
水稳定钙钛矿+“ 等离激元 ” 增效：CO₂高选择性转化

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/37438.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

水稳定钙钛矿+“ 等离激元 ” 增效：CO₂高选择性转化。 导读

将温室气体CO₂转化为高价值的燃料和化学品，是实现双碳目标的关键技术之一。然而，传统的CO₂还原催化剂，如金属氧化物（TiO₂、Cu₂O等）、二维材料（MXene、石墨烯等）和金属有机框架（MOFs），普遍存在可见光利用能力差、电荷分离效率低、产物选择性不足等瓶颈，难以满足产业化需求。近年来，卤化物钙钛矿（如CsPbBr₃）因其可调带隙、高载流子迁移率、强光吸收等优异特性，在光催化领域异军突起，被视为下一代光催化材料的明日之星。虽性能优异，却有2个致命弱点：1) 遇水即分解的极不稳定性；2) C-C耦合效率低下，导致产物多为C₁（如CO、CH₄），难以直接生成经济价值更高的多碳（C₂、C₃）化学品（如乙烯、丙烯）。高效、稳定且能选择性生成多碳产物的催化剂仍是巨大挑战。

近日，由哈尔滨工程大学、ITMO大学的中俄联合研究团队提出了一种协同增强策略，成功破解了钙钛矿的水稳定性和C-C耦合难题。他们开发出一种新型核壳结构钙钛矿纳米晶体，不仅解决了水稳定性难题，更通过引入金纳米颗粒的等离激元效应，在光、电、光电解三种催化模式下，成功将CO₂高选择性地转化为乙烯、丙烯等高价值化学品，为CO₂的资源化利用开辟了新路径。

该成果以Heterostructured perovskite nanocrystals for water-stable plasmon-enhanced photoelectrocatalysis为题，发表于Light: Advanced Manufacturing。

卤化物钙钛矿（如CsPbBr₃）以其优异的光电特性在催化领域备受瞩目，但其在水溶液或潮湿环境中的不稳定性严重制约了其实际应用。为解决这一核心难题，研究团队对传统的热注入合成法进行了巧妙的改良。他们开发了一种原位生长法：首先将PbBr₂与1-十八烯（ODE）混合并真空干燥，随后加入油酸（OA）和油胺（OAm）直至溶液澄清。接着注入Cs-油酸盐后，关键一步是依次加入预先在ODE中混合的钛酸四丁酯（TBT）和水。这一步使得在CsPbBr₃纳米晶形成后，能立即在其表面可控地生长出一层致密的TiO₂外壳，形成稳定的CsPbBr₃@TiO₂核壳结构，无需后处理，流程图如图1所示。

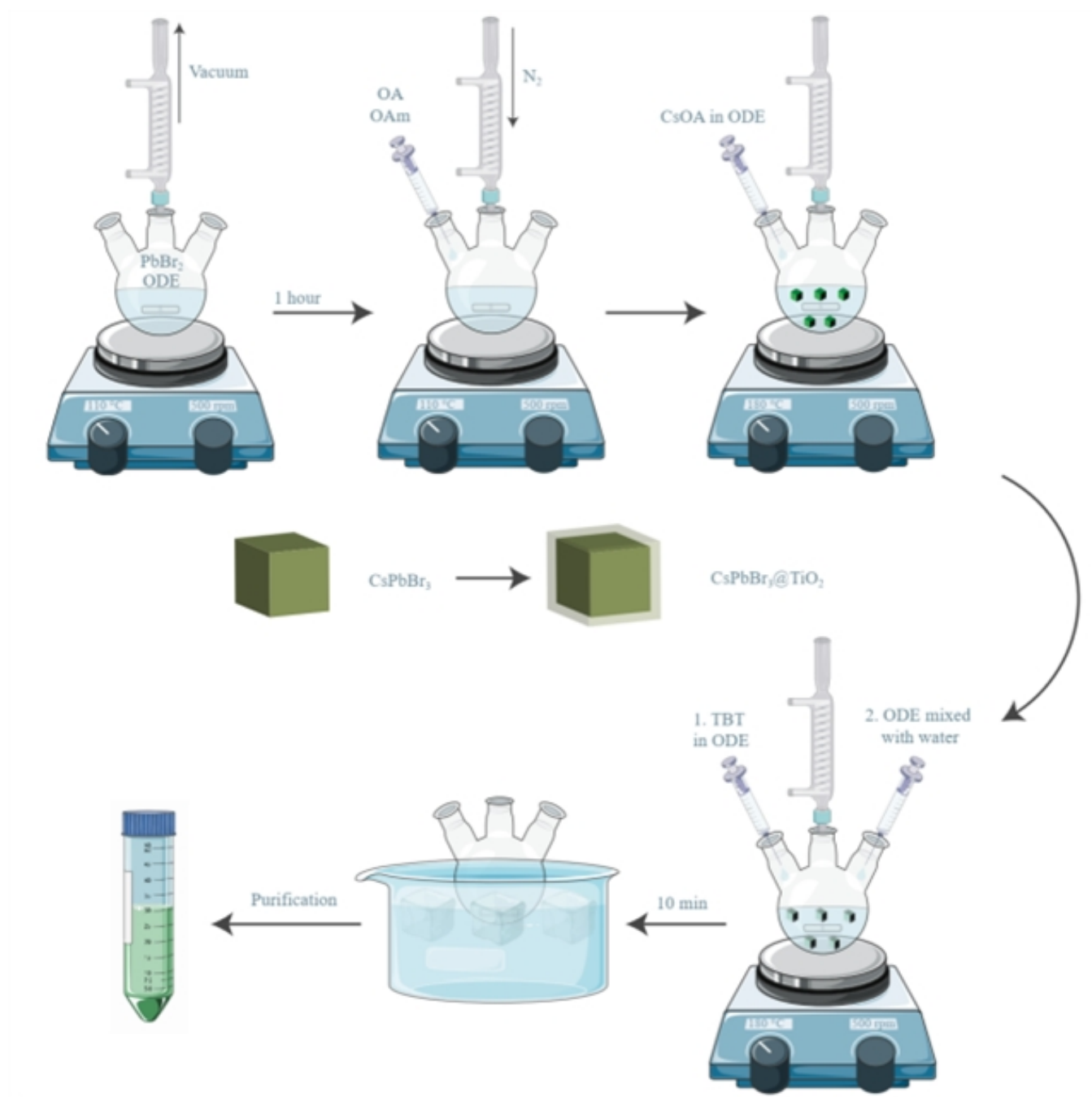


图1：改进热注入法制备CsPbBr₃@TiO₂ NPs流程图

通过高分辨透射电镜（HRTEM）图像可以清晰地看到核壳结构。元素分布图（EDX mapping）证实了Cs、Pb、Br、Ti元素的均匀分布。X射线衍射（XRD）图谱显示，CsPbBr₃@TiO₂保持了钙钛矿的立方晶相特征峰。为了进一步评估TiO₂壳层的完整性和保护作用，研究人员进行了可控的Ar⁺离子溅刻结合XPS深度分析。结果表明，即使溅刻深度估计达到~4 nm时，Pb 4f光谱的形状和位置仍保持不变，仅当深度超过~7 nm时才出现代表Pb⁰的肩峰，这与HRTEM显示的4-5 nm TiO₂壳层厚度完美吻合，证实了壳层能有效保护钙钛矿核心。

研究团队通过X射线光电子能谱（XPS）详细分析了材料的化学状态和能带结构，表明电子从CsP

bBr₃ NCs向TiO₂壳层发生了转移。当引入Au纳米颗粒形成CsPbBr₃@TiO₂/Au结构后，电子从TiO₂壳层向Au NPs转移。基于XPS价带谱和紫外-可见光谱（Tauc Plot）测得的能隙值，研究人员构建了能带图（图2）。分析发现，CsPbBr₃和TiO₂接触后，由于费米能级对齐，形成了S型（S-scheme）异质结：CsPbBr₃的能带向下弯曲约0.12 eV，而TiO₂的能带向上弯曲约0.28 eV，形成了0.4 eV的势垒高度。这种结构能促使光生电子从TiO₂的导带与CsPbBr₃的价带空穴在界面处复合，而有效的电子（在CsPbBr₃导带）和空穴（在TiO₂价带）则得以有效分离，极大地促进了光催化反应。金纳米颗粒的引入则带来了第二重增益。它在TiO₂/Au界面形成了肖特基势垒。在光激发下，Au NPs因局域表面等离子共振（LSPR）效应产生的热电子可以越过该势垒，注入到TiO₂的导带，进一步增加了参与还原反应的电子数量，犹如给催化剂装上了增效涡轮。光学性能测试结果有力地支持了上述能带设计。

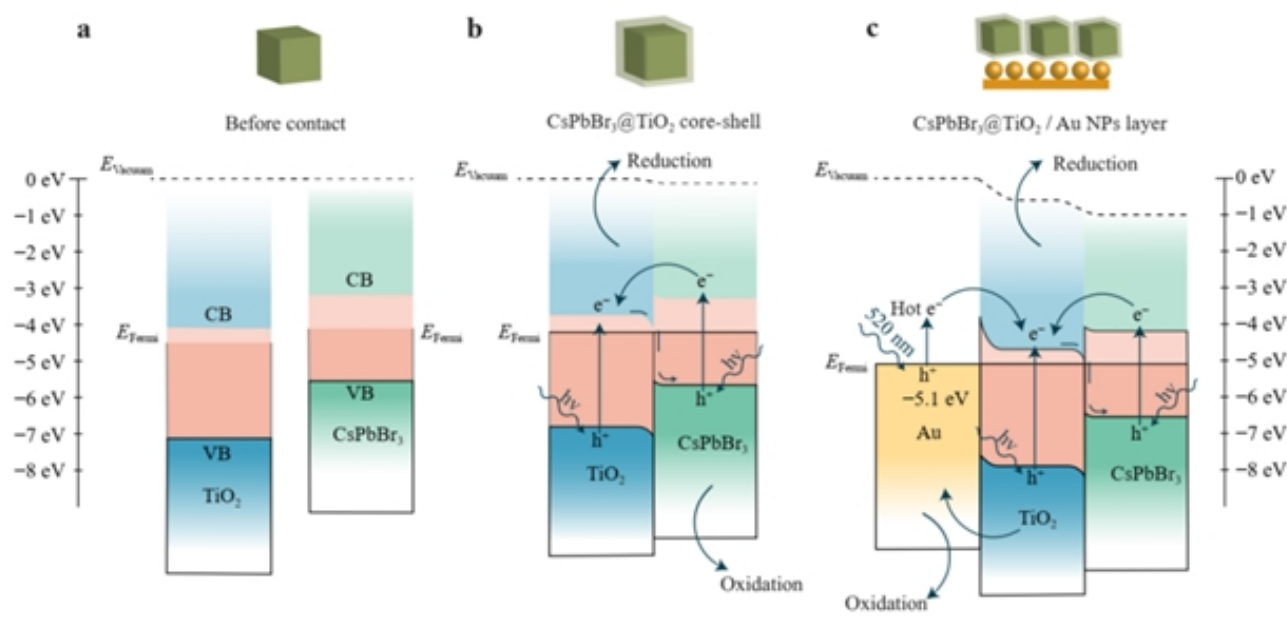


图2：a) CsPbBr₃与TiO₂ 接触前的能带图，b) CsPbBr₃@TiO₂核壳纳米颗粒的能带图，c) 沉积在Au纳米粒子层上的CsPbBr₃@TiO₂核壳纳米颗粒的能带图

本研究最引人注目的成果在于，通过选择不同的催化剂和催化模式，实现了对CO₂还原产物的精准调控。研究人员系统比较了铜泡沫基底上负载不同催化剂（CsPbBr₃@TiO₂记为CT，CsPbBr₃@TiO₂/Au记为CTA）在电催化（EC）、光催化（PC）、光电催化（PEC）三种模式下的性能（图3a-c）。气体色谱分析揭示了产物分布的显著差异：在光催化（PC）模式下，CsPbBr₃@TiO₂/Au表现出对丙烯的惊人高选择性，产物中丙烯（C₃H₆）占比高达70.7%，而CH₄仅为7.3%；在光电催化（PEC）模式下，CsPbBr₃@TiO₂/Au则倾向于生成乙烯，乙烯（C₂H₄）选择性达到58.8%，CH₄为41.2%；CsPbBr₃@TiO₂在光电催化下则主要产生甲烷，选择性超过94.1%。

塔菲尔斜率和计时电流法测试表明，CsPbBr₃@TiO₂/Au具有更快的反应动力学和良好的稳定性，其电流密度在60分钟内从-130 mA/cm² 增加到 -170 mA/cm²，显示出活化过程。

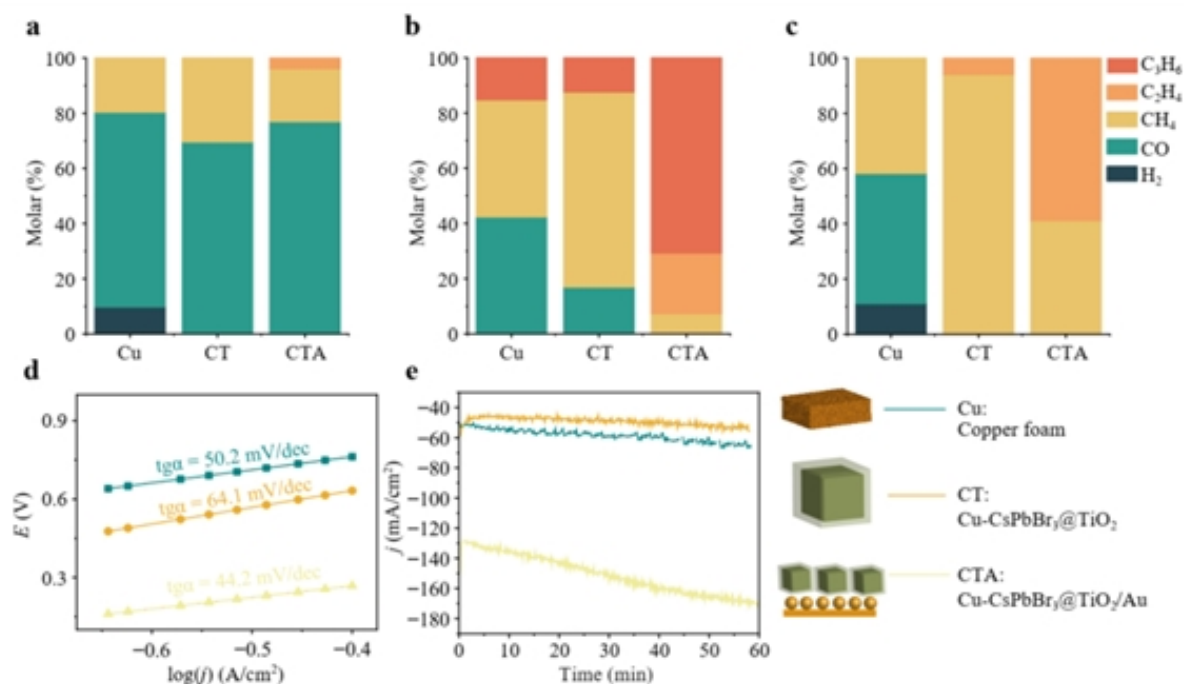


图3：以泡沫铜（Cu）为参照，比较以下三种电极的催化性能：a) 电催化（EC）；b) 光催化（PC）；c) 光电催化（PEC）。所用电极分别为：纯铜泡沫（Cu）、浸渍原始CsPbBr₃@TiO₂的铜泡沫（CT），以及在Au纳米颗粒上沉积CsPbBr₃@TiO₂核-壳纳米颗粒的铜泡沫（CTA）。d) Cu、CT和CTA在60 min内的Tafel曲线。e) Cu、CT和CTA的计时电流曲线

基于实验结果，研究团队提出了可能的反应路径（图4）。在所有催化过程中，第一步都是CO₂脱氧生成吸附在TiO₂表面的CO。在光电催化条件下，CsPbBr₃@TiO₂/Au独特的S型异质结和等离激元效应提供了丰富的电子，促使两个CO分子偶联形成OCCO二聚体中间体，进而加氢生成乙烯。而对于丙烯的生成，推测可能源于乙烯醇中间体（C₂）与另一个C₁中间体（*C₁）在TiO₂表面的耦合。

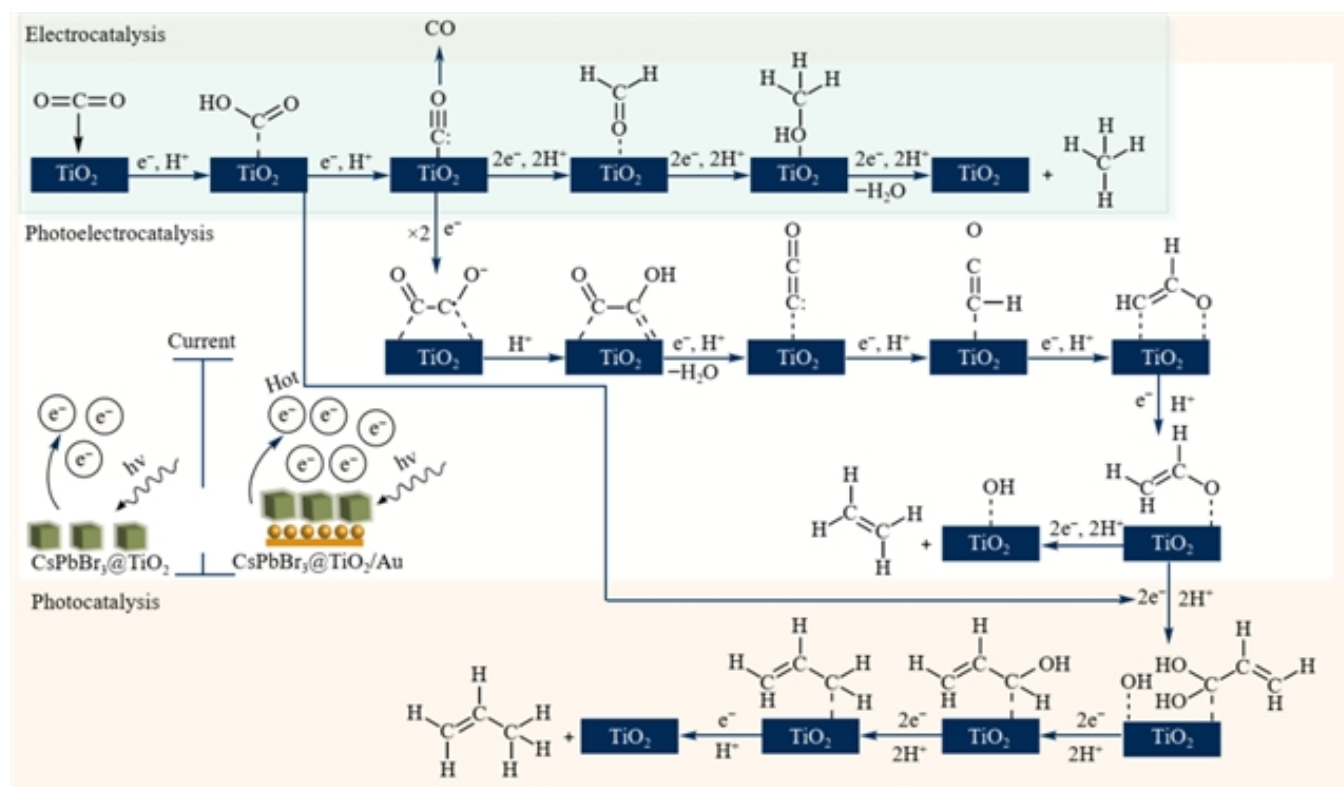


图4：在三种催化过程中，CsPbBr₃@TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂/Au 表面 CO₂转化的化学反应路径示意图

总结与展望

本研究通过精妙的材料设计和合成工艺，成功攻克了钙钛矿催化剂的水稳定性瓶颈。通过构建CsPbBr₃@TiO₂核壳结构和CsPbBr₃@TiO₂/Au等异质结复合结构，并利用S型异质结和局域表面等离激元共振的协同效应，实现了CO₂向高价值化学品（乙烯、丙烯）的高效、高选择性转化。这项成果不仅展示了钙钛矿基材料在可持续能源领域的巨大潜力，也为开发下一代智能、可调控的催化系统，实现变废为宝的循环经济提供了坚实的科学基础和技术平台。未来的研究可专注于进一步解析界面反应机理和优化传输层材料，以推动其走向实际应用。（来源：先进制造微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.37188/lam.2025.080>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费事宜，请与我们联系。

作者：Soslán A. Khubezhov 来源：《光：先进制造》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发