



卤化物钙钛矿-分子筛复合材料的表面重构驱动晶格氧用于电催化水分解

任向荣¹, 翟逸玥¹, 王博伦², 刘生忠^{1*}

1. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 西安 710119;

2. 吉林大学化学学院, 长春 130012

* 联系人, E-mail: liusz@snnu.edu.cn

Surface reconstruction of halide perovskite-zeolite composites to activate lattice oxygen for water electrolysis

Xiangrong Ren¹, Yiyue Zhai¹, Bolun Wang² & Shengzhong (Frank) Liu^{1*}¹ School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;² College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding author, E-mail: liusz@snnu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2023-0570

可再生能源驱动的电催化分解水制氢是实现氢经济的有效途径, 对实现“双碳”目标具有重要意义^[1-3]. 然而, 位于阳极的析氧半反应(OER)涉及多步的四电子转移, 动力学缓慢, 较高过电位的存在严重制约了电解水制氢的能量转换效率. 目前, 性能优异的阳极材料主要以贵金属基 IrO_2 和 RuO_2 催化剂为主, 因此, 研发具有高催化活性与优良稳定性的非贵金属催化剂是电解水制氢大规模应用面临的长期挑战^[4,5]. 近年来, 钙钛矿氧化物由于其组分可调、高的电子/离子电导率、良好的催化活性、低的材料成本等优点引起了广泛关注^[6]. 2017年, 麻省理工学院邵阳教授课题组^[7]基于钙钛矿氧化物 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 发现了晶格氧参与OER的新机制, 即晶格氧的氧化机制(lattice-oxygen oxidation mechanism, LOM). LOM因涉及直接的O—O耦合, 打破了传统吸附演化机制(adsorbate evolution mechanism, AEM)中 HO^* 和 HOO^* 的依赖关系, 使OER各基元步的反应吉布斯自由能更接近理论值, 从而表现出更高的催化活性. 由于LOM涉及了晶格氧的逸出, 催化剂表面不可避免地形成了一定含量的氧空位(V_{Os}). 有意思的是, 最近研究表明, 氧空位在调节催化剂电子结构、驱动LOM方面发挥着关键作用^[8]. 尽管目前基于离子掺杂、热处理的氧缺陷调控已被证明是激活LOM的有效策略, 但未从根本上改变金属-氧键的刚性晶格, 导致了催化剂较高的 V_{Os} 形成能和OER吉布斯自由能变^[9].

相比于钙钛矿氧化物, 金属卤化物钙钛矿由于组分元素间的弱键合性质, 表现出软晶格特性, 为触发LOM提供了更

大的结构灵活性. 鉴于卤化物钙钛矿在水及极性溶剂中较差的稳定性, 研究者通常采用各种基质(如有机聚合物、金属/非金属氧化物等)作外包覆将卤化物钙钛矿纳米晶与水分、氧气等隔离以提高钙钛矿的水稳定性^[10]. 然而, 考虑到工业水电解制氢的大电流密度和催化剂长期耐久性的要求, 复合材料中卤化物钙钛矿水稳定性的不足以及缺乏暴露的催化活性位点是其电催化水氧化的主要障碍^[11].

分子筛是一类无机晶体材料, 具有有序的多孔结构, 与其他基质相比, 有比表面积大、孔结构规则、耐热性和水热稳定性好、成本低廉等优点. 此外, 分子筛骨架拓扑和孔结构的多样性使它可以作为主体基质负载和稳定客体物种, 如单原子、纳米团簇和金属纳米颗粒等; 其与客体丰富的相互作用表现出不同于原始分子筛或游离客体物种的物理化学性质^[12,13]. 最近, 我们报道了金属卤化物钙钛矿-分子筛复合材料 $\text{MAPbX}_3@ \text{AIPO-5}$ (MA是甲胺离子, X代表卤素离子, AIPO-5是磷酸铝分子筛)用于高效、可持续的碱性OER反应, 结合先进的实验表征和理论计算阐明了 $\text{MAPbX}_3@ \text{AIPO-5}$ 水氧化中的表面重构过程, 揭示了软晶格卤化物钙钛矿在形成 V_{Os} 、激活LOM的重要作用, 该研究成果发表于*Advanced Materials*^[14].

采用简单的浸渍退火结合的方法制备了一系列 $\text{MAPbBr}_{1-x}\text{I}_x@ \text{AIPO-5}$ ($x = 0, 1, 2, 3$)复合材料. 掠入射X射线衍射(GIXRD)验证了复合材料的物相组成和晶体结构; 透射电子显微镜(TEM)图片表明 MAPbBr_3 纳米晶的平均粒径尺寸

为4.5 nm(图1(a)). 同步辐射近边吸收结构(XANES)、扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)(图1(b))说明, AlPO-5基质对MAPbBr₃纳米晶具有量子、电子限域效应. 此外, 紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱进一步表明, AlPO-5分子筛通过静电和氢键相互作用有效钝化了钙钛矿的缺陷. 同时AlPO-5分子筛也起到保护作用, MAPbBr₃@AlPO-5在水中浸泡30 d以上依然保持稳定, 在365 nm的紫外光照射下发出明亮的绿光.

为探究OER时MAPbX₃@AlPO-5的结构演变, 测试了不同pH下的循环伏安(CV)曲线, 发现其氧化还原过程涉及三质子两电子转移, 这与共边型[Pb₂O₃(OH)₃·3H₂O]³⁻中桥接氧可吸附OH⁻有关. 进一步地, 水氧化反应后, 部分分子筛碎片(主要是结晶致密相)被保留下来; 钙钛矿纳米晶的平均尺寸也与OER前非常接近, 未发生明显的团聚. 值得注意的是, GIXRD与TEM图(图1(c))均观测到了复合材料表面重构的 α -PbO₂, 分析表明 α -PbO₂优先暴露{100}晶面族.

对复合材料进行了电化学OER测试, 发现MAPbBr₃@AlPO-5具有最优的OER性能, 仅需233 mV的过电位便可提供10 mA cm⁻²的电流密度, 明显低于MAPbBr₃@AlPO-5 (338 mV)、MAPbI₂Br@AlPO-5(304 mV)、MAPbI₃@AlPO-5

(402 mV), 优于目前报道的贵金属IrO₂催化剂. 究其原因, 是源于MAPbBr₃不存在离子迁移与相偏析, 有助于水氧化中OH⁻的扩散; 同时, MAPbBr₃@AlPO-5具有最大的电化学活性面积, 提供了更多的活性位点, 进而加快了OER速率.

在不同pH下, 对催化剂的OER活性进行了研究(图1(d)). 可见, MAPbBr₃@AlPO-5的产氧活性及氧化还原峰电位表现出明显的pH依赖性, 属于OH⁻作插层离子的赝电容行为, 这源于 α -PbO₂表面形成的氧空位^[15]. 密度泛函理论(DFT)计算表明, MAPbBr₃/ α -PbO₂界面的存在引起了费米能级的显著上移, 使得表面氧离子的电子密度明显增加(图1(e)和(f)). 另外, 由于卤化物钙钛矿的软晶格特性, 重构 α -PbO₂单个桥接氧的逸出在热力学上变得十分有利, 有效降低了LOM的吉布斯自由能变. 受益于MAPbBr₃/ α -PbO₂界面的稳定存在, 在100 mA cm⁻²的大电流密度下, MAPbBr₃@AlPO-5展示了优异的OER稳定性. 值得一提的是, 在类似的复合材料, 比如MAPbBr₃@S-1(S-1, Silicalite-1全硅分子筛)、CsPbBr₃@S-1, 也观察到了催化剂的表面重构, 且同样具有优良的OER活性. 这项工作首次系统地探索了MAPbX₃@AlPO-5电催化OER的表面重构, 为卤化物钙钛矿用于高效、稳定电催化水氧化提供了一种简单、普适的策略.

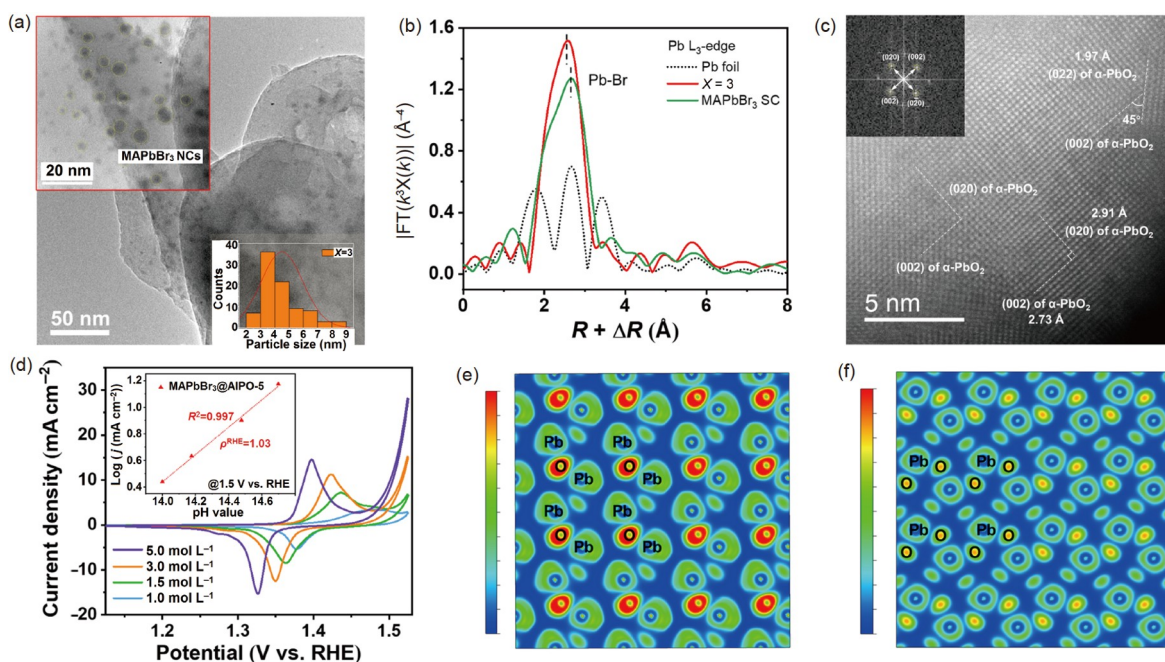


图 1 (网络版彩色) 催化剂结构表征及性能测试^[14]. (a) MAPbBr₃@AlPO-5的TEM图, 左上角和右下角插图分别为TEM局部放大图和MAPbBr₃纳米晶的粒径统计分布图; (b) MAPbBr₃@AlPO-5, MAPbBr₃单晶和铅箔的Pb L₃边在R空间的EXAFS图; (c) 复合材料水氧化反应后的积分差分相位衬度扫描透射电子显微镜图(iDPC-STEM), 左上角为相应傅里叶变换图; (d) MAPbBr₃@AlPO-5在5 mV s⁻¹扫速下的CV曲线, 插图: OER电流-pH曲线; MAPbBr₃/ α -PbO₂(e)和 α -PbO₂(f)的电子局域函数(ELF)图. Copyright © 2023, Wiley-VCH

Figure 1 (Color online) Structural characterizations and electrocatalytic measurement of catalyst^[14]. (a) TEM image of MAPbBr₃@AlPO-5. Left-top and bottom-right insets of (a) give a zoomed region of the TEM image and the particle size distribution of MAPbBr₃ NCs, respectively. (b) Fourier-transformed EXAFS spectra of MAPbBr₃@AlPO-5 and MAPbBr₃ single-crystal with lead foil as a reference. (c) iDPC-STEM image of composites after water oxidation. The corresponding FFT pattern is shown as inset in the corner. (d) CV measurements of MAPbBr₃@AlPO-5 at 5 mV s⁻¹. Inset: OER current presented in log scale as a function of pH. ELF contour map of MAPbBr₃/ α -PbO₂ (e) and α -PbO₂ (f). Copyright © 2023, Wiley-VCH

推荐阅读文献

- 1 Mefford J T, Akbashev A R, Kang M, et al. Correlative operando microscopy of oxygen evolution electrocatalysts. *Nature*, 2021, 593: 67–73
- 2 Zhang J H, Yue Q. Progress on the anode catalysts for proton exchange membrane water electrolysis (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2889–2905 [张佳豪, 岳秦. 质子交换膜电解水阳极析氧催化剂. 科学通报, 2022, 67: 2889–2905]
- 3 Guo S J. Heteroatom doping improves the electrocatalytic performance of cobalt tetroxide (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2020, 36: 2001012 [郭少军. 杂原子掺杂提升四氧化三钴电催化性能. 物理化学学报, 2020, 36: 2001012]
- 4 Li S, Chen B, Wang Y, et al. Oxygen-evolving catalytic atoms on metal carbides. *Nat Mater*, 2021, 20: 1240–1247
- 5 Sun Z M, Liu Y H, Ding D J, et al. Manganese-doped nickel-iron bimetallic hydroxide catalyst for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2423–2430 [孙泽民, 刘宇慧, 丁大杰, 等. 用于高效电催化析氧反应的锰掺杂镍铁双金属氢氧化物催化剂. 科学通报, 2022, 67: 2423–2430]
- 6 Hwang J, Rao R R, Giordano L, et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 2017, 358: 751–756
- 7 Grimaud A, Diaz-Morales O, Han B, et al. Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nat Chem*, 2017, 9: 457–465
- 8 Song J, Wei C, Huang Z F, et al. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2196–2214
- 9 Zhang N, Chai Y. Lattice oxygen redox chemistry in solid-state electrocatalysts for water oxidation. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 4647–4671
- 10 Malgras V, Tominaka S, Ryan J W, et al. Observation of quantum confinement in monodisperse methylammonium lead halide perovskite nanocrystals embedded in mesoporous silica. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13874–13881
- 11 Jiao S, Fu X, Wang S, et al. Perfecting electrocatalysts via imperfections: Towards the large-scale deployment of water electrolysis technology. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 1722–1770
- 12 Li Y, Yu J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1156–1174
- 13 Bao X H. Nano confinement and catalytic conversion of energy molecules (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1266–1274 [包信和. 纳米限域及能源分子的催化转化. 科学通报, 2018, 63: 1266–1274]
- 14 Ren X R, Zhai Y Y, Wang P J, et al. Surface restructuring of zeolite-encapsulated halide perovskite to activate lattice oxygen oxidation for water electrolysis. *Adv Mater*, 2023, doi: 10.1002/adma.202301166
- 15 Mefford J T, Hardin W G, Dai S, et al. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nat Mater*, 2014, 13: 726–732