

# 钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望

崔宗杨<sup>1)</sup> 谢忠帅<sup>1)</sup> 汪尧进<sup>1)</sup> 袁国亮<sup>1)†</sup> 刘俊明<sup>2)</sup>

1) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

2) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室、物理学院, 南京 210093)

## 摘要

钙钛矿材料可以分为  $ABO_3$  氧化物和  $ABX_3$  ( $X=Cl, Br$  或  $I$ ) 卤化物两大类, 它们都具有丰富的物理性质和优异的光电性能, 比如铁电性和光催化性能。本文介绍了  $BiFeO_3$  和  $MAPbI_3$  等铁电半导体光催化材料和异质结的制备方法, 总结了它们在光电催化方面的研究进展。目前研究者已经针对氧化物光催化材料做了各种研究, 包括: 降低吸光层铁电材料的带隙, 制备铁电/窄带半导体吸光层异质结, 制备比表面积很大的纳米片、纳米棒或者其它纳米结构, 以便吸收更多可见光; 让铁电极化及其退极化场垂直于光催化工作电极表面, 通过铁电/半导体异质结能带弯曲提供内电场, 通过外电场进行光电催化, 从而通过内、外电场高效分离光生-电子空穴对; 通过光催化或者光电催化降解染料、分解水制氢、将  $CO_2$  转换为燃料; 通过铁电、热释电和压电协同效应提高催化效应和能量转换效率。 $MAPbI_3$  等卤素钙钛矿具有优异的半导体性质, 其铁电性可能是引起超长的少数载流子寿命和载流子扩散长度的原因。通过优化光催化多层膜结构并添加防止电解液渗透的封装层可以避免  $MAPbI_3$  被电解液分解, 从而制备了具有很高能量转换效率的光电催化结构。最后, 我们分析和比较了这些钙钛矿铁电半导体在光电催化领域面临的挑战, 并展望了其应用前景。

**关键词:** 光催化、铁电极化、电子-空穴对、能量转换效率

**PACS:** 77.84.-s, 77.22.Ch, 81.16.Hc, 81.15.-z

**基金:** 国家自然科学基金 (批准号: 51790492、51431006、51902159、61874055)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0300101) 资助的课题。

†通讯作者 E-mail: yuanguoliang@njjust.edu.cn

# 1 引言

目前，随着社会、经济与人口的迅速发展，能源匮乏与环境污染问题逐渐成为制约经济与社会发展的重要因素。因此，解决环境污染以及能源短缺，不仅是国家发展的重要战略，也是改善人类生存环境的重大问题。半导体光催化材料可以利用太阳光产生电子-空穴对，电子、空穴分离后迁移到材料表面并帮助其它物质发生还原、氧化反应。光催化技术利用自然界最丰富的能源—光能分解有机污染物、生产燃料、固氮等，此技术有望同时解决环境污染与能源匮乏问题。近几年来，光催化技术发展迅速，其污染物分解效率与产氢效率不断提升。早在 1972 年，Akira Fujishima 和 Kenichi Honda 发现  $\text{TiO}_2$  材料在紫外光的照射下可以在溶液中发生明显的氧化还原反应，该发现为研究者们打开了光催化世界的大门<sup>[1]</sup>。 $\text{TiO}_2$  的能带带隙是 3.2 eV，因此其只能在紫外光照射下产生光催化反应，但是太阳光谱的主要成分由可见光(波长 400 nm 到 800 nm)组成，因此需要研究较低能带带隙半导体光催化材料，从而更有效的利用可见光。随后在多种材料中(如: $\text{ZnO}$ <sup>[2]</sup>、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[3]</sup>等)均发现了光催化效应<sup>[4]</sup>。光催化材料的性能主要由光生电子-空穴对的产生、分离和转移决定。电子和空穴往往在几皮秒到数十纳秒时间内就可以在光催化剂内部和表面快速复合。目前绝大部分半导体材料的光生载流子寿命短、平均扩散长度短，其光生电子-空穴对分离效率低，光催化活性较低，它们的光催化性能还远远不能满足实际应用的需求。

为了实现有效且持久的太阳能到氢气的转化，光催化材料需要以下特征：有效且较宽的光吸收范围，快速的电荷分离以及出色的稳定性<sup>[5]</sup>。窄带隙半导体(例如硅和 III-IV 族复合材料)可以有效地吸收光并分离电子-空穴对<sup>[6]</sup>，然而它们在氧化还原反应过程中会遭受表面腐蚀和钝化，因而其寿命往往在数小时之内。 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$  和  $\text{WO}_3$  等类型的氧化物半导体具有出色的化学稳定性，成为光催化应用的热门材料，但是它们的带隙较宽、电子-空穴对复合率较高。光催化反应的效率可以通过多种方法提高，比如：改变催化材料的物质形态(纳米片、

纳米颗粒、纳米花和纳米棒等)提高其比表面积,通过半导体/金属肖特基结、半导体/半导体异质结等设计弯曲的能带结构和相应的内电场(例如 ZnO-TiO<sub>2</sub> 异质结<sup>[7]</sup>),通过离子掺杂(例如 Fe<sup>3+</sup>、Ru<sup>3+</sup>和 V<sup>4+</sup>等掺杂 ZnO 等<sup>[8,9]</sup>)调控光催化剂的载流子浓度并提高其迁移率。

近年来,钙钛矿材料在可见光范围内表现出较高的光吸收率和能量转换效率(PCE=输出能量/输入能量)<sup>[10,11]</sup>,在光伏、光催化等可再生能源生产中显示出很好的应用前景。钙钛矿材料在光催化方向的研究从 SrTiO<sub>3</sub> 材料开始,但是随着研究的不断深入, Masahiro Miyauchi 等人发现 SrTiO<sub>3</sub> 的带隙较大(3.2 eV<sup>[12]</sup>),导致其只能在紫外光的波长范围内分解水,进而影响了铁电材料的光催化效率。在光催化的实际应用中,人们往往希望得到在可见光范围内发生反应的材料,因此更多的低带隙材料得到广泛的研究,例如 BiFeO<sub>3</sub>(2.16-2.7 eV)<sup>[13-14]</sup>、Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>(1.4-2.1 eV)<sup>[15]</sup>和 MAPbI<sub>3</sub>(1.5 eV)等。近几年来,研究者在钙钛矿铁电材料的光催化研究方面取得了一系列进展,这大体上分为两大类:(1)铁电光催化材料,包括 BiFeO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、NaNbO<sub>3</sub>、PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT)、Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和 MAPbI<sub>3</sub>等;(2)铁电/半导体复合材料,即通过钙钛矿铁电材料与传统光催化材料构建异质结,利用铁电体的退极化场( $E_P$ )帮助分离光催化材料中光生电子-空穴对并增强光催化性能,比如 BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>/CdS 等<sup>[4]</sup>。

铁电材料由于具有铁电极化( $P$ ),其 $E_P$ 可用于分离光生电子-空穴对,在光伏和光催化方面具有独特的优势,这为提高光催化的能量转换效率开辟了一条新的道路。钙钛矿氧化物铁电体,即ABO<sub>3</sub>及其衍生物,已被应用在电容器、传感器、致动器、存储器、能量存储等方面。近几年来,铁电材料成为了光催化、力催化和热催化领域的研究热点。由于优异的光催化材料对于光催化反应过程中电子-空穴对的分离与运输要求极高,研究者往往通过外在条件,例如:外加电场,构建电子传输层与空穴传输层等方法,来增加电子-空穴对的分离与载流子的运输效率。铁电材料因其 $E_P$ 的存在,具备天然优势,材料本身就可以达到增加电子-空穴对分离与运输效率的目的。铁电极化及其 $E_P$ 在调控光催化半导体材料及其异质结的能带结构和帮助分离光生

电子-空穴对等方面具有巨大的发展空间<sup>[16-20]</sup>。当铁电材料参与异质结时，其极化将在相邻的半导体中引起大量的自由载流子重新分布，因此可以将半导体耗尽区的大小和宽度有效地朝着有利的方向调整<sup>[19]</sup>。各种研究已经证明了铁电极化调制半导体器件性能的有效性<sup>[21]</sup>。例如，铁电极化及其 $E_P$ 可以提高光生电子-空穴对的分离效率，从而提高太阳能电池及光催化材料的PCE，铁电极化还能够调节 $BaTiO_3$ 、 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)和 $BiFeO_3$ 材料表面的电化学反应，例如罗丹明B、乙烯、刚果红、甲基橙和甲基蓝的降解<sup>[22-24]</sup>。当将铁电极化适当地引入到这样的系统中时，有望显著提高材料的光电转换效率(IPCE)和PCE。

本文中，我们阐明了铁电极化及其 $E_P$ 增强光催化性能的物理和电化学机制，描述了 $E_P$ 帮助分离光生电子-空穴对、分解水产氢、分解污染物或 $CO_2$ 的结构设计和实验过程，介绍了 $BiFeO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $Bi_2FeCrO_6$ 等氧化物铁电材料和 $MAPbI_3$ 卤素钙钛矿材料在光催化性能研究方面的最新研究进展，分析了钙钛矿铁电材料在光催化研究和应用方面的挑战和机遇，讨论了钙钛矿铁电光催化材料的发展方向。

## 2 铁电半导体光催化基本原理

### 2.1 铁电材料及其特性

铁电材料具有外电场可以翻转的铁电极化<sup>[25]</sup>，其铁电性源于其晶格结构的不对称性，晶体内部的正负电荷中心不重合导致其内部存在电偶极子，也就是说铁电材料的晶体结构具有非中心对称性，只有单晶和多晶材料具有铁电性，非晶材料不具有铁电性。晶体材料有32种不同的点群，其中11种中心对称点群，21种非中心对称点群。在这21种群中，20种群具有热释电性和压电性<sup>[26-28]</sup>，其中只有10种具有铁电性，它们分别是：三斜晶系1(C1)点群、单斜晶系m(Cs)点群和2(C2)点群、正交晶系mm2(C2v)点群、三方晶系3(C3)点群和3m(C3v)点群、四方晶系4(C4)点群和4mm(C4v)点群、六方晶系6(C6)点群和6mm(C6v)点群。上世纪五十年代以来，研究者发现 $BaTiO_3$ 与PZT等材料的铁电和压电性能十分优异，因而掀起了这类材料的研

究热潮。如图 1(a)所示,  $ABX_3$  型钙钛矿铁电体的晶胞中六个带负电的 X 阴离子组成了一个六面体, X 阴离子的负电荷中心与 A 和 B 阳离子的正电荷中心不重合, 因此产生了电偶极子<sup>[29,30]</sup>。如图 1(b)所示, 由于  $P$  与外电场( $E$ )的滞后关系, 其曲线称为  $P$ - $E$  电滞回线, 它可以用于判断材料是否为铁电体, 也是评价材料铁电极化强弱的标准之一。由于铁电极化  $P$  不仅仅取决于外加电场  $E$ , 同时和其极化翻转的历史有关, 铁电材料可以用于信息存储, 这和铁磁材料  $M$ - $H$  磁滞回线及其存储功能类似。 $P$ - $E$  回线中与 X 轴的交点, 即  $P$  为零时的外电场称为矫顽场( $E_c$ ); 曲线与 Y 轴的交点, 即  $E$  为零时的铁电极化, 称为剩余铁电极化( $P_r$ ), 这可以用来衡量铁电体保持铁电极化强度的能力。 $P$  随着  $E$  的变化而变化, 当  $E$  增加到一定程度时,  $P$  将不再增大, 这表示铁电体极化可以达到的最大值, 即饱和铁电极化( $P_s$ )。通过  $E_c$ 、 $P_r$  与  $P_s$  三者的结合, 可以容易的判断材料的铁电性能的强弱。翻转铁电极化往往需要较大的外电场, 大部分已知的铁电材料能带带隙都比较高, 即属于宽禁带半导体材料甚至典型的绝缘材料。如图 1(c)所示, 铁电材料属于热释电材料, 它们都属于压电材料, 因此所有的铁电材料同时具有铁电性、热释电性和压电性<sup>[31]</sup>。

引进铁电畴的概念可以更好的理解铁电体内部极化的情况, 铁电畴是指在铁电晶体内部特定的微小区域内, 所有的电偶极子的取向均为统一取向, 并且该区域中电偶极子的取向不同于其他区域的电偶极子取向, 将这样的小区域称为铁电畴, 铁电畴的存在对于本文所涉及的光催化材料有着重要的影响。铁电材料通常具有很多的铁电畴, 各个铁电畴也通常具有随机取向的  $P$ , 宏观上  $P$  通常为零。因此, 当对材料施加一定方向的外电场  $E$  后, 使得材料内部原本混乱的铁电畴出现一定程度的取向, 导致材料沿外电场方向的两个表面富集相反的束缚电荷。相反的束缚电荷产生退极化场  $E_P$ , 其方向与外电场  $E$  方向相反。 $E_P$  可以加速材料内部电子-空穴对的分离, 这对于铁电材料在光催化领域的发挥起到了至关重要的作用。

对  $ABO_3$  型钙钛矿材料来说, A、B 和 O 元素都会对光催化活性有一定的影响。导带底通

常是由 O 元素的 2p 轨道和 B 元素的 nd 轨道形成的反键轨道决定，而价带顶则通常是由 O 元素的非成键 2p 轨道来决定。其中 B 元素对光催化活性有着至关重要的影响；B 元素 d 轨道和 O 元素 2p 轨道的相互作用决定着其费米面附近的电子结构。例如对于  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  薄膜来说，通过控制 Fe/Cr 阳离子序参量及其在薄膜中的分布，可在 1.4 eV-2.1 eV 的范围内调控  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的带隙，从而获得更强的光吸收。对 A 位离子而言，其可以间接影响光催化效率，在晶格内可以起到电荷补偿的作用，并且 A 位离子半径的大小影响着  $\text{BO}_6^{4-}$  八面体的结构畸变，较大或者较小半径的 A 位离子会引起整个晶格的膨胀或者收缩，使 B-O 键长发生变化，从而影响材料的带隙宽度<sup>[32]</sup>。

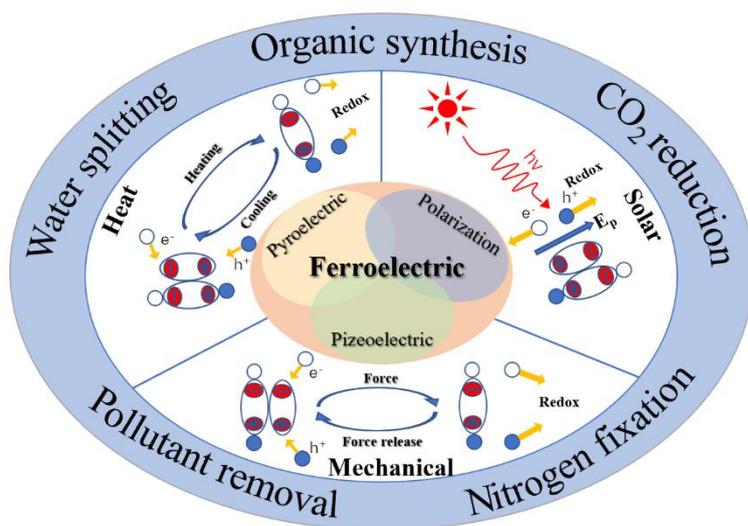
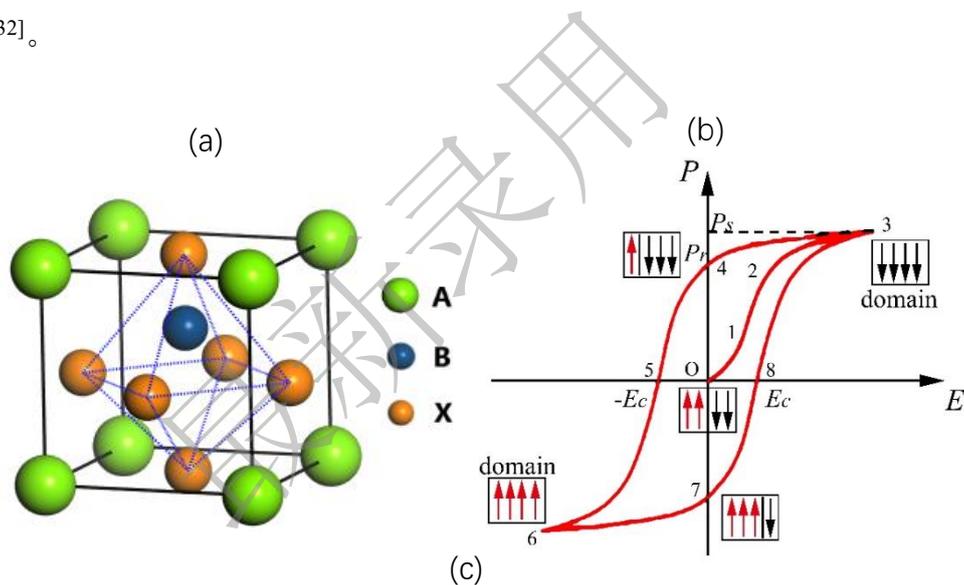


图 1 (a)  $ABX_3$  型钙钛矿铁电材料结构图; (b)  $P-E$  电滞回线; (c) 铁电光催化、热释电催化、压电催化机制及其应用

Fig.1. (a) Structure diagram of  $ABX_3$  type perovskite ferroelectric material; (b)  $P-E$  hysteresis loop. (c) Photocatalysis, piezocatalysis and pyrocatalysis of a ferroelectric semiconductor and their application.

## 2.2 铁电材料的半导体性质

光催化铁电材料的能带结构(包括带隙大小、直接/间接半导体等)、少数载流子寿命与迁移率、载流子平均扩散长度、内/外量子效率等均对半导体材料的光催化性能有重大的影响。材料吸收光的能力也是影响光催化材料效率的重要因素。材料的带隙大小主要影响吸收可见光的范围,带隙越小,吸收可见光的范围越大。少数载流子是指在对应的 p 型或 n 型半导体中相对数量最少的载流子,少数载流子有一定的生存时间,电子-空穴对并不会直接复合,其存在的时间有的长的有的短,因此少数载流子寿命就称为  $\tau_m$ 。间接带隙半导体往往具有较长的  $\tau_m$ ,因此能带的结构包括直接与间接带隙都会影响载流子的分离过程,对材料的传输效率产生重要的影响。少数载流子在半导体内部并不是有序的运动,而是处于无序不规则运动状态,因此用载流子扩散长度( $L_m$ )来衡量载流子的运动能力。载流子在半导体内部的传输是一个复杂的过程,半导体的传输能力主要由少数载流子决定,半导体材料传输能力的大小与  $\tau_m$  和  $L_m$  相关联。铁电材料的铁电极化  $P$  及其  $E_p$ , 可以有效的帮助半导体材料中光生电子-空穴对分离和沿特定方向的运动。量子效率是指材料内部载流子数目与入射太阳光能量所具有的光子数目的比例。量子效率分为内量子效率与外量子效率,内量子效率是指材料的电荷载流子数目与从外部入射到材料内部并被吸收的光子数目之比;外量子效率是指材料内部载流子数目与入射太阳光能量所具有的光子数目的比例,一般可以直接测试材料的外量子效率,内量子效率需要通过测试材料的透射

率与反射率来计算。材料的入射光子/电流转换效率简称光电转换效率(IPCE)，是研究光伏或光催化材料性能的一个重要指标，其计算公式如下：

$$IPCE = n_e(\lambda) / n_{ph}(\lambda) = [1240 \times J(\text{mAcm}^{-2})] / [\lambda(\text{nm}) \times I(\text{mWcm}^{-2})] \quad (1)$$

其中， $\lambda(\text{nm})$ 表示入射光波长， $I(\text{mWcm}^{-2})$ 表示入射光的光通量， $n_{ph}(\lambda)$ 表示入射光光子数量， $n_e(\lambda)$ 表示入射光在半导体中增加的自由电子数量， $J(\text{mAcm}^{-2})$ 表示半导体中产生的光电流密度。IPCE 不同于 PCE，IPCE 越高越有利于提高 PCE。

### 2.3 光催化基本原理

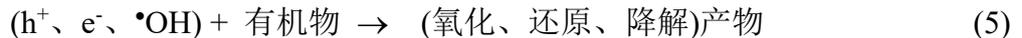
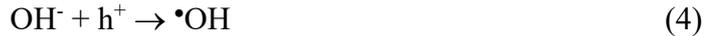
光催化是指利用自然界中最丰富的能量——光能，通过催化反应，转变为电能或者化学能，来分解有机物或者产生化学能。光催化作为一种化学反应，属于氧化还原反应，通过电子的得失得到电能以及化学能。光催化过程中，必须具备两个核心要素：光能与催化剂，光能承担着启动光催化反应以及维持化学反应进行的任务；而催化剂承担降低反应活化能，加快反应进行的任务。如图 2(a)所示，光催化材料必须保证导带的底部低于  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的氧化电位 0 eV；价带的顶部高于  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  的还原电位 1.23 eV。热力学上驱动该反应所需要的最小光子能量为 1.23 eV，根据  $E_{ph}(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm})$ ，该光子的波长是 1008 nm。波长为  $\lambda$  的光源既可以是自然光，也可以是人工光源，为了使半导体的价带电子发生跃迁，光子能量需要大于等于半导体催化剂的带隙 ( $E_g$ )，即  $E_g \geq 1240/\lambda(\text{nm})$ 。当激发能量足够时，电子发生跃迁，在半导体材料内部与表面产生光生电子-空穴对。 $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化还原电位可能夹在价带的顶部和导带的底部之间<sup>[33]</sup>，因此需要比光催化剂的带隙大得多的光子能量。以带隙为 3.2 eV 的  $\text{TiO}_2$  半导体材料为例，想要激发此催化剂，则需要光源的波长小于或等于 388 nm。

在实际光催化反应中大部分光生电子( $e^-$ )-空穴( $h^+$ )对都会重新复合，产生热能，其反应如(2)、(3)式所示：





上述两式表明电子-空穴对在半导体表面进行循环的氧化还原反应，在半导体表面形成了原电池结构，这并不能进行光电能量转换。因此，半导体光催化主要是由“半反应”来进行。目前光催化的应用主要有两方面：降解有机染料和分解水并生产  $\text{H}_2$ 。降解有机染料是通过光生载流子与有机物或氧化物的相互作用，来完成能量转换的过程，其反应如式(4)和(5)所示<sup>[34-36]</sup>：



光催化降解染料的过程中，设定  $C_0$  为染料的初始浓度， $C$  为  $t$  时刻的染料浓度，光催化分解染料的动力学速率常数( $K_{\text{obs}}$ )满足：

$$\ln(C_0/C) = K_{\text{obs}} \cdot t \quad (6)$$

$K_{\text{obs}}$  即为  $\ln(C_0/C)$  与时间  $t$  曲线的切线斜率或一阶近似下直线的斜率。

在光催化分解水并生产  $\text{H}_2$  的过程中，光催化半导体材料称为工作电极，为了提高电子-空穴对的分离效率，通常会为催化剂配备参比电极和对电极。首先，我们需要定义理想状态下的标准氢电极(SHE)作为电势参照的参比电极。将镀有海绵状铂黑的铂片插入到  $\text{H}^+$  浓度是  $1.0 \text{ mol/L}$  的酸性溶液，再持续输入压强为  $100 \text{ kPa}$  的高纯  $\text{H}_2$  使铂黑吸附  $\text{H}_2$  至饱和，这时铂片就可以等同于 SHE。我们规定任何温度下标准状态的氢电极的电势为零，其它电极的“氢标”电势就是其与标准氢电极 SHE 的电势差。标准氢电极都是可逆氢电极(RHE)，而 RHE 不一定是 SHE。另外，在常用的三电极光催化反应系统中， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  通常代替标准氢电极 SHE 作为参比电极。Pt 通常是对电极，当向催化剂施加一定的正向偏压之后，会迫使光生电子向 Pt 电极方向移动，从而使电子-空穴对分离，减少两者发生复合的机会，使得光催化效率大大提升。图 2(b)解释了光催化产氢、析氧反应过程，光催化材料受到光激发后，电子与空穴分离，电子参与还原反应产生氢气，空穴参与氧化反应产生氧气<sup>[37-39]</sup>。

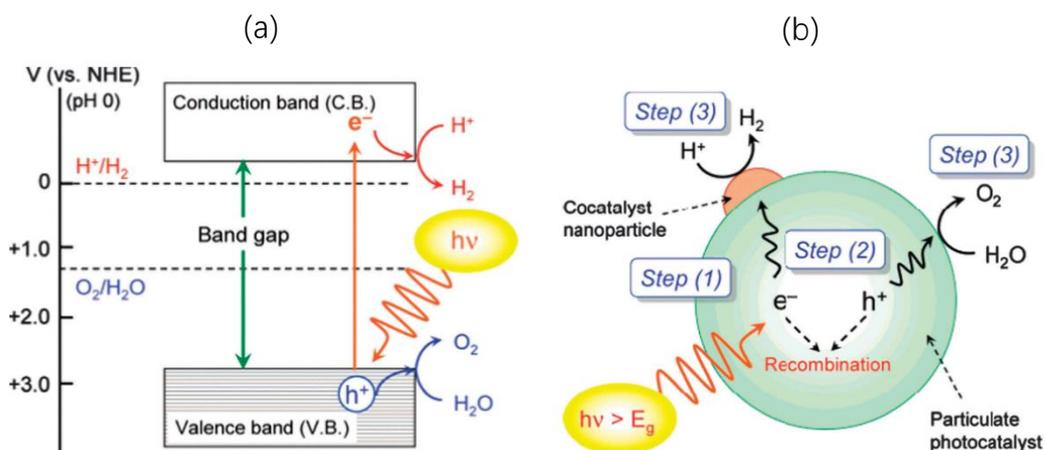


图 2 (a) 光催化分解水的基本原理；(b) 光催化产氢、析氧反应步骤<sup>[33]</sup>。

Fig.2. (a) Basic principle of photocatalytic water-splitting process; (b) photocatalytic reaction steps for hydrogen and oxygen production<sup>[33]</sup>.

目前，提高光催化材料的催化活性和能量转换效率 PCE，主要从两点出发：1、调控光催化材料的能带结构，增加材料吸收光的波长范围、少数载流子的寿命 $\tau_m$ 和平均扩散长度  $L_m$ ；2、提高光生电子-空穴对的分离效率、外量子效率和 PCE。主要有以下几种方式：

### (1) 离子掺杂改善半导体性能

通过离子掺杂，尤其是过渡金属离子，可以有效提高载流子的寿命，降低电子空穴对的复合速率，增加半导体内部电子-空穴对的分离程度。以 $TiO_2$ 为例，Wonyong Choi等人发现对 $TiO_2$ 进行 $Mo^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Re^{5+}$ 、 $Os^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 的掺杂<sup>[40,41]</sup>，可以明显提高 $TiO_2$ 的光催化效率。但是，对于金属离子的掺杂存在着一定的极限值，高于此极限值后，半导体材料的光催化性能会急剧下降。

### (2) 半导体/半导体异质结分离电子-空穴对

在半导体催化剂表面复合一层带隙较小的半导体材料，可以有效的提高半导体内光生载流子的分离效率，并且可以扩大光谱的吸收范围。二者的复合必须满足能级匹配的条件，所复合的半导体材料的带隙必须小于催化剂半导体本身的带隙，且其导带能级必须高于催化剂半导体

的导带能级。表 1 列举和比较了各种铁电材料、异质结和肖特基结的光催化性能。

### (3) 通过半导体/金属的肖特基结分离电子-空穴对

当特定半导体材料与金属材料复合时，由于两者的费米能级不同，电子从能级较高的半导体材料向能级较低的金属材料传输时导致载流子重新分布，直到二者的费米能级相同，形成肖特基势垒，相应的内电场可以有效的捕获电子，阻止电子空穴的重新复合。

### (4) 通过外电场分离电子-空穴对

外电场对光催化反应有着重要的影响，外电场帮助催化剂进行电子-空穴对的分离。同时，对于不同的催化剂材料，存在一个特定的最佳电压值，而且在不同的实验条件下，此数值也不同。表 2 列举和比较了各种铁电材料及其异质结的光电催化性能。

### (5) 优化反应溶液 pH 值

溶液 pH 值的影响原理比较复杂，在不同的情况以及不同的材料中，pH 值表现出了不同的影响，具体的原理还需要进一步的探究。

### (6) 调控溶液中的氧含量

氧对光催化反应过程的影响主要来自两个方面： $O_2$  直接参与光催化反应； $O_2$  直接影响半导体电极的开路电位光电压响应， $O_2$  会影响光生电子向 Pt 对电极的运动，催化剂表面的氧成分会大量吸收电子，阻碍电子-空穴对的转移。

表 1 部分压电和铁电材料的光催化降解甲基橙染料或  $CO_2$  的性能比较。

Table 1. Photocatalytic degradation of organic compounds using a variety of catalytic methods.

材料及结构 (铁电材料为粗体)	铁电	带隙 (eV)	激励源	催化降解物	催化活性	污染性	稳定性(性能/ 时间)	文献
<b>BiFeO<sub>3</sub></b> 纳米粉体	强	2.18	紫外可见光	甲基橙	8 小时 90%降解	中	-	14
FTO 玻璃/ <b>BiVO<sub>4</sub></b> / <b>BiFeO<sub>3</sub></b> /CuInS <sub>2</sub>	强	2.1-2.7	可见光	对硝基苯酚	$K_{obs}=0.02 \text{ min}^{-1}$	中	<u>相对稳定/5 次循环</u>	56
<b>NaNbO<sub>3</sub></b> 纳米棒	强	3.3	光+超声振	甲基蓝	-	弱	<u>98%/3 次循</u>	42

			动					环	
<b>BaTiO<sub>3</sub>@Ag</b> 纳米颗粒	强	3.2	光	罗丹明 B	$K_{obs}=0.087 \text{ min}^{-1}$	弱			43
<b>BaTiO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub></b>	强	3.2	紫外-可见光	罗丹明 B	60 分钟降解 86%	弱		<u>95%/5 次循环</u>	44
<b>BaTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O</b> 纳米棒	强	3.2	紫外光+超声振动	罗丹明 B ( $c=15 \text{ mgL}^{-1}$ )	$K_{obs}=0.031 \text{ min}^{-1}$	弱		<u>50%/5 次循环</u>	18
<b>BaTiO<sub>3</sub>@非晶 BaTiO<sub>3-x</sub></b>	强	3.2	可见光	甲基蓝	5 小时降解 62.4%	弱		<u>97%/5 次循环</u>	45
<b>PbTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></b> 纳米片	强	3.6	氙灯可见光	甲基蓝	$K_{obs}=0.057 \text{ min}^{-1}$ 132.6 $\mu\text{mol/h/g}$ 产 $\text{H}_2$	强		-	46
<b>KNbO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	强	3.28	氙灯可见光	-	180 $\mu\text{mol/h/g}$ 产 $\text{H}_2$	弱		<u>95%/4 次循环</u>	47
{001} <b>Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub></b> 纳米片	-	3.3	氙灯可见光	-	342.6 $\mu\text{mol/h/g}$ 产 $\text{H}_2$	中		-	48
<b>KNbO<sub>3</sub></b> 颗粒	强	3.28	光	罗丹明 B	$K_{obs}=0.317 \text{ min}^{-1}$	弱		-	49
<b>KNbO<sub>3</sub></b> 纳米片	强	3.07	可见光+超声振动	罗丹明 B	$K_{obs}=0.022 \text{ min}^{-1}$ 2 小时降解 92.6%	弱		-	50
FTO 玻璃/ <b>ZnSnO<sub>3</sub></b> 纳米线	弱	3.7	光+压力	甲基蓝	$K_{obs}=0.007 \text{ min}^{-1}$	弱		<u>90%/1 h</u>	51
FTO/ <b>ZnSnO<sub>3-x</sub></b> 纳米线	弱	2.4-3.7	光、超声振动、光和超声振动	-	3562、3453、3882 $\mu\text{mol/h/g}$ 产 $\text{H}_2$	弱		<u>在震动下相对稳定/7 h</u>	52
FTO/ <b>Zn<sub>1-x</sub>SnO<sub>3</sub></b> 纳米线	弱	2.4-3.7	紫外光+震动	甲基蓝	$K_{obs}=0.015 \text{ min}^{-1}$	弱		-	53
<b>PZT@TiO<sub>2</sub></b> 核壳结构	强	3.6	光+搅拌	罗丹明 B	80 分钟完全降解	强		-	54
<b>BiOI-BaTiO<sub>3</sub></b> 纳米粒子	强	3.2	可见光	甲基橙	90 分钟 95.4%降解	弱		-	55
ZnO 纳米线	压电	3.37	光+摇摆	甲基蓝	$K_{obs}=0.025 \text{ min}^{-1}$	弱		<u>99%/3 次循环</u>	57
ZnO 纳米片/TiO <sub>2</sub> 纳米颗粒	压电	3.37	可见光	甲基橙	$K_{obs}=0.038 \text{ min}^{-1}$	弱		<u>相对稳定/11 h</u>	58
Ag-ZnO 纳米线	压电	3.37	光+弯折	罗丹明 B	$K_{obs}=0.052 \text{ min}^{-1}$	弱		<u>90%/8 次循环</u>	59

表2 近年部分铁电材料光电催化分解水的研究进展。这里ITO、FTO、SrTiO<sub>3</sub>、Nb-SrTiO<sub>3</sub>和glass是薄膜基片，PCBM是[6,6]-苯基C61-丁酸甲酯，PEIE是乙氧基化聚乙烯亚胺；PEDOT:PSS是聚苯乙烯磺酸盐(3,4-乙撑二氧噻吩)。

Table 2. Photoelectrochemical water splitting of ferroelectric materials in recent years, where ITO, FTO, SrTiO<sub>3</sub>, Nb-

SrTiO<sub>3</sub> and glass are substrate of films,PCBM is [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester,PEIE is ethoxylated

polyethylenimine, PEDOT:PSS is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate and FM is

In<sub>0.51</sub>Bi<sub>0.325</sub>Sn<sub>0.165</sub> as protective layer.

材料和结构 (铁电材料为粗体)	铁电	PCE	带隙 (eV)	电解液	光源	工作电 极电势	光电流密 度 (mA/cm <sup>2</sup> )	污染 性	稳定性 (性能/ 时间)	文献
ITO/ <b>BiFeO<sub>3</sub></b> /Au	强	-	2.16-2.7	0.1 M KCl	AM 1.5G	0 V vs. Ag/Ag Cl	0.05	弱	=	60
SrTiO <sub>3</sub> /SrRuO <sub>3</sub> /(111) <b>BiFeO<sub>3</sub></b>	强	-	2.16-2.7	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	0 V vs. Ag/Ag Cl	0.08	弱	<u>100%/700 s</u>	61
SrTiO <sub>3</sub> /CaRuO <sub>3</sub> /(111) <b>Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub></b>	强	-	1.9-2.1	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	0 V vs. Ag/Ag Cl	-2.02	弱	=	15
SrTiO <sub>3</sub> /SrRuO <sub>3</sub> / <b>Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub></b> / NiO	强	-	1.8-2.7	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	1.2 V vs. RHE	0.9	弱	<u>95%/7 h</u>	2
TiO <sub>2</sub> @ <b>PbTiO<sub>3</sub></b> 核壳结构	强	-	3.6	-	氙灯 100 mW/cm <sup>2</sup>	-	132 μmol/g H <sub>2</sub>	强	=	63
FTO/ <b>NaNbO<sub>3</sub></b>	强	-	3.37	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	1V vs. Ag/Ag Cl	0.51	弱	=	64
ITO/ <b>KNbO<sub>3</sub></b> 纳米片	强	-	2.86	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	0 V vs Ag/Ag Cl	0.82	弱	=	50
(001) <b>LiNbO<sub>3</sub></b> 单晶	强	-	3.26	0.1 M K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	AM 1.5G	1.23 V vs RHE	0.15	弱	=	65
FTO/TiO <sub>2</sub> @ <b>BaTiO<sub>3</sub></b> /Ag <sub>2</sub> O	强	-	3.2	1 M NaOH	AM 1.5G	0.8 vs Ag/Ag Cl	1.8	弱	<u>97%/1 h</u>	66
FTO/TiO <sub>2</sub> @ <b>SrTiO<sub>3</sub></b> (10nm 四 方铁电相)	弱	-	3.2	1 M NaOH	AM 1.5G	1.23 V vs. RHE	1.43	弱	=	67
Glass/FTO/m-TiO <sub>2</sub> / <b>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> /Spiro- MeOTAD/Au/Ni	弱	14.4 %	1.5	-	AM 1.5G	1.0 V vs SHE	17.4	强	<u>66%/1 h</u>	68
FTO/PEDOT:PSS/ <b>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub></b> /PCBM/PEIE/A g/FM	弱	7.7 %	1.5	-	AM 1.5G	1.2 V vs. RHE	15.0	强	<u>80%/1 h</u>	69

ITO/NiO/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> / PCBM/Ag/Ti/Pt	弱	16.1 %	1.5	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AM 1.5G	1.2 V vs. RHE	18	强	<u>70%/</u> <u>12 h</u>	70
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> solar cells, a cell for H <sub>2</sub> O splitting	弱	15.7 %	1.5	-	AM 1.5G	-	10	强	<u>75%/</u> <u>10 h</u>	71
FTO/BiVO <sub>4</sub> /black- phosphorene /NiOOH	无	-	2.4-2.5	0.5 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	AM 1.5G	1.23 V vs. RHE	4.48	强	<u>99%/</u> <u>60 h</u>	72
FTO/H:TiO <sub>2</sub>	无	1.63 %	3.2	1 M NaOH	AM 1.5G	-0.6 V vs. Ag/Ag Cl	1.97	弱	<u>94%/</u> <u>28 h</u>	73

### 3 钙钛矿氧化物铁电体的光催化研究进展

#### 3.1 BiFeO<sub>3</sub>的光催化

近年来 BiFeO<sub>3</sub> 等铁电材料的光电催化效率如表 2 所示<sup>[74-76]</sup>。2007 年，南京大学的 Gao Feng 和 Liu Jun-Ming 等人发现 BiFeO<sub>3</sub> 纳米粉体的带隙可以降低到 2.18 eV,带隙能量能够很好的与光催化分解水的氧化还原反应匹配，电子-空穴对在退极化场的作用下容易分离，有利于光催化效率的提升，该 BiFeO<sub>3</sub> 粉体具有优异的光催化性能，开启了铁电半导体材料光催化研究的热潮<sup>[14]</sup>。为了方便比较，本文中对于基片/底电极/光催化剂/电解液结构，我们指定钙钛矿铁电材料作为阳极使用的为光阳极，作为阴极使用的为光阴极，外电场及其电压、铁电极化方向指向电解液为正向电场/正电压(+E/+V)、正向极化(+P)，外电场及其电压、铁电极化方向指向底电极为反向电场/负电压(-E/-V)、反向极化(-P)。

2014年Cao Dawei等人在ITO导电玻璃上利用旋涂法制备了高质量的BiFeO<sub>3</sub>多晶薄膜<sup>[77]</sup>，ITO薄膜的厚度为100 nm，BiFeO<sub>3</sub>薄膜厚度为300 nm。二者的势垒高度为1.24 eV，为典型的肖特基结。在进行光催化测试之前，BiFeO<sub>3</sub>薄膜电极被置于碳酸丙烯酯溶液中进行电化学预处理，施加10 s的±8 V偏压对BiFeO<sub>3</sub>薄膜进行不同方向的铁电极化预处理，控制电荷转移的方向并改变能带结构，以便提高BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光催化效率。稳态荧光光谱法是分析光致电荷转移动力学

的一种简便方法，分别对薄膜进行+8 V与-8 V极化之后，可以发现不同极化方向的BiFeO<sub>3</sub>薄膜的荧光强度发生了显著的变化。如图3(a)所示，BiFeO<sub>3</sub>薄膜经过+8 V外电压极化后，其铁电极化 $P$ 方向指向电解液，其退极化场 $-E_P$ (即 $E_{bi}$ )指向底电极，能带在左边缘处向上弯曲、右边缘处向下弯曲，导致耗尽层宽度增加，加大电子-空穴对的分离效率，同时电子与空穴更容易的导出，它的荧光强度显著大于初始薄膜的荧光强度。如图3(b)所示，BiFeO<sub>3</sub>薄膜经过-8 V电压极化后，其结果与+8 V极化相反，空穴难以从电解液传输到BiFeO<sub>3</sub>，电子难以从BiFeO<sub>3</sub>传输到电解液。如图3(c)所示，经过+8 V极化的BiFeO<sub>3</sub>薄膜的外量子产生效率是-8 V极化后薄膜外量子效应的10倍，这说明了BiFeO<sub>3</sub>的铁电极化方向能够明显的影响材料的外量子效率，可以通过铁电极化翻转调节外量子效率和光电流密度。如图3(d)所示，BiFeO<sub>3</sub>薄膜的铁电极化状态不同，光催化的电流密度也随之变化。首先，BiFeO<sub>3</sub>工作电极为0 V(vs Ag/AgCl)的时候，+8 V和-8 V极化后的BiFeO<sub>3</sub>显示的光电流都为负，这是因为BiFeO<sub>3</sub>/ITO界面上存在1.24 eV肖特基势垒，这会阻碍电子并促进空穴向ITO电极的转移，从而无论BiFeO<sub>3</sub>薄膜如何极化，都只能获得光阴极电流。其次，BiFeO<sub>3</sub>薄膜的极化状态可以大幅度调节光电流。当BiFeO<sub>3</sub>工作电极为0 V时，-8 V极化后的BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光电流密度为0，+8 V极化后的BiFeO<sub>3</sub>的光电流密度为-10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

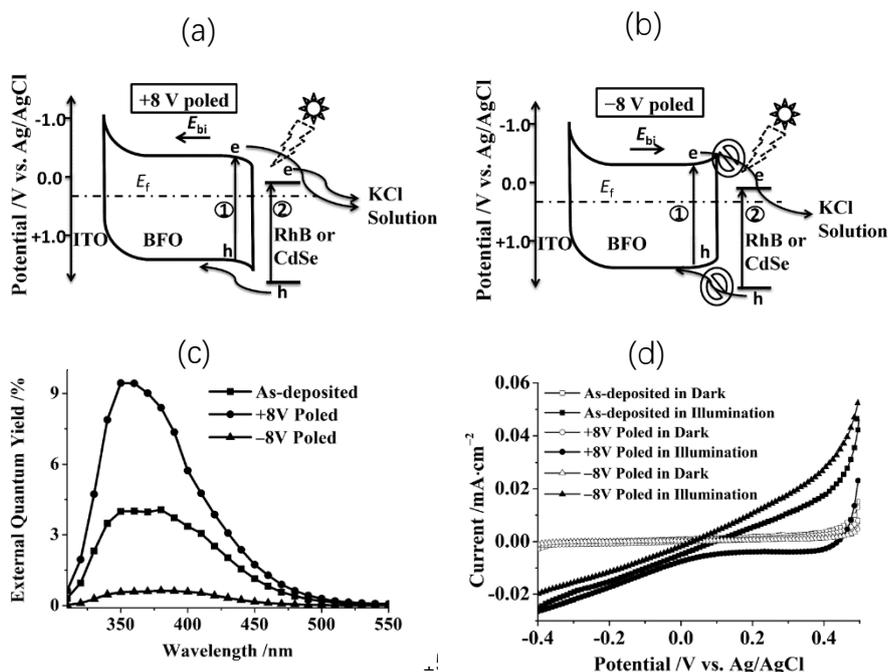


图3 (a, b) 对BiFeO<sub>3</sub>薄膜进行+8 V和-8 V 极化后的能带结构示意图；(c) 极化之前和+8 V和-8 V极化之后BiFeO<sub>3</sub>电极测量的外量子效率；(d) 不同铁电极化状态的BiFeO<sub>3</sub>工作电极的光电流与电势曲线<sup>[24]</sup>。

Fig.3. Energy band structure diagram of the BiFeO<sub>3</sub> thin film after (a) +8 V and (b) -8 V poling; (c) External quantum yield spectra of BiFeO<sub>3</sub> film before poling and after +8 V and 8 V poling; (d) Photocurrent–potential characteristics of the photoelectrodes with different polarization states <sup>[24]</sup>.

2018 年 Jaesun Song 等人研究发现：(111)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub> 单晶外延薄膜具有最大的宏观铁电极化及其  $E_P$ ，能够显著提高薄膜样品的光电催化性能<sup>[60]</sup>。为了方便比较，我们根据 ABO<sub>3</sub> 伪立方结构表示 BiFeO<sub>3</sub> 的晶面和晶向，并标记 pc。通过激光脉冲沉积薄膜方法(PLD)在 SrTiO<sub>3</sub> 基片生长 La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 或 SrRuO<sub>3</sub> 底电极，然后分别生长(001)<sub>pc</sub>、(110)<sub>pc</sub>、(111)<sub>pc</sub> 三种晶面的外延 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜。由于菱面体相 BiFeO<sub>3</sub> 的铁电极化方向在 ABO<sub>3</sub> 晶胞的体对角线方向，即沿伪立方体的<111>晶向，(111)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub> 外延薄膜具有最大的宏观铁电极化，因此被广泛研究 <sup>[78-86]</sup>。先前的研究表明(111)<sub>pc</sub> 晶面的 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜的宏观铁电极化约 90-110  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而(001)<sub>pc</sub> 和 (110)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub> 薄膜的宏观铁电极化分别为 55-76 和 80-91  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。铁电极化增加会增加  $E_P$ ，从而提高铁电半导体材料的光生电子-空穴对和相应的光催化效率。

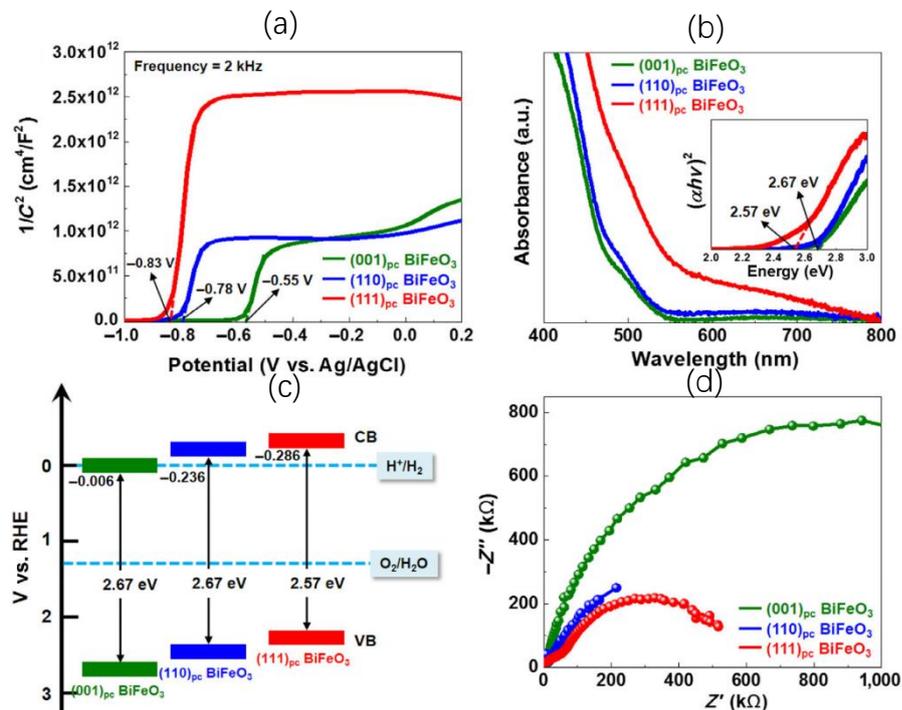


图4 (a) 三种50 nm厚外延BiFeO<sub>3</sub>薄膜光阳极的Mott-Schottky曲线，相对于Ag/AgCl参比电极的平带电势由曲线斜率与横轴交点决定；(b) 400-800 nm入射光波长范围内的BiFeO<sub>3</sub>薄膜的吸光度；(c) 三种外延BiFeO<sub>3</sub>薄膜光阳极的能带位置；(d) BiFeO<sub>3</sub>薄膜光阳极的电化学阻抗谱<sup>[77]</sup>。

Fig.4. (a) Mott–Schottky plots for the 50-nm-thick epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin-film photoanodes with different crystallographic orientations, where the flat-band potentials are obtained from the intercepts of the extrapolated lines; (b) Absorbance measurements for these three BiFeO<sub>3</sub> thin films with incident light at 400-800 nm wavelength; (c) Band positions for the epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin-film photoanodes; (d) EIS spectra of the BiFeO<sub>3</sub> thin-film photoanodes<sup>[77]</sup>.

Jaesun Song 等人构建了 Mott-Schottky 曲线并计算了 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜光阳极的带边位置<sup>[60]</sup>，阐明了不同晶体取向的 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜的光催化性能差异。首先，根据图 4(a)的 Mott–Schottky 曲线的正斜率可以判断 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜为 n 型半导体，此行为是由氧空位引起的。另外， $V_{fb}+kT/e$ ，可以通过 Mott–Schottky 方程中获得：

$$1/C^2 = 2(V - V_{fb} - kT/e)/(\epsilon_r \epsilon_0 A^2 e N_d) \quad (7)$$

其中C是半导体工作电极的空间电荷层的电容，e是电子的电荷， $\epsilon_r$ 是半导体的相对介电常数， $\epsilon_0$ 是真空的介电常数， $N_d$ 是自由载流子密度，V是施加的外电势， $V_{fb}$ 是平带电势。相对于Ag/AgCl，BiFeO<sub>3</sub>薄膜的平带电势的计算值为-0.576 V、-0.806 V和-0.856 V。工作电极的可逆氢电极(RHE)的电势( $V_{RHE}$ )的计算公式如下：

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.059 \times pH + V_{Ag/AgCl(1\ M\ KCl)}^\circ \quad (8)$$

其中 $V_{Ag/AgCl(1\ M\ KCl)}^\circ$ 在25 °C和1 M KCl溶液中为0.235 V， $V_{Ag/AgCl}$ 为工作电极在溶液中相对于Ag/AgCl的电势。因此，相对于可逆氢电势，(001)<sub>pc</sub>、(110)<sub>pc</sub>和(111)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub>薄膜的最终平带电势分别为-0.006 V、-0.236 V和-0.286 V。另外，如图4(b)所示，(001)<sub>pc</sub>和(110)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub>薄膜光学

带隙为2.67 eV, (111)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光学带隙为2.57 eV。如图4(c)所示, 考虑到在n型半导体的情况下, 平带电势位于导带(CB)的正下方, 则可以根据测得的平带电势来获得不同晶向BiFeO<sub>3</sub>的近似带边位置电位。此外, 如图4(d)所示, 厚度为50 nm的外延BiFeO<sub>3</sub>薄膜光阳极的电化学阻抗谱(EIS)显示, (111)<sub>pc</sub> BiFeO<sub>3</sub>薄膜光阳极由于具有最高的铁电自发极化并且具有较小的阻抗值, 这与最佳的电荷转移效率相匹配。

图5(a)是BiFeO<sub>3</sub>外延薄膜作为光阳极分解水时的能带图。当BiFeO<sub>3</sub>薄膜的铁电极化指向底电极, 在BiFeO<sub>3</sub>/电解液界面具有负束缚电荷, 能带向上弯曲, 在底电极/BiFeO<sub>3</sub>界面具有正束缚电荷, 能带向下弯曲。因此, 电子能够传输到底电极并最终在Pt对电极附近电解液中通过光催化产生H<sub>2</sub>, 空穴可以传输到电解液并通过光催化产生O<sub>2</sub>。当BiFeO<sub>3</sub>外延薄膜的铁电极化指向电解液的时候, 电子难以传输到底电极, 空穴难以传输到电解液。图5(b)的BiFeO<sub>3</sub>电极的光电流-电势(vs Ag/AgCl)曲线证实了能带图的理论模型, 在工作电极的电势为正的情况下, 当铁电极化指向底电极的时候, (111)<sub>pc</sub>BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光电催化效率表现的最为突出, 光电流密度可以达到0.08 mA/cm<sup>2</sup>, 当铁电极化指向电解液的时候, 光电流很小。图5(c)对比了电势为0情况下,

(001)<sub>pc</sub>和(111)<sub>pc</sub>薄膜的光电催化效果, 铁电极化指向底电极(-*P*)时(111)BiFeO<sub>3</sub>薄膜具有最大的光电流密度。-*P*使(111)<sub>pc</sub>BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光电流密度增大5.3倍, 铁电极化翻转使光电流密度变化8000%, 光催化起始电位变化0.33 V。此外, 当(111)<sub>pc</sub>BiFeO<sub>3</sub>薄膜的厚度从20 nm增加到50 nm时, 外延BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光电流密度增加, 并且当厚度进一步从50 nm增加到100 nm时, BiFeO<sub>3</sub>薄膜的光电流密度减小。光电流的变化可以用电荷转移模型来解释<sup>[87-89]</sup>: 随着外延BiFeO<sub>3</sub>薄膜厚度从20 nm增加到50 nm, 光生载流子总数的增加引起光电流密度的增加; 当厚度从50 nm增加到100 nm, 由于载流子扩散长度小于薄膜厚度, 大量的光生电子-空穴对在薄膜内部复合, 光电流密度随着薄膜厚度的增加而减小。

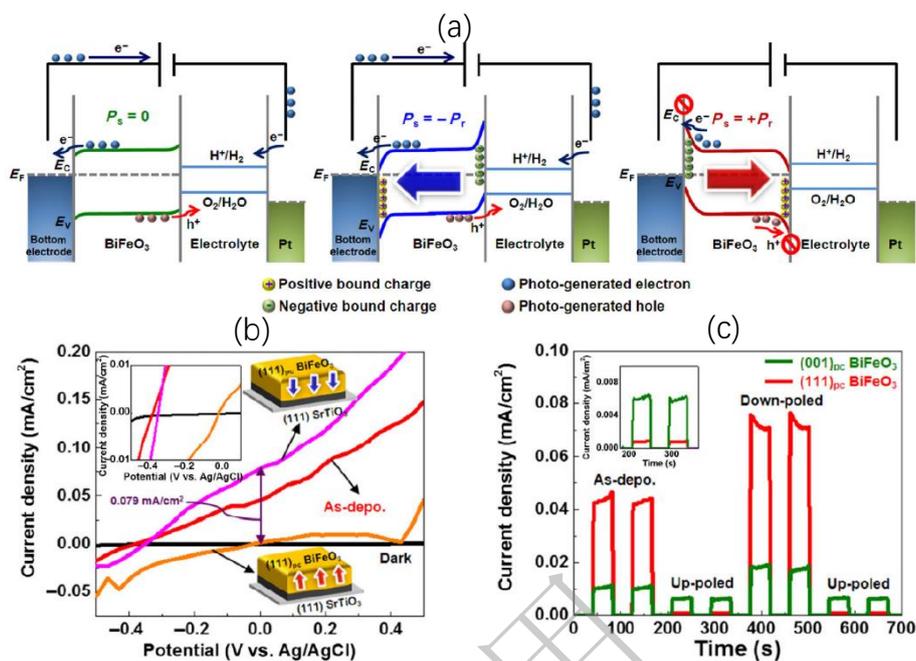


图 5 光催化反应过程中  $\text{BiFeO}_3$  薄膜作为光阳极的能带图: (a) 不同极化状态下,  $\text{BiFeO}_3$  薄膜能带结构的改变; (b)  $(111)_{\text{pc}}$   $\text{BiFeO}_3$  薄膜作为光阳极的光电流密度—电势曲线; (c) 在电势为 0 V 情况下  $(001)_{\text{pc}}$  和  $(111)_{\text{pc}}$   $\text{BiFeO}_3$  薄膜光阳极的光电流密度—时间曲线<sup>[60]</sup>。

Fig.5. Energy band diagrams for  $\text{BiFeO}_3$  photoanodes in PEC water splitting cells: a) Changes in the band structure of  $\text{BiFeO}_3$  thin films under different polarization states; (b) Linear sweep voltammetry of 50-nm-thick  $(111)_{\text{pc}}$   $\text{BiFeO}_3$  thin-film photoanodes in different polarization states; (c) Photocurrent density versus time curves for  $(001)_{\text{pc}}$  and  $(111)_{\text{pc}}$   $\text{BiFeO}_3$  thin-film photoanodes with different polarization states under zero bias (0 V vs. Ag/AgCl)<sup>[60]</sup>.

2019年Huang Jing等人利用 $\text{BiFeO}_3$ 材料涂覆在掺Sn的 $\text{TiO}_2$ 纳米棒( $\text{Sn}:\text{TiO}_2@\text{BiFeO}_3$ )上, 实现了光催化电流密度的增强, 最大达到 $1.76 \text{ mA/cm}^2$ <sup>[89]</sup>。很多铁电材料具有高介电常数和较低的载流子迁移率, 因此利用铁电薄膜进行能带工程改性时铁电薄膜需要足够薄, 从而尽量避免铁电材料对电荷传输的影响。首先利用水热法在FTO玻璃衬底上生长规则的 $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ 纳米棒, 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 利用溶胶-凝胶法在FTO玻璃/ $\text{Sn}:\text{TiO}_2$ 上涂覆一层 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜, 制备过程及模拟

形貌如下图6(a)所示。通过Sn掺杂与BiFeO<sub>3</sub>包裹都能够显著提高TiO<sub>2</sub>纳米棒的光催化性能。如图6(b)所示,工作电极电势为1.23 V时候, TiO<sub>2</sub>纳米棒的光电流密度0.54 mA/cm<sup>2</sup>, Sn掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米棒的光电流密度提高到0.83 mA/cm<sup>2</sup>, Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>的光催化电流密度提升到1.51 mA/cm<sup>2</sup>。由于BiFeO<sub>3</sub>(2.16-2.7 eV)的带隙比TiO<sub>2</sub>(3.2 eV)小,通过复合之后导致Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>结构的可见光吸收范围显著增强。同时,如果对该复合结构施加不同方向的外加电场, BiFeO<sub>3</sub>铁电层的退极化场 $E_P$ 可以调控Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>的光电催化效率。如图6(c)所示,外电压极化BiFeO<sub>3</sub>薄膜后其铁电极化指向电解液,其退极化场指向Sn:TiO<sub>2</sub>, Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>界面处的能带向上弯曲,其耗尽层变宽,内建电场增加了电子-空穴分离效率,光阳极的光催化电流密度由1.51 mA/cm<sup>2</sup>增加至1.76 mA/cm<sup>2</sup>。如图6(d)所示,当外加极化电压指向FTO基片的时候, Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>界面处的耗尽层变窄,降低了电子-空穴分离效率,光阳极的光催化电流密度由1.51 mA/cm<sup>2</sup>降低至1.02 mA/cm<sup>2</sup>。

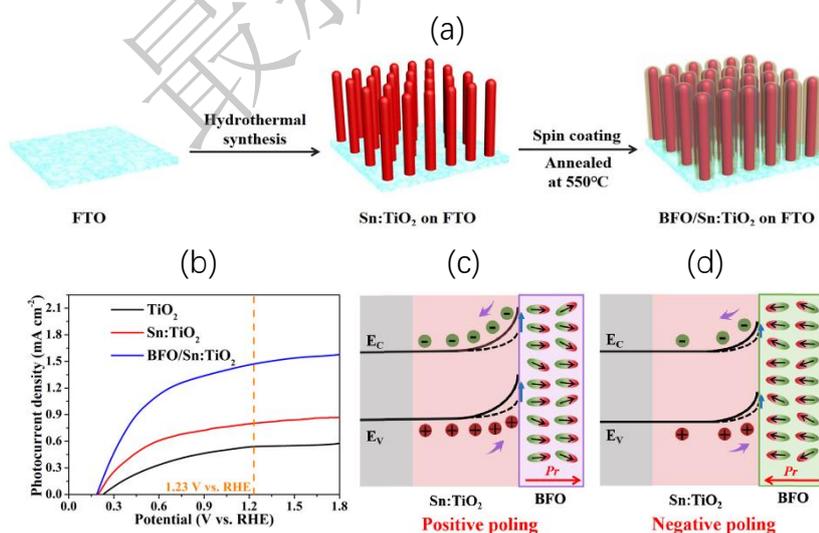


图6 (a) BiFeO<sub>3</sub>@Sn:TiO<sub>2</sub>生长机制示意图; (b) TiO<sub>2</sub>、Sn:TiO<sub>2</sub>与Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>作为光阳极时的光电流密度。

铁电极化分别指向: (c) 电解液和(d)Sn:TiO<sub>2</sub>时, Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub>的能带示意图<sup>[89]</sup>。

Fig.6. (a) Schematic representation for the growth mechanism of Sn:TiO<sub>2</sub>@BiFeO<sub>3</sub> nano rods; (b) Photocatalysis

performance of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sn:TiO}_2$  and  $\text{BiFeO}_3@\text{Sn:TiO}_2$  NRs. Schematic electronic band diagram of (c) positive poling  $\text{BiFeO}_3$  and (d) negative poling  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[89]</sup>.

作为n型半导体， $\text{BiVO}_4$ 的带隙约为2.4 eV，相对较窄的带隙可以吸收大部分可见光<sup>[90]</sup>，是目前光催化领域中最有希望获得实际应用的光阳极催化材料之一<sup>[91-97]</sup>。尽管 $\text{BiVO}_4$ 的原材料资源丰富，成本低廉，但是在AM1.5G标准太阳光照和电势为1.23 V的情况下， $\text{BiVO}_4$ 的光电流密度远小于其理论值 $7.5 \text{ mA/cm}^2$ <sup>[98-99]</sup>。这主要归因于材料的表面缺陷以及表面腐蚀导致的内部较高的电子-空穴对复合率，以及析氧反应过程中产生的超电位<sup>[100-102]</sup>。通过在 $\text{BiVO}_4$ 纳米棒表面包裹 $\text{BiFeO}_3$ 铁电层，Xie Jiale等人显著提高了 $\text{BiVO}_4$ 的光催化效率<sup>[103]</sup>。 $\text{BiFeO}_3$ 铁电层不仅可以对 $\text{BiVO}_4$ 层进行保护，防止光腐蚀与化学腐蚀，同时 $\text{BiFeO}_3$ 铁电层的退极化场也可以提高异质结中光生电子-空穴对分离效率。如图7(a)所示，通过化学溶剂沉积法在 $\text{BiVO}_4$ 纳米棒表面包裹了10 nm以内厚度的 $\text{BiFeO}_3$ 铁电层<sup>[104]</sup>。由于使用化学方法制备薄膜，其内部的化学溶剂的蒸发导致薄膜的形貌呈多孔状，这可以增加材料的吸光性，进而提高材料的光催化效率。如图7(b)所示，在AM1.5G光照和电势为0.6 V时，FTO/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{BiFeO}_3$ 复合结构光电流密度为 $0.63 \text{ mA/cm}^2$ ，比单纯的 $\text{BiVO}_4$ 光阳极的光电流密度(即 $0.14 \text{ mA/cm}^2$ )提高约4.4倍，比 $\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ 光阳极的光催化电流密度(即 $0.50 \text{ mA/cm}^2$ )提高了24%。这里Co-Pi为钝化缓冲层，用于防止溶液腐蚀与光腐蚀。与普通的 $\text{BiVO}_4$ 相比， $\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 的电荷复合率也从 $17 \text{ s}^{-1}$ 大大降低到了 $0.6 \text{ s}^{-1}$ 。如图7(a)和图7(c)所示， $\text{BiFeO}_3$ 的铁电极化方向可以调控 $\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 的光催化性能，与未通过外电压极化的 $\text{BiFeO}_3$ 相比， $\text{BiFeO}_3$ 铁电极化指向电解液时(+P by positive poling)， $\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 界面的能带向上弯曲，增加 $\text{BiVO}_4$ 中耗尽层的宽度，能够促进空穴从 $\text{BiVO}_4$ 进入 $\text{BiFeO}_3$ 和电解液， $\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 光阳极的光电流密度提高了19%。 $\text{BiFeO}_3$ 铁电极化指向底电极时(-P by negative poling)， $\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 光阳极的光电流密度降低了约24.4%，这是由于 $\text{BiVO}_4$ 表面的能

带结构向下弯曲降低了电子-空穴对的分离效率。图7(d)是光电流密度—时间曲线，在光照12小时之后，BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub>光阳极的光电流密度是初始光电流的59%，与单纯的BiVO<sub>4</sub>纳米棒相比，BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub>的稳定性大大提高，甚至比BiVO<sub>4</sub>/Co-Pi更好。

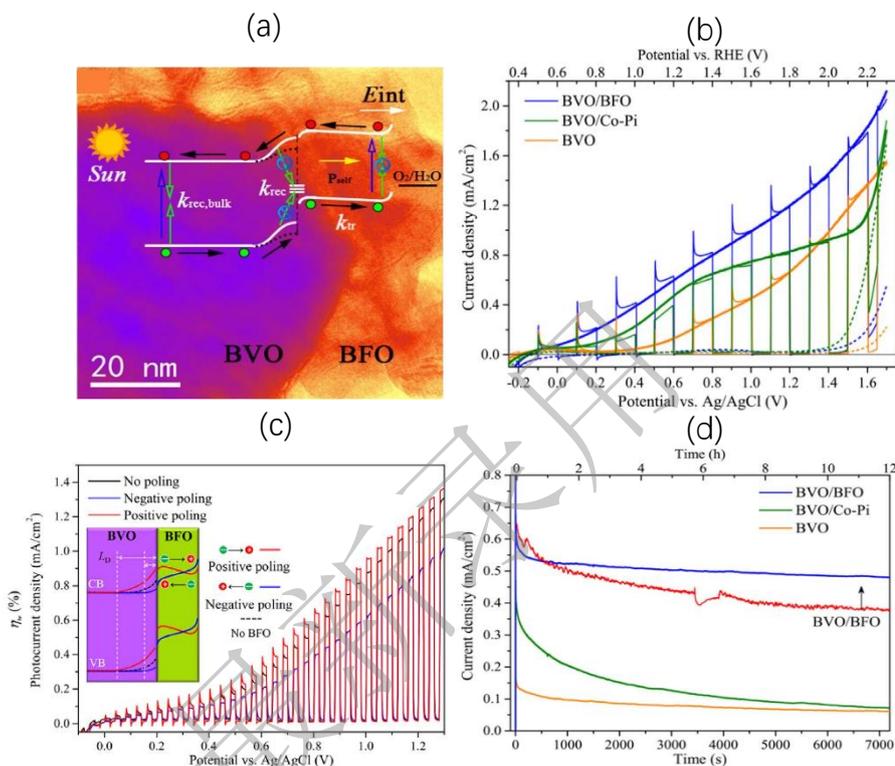


图 7 (a) BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> 光阳极的电子能级及结构示意图；(b) BiVO<sub>4</sub>/Co-Pi、BiVO<sub>4</sub> 和 BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> 三种结构的光电流密度—电势曲线；(c) 不同铁电极化状态下 BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> 光阳极的光电流密度—电势曲线；(d) 在工作电极的电势为 0.6 V 时，三种结构的光电流密度—时间的曲线<sup>[103]</sup>。

Fig.7. (a) Electron energy levels of BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> photoanode and the structural representation; (b) The photocurrent density curves of three different structures of BiVO<sub>4</sub>/Co-Pi, BiVO<sub>4</sub> and BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub>; (c) Photocurrent density versus potential curve at three statuses of ferroelectric polarization; (d) Long-term photostability of three photoanodes at 0.6 V (V vs. Ag/AgCl) <sup>[103]</sup>.

### 3.2 Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> 的光催化

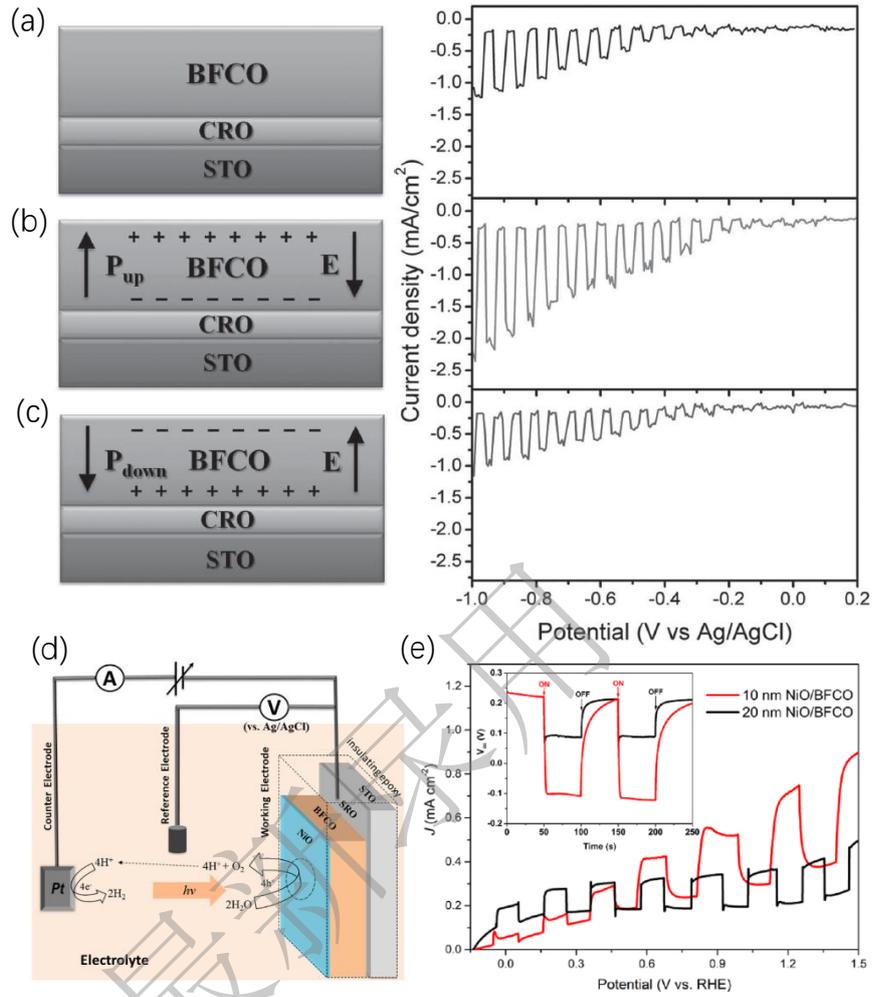


图 8  $\text{SrTiO}_3/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  样品在  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的(a) 初始极化状态; (b)  $+P$  (即  $P_{\text{up}}$ ); (c)  $-P$  (即  $P_{\text{down}}$ ) 时的结构示意图和在光阴极时  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  薄膜的光电流—电势(vs Ag/AgCl)曲线图<sup>[15]</sup>; (d) 在光阳极时  $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6/\text{NiO}$  异质结的光电催化示意图和(e) 其光电流—电势曲线<sup>[62]</sup>。

Fig.8. Schematic illumination and variations of the photocurrent density with applied voltage (vs Ag/AgCl) in 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH 6.8 under chopped simulated sunlight illumination (AM1.5G) of  $\text{SrTiO}_3/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  sample: (a) before, (b) after negative ( $P_{\text{up}}, -25$  V) and (c) and positive poling ( $P_{\text{down}}, 25$  V)<sup>[15]</sup>; (d) Schematic diagram of the experimental setup and (e) photocurrent versus potential (vs RHE) curves of  $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6/\text{NiO}$ <sup>[62]</sup>.

$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  具有特殊的双钙钛矿结构，由于其带隙比较小，在可见光驱动的氧化还原反应

方面具有较大的优势。2015年 Li Shun 等人使用 PLD 系统生长了  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  外延薄膜并研究其光电催化效应<sup>[15]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  铁电薄膜材料属于  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  型，其中 B 位 Fe/Cr 元素的有序度影响到材料的能带结构和光催化性能，因此调节  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的 Fe/Cr 阳离子有序度可以增强光电催化效率。 $\text{LaAlO}_3/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6(120\text{ nm})$  中  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的有序相和无序相对应的带隙值分别为 2.12 eV 和 2.68 eV。 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}(\text{LSAT})/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6(130\text{ nm})$  中  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的有序相和无序相对应的带隙值为 2.05 eV 和 2.61 eV。 $\text{SrTiO}_3/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6(128\text{ nm})$  中  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的有序相和无序相对应的带隙值为 1.94 eV 和 2.58 eV。如图 8(a)所示，在 AM1.5G 标准太阳光照射下、pH=6.8 的 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中， $\text{SrTiO}_3/\text{CaRuO}_3/\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  工作电极在 -0.97 V 的电势下的光电流密度为  $-1.02\text{ mA/cm}^2$ 。如图 8(b)所示，铁电极化指向电解液 (+P) 时候，工作电极的电势为 -1 V 时，光电流密度为  $-2.02\text{ mA/cm}^2$ ，比没有极化的样品大两倍，因此 +P 有利于增强光阴极对水的分解活性。如图 8(c)所示，相同条件之下，铁电极化指向底电极时 (-P) 时候，光催化电流密度显著降低至  $-0.85\text{ mA/cm}^2$ 。这说明  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  的铁电极化影响了半导体光生载流子的迁移，通过铁电极化来调控能带结构并设计改进的光电极和太阳能转换智能器件是有前途的。

$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  等半导体与含水电解质接触并发生光电催化时会出现自然腐蚀或钝化的现象，光阳极/电解质中的电荷复合和有限的电荷转移动力学导致了较大的能量损失，增加了电子-空穴对的复合速率，严重影响了半导体材料的光催化效率以及使用寿命，从而降低了其光催化的性能。因此通常在使用前需要通过表面处理和改性或通过设置保护层来使其稳定<sup>[105-108]</sup>。此外，通过添加有效的电子传输层来减少光生电子-空穴对的复合，可以提高 n 型本征半导体光阳极的光催化反应性能。对于光阳极材料而言，此类问题的解决方案在于设计一种既有保护性能也有空穴传输性能的材料，该材料应该同时具有化学稳定性、抗氧化性、透明性和导电性的优点。具有这种特性的最合适的材料是 P 型透明导电氧化物，也称为 P 型窗口层。P 型半导体氧化镍

(NiO)具有立方晶体结构，其带隙为 3.6 eV，超薄的 NiO 薄膜具有很高的光学透明性(10 nm 时约为 80%，20 nm 时为 75%)，相对较低的电阻率(120  $\Omega\text{cm}$ )和较高导带位置，因此 NiO 适合用作保护层与传输层<sup>[109]</sup>。如图 8(d)所示，2019 年 Huang Wei 等人构建了 SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>/NiO 异质结<sup>[62]</sup>。利用 PLD 系统在透明的 SrTiO<sub>3</sub> 基片上生长了底电极 SrRuO<sub>3</sub>、光阳极层 Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> 和空穴传输层 NiO，其中 NiO 层的厚度为 10 nm 至 20 nm。在 300 K 时，10 nm 至 20 nm 厚度的 NiO 薄膜的电导率分别为~0.13 S/cm 和~0.25 S/cm。通过霍尔效应测量，10 nm 的 NiO 空穴浓度和迁移率分别为  $1.2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  与  $0.7\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ；而 20 nm NiO 的空穴浓度和迁移率为  $1.5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  与  $1.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。如图 8(e)所示，在这种 n-Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>/p-NiO 异质结光电二极管中，在 1.23 V 电势下其光电流密度可提高四倍，达到 0.4 mA/cm<sup>2</sup>，在 4 小时内可以保持稳定，且在标准太阳光光照下获得了较高的光电转换效率(~3.7%)。此外，具有+P 的 Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> 薄膜的光阳极的光电流密度略小于原始状态下的样品，具有-P 的 Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> 膜在相同偏压下光电流密度显著增加，因此可以通过调整铁电极化状态提高电子-空穴分离与运输效率并提高光催化效率。

### 3.3 四方相 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体的光催化

含有染料、肥料或表面活性剂分子等有机污染物的工业废水的排放是当今社会亟待解决的严重问题<sup>[110]</sup>，光催化被认为是降解和去除污染物的有效方法<sup>[111]</sup>。表 1 对比了 BaTiO<sub>3</sub> 等铁电材料通过光催化或力催化降解甲基橙染料或 CO<sub>2</sub> 的性能。BaTiO<sub>3</sub> 是一种广泛使用的铁电材料，其四方相具有铁电性，铁电居里温度约 120 °C<sup>[112]</sup>。当温度高于其居里温度时或室温下纳米粉体的表面能足够大的时候，BaTiO<sub>3</sub> 四方铁电相转变为立方顺电相<sup>[113-116]</sup>。BaTiO<sub>3</sub> 的带隙为 3.18 eV，可以在光照辐射下降解有机染料，如甲基红和甲基橙<sup>[117]</sup>。2013 年 Cui Yongfei 等人研究了模拟太阳光照射下四方相 BaTiO<sub>3</sub> 铁电纳米粉体对典型染料分子罗丹明 B 脱色的影响<sup>[43]</sup>。在光

催化反应过程中，极性罗丹明 B 阳离子很可能在铁电材料的极性表面上产生紧密结合的层，从而导致更大程度的染料分子与催化剂表面结合，与立方顺电相为主的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体相比，四方相为主的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米粉体的脱色率可以提高 3 倍。如下图 9(a)和 9(b)所示，当纳米结构的 Ag 以电化学的方式沉积在 BaTiO<sub>3</sub> 表面时，催化剂载体表面上的 Ag 纳米颗粒涂层可提高染料吸附率约 1.5 倍，光催化反应速率进一步提高，染料在 45 分钟左右完全脱色，相应的催化分解染料的动力学速率常数( $K_{obs}$ )为 0.087 min<sup>-1</sup>。通过比较立方顺电相为主的 BaTiO<sub>3</sub>、退火后四方铁电相为主的 BaTiO<sub>3</sub>、Ag-BaTiO<sub>3</sub> 和退火后 Ag-BaTiO<sub>3</sub> 的光催化脱色速率，发现退火和 Ag 纳米颗粒涂层可以优化 BaTiO<sub>3</sub> 的光催化性能。退火后的样品比未退火样品具有更高的催化活性，这说明退火后四方铁电性相 BaTiO<sub>3</sub> 的比例增加，从而优化了其光催化性能。由于铁电半导体退极化场  $E_P$  的存在，铁电材料可以有效地分离空穴和电子， $E_P$  产生了与典型的 PN 结中相似的空间电荷层，并有效分离光生电子-空穴对、加速电子和空穴的运输速率并抑制了电子-空穴对的复合。此外，退火后的催化剂表现出更高的染料吸附水平，这也可以归因于四方相 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电性质。

2018 年 Song Wenjia 等人通过原子力显微镜等观察到了 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电极化调制光催化氧化还原反应的微观过程<sup>[118]</sup>。当 BaTiO<sub>3</sub> 铁电极化指向电解液，光催化还原反应在铁电畴表面可以将 Ag<sup>+</sup>还原为 Ag，其效率是铁电极化平行于样品表面时效率的 3 倍；铁电极化背向电解液时，光催化氧化反应可以在铁电畴表面将 Pb<sup>2+</sup>氧化为 PbO<sub>2</sub>，而铁电极化平行于样品表面的时候不能将 Pb<sup>2+</sup>氧化为 PbO<sub>2</sub>。

BaTiO<sub>3</sub> 只能吸收紫外光后产生光催化反应。2018 年 Li Jing 等人制备了 BaTiO<sub>3</sub> 粉体，然后在 800 °C 高真空环境通过 Al 粉将 BaTiO<sub>3</sub> 表面还原为非晶 BaTiO<sub>3-x</sub>，从而制备了 BaTiO<sub>3</sub>@非晶 BaTiO<sub>3-x</sub> 核壳结构<sup>[45]</sup>。BaTiO<sub>3-x</sub> 薄膜含有大量的氧空位，显著提高了可见光的吸收率，该核壳结构样品再可见光照射下，5 小时内可以降解 62.4% 的甲基蓝染料。

2019年 Kevin V. Alex 等人在玻璃上制备了 500 nm-BaTiO<sub>3</sub>/67 nm-MoO<sub>3</sub> 异质结，从而显著增强了其光催化效率<sup>[44]</sup>。如图 9(c)所示，由于 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电极化束缚电荷和 MoO<sub>3</sub> 半导体的自由电荷存在相互耦合，也由于 BaTiO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的能带结构差异，在 BaTiO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 界面存在指向 MoO<sub>3</sub> 层的内电场，它帮助分离光生电子-空穴对，电子向 MoO<sub>3</sub> 迁移，空穴向 BaTiO<sub>3</sub> 迁移。如图 9(d)所示，在紫外可见光照射下，异质结在 1 小时内降解了 86% 的罗丹明 B，其效率是 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的 1.7 倍，是 MoO<sub>3</sub> 薄膜的 3.2 倍。经过 5 次光催化降解罗丹明 B 的循环，异质结的光催化效率仅仅下降了 5%。该实验进一步说明铁电和半导体结合可以显著提高其光催化效果。

为了进一步利用 BaTiO<sub>3</sub> 铁电极化提高半导体材料的光催化效率，2018 年 Huang Xueyan 等人制备了铁电/金属硫化物异质结构，从而增强了光生电子-空穴对的分离效率并提高了其光催化性能<sup>[119]</sup>。如图 9(e)所示，CdS 吸附在具有四方铁电相的 BaTiO<sub>3</sub> 纳米球上，由于 BaTiO<sub>3</sub> 铁电畴及其退极化场的影响，CdS 中产生的载流子可以高效地迁移到表面并参与氧化还原反应。因为 BaTiO<sub>3</sub> 的带隙太宽，可见光无法在 BaTiO<sub>3</sub> 纳米球中高效的激发电子-空穴对并进行光催化反应，它的产 H<sub>2</sub> 速率极低。CdS 是窄带隙半导体，光生电子-空穴对容易快速复合，纯 CdS 的光催化活性低。如图 9(f)所示，BaTiO<sub>3</sub>-CdS(20 wt%)复合材料比单独的 BaTiO<sub>3</sub> 或 CdS 表现出更高的光催化产氢活性，其速率是 CdS 光催化产氢速率的 9.7 倍。在可见光照射下，复合材料的最高光催化制氢速率为 483 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>，在 32 小时的循环测试中表现出令人满意的制氢性能，保持良好的稳定性。

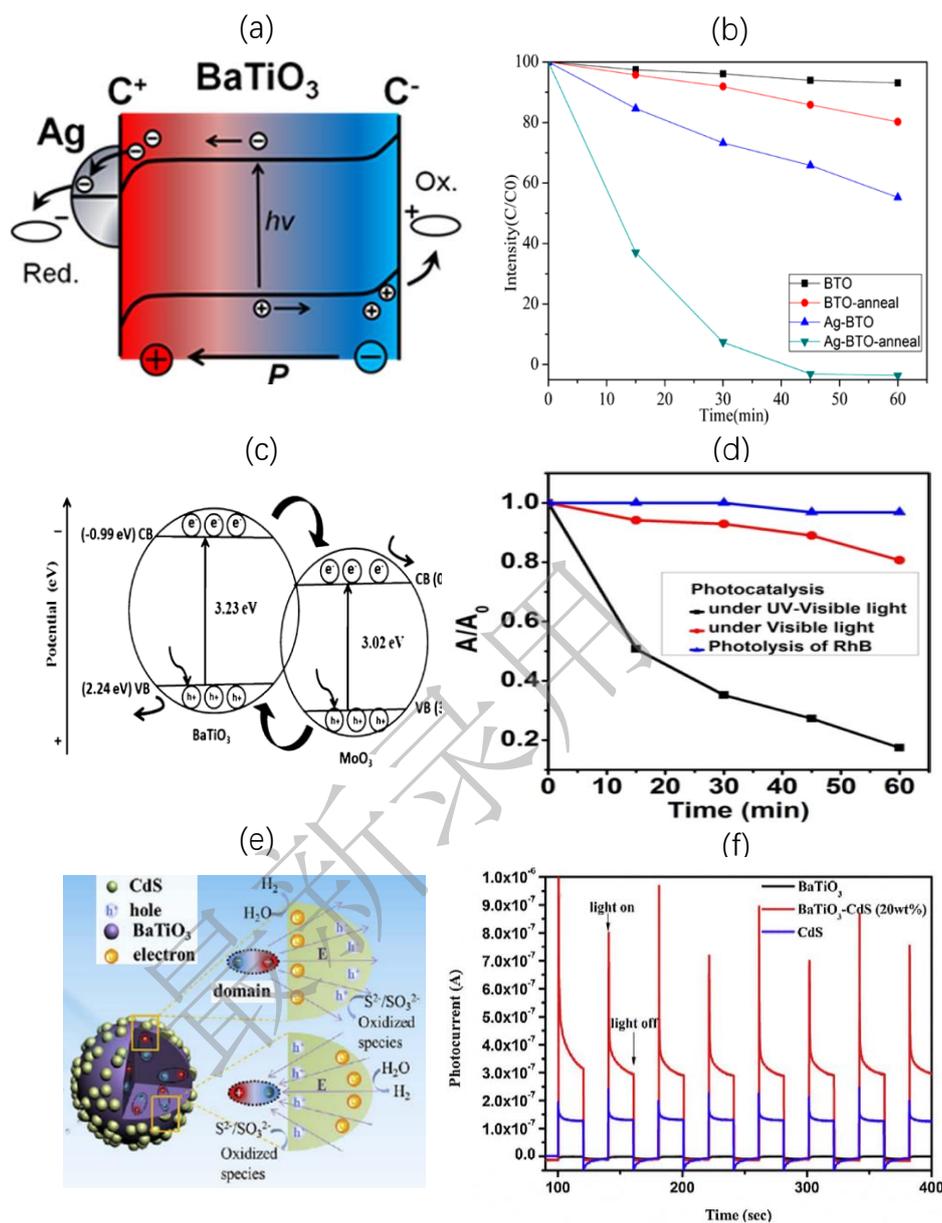


图 9 (a) BaTiO<sub>3</sub> 铁电材料的能带结构及其退极化场  $E_P$  分离光生电子-空穴对的示意图; (b) 太阳光照射下不同催化剂对罗丹明 B 的光致脱色特性<sup>[43]</sup>; (c) Glass/500 nm-BaTiO<sub>3</sub>/67 nm-MoO<sub>3</sub> 异质结的能带结构和载流子分离示意图; (d) 该异质结在紫外可见光和可见光分别照射下分离罗丹明 B 的效果图<sup>[44]</sup>; (e) 可见光( $\lambda > 400$  nm)照射下 BaTiO<sub>3</sub>-CdS 复合材料的光生空穴-电子对分离、载流子迁移以及光催化产生氢气的示意图; (f) 原始 CdS, 纯 BaTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub>-CdS(wt 20%)复合材料的光电流-时间曲线(电极  $0.5 \times 0.5$  cm<sup>2</sup>)<sup>[119]</sup>。

Fig.9. (a) Schematic of BaTiO<sub>3</sub>-Ag composites with the effect of free carrier reorganization on band structure and

photoexcited carriers, and (b) photodecolorization profiles of RhB with different catalysts under solar simulator<sup>[43]</sup>; (c) Schematic representation of the 500 nm-BaTiO<sub>3</sub>/67nm-MoO<sub>3</sub> heterostructure on glass substrate, and (d) its photodecolorization profiles of RhB under UV-visible and visible light (sun light)<sup>[44]</sup>; (e) Schematic of photoinduced hole and electron migration in BaTiO<sub>3</sub>-CdS composites and photocatalytic hydrogen process under visible light ( $\lambda > 400$  nm), and (f) its photoelectrochemical properties of pristine CdS, pure BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>-CdS (wt 20%) composite<sup>[119]</sup>.

2015年 Yang Weigang 等人通过水热法在单晶 TiO<sub>2</sub> 纳米线表面生长了 5 nm 厚度和具有自发铁电极化的 BaTiO<sub>3</sub> 层, 从而获得了 TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 核壳结构<sup>[5]</sup>。如图 10(a)所示, 通过铁电极化调控该核壳结构的能带, 大大提高了光电催化性能。由于 BaTiO<sub>3</sub> 退极化场  $E_P$  的存在, 使得 TiO<sub>2</sub> 内部的电子-空穴更容易分离与传输。与原始的 TiO<sub>2</sub> 纳米线相比, TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 的光电流密度提高了 67%。通过计算 TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 异质结上的电势分布, 研究 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 纳米线的光吸收、电荷注入和分离特性, 发现 BaTiO<sub>3</sub> 的铁电极化显著提高了光生电子-空穴对的分离效率并大幅度增强了 TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 的光催化性能。如图 10(b)所示, 通过外部电场极化调控铁电极化, 铁电极化指向电解液(即+ $P$ )时 TiO<sub>2</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 光阳极的光催化电流密度从 0.74 提高到 0.96 mA/cm<sup>2</sup>, 增加了 29.7%, 相反, 铁电极化指向 TiO<sub>2</sub> 时(即- $P$ ) TiO<sub>2</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 光阳极的光催化电流密度降低至 0.65 mA/cm<sup>2</sup>, 降低了 12.2%。

2019年 Liu Zhirong 等人在 FTO 玻璃上制备了 TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> 核壳结构, 并在几纳米厚度的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜表面生长了 Ag<sub>2</sub>O 纳米粒子, TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O 制备过程如图 10(c)所示<sup>[66]</sup>。垂直生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒有很好的导电性, 光生电子能够方便快捷的传输到 FTO 电极上。TiO<sub>2</sub> 属于 n 型半导体, BaTiO<sub>3</sub> 是绝缘层, Ag<sub>2</sub>O 是 p 型半导体, 形成 n-i-p 结构, 在 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜内部和界面存在指向 TiO<sub>2</sub> 的内电场。如图 10(d)所示, 光生电子-空穴对在内电场作用下分离, 电子向 FTO 迁移,

空穴向Ag<sub>2</sub>O迁移,因此TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O结构有效的增强了光生电子-空穴对的分离和迁移效率。Ag<sub>2</sub>O是窄带隙半导体,可以吸收波长300 nm到900 nm的太阳光并进行光电催化。在外电压作用下BaTiO<sub>3</sub>的铁电极化指向电解液,其铁电退极化场 $E_P$ 方向和内电场方向一致,显著增强了光电催化。在电势0.8 V (vs Ag/AgCl)的时候, TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O的光电流密度达到1.8 mA/cm<sup>2</sup>,这是TiO<sub>2</sub>纳米棒光电流密度的2.6倍。该结构中, BaTiO<sub>3</sub>铁电薄膜同时用于调整n型半导体TiO<sub>2</sub>和p型半导体Ag<sub>2</sub>O的光电催化性能, Ag<sub>2</sub>O增加了光吸收光谱范围, n-i-p结构内电场和铁电极化退极化场增加了电子-空穴对的分离和迁移效率,因此TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O具有优异的光电催化性能。这进一步说明,铁电极化及其能带工程在改善半导体材料的光电催化性能方面具有广阔的前景。

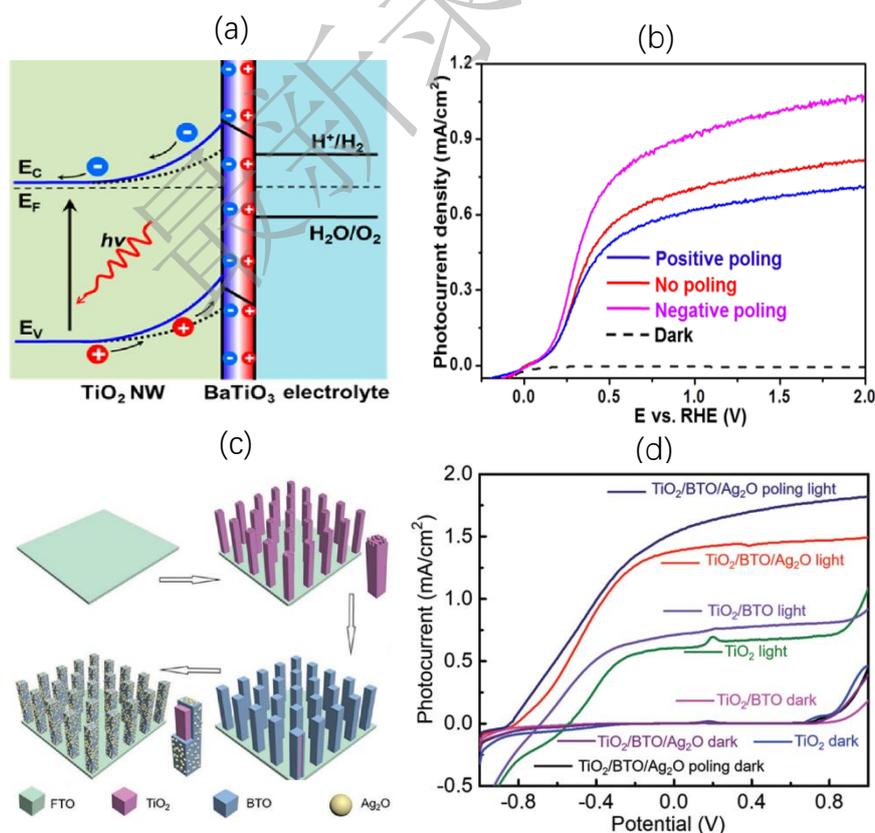


图10 (a) TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>(BTO)纳米线的能带结构示意图; (b) 铁电极化后TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub>纳米线光阳极的光电流密度—电势曲线<sup>[5]</sup>; (c) 在FTO玻璃上制备TiO<sub>2</sub>@ BTO/Ag<sub>2</sub>O纳米棒的示意图; (d) 在标准太阳光照射下, TiO<sub>2</sub>、

TiO<sub>2</sub>@BTO、初始TiO<sub>2</sub>@BTO/Ag<sub>2</sub>O、铁电极化指向TiO<sub>2</sub>的TiO<sub>2</sub>@BTO/Ag<sub>2</sub>O四种纳米棒阵列的光电流—电势曲线<sup>[66]</sup>。

Fig.10. (a) Energy band diagram of nanowire photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> NWs. (b) Photocurrent density versus potential curve of TiO<sub>2</sub>@BaTiO<sub>3</sub> nanowires at three polarization statuses <sup>[5]</sup>; (c) Scheme of the fabrication process of TiO<sub>2</sub>@BTO/Ag<sub>2</sub>O nanorod array, and (d) photocurrent–potential curve in the dark and under Xe lamp irradiation of the different photoanodes <sup>[66]</sup>.

2019年Lin Yang等人制备了同时具有(100)和(111)晶面的Cu<sub>2</sub>O纳米颗粒，发现这两个晶面具有的表面电势差为23 mV，可以产生2.3 kV/cm的内电场<sup>[120]</sup>。在Cu<sub>2</sub>O颗粒的晶面上进一步生长了BaTiO<sub>3</sub>纳米小球，形成Cu<sub>2</sub>O@BaTiO<sub>3</sub>复合结构，然后将其与超级吸水的水凝胶复合在一起。在10 mW/cm<sup>2</sup>的可见光照射下，在全封闭的环境中150 mg的Cu<sub>2</sub>O@BaTiO<sub>3</sub>和水凝胶复合体可以吸收和分解26.5 mg的水汽。在该过程中，水凝胶吸收空气中的水汽并提供给Cu<sub>2</sub>O@BaTiO<sub>3</sub>，BaTiO<sub>3</sub>纳米粒子主要帮助分离光生电子-空穴对，Cu<sub>2</sub>O将分离后的电子和空穴分别迁移到(111)和(100)晶面并产生还原反应和氧化反应。该工作为光电催化分解水找到了新的应用场景。

### 3.4 四方相 PbTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 铁电体的光催化

四方相 PbTiO<sub>3</sub> 是著名的铁电材料，带隙大于 2.75 eV，通常条件下是良好的绝缘体，在紫外光照射下具有一定的光催化效应<sup>[121]</sup>。通过 Cu、Fe 等离子掺杂，可以增强该材料的光吸收并改善其光催化效应<sup>[122,123]</sup>。同时，也可以在 PbTiO<sub>3</sub> 表面黏附 Ag、Pt 纳米离子<sup>[63]</sup>，或者制备 TiO<sub>2</sub>@PbTiO<sub>3</sub> 核壳结构<sup>[124]</sup>，从而比较显著的提高了该结构的光催化效率。2020 年兰州大学 Liu Yong 等人制备了铁电极化垂直于(001)表面的单晶单畴 PbTiO<sub>3</sub> 纳米片，证实了该样品中分离光生电子-空穴对最主要的驱动力量是铁电退极化场  $E_P$ <sup>[125]</sup>。如图 11(a)所示，由于纳米片上下

表面分别聚焦了正负束缚电荷，纳米片内部存在铁电退极化场  $E_P$  并导致其能带弯曲；当屏蔽电荷比较少的时候，增加纳米片厚度即可增加纳米片上下表面的电势差  $\Delta V$ 。如图 11(b)所示，光照条件下纳米片上下表面之间电势随着纳米片厚度的增加而增加，进一步增强了其光生电子-空穴对的分离效率和纳米片通过光催化制氢的效率。此外，在  $\text{PbTiO}_3$  纳米片上下表面之间生长  $\text{SiO}_2$  介电层可以有效抑制纳米片表面自由电荷屏蔽铁电退极化场。该研究阐明了铁电退极化场及其屏蔽电荷对光催化过程中电子-空穴对分离的影响<sup>[125]</sup>。2018年 Li Wei 等人制备了(001)晶面的  $\text{PbTiO}_3$  单晶纳米片，并在其表面继续生长了  $\text{TiO}_2$  单晶薄膜<sup>[46]</sup>。当  $\text{PbTiO}_3$  的铁电极化背向  $\text{TiO}_2$  薄膜的时候，该( $\text{PbTiO}_3/\text{TiO}_2$ )-纳米片在氙灯的可见光照射下，其分解甲基蓝的  $K_{\text{obs}}$  为  $0.053 \text{ min}^{-1}$ (图 11(c))；当铁电极化指向  $\text{TiO}_2$  薄膜的时候，该( $\text{PbTiO}_3/\text{TiO}_2$ )<sub>+</sub>分解水产生氢气的速率为  $132.6 \mu\text{mol/h/g}$  (图 11(d))。

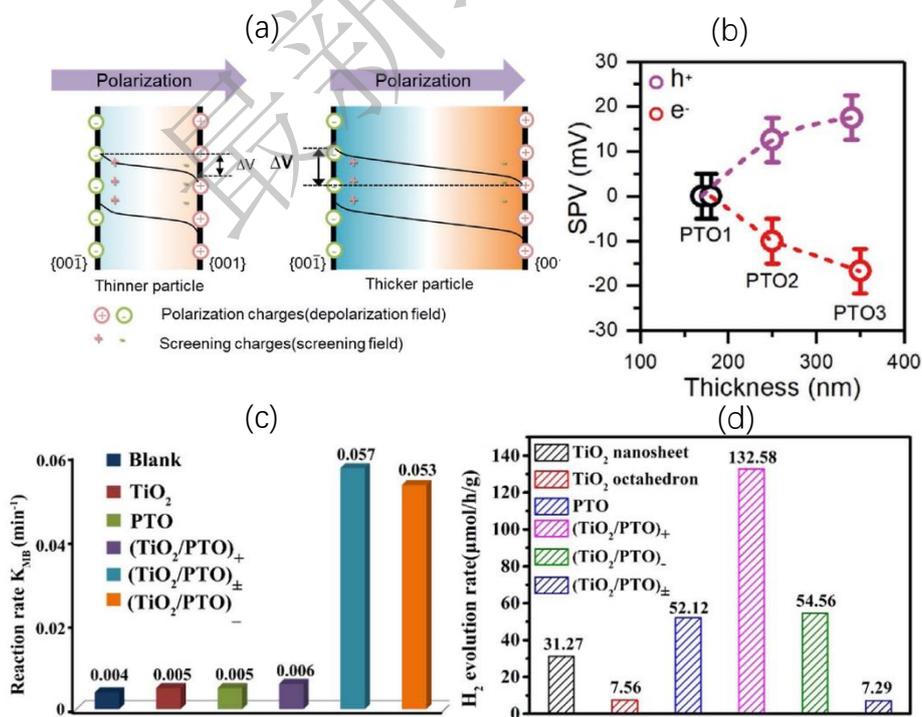


图 11 (a) 铁电极化垂直于表面时，(001) $\text{PbTiO}_3$  单晶单畴纳米片在 200-350 纳米不同厚度时的能带图；(b) 通过 KPFM 测量的表面光伏电压 SPV<sup>[125]</sup>；(c) (001) $\text{PbTiO}_3$  单晶纳米片、 $\text{TiO}_2$  粉体、铁电极化指向或背向  $\text{TiO}_2$

层或没有特定指向情况下的  $\text{PbTiO}_3/\text{TiO}_2$  纳米片的光催化分解甲基蓝的速率常数  $K_{\text{obs}}$  (即  $K_{\text{MB}}$ ); (d) 光催化产氢速率<sup>[46]</sup>。

Fig.11. (a) Schematic of energy band in thinner (001) $\text{PbTiO}_3$  (PTO) with smaller built-in voltages ( $\Delta V$ ) and thicker nanosheet with larger  $\Delta V$ ; (b) Correlation between surface photovoltaic value measured by Kelvin probe force microscopy (KPFM) and nanosheet thickness<sup>[125]</sup>; (c) The reaction rate of blank control and photodegradation of MB under visible light ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ) irradiation with (001) PTO,  $\text{TiO}_2$  and heterostructured  $\text{TiO}_2/\text{PTO}$  composites; (d) their  $\text{H}_2$  evolution rate of water splitting under visible light ( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ) irradiation<sup>[46]</sup>.

$\text{SrTiO}_3$  块体材料是立方顺电相, 其在应力作用或者离子掺杂条件下容易发生晶格畸变并转变为四方铁电相。2004 年 Haeni 在 *Nature* 上发表的文章表明, 约 1% 的双轴拉伸应变可以使  $\text{SrTiO}_3$  在室温下转变为四方铁电相, 在  $\text{DyScO}_3$  单晶基片上生长的 50 nm 厚度的(100)  $\text{SrTiO}_3$  外延单晶薄膜在室温下具有清晰的铁电畴结构。<sup>[126]</sup> 当然, 与其它典型的铁电材料相变相比, 四方相  $\text{SrTiO}_3$  纳米片的铁电性很弱, 其饱和铁电极化、铁电畴等的研究工作尚不完善。尽管如此,  $\text{SrTiO}_3$  是著名的光催化材料, 其室温下的电子迁移率为  $5\text{-}8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , 远远大于  $\text{TiO}_2$  的电子迁移率  $0.1\text{-}4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, 其铁电极化增强光催化效应的工作值得我们进一步研究。2017 年 Wu Fei 等人在 FTO 玻璃基片上制备了单晶  $\text{TiO}_2$  纳米线, 并进一步包裹了一层 10 纳米厚度的具有四方铁电相的  $\text{SrTiO}_3$  薄膜, 获得了  $\text{TiO}_2@\text{SrTiO}_3$  核壳结构<sup>[67]</sup>。在  $\text{TiO}_2@\text{SrTiO}_3$  结构中,  $\text{SrTiO}_3$  同时具有高电子迁移率和四方铁电相两大优势。与  $\text{TiO}_2@\text{BaTiO}_3$  核壳结构类似,  $\text{SrTiO}_3$  的铁电退极化场优化了  $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$  界面的能带结构, 有利于电子-空穴对的分离,  $\text{SrTiO}_3$  的高电子迁移率有利于载流子迁移到 FTO 电极, 其光生电子-空穴对的分离效率( $\eta_{\text{separation}}$ )提高到 87.7%。在 AM1.5G 的模拟太阳光照射下, 在 1.23 V (vs RHE) 电势下, 在 1 M 的 NaOH 电解液中,  $\text{TiO}_2@\text{SrTiO}_3$  光阳极的光电流密度达到  $1.43 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 比同等条件下  $\text{TiO}_2$  纳米线的光电流

密度提高了 83%。此外，热处理、 $\text{SrTiO}_3$  薄膜的厚度和铁电极化方向都可以显著调控其光电催化性能。

### 3.5 $\text{XNbO}_3$ (X=Na, K, Li) 和 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 的光催化

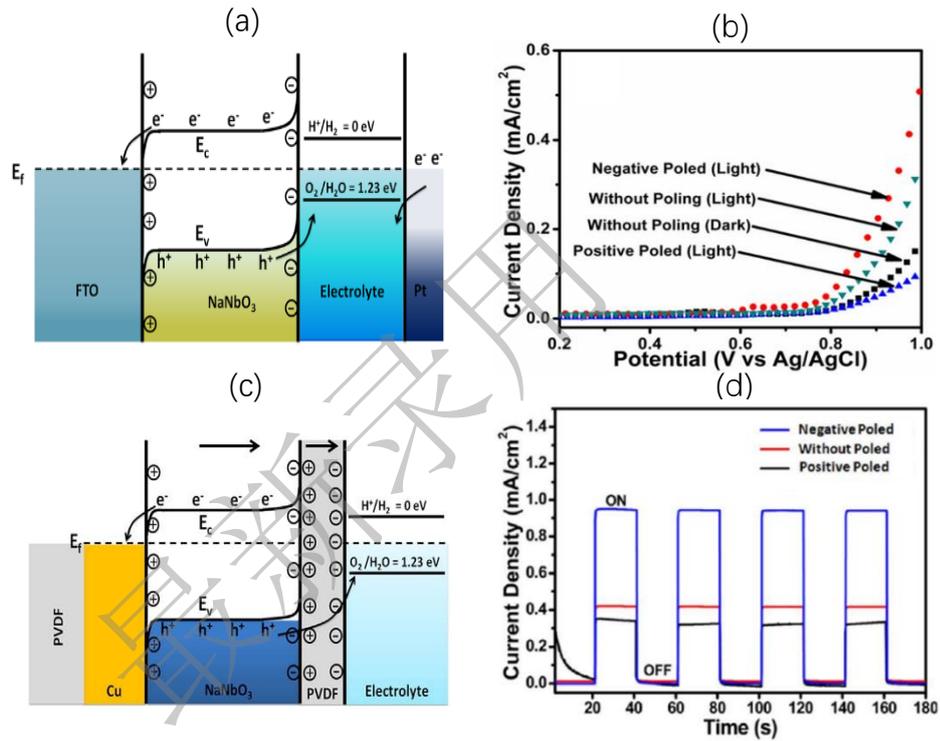


图12 (a) 铁电极化指向底电极时FTO/ $\text{NaNbO}_3$ 光阳极的能带结构示意图；(b) 在0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解质中以100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外—可见光线照射下，不同极化条件下光阳极的电流-电位曲线<sup>[64]</sup>；(c) 铁电极化指向底电极时PVDF/Cu/ $\text{NaNbO}_3$ /PVDF的能带结构示意图；(d) 不同极化条件下 $\text{NaNbO}_3$ /PVDF薄膜的光电流密度—时间曲线<sup>[127]</sup>。

Fig.12. (a) Band bending of FTO/ $\text{NaNbO}_3$  for negative polarized; (b) current-potential curves of photoanodes with different polarization conditions <sup>[64]</sup>; (c) Band bending of PVDF/Cu/PVDF- $\text{NaNbO}_3$  for negative polarized; (d) current density versus time curves of  $\text{NaNbO}_3$ /PVDF films with different polarization conditions <sup>[127]</sup>.

$\text{XNbO}_3$  ( $\text{X}=\text{Na}; \text{K}; \text{Li}$ )也是铁电材料光催化的研究热点之一。 $\text{NaNbO}_3$ 是一种 n 型铁电氧化物半导体,具有良好的载流子迁移率和有利的水分解能带结构。2017年 Singh Simrjit 等人通过水热法制备了  $\text{NaNbO}_3$  纳米颗粒,涂覆在 FTO 导电玻璃上,研究了纳米铁电薄膜的电化学性能,纳米铁电薄膜的铁电极化可使纳米铁电薄膜的光催化效率提高 7%-23%<sup>[64]</sup>。如图 12(a)所示, $\text{NaNbO}_3$  纳米薄膜在外加电场铁电极化后,半导体/电解质界面的能带弯曲,界面电荷的转移效率提高,进而增强了材料的光催化效率。如下图 12(b)所示,与传统的光阳极相比,在电势为 1 V 的时候,铁电极化指向 FTO 玻璃基片(-P)的  $\text{NaNbO}_3$  纳米膜光阳极的光电流从 0.31 提高到 0.51  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,而铁电极化指向电解液(+P)时相应的光电流降低到 0.09  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。如下图 12(c)所示, Singh Simrjit 等人在 PVDF 柔性衬底上成功制备了柔性 PVDF/Cu/ $\text{NaNbO}_3$ /PVDF 光阳极<sup>[127]</sup>。为了研究电场引起的铁电极化对  $\text{NaNbO}_3$  薄膜的光阳极行为的影响,通过施加 5 V 直流电压使  $\text{NaNbO}_3$  薄膜产生宏观铁电极化。如图 12(d)所示,在 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  卤钨灯照射下和工作电极电势为 1 V 时,铁电极化指向 PVDF 基片(-P)时光阳极的光催化性能大幅度提高,其光阳极的光电流高达 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,而铁电极化指向电解液(+P)时光阳极的光电流密度仅为 0.35  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。由于 PVDF/Cu/ $\text{NaNbO}_3$ /PVDF 光阳极的柔韧性和压电性能,利用压电效应可进一步提高~26%的光电流。

在各种类型的纳米材料中,半导体纳米线(NW)的垂直排列阵列特别受关注,因为它们具有较大的半导体/电解质界面接触面积,可以增强光的散射以及俘获更多光能量的功能,沿着纳米丝可以进行有效的电荷传输<sup>[128,129]</sup>。铌酸钾( $\text{KNbO}_3$ )是一种经典的钙钛矿氧化物,具有优秀的铁电性能,其具有合适的带隙,出色的化学稳定性以及绿色环保的特性,已成功用于各种光催化工艺中,包括氢气生产<sup>[130-133]</sup>,有机污染物的降解<sup>[134,135]</sup>和二氧化碳转化<sup>[136]</sup>。特别是, Park 等报道:与中性样品相比,具有宏观铁电极化的  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  粉末可以增强其光催化效率 7 倍<sup>[137]</sup>。2017年 Li Shun 等人在掺铌的  $\text{SrTiO}_3$  衬底上外延生长了  $\text{KNbO}_3$  纳米线<sup>[138]</sup>。通过

控制纳米线的宏观铁电极化状态，可以有效地调整工作电极的电荷转移特性，从而优化其光催化性能。分别用+15 V 与-15 V 电压极化纳米线后，在 0 V 电势下  $\text{KNbO}_3$  的光电流密度从  $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  增加到  $11.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。此外，2018 年 Fu Hongwei 等人通过调节自发极化来改变  $\text{LiNbO}_3$  的光催化电解水的氧化还原活性，他们发现  $\text{LiNbO}_3$  在经过不同方向的极化之后，表现出不同的光催化能力。

2018年Yin Xiaofeng等人通过调控温度等生长条件可以分别制备{001}晶面族或{110}晶面族为表面的 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 纳米片<sup>[48]</sup>。 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 具有 $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$ 层状钙钛矿结构、带隙为 3.3 eV的纳米片，其铁电极化可以分离光生电子-空穴对，它们的光催化产氢效率分别为 $342.6 \mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$ 和 $275.2 \mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$ 。

### 3.6 钙钛矿铁电材料中光-力-热协同催化

压电性是指某些介质的单晶体在受到定向压力或张力作用时，在垂直于应力的晶体两侧表面上分别出现相反的等量电荷的性质，当外应力方向反转时，晶体两侧表面的电荷也随之反转<sup>[139,140]</sup>。热释电效应是温度变化引起晶体的极化强度改变和电荷释放现象，宏观上是温度变化使晶体两端出现电压或产生电流。如图 1(c)所示，铁电材料同时具有铁电、热释电和压电性能，因此铁电材料都可以同时具备铁电光催化、热释电冷热催化和压电振动催化的功能。如图 13(a)所示，光照在铁电体内部产生光生电子空穴对，在铁电材料的退极化场  $E_P$  的作用下电子空穴分离和迁移，引起光催化效应；具有宏观极化的铁电材料可以在外力或者温度变化的时候在其表面产生动态变化的电荷，从而进行力催化或者热催化，将机械能或热能转换为电能、化学能或者分解有机物<sup>[4,165]</sup>。压电催化作为新兴的催化反应过程之一，由于其将机械能转化为化学能的能力而迅速发展<sup>[141,142]</sup>。 $\text{ZnO}$  等很多压电材料能够在黑暗中的超声波振动或低频振动下降解有机污染物<sup>[143-147]</sup>，具有高压电性能的钛酸钡基无铅压电材料已被广泛研究用于压电催化。

机械振动可以在材料中通过压电效应产生交变的内电场并增强光生电子-空穴对的分离，

光-力可以协同增强压电材料的催化效应。在应力或应变作用下压电材料的一端产生正极化电荷，而在另一端产生负极化电荷；在压电极化电场的驱动下，光诱导的电子和空穴可以被有效地分离并向相反的方向迁移，有利于大量电荷向表面活性位的迁移，从而参与各种光催化反应<sup>[142]</sup>。压电材料在光催化中的应用引起了越来越多的关注，Xue Xinyu 等人报道了一种通过将 ZnO 纳米线垂直编织到碳纤维上而制成的压电光催化系统<sup>[148]</sup>。在紫外线照射下由 ZnO 纳米线产生电子-空穴对，电子和空穴迅速迁移到相反的表面并产生周期性的压电极化电场，有效地降解了甲基橙。通过增加外力的频率，可以获得更大的压电极化电场，从而提高了甲基橙分解性能。

部分两相复合的压电材料具有更好的压电性能，远远超过了其相应的单相材料<sup>[149-151]</sup>，这表明双相压电材料可能具有更好的压电催化性能。2019 年 Lin Enzhu 等人发现由正交顺电相  $\text{Ba}_{0.07}\text{Ca}_{0.93}\text{TiO}_3$  和四方铁电相组成的  $\text{Ba}_{0.07}\text{Ca}_{0.93}\text{TiO}_3$  固溶体中，由于顺电正交相的离子极化与铁电相非 180° 铁电畴之间产生相互耦合，在两相固溶体的溶解度极限附近 ( $x = 0.23$  时) 获得了更大的电致伸缩性和压电性<sup>[151]</sup>。使用  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米线模板通过两步水热法合成了一系列  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  纳米线。对比  $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$  (BCT-0.2) 和  $\text{BaTiO}_3$  (BCT-0) 两份样品，甲基橙染料分别在 40 分钟和 100 分钟内完全降解，这说明同时进行紫光照射和超声振动可以显著提高甲基橙染料的降解效率。由于热激发和光诱导的自由电荷载流子浓度的增加和压电极化电场分离电子-空穴对， $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$  纳米线表现出最好的压电催化和光催化性能。如图 13(b) 所示，在超声和光的共同作用下，BCT-0.2 系统催化降解过程的  $K_{\text{obs}}$  值是  $83.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，比压电催化和光催化降解过程的简单总和  $K_{\text{obs}}$  值大 71%，此结果表明在压电催化降解和光催化降解之间存在耦合作用，两者的耦合作用带来了更高的光催化降解速率。

2016 年 Zhang Tingting 等人以  $\text{KNbO}_3$  纳米结构为代表材料研究了压电催化和光催化的联合作用，发现  $\text{KNbO}_3$  纳米片表现出良好的光催化性能<sup>[132]</sup>。2019 年南方科技大学 Yu Dongfang

等人制备了  $\text{KNbO}_3$  纳米管和纳米片，发现超声振动激发的压电效应能够显著增强它们的光催化催化效应，并阐明了该压电光催化效应的铁电-光-电-化学过程<sup>[50]</sup>。如图 13(c)所示，在可见光和超声振动的激励下，纳米管降解甲基橙染料的  $K_{\text{obs}}$  达到  $0.016 \text{ min}^{-1}$ ；纳米片具有更大的比表面积，相同测量条件下其压电光催化效果更好， $K_{\text{obs}}$  达到  $0.022 \text{ min}^{-1}$ ，在 2 小时内降解 92.6% 的甲基橙染料。铁电极化可以调控 ITO 玻璃基片上生长的  $\text{KNbO}_3$  纳米片的光电催化性能，在 AM1.5 的模拟太阳光照射和 0 V 电势下(vs Ag/AgCl)条件下，铁电极化指向和背向基片的  $\text{KNbO}_3$  纳米片时的光电流密度分别为  $0.82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $0.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

$\text{ZnSnO}_3$  是一种钙钛矿结构压电材料，它具有与  $\text{LiNbO}_3$  铁电材料一致的 R3c 空间群，其铁电极化  $P_s$  约  $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  <sup>[52]</sup>。其机械弯曲产生的应变会产生压电势、极大地增加局部电导并有效地降低势垒高度。2015 年 Lo Ming-Kai 等人在 FTO 玻璃上制备了垂直排列的  $\text{ZnSnO}_3$  纳米线，在应力作用下产生压电极化电场和能带畸变，载流子的迁移率增加，光生电子和空穴的复合减少，甲基橙的降解表现出更高的光催化活性<sup>[51]</sup>。超声振动产生了周期性变化的压电极化电场和相应的能带弯曲，在超声振动和紫外光照射下  $\text{Zn}_{1-x}\text{SnO}_3$  的降解染料的速率达到  $0.015 \text{ min}^{-1}$ ，这是单纯紫外光催化降解染料速率的四倍<sup>[53]</sup>。2019 年清华大学 Wang Yu-Chun 等人制备了具  $\text{ZnSnO}_{3-x}$  纳米线，通过在氢氦气体环境中对  $\text{ZnSO}_3$  纳米线进行 300 度热处理 3 小时，制备了氧空位含量适中的  $\text{ZnSnO}_{3-x}$  纳米线，其载流子浓度约  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ，载流子迁移率约  $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，少数载流子寿命约  $8.3 \text{ ns}$ <sup>[52]</sup>。如图 13(d)所示，在 40 kHz 超声振动和氙灯光照同时进行的时候， $\text{ZnSnO}_{3-x}$  纳米线 60 分钟内降解了 92% 的罗丹明 B 染料，比单纯氙灯光照或者超声振动的效果好 1.5 和 2.3 倍；如图 13(e)所示，超声振动、氙灯光照、超声振动和氙灯光照三种情况下的产氢速率分别达到 3562、3453、3882  $\mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$ 。这说明压电和光协同催化在进行污水净化和制氢方面具有很大的潜力。

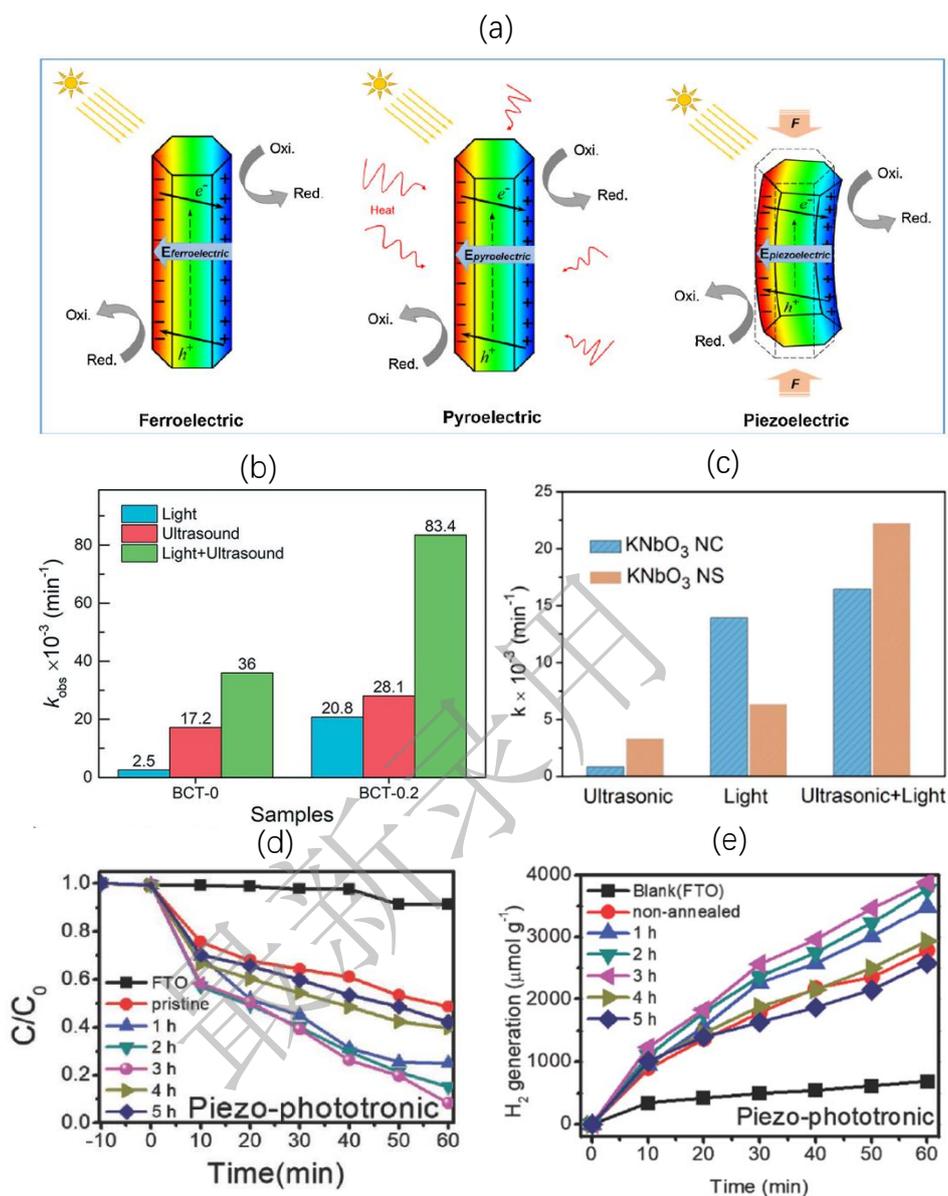


图 13 (a) 铁电、热电和压电材料中自由载流子重组和光激发载流子分离的示意图<sup>[165]</sup>; (b) 在紫外光照射、超声振动分别和同时存在时, BCT-0 和 BCT-0.2 降解甲基橙染料的  $K_{obs}$  对比<sup>[151]</sup>; (c) 在氙灯可见光、超声振动分别和同时存在时, KNbO<sub>3</sub> 纳米管(NC)和纳米片(NS)的降解甲基橙染料的  $K_{obs}$ (即  $k$ )对比<sup>[50]</sup>; (d) ZnSnO<sub>3-x</sub> 纳米线在超声振动和氙灯光照情况下降解罗丹明 B 染料和(e) 分解水产氢的对比图<sup>[52]</sup>。

Fig.13. (a) Schematic understanding of free carrier reorganization and photo-excited carrier separation in ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric materials under the influence of ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric effects respectively <sup>[165]</sup>; (b) Degradation reaction kinetic rate constants ( $K_{obs}$ ) of methyl orange over BCT-0 and BCT-0.2

under UV light, ultrasonic vibration and the simultaneous assistance of ultrasonic vibration and UV light<sup>[151]</sup>; (c)  $K_{obs}$  (i.e.  $k$ ) of the RhB solution over the  $\text{KNbO}_3$  nanosheet (NS) and nanotube (NC) under different conditions<sup>[50]</sup>; (d) The RhB dye solution degradation activity and (e) the amount of hydrogen evolution of  $\text{ZnSnO}_{3-x}$  nanowires as a function of time under applying light and ultrasonic vibration simultaneously<sup>[52]</sup>.

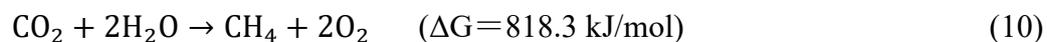
此外，2017年 Simrjit Singh 等人在机械应变下利用  $\text{NaNbO}_3$  产生的压电电势将甲基橙染料的光降解提高了约 115%<sup>[42]</sup>。Huang Hongwei 等人利用非中心对称的压电和光敏性  $\text{BiOIO}_3$  半导体在超声振动和光辐照下有效降解罗丹明 B(RhB)染料<sup>[55]</sup>。2018年 Fajer Mushtaq 等人采用单晶  $\text{BiFeO}_3$  纳米片和纳米线做催化剂，通过可见光和机械振动降解有机污染物<sup>[152]</sup>。在可见光下，两种  $\text{BiFeO}_3$  纳米结构均显示出相对较慢的反应速率。然而，在压电催化下，与光催化降解相比，纳米片和纳米线均显示出更高的反应速率。当同时使用太阳光和机械振动时，反应速度甚至进一步提高， $\text{BiFeO}_3$  纳米线在 1 小时内降解了 97% 的 RhB 染料。 $\text{BiFeO}_3$  纳米线在降解四种不同的有机污染物方面也表现出良好的可重用性和多功能性。

一些光催化材料可以帮助合成有机物<sup>[153-156]</sup>，然而铁电半导体光催化材料用于有机物合成的工作还很少。2019年日本北海道大学 Kiji Kubota 等人通过球磨振动让  $\text{BaTiO}_3$  粉体产生正压电效应和机械催化效应，其激发的自由电子还原芳基重氮盐并帮助合成多种有机小分子材料<sup>[157]</sup>。该研究说明通过光-振动-热协同催化有望用于合成新材料。

### 3.7 光催化还原 $\text{CO}_2$ 生产燃料

$\text{CO}_2$  分子是热力学最稳定的碳化合物之一。将  $\text{CO}_2$  光催化还原为烃类燃料需要输入能量才能打破  $\text{C}=\text{O}$  键并形成  $\text{C}-\text{H}$  键，这涉及多个电子和相应数量的质子的参与<sup>[158]</sup>。 $\text{CO}_2$  中 C 原子的化学状态最高( $\text{C}^{4+}$ )，它只能在还原剂的支持下发生还原反应。与  $\text{H}_2$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和胺类相比， $\text{H}_2\text{O}$  由于其丰富以及无毒无污染的特点，是还原剂的首选。用  $\text{H}_2\text{O}$  将  $\text{CO}_2$  光催化还原为烃类

燃料(例如 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH)是一种吸能反应, 其吉布斯自由能增加( $\Delta G$ ), 如式所示:



光催化反应过程中光能提供了生产燃料所需的能量。图 14(a)显示了光催化还原 CO<sub>2</sub> 的基本机理的示意图。在光催化过程中, 当半导体吸收光子时, 电子从价带激发到导带, 并且同时在价带中产生相等数量的空穴。光生电子-空穴对彼此分开, 并移动到半导体表面发生氧化还原反应。在含 H<sub>2</sub>O 的半导体催化剂表面, 电子还原 CO<sub>2</sub> 产生碳氢化合物燃料, 如 CO、CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>4</sub>, 而空穴可以氧化 H<sub>2</sub>O 并产生 O<sub>2</sub><sup>[156]</sup>。通过该光催化反应, 太阳能可以有效地转化为化学能源。对化学性质稳定的 CO<sub>2</sub> 进行活化可以减少 CO<sub>2</sub> 的多步反应, 通过将光生电子从光催化剂转移到 CO<sub>2</sub> 的最低空分子轨道来产生 CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>离子<sup>[159-161]</sup>。CO<sub>2</sub> 是线性结构, 而 CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>离子转变为弯曲结构, 这是由于后者的氧原子上两个孤电子对之间的排斥作用和 C 原子上不成对的电子的影响。在固体表面生成的非线性 CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>比线性 CO<sub>2</sub> 分子更不稳定, 经过活化的 CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>是 CO<sub>2</sub> 的光化学反应中的重要组成部分<sup>[161]</sup>。一个电子向 CO<sub>2</sub> 的转移在热力学上是不稳定的(CO<sub>2</sub>+e<sup>-</sup>→CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>), 因此多个电子和相应数量的质子必须同时参与化学反应, 这也印证了在自然光合作用系统中观察到的多组分反应步骤<sup>[162,163]</sup>。光催化还原 CO<sub>2</sub> 反应的产物可以不同, 这取决于参与化学反应的电子和质子的数量。通过与两个质子和两个电子反应形成 CO, 而形成 CH<sub>4</sub> 需要八个电子和八个质子。如何选择产物是光催化还原 CO<sub>2</sub> 过程中的重要问题, 其影响因素包括光催化剂、反应条件和热力学还原电势等。图 14(b)显示了不同材料的氧化还原电势和相应的半导体光催化剂。有两种形成 CH<sub>4</sub> 的途径: CO<sub>2</sub>→HCOOH→HCHO→CH<sub>3</sub>OH→CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>→CO→C<sup>•</sup>→CH<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub><sup>[164,165]</sup>。然而, 由于复杂的多电子转移过程, 仍然需要加深对 CO<sub>2</sub> 的光催化机理和选择性反应的理解。

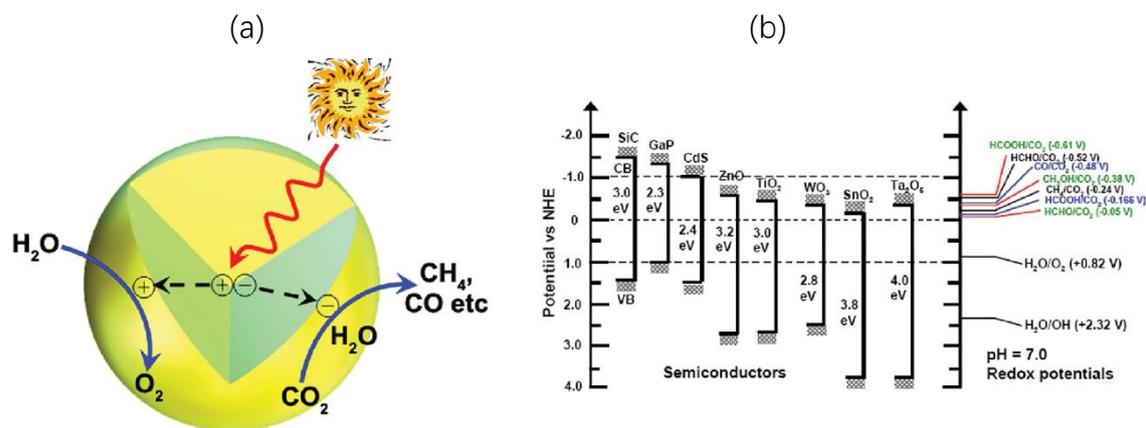


图 14 (a) 半导体催化剂中光照产生电子-空穴对，电子空穴对分离，空穴氧化  $\text{H}_2\text{O}$  并产生氧气，电子还原  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  并产生燃料；(b) 几种半导体光催化剂的导带、价带电势和带隙，参与  $\text{CO}_2$  还原的化合物在  $\text{pH}=7$  时的氧化还原电势<sup>[158]</sup>。

Fig.14. (a) Schematic illustration of photoinduced generation of an elec-tron-hole pair in semiconductor that transfers to the surface for  $\text{CO}_2$  photoredox; (b) Conduction band, valence band potentials, and band gap energies of various semiconductor photocatalysts relative to the redox potentials at  $\text{pH} 7$  of compounds involved in  $\text{CO}_2$  reduction <sup>[158]</sup>.

太阳光驱动的  $\text{CO}_2$  转化为可再生燃料的潜力巨大，但是由于  $\text{CO}_2$  分子在环境大气中的惰性以及光催化剂反应的效率较低，该方向的研究仍然具有很高的挑战性。2018 年 Tu Shuchen 等人利用铁电材料  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  的  $E_P$  增强了光催化分解  $\text{CO}_2$  并产生燃料的效率<sup>[166]</sup>。 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  属于层状铋基铁电半导体材料，具有  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  和交错的带负电的离子/多面体层组成的层状结构，形成了静电场以促进电子-空穴对的分离，从而受到研究人员的重视。通过水热法制备  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  纳米片，再将  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  纳米片旋涂至 ITO 玻璃上(SBTO-1)。为了增强铁电性并排除附着在催化剂表面的有机杂质的影响，将制备好的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  纳米片在  $350\text{ }^\circ\text{C}$ (SBTO)和  $650\text{ }^\circ\text{C}$ (SBTO-2)下退火，其中 SBTO 展示出了最强的铁电性能。如图 15(a)和(b)所示，受光照激发产生的电子-空穴对分离，电子进入导带进行还原反应生产  $\text{CH}_4$  与  $\text{CO}$ ，空穴进入价带并参

与氧化反应产生氧气。SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 在 365 nm 光照下的外量子效率为 1.33%。Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 和 BiOBr 纳米片，被用作参比样品。由于这是气固反应，并且催化剂直接与 CO<sub>2</sub> 反应，因此只有气态产物，而没有液态产物。如图 15(c)所示，SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 催化剂具有还原 CO<sub>2</sub> 的超强能力，产生 CH<sub>4</sub> 和 CO 的远胜于其他三种催化剂。SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 催化剂生产 CH<sub>4</sub> 的概率高达 93%，速率为 19.8 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>，是 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 和 BiOBr 的 283 倍。重复进行 3 次循环测试，连续 4 h 进行光催化 CO<sub>2</sub> 还原，确认了 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 的耐久性和可重复性。如图 15(d)所示，光催化测试表明，通过 350 °C 退火可以改变 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 的铁电性能并提高 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 纳米片的还原 CO<sub>2</sub> 的活性。三种 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光催化样品还原 CO<sub>2</sub> 并生产 CH<sub>4</sub> 和 CO 的活性顺序依次为 SBTO> SBTO-2>SBTO-1，与铁电性能的强弱相一致。SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 纳米片的 CO<sub>2</sub> 还原活性超过了先前报道的基于铋的光催化剂和大多数其它光催化剂。

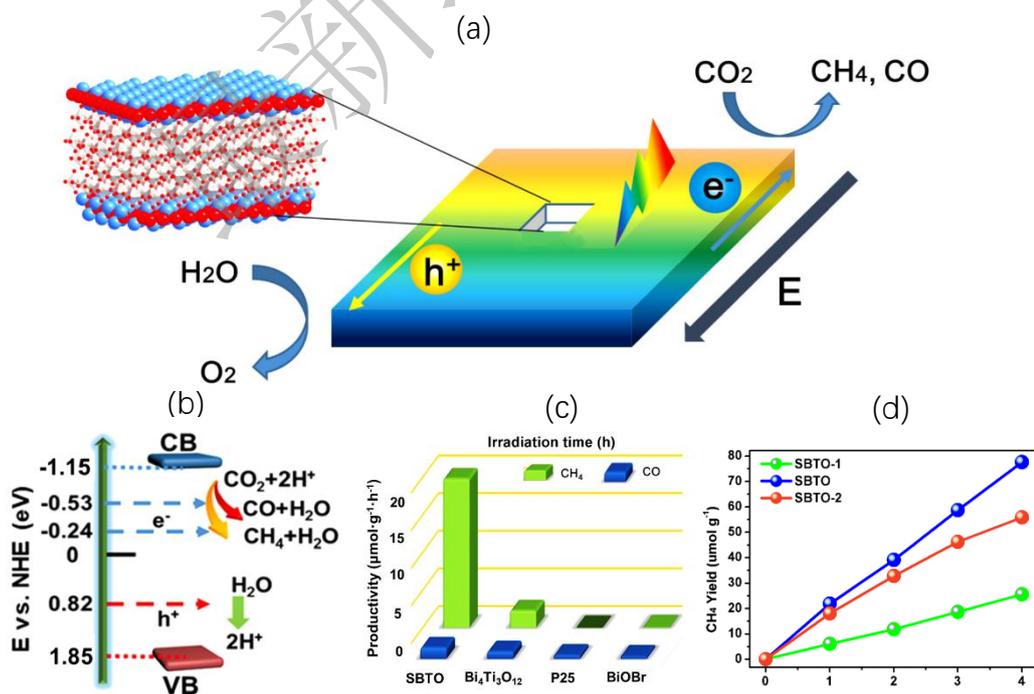


图 15 (a) SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 的铁电极化增强光生电子-空穴对分离效率的示意图；(b) SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 的能级图；(c) SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、P25 和 BiOBr 通过光催化产生 CH<sub>4</sub> 和 CO 的速率；(d) 不同退火温度的 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>

通过光催化生产  $\text{CH}_4$  的数量-时间曲线<sup>[166]</sup>。

Fig.15 (a) Schematic diagram of polarization-field enhanced separation of photogenerated charge carriers; (b) Diagram for the band energy levels of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ; (c) the corresponding rates over  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , P25 and  $\text{BiOBr}$ ; (d)  $\text{CH}_4$  yield curves of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  with different annealing temperatures<sup>[166]</sup>.

#### 4 卤素钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的光催化

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  具有  $\text{ABX}_3$  型钙钛矿结构，A 位为有机阳离子  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ，B 位为  $\text{Pb}^{2+}$  离子，X 位为卤素阴离子  $\text{I}^-$ 。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是一种双极性材料，既是电子传输材料也是空穴传输材料，可以同时传输电子空穴<sup>[167]</sup>。因此， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CsPbBr}_3$  等铅卤钙钛矿凭借着“双极性材料”的特点，在太阳能电池、发光二极管以及光催化等方面得到了广泛的关注。如表 2 所示，目前一些常见的铁电材料，例如  $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$  等材料，由于带隙较高、载流子寿命较短等问题，导致电子空穴对的分离效率较低、光伏和光电催化器件的 PCE 较低<sup>[168-170]</sup>。而铅卤钙钛矿材料由于其电子—空穴对分离效率高、载流子寿命长、载流子平均自由程长、光吸收系数较高等特点，有着较好的能源转换效应 PCE<sup>[171]</sup>。因此，越来越多的研究者进行铅卤钙钛矿材料光催化方面的研究。

尽管  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在光电领域的研究已经取得了很大的进展，但是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是否真正的属于铁电材料还存在一定争议，理论研究说明  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的铁电性有助于帮助载流子获得更长的平均扩散长度和有利于电子-空穴对的分离和迁移。有趣的是， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料会随着温度、压力以及电场的改变而发生相变，在立方相( $\alpha$ )、四方相( $\beta$ )与正交相之间经历可逆转变<sup>[172]</sup>。第一性原理计算发现，四方相( $\beta$ ) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料存在铁电性。如果  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是铁电材料，应该满足一些铁电材料特有的特征，例如：非中心对称、电场可控的极性以及自发极化。目前大部分研究更倾向于将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  铁电极化的起源归咎于材料中  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的旋转。同时，

一些研究者也在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中观察到了铁电畴，2015 年 Yasemin Kutes 和 Aurelien M. A. Leguy 等人通过压电力显微镜(PFM)在四方相的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中发现了铁电畴，并且铁电极化可以在外电场下发生翻转<sup>[173]</sup>。同时，四方相  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  也存在电滞回线，但是在室温下，其铁电极化保持性比较差<sup>[174]</sup>。Hui-Seon Kim 等人在没有外电场的情况下，观察到了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料的自发铁电极化，且铁电极化保持时间可以长达 60 分钟，保持时间的延长是由于材料内部铁电畴尺寸的增加，这与钙钛矿晶体的大小有关<sup>[175,176]</sup>。2017 年 Yevgeny Rakita 等人研究介电响应，间接测量了四方相  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料的  $P-E$  回线，这是证明铁电材料的直接证据。图 16(a)显示了  $\text{MAPbI}_3$  晶体的介电响应<sup>[176]</sup>，在铁电半导体中，介电响应主要由虚部决定，通过积分介电常数在外电场下的介电常数虚部( $\epsilon_{im}$ )，可以得到图 16(b)所示的  $P-E$  电滞回线。以上实验证实了四方相的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料是铁电材料，但是目前还没有在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中观察到可靠的铁电剩余极化。尽管最近取得了许多进展，但是还需要更多的工作来阐明  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  半导体材料的铁电性。

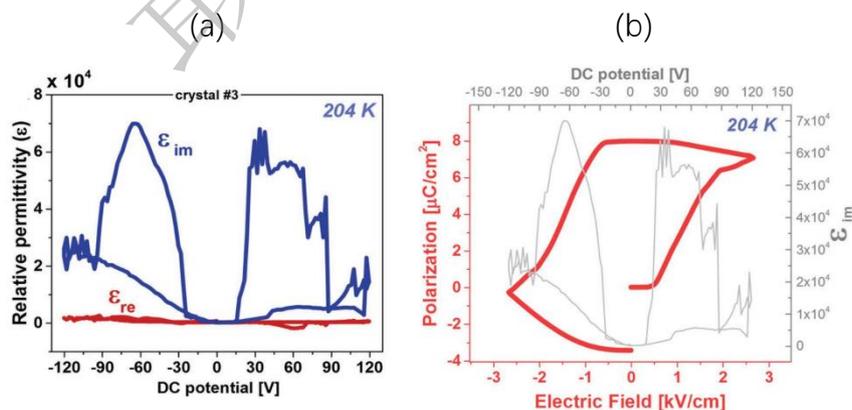


图 16 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体在 204K 时的介电常数实部 $\epsilon_{re}$ 和虚部 $\epsilon_{im}$ 与外电压的曲线；(b) 通过对 $\epsilon_{im}$ 进行积分得到的  $P-E$  电滞回线<sup>[177]</sup>。

Fig.16. (a) Dielectric response at 204 K of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  crystal, showing that  $\epsilon_{re}$  dominates the dielectric response;

(b)  $P-E$  hysteresis loop obtained from integration of  $\epsilon_{im}$  over applied electric field<sup>[177]</sup>.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  作为光催化材料具有很光明的前景，但是铅卤钙钛矿材料可以在多种溶液中分解，本身并不稳定性，因此其在光电催化领域的实际应用面临很大的难题<sup>[177]</sup>。影响光催化器件稳定性的因素包括温度、湿度、光强和 pH 值等，目前研究者主要通过不同的封装技术来解决这些问题<sup>[178,179]</sup>。接下来笔者将一一介绍目前铅卤钙钛矿材料光催化器件方面的重要进展。

2014 年 Luo Jingshan 等人采用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  制备了高效的太阳能光伏电池，并将其与光催化电池串联，从而显著提高了系统的光电催化和能量转换效率<sup>[72]</sup>。他们用旋涂法制备了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜，测试其带隙为 1.5 eV，吸收的光谱范围可以达到 800 nm，在 AM1.5G 的模拟太阳光下，其太阳能电池的光电流密度达到了  $21.3 \text{ mA/cm}^2$ ，开路电压为 1.06 V。相比于传统光催化材料的光电流密度以及可见光的吸收范围，这是一次很大的提升。与此同时，串联的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜光伏电池给光催化电极提供电子和空穴，从而进行光催化析氢与产氧。为了用高性价比的普通电极取代昂贵的贵金属电极 Pt、 $\text{IrO}_2$  或  $\text{RuO}_2$ ，研究人员已经进行了大量的研究： $\text{MoS}_2$ 、NiMo 可用于光催化电极材料并在酸性电解液中加快  $\text{H}_2$  析出反应<sup>[180-182]</sup>，金属氧化物和氢氧化物可以在碱性电解液中用于光催化电极材料并加快  $\text{O}_2$  析出反应<sup>[181-183]</sup>，但是大多数催化剂不可以同时在酸性或者碱性中保持稳定的析氢与产氧的能力。如图 17(a)所示，通过将铁(Fe)掺  $\text{Ni(OH)}_2$ ，在 Ni 泡沫上制备了 NiFe 层状双氢氧化物(即 NiFe-LDH)电极。光伏电池和光催化装置串联后分别向碱性电解液中的两个 NiFe-LDH 电极传输电子、空穴进行并进行还原反应产氢、氧化反应产氧，其能量及载流子传输路径如图 17(b)所示。利用 NiFe-LDH/Ni 泡沫电极层制备的功能性析氢产氧器件可以稳定在碱性或者酸性条件下析氢产氧，在实验误差范围内，通过气相色谱法证实了氢氧比例为 2:1。在黑暗和模拟光照下(AM1.5G;  $100 \text{ mW/cm}^2$ )，串联光催化器件表现出如图 17(c)所示的光电流密度-电压曲线，并产生 2.00 V 的开路电压，同时保持 15.7%的光电能量转换效率。在该光伏电池-串联催化结构中，在光电流为  $10 \text{ mA/cm}^2$  的

时候,相应的太阳能-氢能的能量转换效应达到 12.3%。同时,该串联光催化装置表现出了良好的稳定性,可以稳定工作 2 小时以上。图 17(d)表示了该装置在开与关的模拟光 AM1.5G, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  照明下,无外电压条件下稳定工作 8 分钟的电-时间曲线。此实验为开创高活性、低成本钙钛矿材料光催化器件提供了良好的基础与思路。

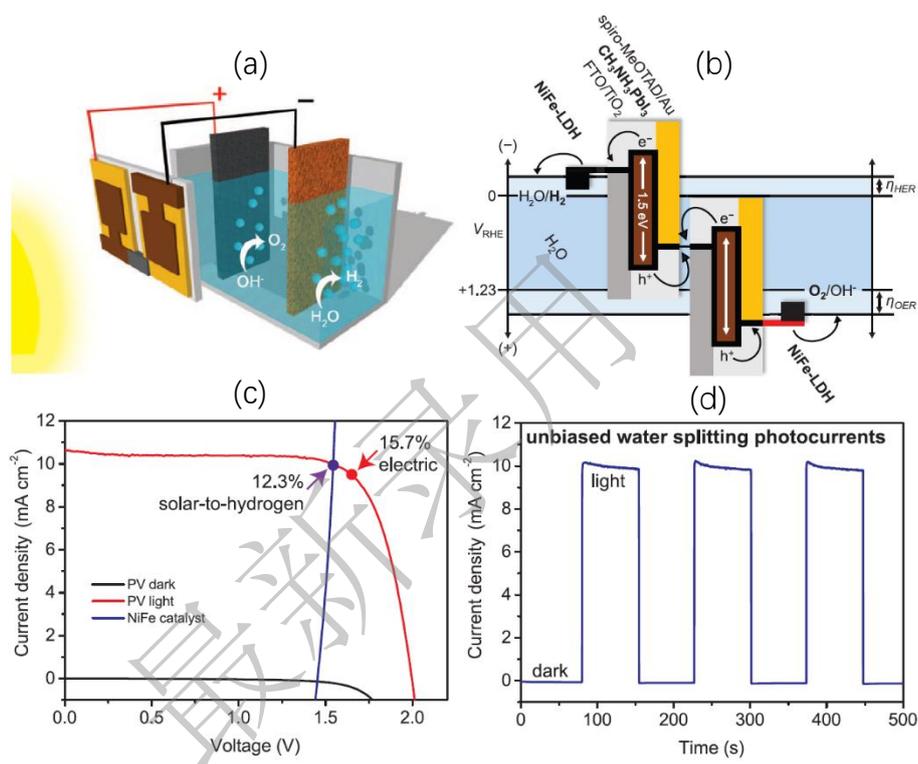


图 17 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜光伏电池和串联催化装置的宏观结构示意图; (b) 材料能带-电荷输运示意图; (c) 钙钛矿串联电池两个 NiFe-LDH 电极之间的光电流密度—电压曲线; (d) 光伏电池串联催化分解水装置的光电流密度—时间曲线<sup>[71]</sup>。

Fig.17. (a) Schematic diagram of the water-splitting device based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  film. (b) A generalized energy schematic of the perovskite tandem cell for water splitting. (c) J-V curves of the perovskite tandem cell, and the NiFe/Ni foam electrodes in a two-electrode configuration. (d) Current density-time curve of the integrated water-splitting device<sup>[71]</sup>.

普通的铅卤钙钛矿材料和器件结构极易受到水的影响，因此怎样封装铅卤钙钛矿器件是提高其稳定性的重要因素。水通过顶层空穴传输层的“针孔”进入  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是其分解的重要原因，同时  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  对外电压、光照以及 pH 值极其敏感<sup>[186]</sup>。如图 18(a)所示，为了进一步提高了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  光催化器件的稳定性，2016 年 Minh Tam Hoang 等人构建 FTO/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-MeOTAD/Au/Ni 的结构，利用介孔 TiO<sub>2</sub>(m-TiO<sub>2</sub>)为电子传输层，无孔 Spiro-MeOTAD 作为空穴传输层，Au 薄膜做电极和防水保护层，Ni 薄膜做光阳极催化剂，有效地增加了器件的产氧能力，将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  器件的光催化分解水的稳定时间提升至数十分钟<sup>[68]</sup>。如图 18(b)所示，在 1.23 V (vs SHE)电势下，FTO/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-MeOTAD/Au 光阳极的光电流密度 9.2 mA/cm<sup>2</sup>，Au 表面增加 Ni 催化剂之后该光阳极的光电流密度可以达到 17.4 mA/cm<sup>2</sup>。2015 年 Da Peimei 等人也同样利用 Ni 层与电极层增大了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  光催化器件的光电流密度，开路电压为 0.95 V，最大光电流密度可以达到 19.0 mA/cm<sup>2</sup><sup>[158]</sup>。2016 年 Micaela Crespo-Quesada 等人将铅卤钙钛矿光催化器件与金属保护层复合，在连续照明下，光催化器件显示出很好的稳定性<sup>[69]</sup>。图 18(c)所示，可以利用一种简单的易溶合金 In<sub>0.51</sub>Bi<sub>0.325</sub>Sn<sub>0.165</sub> (FM)对  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  器件进行封装，构建了 FTO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/PEIE/Ag/FM 结构，其中 PEDOT:PSS(聚苯乙烯磺酸盐(3,4-乙撑二氧噻吩))是空穴传输层，PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯)是电子传输层，PEIE(乙氧基化聚乙烯亚胺)可以调节功函数并提高电子从 PCBM 到 Ag 的效率，FM 不仅阻止电解液渗透而且利于电子迁移到电解液中参与还原反应。如图 18(d)所示，在 AM=1.5 G 的模拟太阳光从 FTO 玻璃一侧照射条件下，钙钛矿太阳能电池的短路电流为 15.0±1.4 mA/cm<sup>2</sup>，开路电压为 1.0±0.09 V，光电转换效率分别为 7.7±1.5%。最为突出的是，器件的光电流密度可以在 1.8 h 内维持最大值的 80%以上。

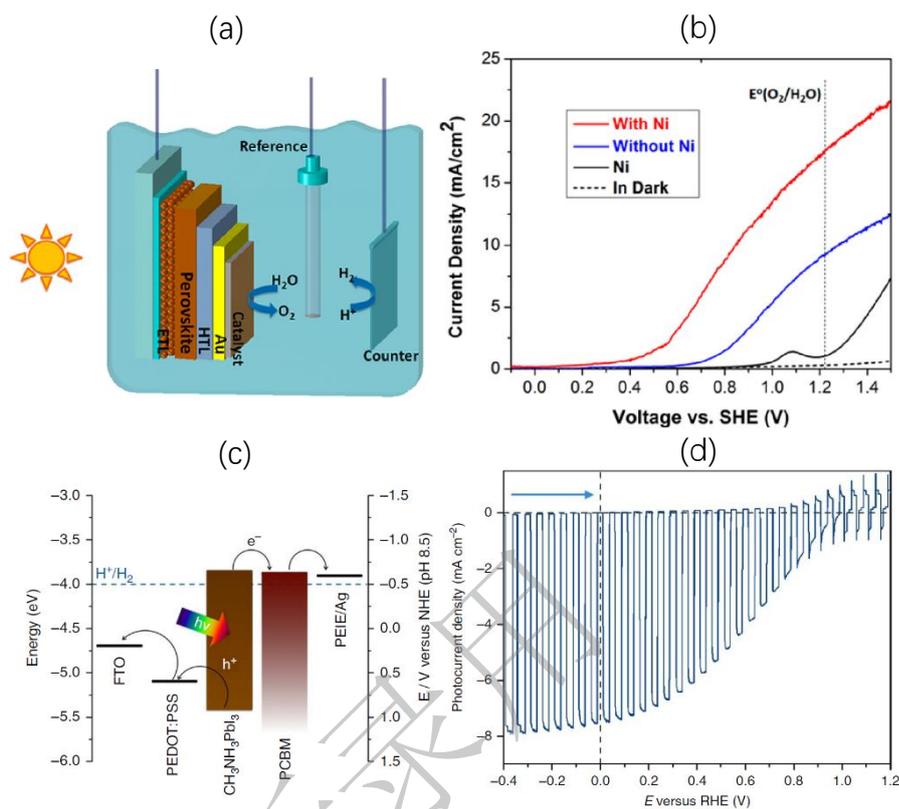


图 18 (a) FTO/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-MeOTAD/Au/Catalyst光催化结构的集成光电解装置示意图；(b) 在模拟光照下Au表面含Ni催化剂(红色曲线)和不含Ni催化剂(蓝色曲线)时候钙钛矿光阳极的光电流-外电势曲线<sup>[68]</sup>；(c) FTO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/PEIE/Ag的材料能带和功函数匹配图；(d) 光催化器件在开关光循环条件下的I-V图<sup>[69]</sup>。

Fig.18. (a) Schematic diagram of FTO/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Spiro-MeOTAD/Au/Catalyst integrated photoelectrolysis device with perovskite photoelectrode; (b) photocurrent versus potential comparison diagram of perovskite photoanode with Ni catalyst and Ni catalyst under simulated light<sup>[68]</sup>; (c) Energy and work function matching of FTO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/PEIE/Ag; (d) Photocurrent versus potential diagram of photocatalytic device switching<sup>[69]</sup>.

2018 年 Zhang Hefeng 等人构建了特殊 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 光催化器件结构，在不影响铅卤钙钛

矿材料本身的光催化效率的前提下，有效的提高了光催化器件的使用寿命<sup>[70]</sup>。他们构建了 Glass/ITO/NiO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag/Ti/Pt 结构，NiO 层作为空穴传输层，PCBM 作为电子传输层。为了对器件进行保护，他们在最顶层涂刷一层银浆，并覆盖一层钛箔，但是钛箔层的存在会影响器件产氢的效率，因此，他们在钛层上通过磁控溅射的方法生长一层 Pt 颗粒，有效的避免了钛层对光催化分解水效率的影响。这种结构在保证铅卤钙钛矿材料本身催化效率的同时，有效的解决了其在水中易分解和催化效率不稳定的问题。经过测试，在 AM 1.5G 的模拟太阳光, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 此结构器件的开路电压为 0.95 V, 光电流密度可以达到 18 mA/cm<sup>2</sup>, 并且可以在溶液中稳定工作 12 小时。

2016 年 Fu Ke 等人将 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 与经典光催化材料 TiO<sub>2</sub> 复合来增强光催化效率<sup>[188]</sup>。众所周知, TiO<sub>2</sub> 材料 3.2 eV 的带隙导致其只能吸收紫外光, 但是紫外光只占太阳光的 4%, 大大限制了 TiO<sub>2</sub> 在光催化方面的应用, 如果可以将光催化器件的吸收光谱扩展到可见光范围内, 那么光催化器件的转换效率将得到巨大的提升<sup>[188,189]</sup>。带隙 1.5 eV 的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 可以高效的吸收可见光并产生电子-空穴对, 可以满足以上条件。因此, 在碳纤维上利用“水热法”生长棒状 TiO<sub>2</sub>, 再通过“两步旋涂法”将 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 镶嵌到 TiO<sub>2</sub> 中, 最后利用金属氧化物 Cu<sub>2</sub>O 材料进行封装。可见光在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 中激发大量的电子-空穴对, 电子通过 TiO<sub>2</sub> 空穴传输层到达 Pt 电极参与还原反应并生产氢气, 而空穴通过 Cu<sub>2</sub>O 空穴传输层到达电解液(1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)参与氧化反应并产生氧气。同时, Cu<sub>2</sub>O 可以有效的隔离钙钛矿材料与水溶液的接触, 保证了该复合器件在光催化过程中的稳定性。

## 5 结论与展望

本文简要介绍了有关铁电材料、半导体以及光催化的基本概念与原理, 通过对 BiFeO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub>、BaTiO<sub>3</sub> 和 MAPbI<sub>3</sub> 等钙钛矿铁电材料光催化性能的介绍, 将近几年内钙钛矿铁电

材料在光催化领域的进展进行了总结。用于太阳能到化学能转换应用的光催化和光电化学系统，都将钙钛矿材料用作其核心的功能组件，已经采用了一些策略来提高其性能，包括粒度、结晶度、尺寸（0D、1D、2D 和 3D）、晶面和异质结构，已经表征和分析了光催化结构的基本物理化学过程，包括光吸收、电荷分离和迁移、氧化还原反应、钝化和保护工作电极等等。无机钙钛矿材料不仅仅可以作为光电极进行催化反应，同时铁电材料可以与  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4$  等光催化材料构成异质结，通过其退极化场  $E_p$  增加的异质结中电子-空穴对的分离与载流子的运输效率，进而增加这些材料的光催化效率。部分钙钛矿铁电材料还可以通过光催化将  $\text{CO}_2$  转化为可再生燃料，在新能源材料方面具有巨大潜力。最近，铅卤钙钛矿中的  $\text{MAPbI}_3$  由于其巨大的光电转换效率和能量转换效率，在光催化领域也得到了大量的研究。由于  $\text{MAPbI}_3$  等卤素钙钛矿光催化材料在潮湿条件、热应力和光照下的不稳定性，极易受光腐蚀与溶液腐蚀，阻碍了该类材料的进一步发展。通过有效的封装层以及特殊的结构，一定程度上解决了  $\text{MAPbI}_3$  等卤素钙钛矿光催化材料不稳定的问题， $\text{MAPbI}_3$  材料在光催化方面的研究已经取得显著进展。钙钛矿铁电材料光电极的最新进展证明了其在光催化分解水和有机合成中的应用前景，我们期望开发和研究更多具有高性能的钙钛矿铁电材料光电极，用于分解水、分解污染物、合成清洁能源和新材料。

$\text{TiO}_2$  载流子迁移率较高，可见光吸收系数比较高，稳定性好，无毒无害，是当前光催化和光电催化材料中的杰出代表，FTO/H: $\text{TiO}_2$  在 AM 1.5G 模拟太阳光照射下的光电流密度为  $1.97 \text{ mA/cm}^2$ 。随着铁电材料研究的不断发展，铁电材料在光催化领域将会得到足够的重视。根据目前的研究表明，对于铁电材料用于光电极，通过极化，光电流密度大部分可以提升 50%左右。目前更为流行的研究是将经典的氧化物光催化材料与钙钛矿铁电材料复合，例如： $\text{TiO}_2$  与  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$  与  $\text{BiFeO}_3$  等，这样的异质结构结合了二者的优点，同时铁电层对氧化物起到保护作用，延长了  $\text{TiO}_2$  等材料的使用寿命。对于将铁电材料与传统氧化物材料复合作为光电

极，退极化场  $E_P$  可以将大部分材料的光电流提升 40% 左右。此外， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料具有合适的带隙(1.5 eV)，可见光吸收系数很高，少数载流子不容易被缺陷俘获，其少数载流子寿命  $\tau_m$  长、扩散长度  $L_m$  可以达到毫米量级，因此其能源转换效应很高。比如 ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag/Ti/Pt 样品在 AM 1.5G 模拟太阳光照射下的光电流密度为  $18 \text{ mA/cm}^2$ ，这远大于氧化物铁电材料的光电流密度。但是， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 Pb 元素有毒，它在光照、潮湿环境以及加热等条件下很不稳定，难以得到大规模的实际应用。

当前，对氧化物钙钛矿铁电材料以及卤素钙钛矿材料在光催化方面的研究不断深入，更多的问题也有待解决，将光催化材料进行商业化应用，还有较远的路程。钙钛矿铁电材料在光催化领域的应用存在若干挑战，包括：提高光催化材料的电荷分离效率、能量转换效率、结构和性能稳定性，确保光催化材料对环境友好无毒无害，提高光催化材料的性价比以便能够被市场接受等等。为了实现预期的光催化水分解和能源合成，在未来钙钛矿铁电材料光电极的研究中可以优先考虑以下四个方面。

(1) 铁电光催化材料的设计和制备。 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$  等铁电材料虽然具有外电场容易调控的较大铁电极化，但是其带隙较大，载流子迁移率较低，不适合做光催化材料吸光层； $\text{SrTiO}_3$  的带隙较大； $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  也存在载流子迁移率较低的问题； $\text{MAPbI}_3$  具有优异的半导体性能，然而其在光照和液体环境中稳定性仍然面临巨大挑战。因此，需要设计和制备具有较大铁电极化和优异半导体性能的新型铁电半导体材料。其次，需要制备比表面积较大的铁电材料纳米片或者其它纳米结构，并让铁电极化背向或者面向其表面或界面，从而确保退极化场  $E_P$  能够高效的分离光生电子-空穴对。

(2) 光电化学过程的系统研究。应综合考虑包含铁电材料的光催化系统的光收集、电荷分离和表面反应的特性，实现更有效的水分解、能源合成和分解污染物。应仔细研究特定钙钛矿铁电材料光电极的性能决定因素，阐明铁电、压电和热释电效应对分离电子-空穴对的贡献，

以便进一步提高光生电子-空穴对的分离和迁移效率。另外，钙钛矿铁电材料光电极上的光催化能源合成比光催化水分解具有更复杂的动力学机理，为了确定相关的科学问题，有必要密切关注有机物的电化合成研究。

(3) 催化性能稳定性研究。对于实际的光催化水分解、能源合成和分解污染物，对钙钛矿铁电材料光电极的要求不仅包括优异的初始光催化性能，而且还具有可接受的稳定性。在设计光催化结构时，应谨慎地避免光电极与氧化还原产物之间可能发生的物理和化学相互作用。迄今为止，大多数研究都集中在提高三元金属氧化物光电极的光催化水分解方面，但对其光催化水分解稳定性的研究较少。更详细地研究钙钛矿铁电材料光电极/电解质的界面非常重要，这将增加我们对三元金属氧化物光电极的光催化水分解稳定性的认识。特别是，应分析光催化水分解和有机合成的动力学过程对三元金属氧化物光电极稳定性的影响。

(4) 高效筛选和数据库。为了能够快速、准确地从大量钙钛矿铁电材料中找到有效的钙钛矿铁电材料光电极，高识别的筛选方法特别是实验研究和计算预测相结合的方法具有重要意义。有必要建立一个基于鉴定和筛选结果的标准数据库，从而提供钙钛矿铁电材料的带隙、能带位置和光电性能，这将促进钙钛矿铁电材料光电极的发现和进一步研究。

总而言之，尽管本文对钙钛矿铁电半导体材料光催化和光电催化的讨论并不详尽，我们希望它能够研究钙钛矿铁电光催化材料降解染料、分解水制氢和其它能源材料提供有价值的信息和启发。

## 参考文献

- [1] Nakata K, Fujishima A 2012 *J. Photoch. Photobio. C* **13** 169
- [2] Morrison S R, Freund T 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 1543
- [3] Ctibor P, Ageorges H, Stengl V, Murafa N, Pis L, Zahoranova T, Nehasil V, Pala Z 2011 *Ceram. Int.* **7** 2561
- [4] Yu Y H, Wang X D 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800154
- [5] Yang W G, Yu Y H, Starr M B, Yin X, Li Z D, Kvit A, Wang S F, Zhao P, Wang X D 2015 *Nano Lett.* **15** 7574
- [6] He H C, Liao A Z, Guo W L, Luo W J, Zhou Y, Zou Z G 2019 *Nano Today* **28** 100763
- [7] Ren P R, Fan H Q, Wang X 2012 *Catal. Commun.* **25** 32
- [8] Liu S, Liu X P, Chen Y S, Jiang R Y 2010 *J Alloy. Compd.* **506** 877
- [9] Singh A P, Kumari S, Shrivastav R, Dass S, Satsangi V R 2008 *Int. J Hydrogen. Energ.* **33** 5363
- [10] Wolf S D, Holovsky J, Moon S J, Loper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [11] Zhang G, Liu G, Wang L Z, Irvine J T S 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 5951
- [12] Miyauchi M, Takashio M, Tobimatsu H 2004 *ACS Publications* **20** 232
- [13] Liu Q, Zhou Y, You L, Wang J L, Shen M R, Fang L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 022902
- [14] Cho M C, Noh J H, Cho I S, An J S, Hong K S, Kim J Y 2008 *J Am. Ceram. Soc.* **11** 3753
- [15] Gurudayal, Sabba D, Kumar M H, Wong L H, Barber J, Gratzel M, Mathews N 2015 *Nano Lett.* **15** 3833
- [16] Yuan Y B, Reece T J, Sharma P, Poddar S, Ducharme S, Gruverman A, Yang Y, Huang J H 2011 *Nat. Mater.* **10** 296

- [17] Hoffman J, Pan X, Reiner J W, Walker F J, Han J P, Ahn C H, Ma T P 2010 *Adv. Mater.* **22** 2957
- [18] Li H D, Sang Y H, Chang S J, Huang X, Zhang Y, Yang R S, Jiang H D, Liu H, Wang Z L 2015 *Nano Lett.* **15** 2372
- [19] Shi J, Zhao P, Wang X D 2013 *Adv. Mater.* **25** 916
- [20] Hu W J, Wang Z H, Yu W L, Wu T 2016 *Nat. Commun.* **7** 10808
- [21] Wang H, Xu M, Zheng R K 2010 *Acta Phys.Sin.***69** 017301 (in chinese)[ 王慧, 徐萌, 郑仁奎  
2020 物理学报 **69** 017301]
- [22] Liu H, Xing J, Wang W, Shan Z, Xu F, Huang F J 2007 *Phys. Chem. C* **111-112**  
18288
- [23] Chen S F, Lei J, Tang W M, Fu X L 2013 *Dalton Trans.* **42** 10759
- [24] Li S, Lin Y H, Zhang B P, Li J F, Nan C W 2009 *J. Appl.Phys.* **105** 054310
- [25] Gao H, Yang Y X, Wang Y J, Chen L, Wang J L, Yuan G L, Liu J M 2019 *ACS Appl. Mater. Interf.*  
**11** 35169
- [26] Gao W X, Zhu Y, Wang Y J, Yuan G L, Liu J M 2020 *J. Materiomics* **6** 1
- [27] Pang H Z, Zhang F Y, Zeng M, Gao X S, Qin M H, Lu X B, Gao J W, Dai J Y, Li Q L 2016 *npj  
Quantum Mater.* **1** 16015
- [28] Li Y, J Y M, Lu X M, Yang J C, Chu Y H, Huang F Z, Zhu J S, Cheong S W 2016 *npj Quantum  
Mater.* **2** 43
- [29] Haertling G H 2004 *J Am. Ceram. Soc.* **82** 2366
- [30] Scott J F 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6092
- [31] Wang M Y, Wang B, Huang F, Lin Z Q 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 7526
- [32] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *Energ. Environ. Sci.* **8** 2448

- [33] Wang W, Tadé M O, Shao Z P 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5371
- [34] Fang L, You L, Liu J M 2018 *Ferroelectrics in Photocatalysis* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA) pp2-12
- [35] Zhao H L, Pan F P, Li Y 2017 *J. Materiomics* **3** 17
- [36] Shen S H, Kronawitter C, Kiriakidis G 2017 *J. Materiomics* **3** 1
- [37] Zhang Z J, Zhao A D, Wang F M, Ren J S, Qu X G 2015 *Soc. Rev.* **44** 5371
- [38] Maeda K, Domen K 2007 *Phys. Chem. C* **111** 7851
- [39] Nakata K, Fujishima A 2012 *J. Photoch Photobio C* **13** 169
- [40] Litter M I, Navio J A 1996 *Photochem. Photobio. A: Chem* **3** 171
- [41] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R 1994 *Phys. Chem.* **98** 13669
- [42] Singh S, Khare N 2017 *Nano Energy* **38** 335
- [43] Cui Y F, Briscoe J, Dunn S 2013 *Chem. Mater.* **25** 4215
- [44] Alex K V, Prabhakaran A, Jayakrishnan A R, Kamakshi K, Silva J P B, Sekhar K C 2019 *ACS Appl. Mater. Interf.* **11** 40114
- [45] Li J, Zhang G H, Han S F, Cao J W, Duan L H, Zeng T 2018 *Chem. Commun.* **54** 723
- [46] Li W, Wang F, Li M, Chen X, Ren Z H, Tian H, Li X, Lu Y H 2018 *Nano Energy* **45** 304
- [47] Yu J X, Chen Z Q, Wang Y, Ma Y Y, Feng Z, Lin H J, Wu Y, Zhao L H, He Y M 2018 *J Mater. Sci.* **53** 7453
- [48] Yin X F, Li X N, Liu H, Gu W, Zou W, Zhu L Y, Fu Z P, Lu Y L 2018 *Nano Energy* **49** 489
- [49] Fu Q, Wang X J, Li C Y, Sui Y, Han Y P, Lv Z, Song B, Xu P 2016 *RSC Adv.* **6** 108883
- [50] Yu D F, Liu Z H, Zhang J M, Li S, Zhao Z C, Zhu L F, Liu W S, Lin Y H, Liu H, Zhang Z T 2019 *Nano Energy* **58** 695

- [51] Lo M K, Lee S Y, Chang K S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5218
- [52] Wang Y C, Wu J M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1907619
- [53] Wang Y T, Chang K S 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 2593
- [54] Feng Y W, Li H, Ling L L, Yan S, Pan D L, Ge H, Li H X, Bian Z F 2018 *Environ. Sci. Technol.* **52** 7842
- [55] Huang H W, Tu S C, Du X, Zhang Y H 2018 *J. Colloid Interf. Sci.* **509** 113
- [56] Li H F, Quan X, Chen S, Yu H T 2017 *Appl. Catal. B* **209** 591
- [57] Xue X, Zang W L, Deng P, Wang Q, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2015 *Nano Energy* **13** 414
- [58] Wang L F, Liu S H, Wang Z, Zhou Y L, Qin Y, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 2636
- [59] Chang J H, Lin H N 2014 *Mater. Lett.* **132** 134
- [60] Kim T H, Baek S H, Yang S M, Kim Y S, Jeon B C, Lee D, Chung J S, Eom C B, Yoon J G, Noh T W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 012905
- [61] Song J, Kim T L, Lee J, Cho S Y, Cha J, Jeong S Y, An H, Kim W S, Jung Y S, Park J Y, Jung G Y, Kim D Y, Jo J Y, Bu S D, Jang H W, Lee S H 2018 *Nano Res.* **11** 642
- [62] Huang W, Harnagea C, Tong X, Benetti D, Sun S H, Chaker M, Rosei F, Nechache R 2019 *ACS Appl. Mater. Interf.* **11** 13185
- [63] Wang Y, Dong W, Zheng F, Fang L, Shen M 2015 *Energy Environ. Focus* **4** 95
- [64] Singh S, Khare N 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 152902
- [65] Fu H W, Song Y, Wu Y Q, Huang H T, Fan G Z, Xu J, Li Z S, Zou Z G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 073901
- [66] Liu Z R, Wang L W, Yu X, Zhang J, Yang R Q, Zhang X D, Ji Y C, Wu M Q, Deng L, Li L I, Wang Z L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807279

- [67] Wu F, Yu Y H, Yang H, German L N, Li Z, Chen J G, Yang W G, Huang L, Shi W M, Wang L J, Wang X D 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701432
- [68] Hoang M T, Pham N D, Han J H, Gardner J M, Oh I 2016 *ACS Appl. Mater. Interf.* **8** 11904
- [69] Quesada M C, M.Pazos-Quton L, Warnan J, F.Kuehnel M, H.Friend R, Reisner E 2016 *Nat. Commun.* **7** 12555
- [70] Zhang H F, Yang Z, Yu W, Wang H, Ma W G, Zong X, Li C 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800795
- [71] Luo J S, Im J H, Mayer M T, Schreier M, Nazeeruddin M K, Park N G, Tilley S D, Fan H J, Grätzel M 2014 *Science* **345** 1593
- [72] Zhang K, Jin B J, Park C, Cho Y, Song X F, Shi X J, Zhang S L, Kim W, Zeng H B, Park J H 2019 *Nat. Commun.* **10** 2001
- [73] Wang G M, Wang H Y, Ling Y C, Tang Y C, Yang X Y, Fitzmorris R C, Wang C C, Zhang J Z, Li Y 2011 *Nano Lett.* **11** 3026
- [74] Deng X, Song C, Tong Y L, Yuan G L, Gao F, Liu D Q, Zhang S T 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 3648
- [75] Ji W, Yao K, Lim Y F, Liang Y C, Suwardi A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 062901
- [76] Huang Y L, Chang W S, Van C N, Liu H J, Tsai K A, Chen J W, Kuo H H, Tzeng W Y, Chen Y C, Wu C L, Luo C W, Hsu Y J, Chu Y H 2016 *Nanoscale* **8** 15795
- [77] Cao D W, Wang Z J, Nasori, Wen L Y, Mi Y, Lei Y 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 11027
- [78] Wu J G, Wang J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104111
- [79] Béa H, Bibes M, Zhu X H, Fusill S, Bouzehouane K, Petit S, Kreisel J, Barthélémy A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072901
- [80] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V,

- Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [81] Singh S K, Kim Y K, Funakubo H, Ishiwara H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 162904
- [82] Chen Z H, He L, Zhang F, Jiang J, Meng J W, Zhao B Y, Jiang A Q 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184106
- [83] Zhu J, Luo W B, Li Y R 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 3466
- [84] Sone K, Naganuma H, Miyazaki T, Nakajima T, Okamura S 2010 *J. J. Appl. Phys.* **49** 09MB03
- [85] Baek S H, Folkman C M, Park J W, Lee S, Bark C W, Tybell T, Eom C B 2011 *Adv. Mater.* **23** 1621
- [86] Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, Zavaliche F, Yang S Y, Ramesh R, Chen Y B, Pan X Q, Ke X, Rzechowski M S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242904
- [87] Wu H, Tan H L, Toe C Y, Scott J, Wang L Z, Amal R, Ng Y H 2019 *Adv. Mater.* 1904717
- [88] Walter M G, Warren E L, McKone J R, Boettcher S W, Mi Q X, Santori E A, Lewis N S 2010 *Chem. Rev.* **110** 6446
- [89] Huang J, Wang Y, Liu X Q, Li Y C, Hu X Q, He B, Shu Z, Li Z, Zhao Y L 2019 *Nano Energy* **59** 33
- [90] Ng Y H, Lwase A, Kudo A, Amal R 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2607
- [91] Sivula K, Krol R V D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 15010
- [92] Luo W J, Yang Z S, Li Z S, Zhang J Y, Liu J G, Zhao Z Y, Wang Z Q, Yan S C, Yu T, Zou Z G 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4046
- [93] Su J Y, Bai Z W, Huang B L, Quan X, Chen G H 2016 *Nano Energy* **24** 148
- [94] Shi X, Zhang K, Shin K, Ma M, Kwon J, Choi I T, Kim J K, Kim H K, Wang D H, Park J H 2015 *Nano Energy* **13** 182
- [95] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, Zhang L H, Xu H L, Zhu W 2006 *J. Mol. Catal. A-Chem.* **252** 120

- [96] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [97] Gratzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [98] Shi X J, Choi I Y, Zhang K, Kwon J, Kim D Y, Lee J K, Oh S H, Kim J K, Park J H 2014 *Nat. Commun.* **5** 4775
- [99] Parmar K P. S, Kang H J, Bist A, Dua P, Jang J S, Lee J S 2012 *ChemSusChem* **5** 1926
- [100] Murcia-López S, Fàbrega C, Monllor-Satoca D, Hernández-Alonso M D, Penelas-Pérez G, Morata A, Morante J R, Andreu T 2016 *ACS Appl. Mater. Interf.* **8** 4076
- [101] Park Y, McDonald K J, Choi K S 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2321
- [102] Liu R, Zheng Z, Spurgeon J, Yang X G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2504
- [103] Xie J L, Guo C X, Yang P P, Wang X D, Liu D Y, Li C M 2017 *Nano Energy* **31** 28
- [104] Jia Q X, Iwashina K, Kudo A 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 11564
- [105] Irwin M D, Buchholz D B, Hains A W, Chang R P H, Marks T J 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105** 2783
- [106] Huang W, Nechache R, Li S, Chaker M, Rosei F 2016 *Am. Ceram. Soc.* **99** 226
- [107] Park J H, Seo J, Park S, Shin S S, Kim Y C, Jeon N J, Shin H W, Ahn T K, Noh J H, Yoon S C, Hwang C S, Seok S I 2015 *Adv. Mater.* **27** 4013
- [108] Sun K, McDowell M T, Nielander A C, Hu S, Shaner M R, Yang F, Brunshwig B S, Lewis N S 2015 *Phys. Chem. Lett.* **6** 592
- [109] Zhai P F, Yi Q H, Jian J, Wang H Y, Song P Y, Dong C, Lu X, Sun Y H, Zhao J, Dai X, Lou Y H, Yang H, Zou G F 2014 *Chem. Commun.* **50** 1854
- [110] Ong S T, Keng P S, Lee W N, Ha S T, Hung Y T 2011 *Water* **3** 157
- [111] Konstantinou I K, Albanis T A 2004 *Appl. Catal. B* **49** 1

- [112] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y B, Pan X Q, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Eom C B 2004 *Science* **306** 1005
- [113] Vijatovic M M, Bobic' J D, Stojanovic' B D' 2008 *Sci. Sinter.* **40** 155
- [114] Zhou T, Zha J W, Cui R Y, Fan B H, Yuan J K, Dang Z M 2011 *ACS Appl. Mater. Interf.* **3** 250
- [115] Frey M H, Payne D A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 3158
- [116] Yuan G L, Chen J P, Xia H, Liu J M, Liu Z G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 062903
- [117] Liu J W, Sun Y, Li Z H 2012 *CrystEngComm* **14** 1473
- [118] Song W J, Salvador P A, Rohrer G S 2018 *ACS Appl. Mater. Interf.* **10** 41450
- [119] Huang X Y, Wang K Q, Wang Y Z, Wang B, Zhang L L, Gao F, Zhao Y, Feng W H, Zhang S Y, Liu P 2018 *Appl. Catal. B-Environ.* **227** 322
- [120] Yang L, Ravi S K, Nandakumar D K, Alzakia F I, Lu W H, Zhang Y X, Yang J C, Zhang Q, Zhang X P, Tan S C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902963
- [121] Arney D, Watkins T, Maggard P A 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1483
- [122] Reddy K H, Parida K 2013 *ChemCatChem* **5** 3812
- [123] Hu Y X, Dong W, Zheng F G, Fang L, Shen M R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 1
- [124] Tabari T, Ebadi M, Singh D, Caglar B, Yagci M B 2018 *J. Alloys Compd.* **750** 248
- [125] Liu Y, Ye S, Xie H C, Zhu J, Shi Q, Ta N, Chen R T, Gao Y Y, An H Y, Nie W, Jing H W, Fan F T, Li C 2020 *Adv. Mater.* **7** 1906513
- [126] Haeni J H, Irvin P, Chang W, Uecker R, Reiche P, Li Y L, Choudhury S, Tian W, Hawley M E, Craigo B, Tagantsev A K, Pan X Q, Streiffer S K, Chen L Q, Kirchoefer S W, Levy J, Schlom D G 2004 *Nature* **12** 758
- [127] Singh S, Khare N 2017 *Nano Energy* **42** 173

- [128] Li S, Zhang J M, Kibria M G, Mi Z, Chaker M, Ma D L, Nechache R, Rosei F 2013 *Chem. Commun.* **49** 5856
- [129] Gao L, Cui Y C, Wang J, Cavalli A, Standing A, Vu T T T, Verheijen M A, Haverkort J E M, Bakkers E P A M, Notten P H L 2014 *Nano Lett.* **14** 3715
- [130] Ding Q P, Yuan Y P, Xiong X, Li R P, Huang H B, Li Z S, Yu T, Zou Z G, Yang S G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18846
- [131] Choi J, Ryu S Y, Balcerski W, Lee T K, Hoffmann M R 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 2371
- [132] Zhang T T, Zhao K, Yu J G, Jin J, Qi Y, Li H Q, Hou X J, Liu G 2013 *Nanoscale* **5** 8375
- [133] Yan L S, Zhang J, Zhou X M, Wu X X, Lan J Y, Wang Y S, Liu G, Yu J G, Zhi L J 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 3554
- [134] Lan J Y, Zhou X M, Liu G, Yu J G, Zhang J C, Zhi L J, Nie G J 2011 *Nanoscale* **3** 5161.
- [135] Zhang T T, Lei W Y, Liu P, Rodriguez J A, Yu J G, Qi Y, Liu G, Liu M H 2015 *Chem. Sci.* **120** 2777
- [136] Khraisheh M, Khazndar A, Al-Ghouti M A 2015 *Int. J. Energ. Res.* **39** 1142
- [137] Park S, Lee C W, Kang M G, Kim S, Kim H J, Kwon J E, Park S Y, Kang C Hong K S, Nam K T 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10408
- [138] Li S, Zhang J M, Zhang B P, Huang W, Harnagea C, Nechache R, Zhu L F, Zhang S W, Lin Y H, Ni Liang, Sang Y H, Liu H, Rosei F 2017 *Nano Energy* **35** 92
- [139] Wang Y J, Luo C T, Wang S H, Chen C, Yuan G L, Luo H S, Viehland D 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900949
- [140] Wu W Z, Wang L, Li Y L, Zhang F, Lin L, Niu S M, Chenet D, Zhang X, Hao Y F, Heinz T F, Hone J, Wang Z L 2014 *Nature* **514** 470

- [141] Li S, Zhao Z C, Zhao J Z, Zhang Z T, Li X, Zhang J M 2020 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 1063
- [142] Starr M B, Wang X D 2015 *Nano Energy* **14** 296
- [143] Hong K S, Xu H F, Konishi H, Li X C 2012 *J. Phys. Chem.C* **116** 1304533
- [144] Lin H, Wu Z, Jia Y M, Li W J, Zheng R K, Luo H S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 162907
- [145] Wu J M, Chang W E, Chang Y T, Chang C K 2016 *Adv. Mater.* **28** 3718
- [146] Qian W Q , , Wu Z, Jia Y M, Xu X L, , Xia Y T, You H L ,Zheng Y Q, Xia Y T 2017 *Electrochem. Commun.* **81** 124
- [147] Wu M H, Lee J T, Chung Y J, Srinivaas M , Wu J M 2017 *Nano Energy* **40** 369
- [148] Xue X Y, Zang W L, Deng P, Wang Q, Xing L L, Zhang Y, Wang Z L 2015 *Nano Energy* **13** 414
- [149] Fu D S, Itoh M, Koshihara S Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012904
- [150] Gao F, Cheng L H, Hong R Z, Liu J J, Yao Y H, Tian C S 2008 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19** 1228
- [151] Lin E Z, Wu J, Qin N, Yuan B W, Kang Z H, Bao D H 2019 *Catal. Sci. Technol.* **9** 6863
- [152] Mushtaq F, Chen X Z, Hoop M, Torlakcik H, Pellicer E, Sort J, Gattinoni C, Nelson B J, Pane S 2018 *iScience* **4** 236
- [153] Prier C K, Rankic D A, MacMillan D W C 2013 *Chem. Rev.* **113** 5322
- [154] Romero N A, Nicewicz D A 2016 *Chem. Rev.* **116** 10075
- [155] Wang C S, Dixneuf P H, Soulé J F 2018 *Chem. Rev.* **118** 7532
- [156] Skubi K L, Blum T R, Yoon T P 2016 *Chem. Rev.* **116** 10035
- [157] Kubota K, Pang Y D, Miura A, Ito H 2019 *Science* **366** 1500
- [158] Tu W G, Zhou Y, Zou Z G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4607
- [159] Dimitrijevic N M, Vijayan B K, Poluektov O G, Rajh T, Gray K A, He H Y , Zapol P 2011 *J. Am.*

*Chem. Soc.* **133** 3964

[160] Lee J, Sorescu D C, Deng X Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10066

[161] Tan S J, Feng H, Ji Y F, Wang Y, Zhao J, Zhao A D, Wang B, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2011 *Phys. Rev. B.* **84** 9978

[162] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 745

[163] Indrakanti V P, Schobert H H, Kubicki J D 2009 *Energy Fuels* **23** 5247

[164] Gagliardi C J, Westlake B C, Kent C A, Paul J J, Papanikolas J M, Meyer T J 2010 *Coord. Chem. Rev.* **254** 2459

[165] Dhakshinamoorthy A, Navalon S, Corma A, Garcia H 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9217

[166] Tu S C, Zhang Y H, Reshak A H, Auluck S S, Ye L Q, Han X P, Ma T Y, Huang H W 2019 *Nano Energy* **56** 840

[167] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H J, Sarkar A, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photon.* **7** 486

[168] Gao W X, Brenan R, Hu Y, Wuttig M, Yuan G L, Quandt E, Ren S Q 2018 *Mater. Today* **21** 771

[169] Chu Y H 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 67

[170] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341

[171] Ding R, Zhang X L, Sun X. W 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702207

[172] Leguy A M A, Frost J M, McMahon A P, Sakai V G, Kockelmann W, Law C, Li X, Foglia F, Walsh A, O'Regan B C, Nelson J, Cabral J T, Barnes P R F 2015 *Nat. Commun.* **6** 7124

[173] Kutes Y, Ye L, Zhou Y, Pang S, Huey B D, Padture N P 2014 *Phys. Chem. Lett.* **5** 3335

[174] Coll M, Gomez A, Mas-Marza E, Almora O, Garcia-Belmonte G, Campoy-Quiles M Bisquert J

2015 *Phys. Chem. Lett.* **6** 1408

[175] Kim H S, Kim S K, Kim B J, Shin K S, Gupta M K, Jung H S, S W Kim, Park N G 2015 *Phys. Chem. Lett.* **6** 1729

[176] Rakita Y, Bar-Elli O, Meirzadeh E, Kaslasi H, Peleg Y, Hodes G, Lubomirsky I, Oron D, Ehre D, Cahen D 2017 *Proc.Natl Acad. Sci.* **114** E5504

[177] Berhe T A, Su W N, Chen C H, Pan C J, Cheng J H, Chen H M, Tsai M C, Chen L Y, Dubale A A, Hwang B J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 323

[178] Chen W, Wu Y Z, Yue Y F, Liu J, Zhang W J, Yang X D, Chen H, Bi E, Ashraful I, Grätzel M, Han L 2015 *Science* **350** 944

[179] Kaltenbrunner M, Adam G, Głowacki E D, Drack M, Schwödiauer R, Leonat L, Apaydin D H, Groiss H, Scharber M C, White M S, Sariciftci N S, Bauer S 2015 *Nat. Mater.* **14** 1032

[180] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I B, Nørskov J K 2006 *Nat. Mater.* **5** 909

[181] Jaramillo T F, Kristina P J, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff I 2007 *Science* **317** 100

[182] McKone J R, Sadtler B F, Werlang C A, Lexis N S, Gray H B 2013 *ACS Catal.* **3** 166

[183] Smith R D L, Prevot M S, Fagan R D, Zhang Z P, Sedach P A, Siu M K J, Trudel S, Berlinguette C P 2013 *Science* **340** 60

[184] Lin F, Boettcher S W 2014 *Nat. Mater.* **13** 81

[185] Kim T W, Choi K S 2014 *Science* **343** 990

[186] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963

[187] Fu K, Huang J Z, Yao N N, Deng X L, Xu X J, Li L 2016 *RSC Adv.* **6** 57695

[188] Rehman S, Ullah R, Butt A M, Gohar N D 2009 *J. Hazard. Mater.* **170** 560

[189] Asahi R, Morikawa T, Okwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269

最新水用

# The progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors

Zongyang Cui<sup>1)</sup>, Zhongshuai Xie<sup>1)</sup>, Yaojin Wang<sup>1)</sup>, Guo-Liang Yuan<sup>1)†</sup>, Jun-Ming Liu<sup>2)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R.

China

2) Laboratory of Solid State Microstructure and Innovation and School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093,

China

## Abstract

There are two type of perovskites, i.e  $ABO_3$ -type oxides and  $ABX_3$ -type ( $X=F, Cl, Br$  and  $I$ ) halides. Both of them exhibit rich physical properties and excellent photoelectric properties, such as ferroelectric and photocatalytic properties. This paper introduces the preparation methods of ferroelectric semiconductor (i.e.  $BiFeO_3$  and  $MAPbI_3$ ) and their heterogeneous junctions for photocatalytic application, and summarizes the research progress and applications of photocatalytic devices. Various researches about oxide photocatalytic devices have been carried out. At first, several methods have been developed to absorb more visible light, such as reducing the band gap of ferroelectric materials, preparing junction composed of ferroelectric layer and light absorption layer with narrow-bandgap semiconductor, and growing nanosheet, nanorods or other nanostructures with large specific surface areas. Second, some electric fields are introduced to effectively separate light activated electron-holes pairs. In addition to external electric field, an inner electric field can be introduced through the ferroelectric polarization perpendicular to the surface and/or the energy band bending at the

ferroelectric/semiconductor interface. Thirdly, the degradation of dyes, the decomposition of water into hydrogen and the conversion of CO<sub>2</sub> into fuel have been realized in many photocatalytic or photoelectrocatalytic devices. Fourthly, the synergies of ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric effects can largely increase the photocatalytic efficiency and the energy conversion efficiency. Furthermore, MAPbI<sub>3</sub> and other halogen perovskites show excellent semiconductor properties, such as the long carrier diffusion length and long minority carrier lifetime which may originate from ferroelectric dipoles. MAPbI<sub>3</sub> can be applied in photocatalytic devices with a high energy conversion efficiency by optimizing the photocatalytic multi-layer structure and adding a package layer that prevents electrolyte to decompose MAPbI<sub>3</sub>. Finally, we analyze the challenges of the high-efficiency photocatalytic devices and look forward to their application prospects.

Keywords: photocatalytic, ferroelectric polarization, electron-hole pairs, energy conversion efficiency

PACS: 77.84.-s, 77.22.Ch, 81.16.Hc, 81.15.-z

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (51790492, 51431006, 51902159 and 61874055) and the National Key Research Program of China (2016YFA0300101).

†Corresponding author, Email: yuanguoliang@njust.edu.cn