydrometallurgy of China* [J], 2004, 23(2): 57–60.
- [26] ABANADES J C, RUBIN E S, MAZZOTTI M, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2017, 10(12): 2491–2499.
- [27] FUJISHIMA A, HONDA K. *Nature* [J], 1972, 238(5358): 37–38.
- [28] LU C, CHEN Y, LI Y, *et al.* *Energy* [J], 2015, 93: 749–757.
- [29] SREETHAWONG T, NGAMSINLAPASATHIAN S, YOSHIKAWA S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2013, 374: 94–101.
- [30] KANG H W, PARK S B. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2013, 38(2): 823–831.
- [31] BUEHLER N, MEIER K, REBER J F. *The Journal of Physical Chemistry* [J], 1984, 88(15): 3261–3268.
- [32] YAN H, YANG J, MA G, *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2009, 266(2): 165–168.
- [33] HITOKI G, TAKATA T, KONDO J N, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2002(16): 1698–1699.
- [34] MAEDA K, TAKATA T, HARA M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2005, 127(23): 8286–8287.
- [35] ISHIKAWA A, TAKATA T, KONDO J N, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2002, 124(45): 13547–13553.
- [36] GUAN Z, WU Y, WANG P, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2019, 245: 522–527.
- [37] PARK S, CHANG W J, LEE C W, *et al.* *Nature Energy* [J], 2016, 2(1): 1–8.
- [38] ZHAO Y, ZENG Q, YU Y, *et al.* *Materials Horizons* [J], 2020, 7(10): 2719–2725.
- [39] CAI C, TENG Y, WU J H, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2020, 30(35): 2001478.
- [40] BALZANI V, PACCHIONI G, PRATO M, *et al.* *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* [J], 2019, 30(3): 443–452.
- [41] XU Y F, YANG M Z, CHEN B X, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(16): 5660–5663.
- [42] XU Y F, YANG M Z, CHEN H Y, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* [J], 2018, 1(9): 5083–5089.
- [43] WANG J, WANG J, LI N, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(28): 31477–31485.
- [44] CHEN Z, HU Y, WANG J, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2020, 32(4): 1517–1525.
- [45] KONG Z C, LIAO J F, DONG Y J, *et al.* *ACS Energy Letters* [J], 2018, 3(11): 2656–2662.
- [46] WANG Q, WANG J, WANG J C, *et al.* *ChemSusChem* [J], 2021, 14(4): 1131–1139.
- [47] ZHANG M, XU Y, ZHANG W, *et al.* *Chemistry—A European Journal* [J], 2021, 27(7): 2305–2309.
- [48] WAN S, OU M, ZHONG Q, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2019, 358: 1287–1295.
- [49] SU K, DONG G X, ZHANG W, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(45): 50464–50471.
- [50] WANG J, LIU J, DU Z, *et al.* *Journal of Energy Chemistry* [J], 2020, 54: 770–785.
- [51] DONG G X, ZHANG W, MU Y F, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2020, 56(34): 4664–4667.
- [52] GAO T, CHEN Z, HUANG Q, *et al.* *Reviews on Advanced Materials Science* [J], 2015, 40(2): 97–109.
- [53] GAO T, CHEN Z, ZHU Y, *et al.* *Materials Research Bulletin* [J], 2014, 59: 6–12.
- [54] GAO T, CHEN Z, NIU F, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 648: 564–570.
- [55] CAO W, CHEN Z, GAO T, *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2016, 175: 1–5.
- [56] GAO P, GRÄTZEL M, NAZEERUDDIN M K. *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7(8): 2448–2463.
- [57] BRESOLIN B M, BEN HAMMOUDA S, SILLANPÄÄ M. *Nanomaterials* [J], 2020, 10(1): 115.
- [58] QIAN X, CHEN Z, YANG X, *et al.* *Journal of Cleaner Production* [J], 2020, 249: 119335.
- [59] ZHAO Y, WANG Y, LIANG X, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2019, 247: 57–69.
- [60] FENG X, JU H, SONG T, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2019, 7(5): 5152–5156.
- [61] LI B, LI Y, ZHENG C, *et al.* *RSC Advances* [J], 2016, 6(44): 38079–38091.
- [62] KOH T M, FU K, FANG Y, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2014, 118(30): 16458–16462.
- [63] HAILEGNAW B, KIRMAYER S, EDRI E, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters* [J], 2015, 6(9): 1543–1547.
- [64] LEE J W, SEOL D J, CHO A N, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(29): 4991–4998.