

金属卤化物钙钛矿光催化材料研究进展

黄浩,赵韦人,李杨,罗莉

引用本文:

黄浩,赵韦人,李杨,等. 金属卤化物钙钛矿光催化材料研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1058–1081. HUANG Hao, ZHAO Wei-ren, LI Yang, et al. Research Advances of Metal Halide Perovskites for Photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1058–1081.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/fgxb20204109.1058

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer 发光学报. 2019, 40(4): 504-510 https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504

纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells 发光学报. 2016, 37(3): 265-273 https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265

铥、镱共掺可见光响应型纳米TiO2光催化剂的制备及性能表征

Preparation and Characterization of TiO2:Tm,Yb Visible Light Responsive Nano-photocatalyst 发光学报. 2016, 37(11): 1310-1315 https://doi.org/10.3788/fgxb20163711.1310

水热法制备二氧化钛纳米管--石墨烯复合光催化剂及其光催化性能

Hydrothermal Synthesis of Graphene-TiO2 Nanotube Composites and Study of Photocatalytic Properties 发光学报. 2019, 40(2): 177-182 https://doi.org/10.3788/fgxb20194002.0177

基于Er3+:YAlO3/TiO2的可见光催化降解室内甲醛

Photocatalytic Degradation of Indoor Formaldehyde by Er3+:YAIO3/TiO2 Photocatalyst Under Visible Light Irradiation 发光学报. 2015(7): 769-774 https://doi.org/10.3788/fgxb20153607.0769

文章编号:1000-7032(2020)09-1058-24

金属卤化物钙钛矿光催化材料研究进展

黄 浩,赵韦人*,李 杨,罗 莉

(广东工业大学物理与光电工程学院,广东广州 510006)

摘要:发展绿色、环保、可持续的化学过程是当今环境、能源、化学学科面临的重大挑战。太阳能驱动光催化 实现化学燃料制备、降解环境污染物、高附加值产物转化是解决目前面临的能源和环境问题的一条有效途 径。近年来,金属卤化物钙钛矿材料作为一种新型高效的光催化材料受到了广泛关注。本文系统地阐述了 金属卤化物钙钛矿材料在光催化析氢、光催化 CO₂ 还原和光催化有机物转化中的研究进展,讨论了金属卤化 物钙钛矿的光催化作用机理和面临的困难,最后对金属卤化物钙钛矿光催化材料的发展方向进行了分析和 展望。

关 键 词:金属卤化物钙钛矿;光生载流子;光催化析氢;光催化 CO₂ 还原;光催化有机物转化 **中图分类号:** 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/fgxb20204109.1058

Research Advances of Metal Halide Perovskites for Photocatalysis

HUANG Hao, ZHAO Wei-ren*, LI Yang, LUO Li

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China) * Corresponding Author, E-mail: zwren@gdut.edu.cn

Abstract: The development of green, environmental, sustainable chemical processes is currently a huge challenge for environment, energy and chemistry. Solar-driven photocatalytic chemical fuels preparation, degradation of pollutants and transformation of high value-added products is an effective pathway to solve the current energy and environmental problems. In recent years, metal halide perovskites as an emerging and high-efficiency photocatalyst have gained widely interest. In this paper, we systematically reviewed the research advances of metal halide perovskites in photocatalytic hydrogen evolution, photocatalytic CO_2 reduction and photocatalytic organic transformation. The photocatalytic mechanism of metal halide perovskites and the key challenges in photocatalysis applications are described, and the further development of metal halide perovskites photocatalysis is analyzed and prospected.

Key words: metal halide perovskites; photocarriers; photocatalytic hydrogen evolution; photocatalytic CO₂ reduction; photocatalytic organic transformation

1 引

随着世界人口的日益增长及社会经济的飞速

发展,传统的化石能源消耗给地球生态环境造成 了巨大压力。气候变暖、环境污染正日益明显地 影响人类社会的可持续发展。因此,大力发展可

言

收稿日期: 2020-05-06;修订日期: 2020-06-09

基金项目:广州市产学研协同创新重大专项(201704030106);广东省科学技术厅应用型科技研发及重大科技成果转化专项 (2017B010127002)资助项目

Supported by Major Program for Cooperative Innovation of Production, Education & Research of Guangzhou City(201704030106); Special Fund for Application, Science and Technology Planning Projects of Guangdong Province(2017B010127002)

持续的清洁能源显得尤为迫切。太阳能是一种清 洁、可持续的能源,其每天辐射到地球表面的能量 是全人类一年消耗总能量的 200 倍。因此,合理 高效地利用太阳能是解决目前面临的环境、能源 问题的最理想途径。1972 年,Fujishima 和 Honda 首次报告了利用光能进行 TiO₂ 水解析氢实验^[1], 开启了光催化应用的研究热潮。通过光催化反应 将太阳能转化为化学能,是高效利用太阳能的最 具代表性的一种策略^[2]。至今已报道包括氧化 物钙钛矿^[36]、金属氧化物^[79]、硫化物^[10]、氮化 物钙钛矿^[36]、金属氧化物^[79]、硫化物^[10]、氮化 物钙钛矿^[136]、金属氧化物^[79]、硫化物^[10]、氮化 物钙钛矿^[12]以及非金属材料^[13]等许多光催 化材料。但目前光催化材料普遍面临的问题是: 光吸收范围窄、可见光利用率低、制备工艺复杂、 载流子利用率及光催化效率低等^[14-16]。因此,寻 找开发新型高效、稳定的光催化材料仍十分迫切。

近年来,以铅卤钙钛矿材料(Lead halide perovskites,LHPs)为代表的金属卤化物钙钛矿材料 (Metal halide perovskites,MHPs)以其简易的制备 方法和优异的光电特性,如光致发光量子产率 高^[17-19]、带隙可调^[20]、光吸收系数高^[21]、载流子 扩散长度大^[22]和寿命长^[23]等,在太阳能电 池^[24]、发光二极管^[25]、激光器^[26]、光电探测器^[27] 等光电领域中得到了广泛研究。特别地,在短短 十年间 MHPs 太阳能电池的功率转换效率从起初 的 3.8%^[24]发展到 25.2%^[28],并有望在未来突 破 30%^[29]。MHPs 优异的光电特性及其在太阳 能电池领域的飞速发展,使其成为一种极具发展 前景的新型高效光催化材料^[30-31]。

钙钛矿的化学分子式为 CaTiO₃,最早于 1839 年被 Gustav Rose 发现,随后俄罗斯矿物学家 L. A. Perovski(1792—1856)命名了该种化合物^[32]。 此后,将具有与 CaTiO₃ 相似晶体结构的材料统 称为钙钛矿材料。其中,氧化物钙钛矿材料通常 由二价金属阳离子(如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等)、四价 金属阳离子(如 Ca^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 等)和氧离子组 成,结构通式为 ABO_3 ;金属卤化物钙钛矿的结构 通式为 ABX_3 ,其阳离子 A 通常为一价金属离子或 一价有机离子(如 Cs^+ 、 Rb^+ 、 $CH_3NH_3^+$ (MA⁺)、 CH(NH₂)₂⁺(FA⁺)等)、阳离子 B 为二价金属离 子(如 Pb²⁺、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 等)或三价阳离子 (如 Bi³⁺、 Sb^{3+} 等),阴离子 X 为卤素离子(Cl⁻、 Br⁻、l⁻)。当 A 为有机阳离子时,称为有机-无机 杂化卤化物钙钛矿材料,如 CsPb X_3 、 $CsSnX_3$ 等;当阳离子 B为除 Pb²⁺以外的其他阳离子时,称为无铅卤化物钙 钛矿材料,如 MASn X_3 、 $MA_3Bi_2X_9$ 等。

本文从 MHPs 的结构特点出发,概述了光催 化反应的作用机理以及 MHPs 在光催化应用中的 优势,分析讨论了 MHPs 的环境稳定性并对提高 MHPs 光催化反应稳定性的方法进行了概括总 结,综述了近年来 MHPs 在光催化应用中的发展 现状,包括光催化析氢、光催化 CO₂ 还原、光催化 有机转化等,对比分析了不同光催化策略的作用 机理及发展中面临的困难与挑战,最后分析和展 望了高效稳定金属卤化物钙钛矿光催化材料的发 展前景。

2 金属卤化物钙钛矿的结构

理想 MHPs 的晶体结构为具有高度对称性的 立方相结构(空间群:*Pm*3*m*),如图 1(a)所示。 金属阳离子 *A* 和卤素离子 *X*(*X* = Cl,Br,I)分别占 据立方体的顶角和面中心,6 个卤素离子 *X* 和 1 个阳离子 *B* 构成 *BX*₆ 八面体,其中阳离子 *B* 位于



图 1 (a) MHPs 的立方相结构示意图;(b) MHPs 的三维立方相结构;(c) MHPs 的正交相结构。

Fig. 1 (a)Depiction of metal halide perovskites with cubic structure. Three-dimension crystal structure of metal halide perovskites with cubic(b) and orthorhombic(c) phase.

八面体的中央。BX₆八面体通过顶角彼此相连构 成了钙钛矿材料的三维框架,相邻两个八面体间 的 B—X—B 键角成 180°,阳离子 A 则嵌在 BX₆ 八面体形成的三维框架的空隙中,如图 1(b)所 示。通常,BX₆ 八面体间的扭曲会使得 MHPs 的 结构偏离立方相结构,形成对称性较低的正交相 结构,如图 1(c)所示。

阳离子 A 为 12 配位离子,不同半径的阳离子 A 会对 MHPs 的可成型性和相结构稳定造成影 响:阳离子 A 的半径过大则无法嵌入空隙,过小 则不足以支撑三维框架,使钙钛矿结构坍塌。一 般采用半经验的几何参数,Goldschmidt 容忍因子 t,来预测钙钛矿材料的可成型性和结构相稳定 性^[33]。t可以写成:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \left(r_B + r_X \right)}, \qquad (1)$$

其中, r_A , r_B 和 r_x 分别为离子A、B和X的尺寸半径。 一般认为,当 $t = 0.813 \sim 1.107$ 时,绝大多数的钙钛 矿材料可以维持其结构的稳定性^[34];当 $t = 0.9 \sim 1$ 时,钙钛矿材料具有立方相结构,而在 $0.71 \sim 0.9$ 范 围则可能形成 BX_6 八面体扭曲的正交相;当t > 1或 <0.71时,由于 BX_6 八面体的严重扭曲,形成非钙钛 矿相结构,导致带隙加宽,电导性下降^[35-36]。

预测钙钛矿结构相稳定性的另一个半经验几 何参数为八面体因子µ:



$\mu = \frac{r_B}{r_V},\tag{2}$

图 2 LHPs 的可成型性和相稳定性关于阳离子 A 和卤素 阴离子 X 的关系。红色实线和虚线分别对应 Goldschmidt 容忍因子 t 和八面体因子 μ^[37]。

Fig. 2 Formability and phase-stability of 3D lead halide perovskites as a function of A-site cation and X-site halide anion radii. Red solid and dash represent Goldschmidt tolerance factor and octahedral factor, respectively^[37]. 一般地,当 μ = 0.442 ~ 0.895 时,认为 *BX*₆ 八面体 是稳定的。根据 Goldschmidt 容忍因子 *t* 和八面 体因子 μ ,可以得到 LHPs (*A* = Cs⁺, MA⁺, FA⁺) 可成型性和相稳定性与离子半径(阳离子 *A* 和阴 离子 *X*)的关系,如图 2 所示。对于阳离子 Cs⁺、 MA⁺和 FA⁺而言, MAPb*X*₃ 的结构非常接近理想 的立方相结构,而对于理想的 *A* 位阳离子,阳离 子 Cs⁺的尺寸略微偏小,阳离子 FA⁺的尺寸则略 微偏大。

需要指出的是, Goldschmidt 容忍因子 t 和八 面体因子 μ 并非判断 MHPs 可成型性和相结构稳 定性的充分条件。因为 MHPs 为离子晶体结构, 原子间的相互作用力较弱,形成能较低,因此外界 因素(如温度、压力、湿度等)容易对其相结构稳 定性产生较大影响。一般地,钙钛矿材料随着温 度的改变会发生结构相变,且立方相结构通常在 高温下趋于稳定^[38]。例如, MAPbI₃ 薄膜随着温 度升高存在两个相变温度(160 K 和 330 K),分别 对应 γ 相向 β 相的转变和 β 相向 α 相的转变^[39]。

3 金属卤化物钙钛矿的光催化特点

3.1 光催化机理

自然界中,绿色植物通过自然光合作用利用 太阳能将 CO, 和 H,O 转化成碳水化合物和 O,, 从而实现太阳能-化学能的转化。光催化反应也 称为人工光合作用,通过模拟自然光合作用将光 能转化为化学能,从而实现能量转换和再利用,图 3(a)、(b)分别展示了两种光合作用过程的机 理^[40]。通常,光催化反应涉及3个反应过程:(1) 光捕获:(2)产生光生电子-空穴对并迁移至光催 化材料表面相应的氧化-还原位点:(3)催化反应 过程,光生电子和光生空穴在催化活性位点进行 氧化、还原反应。反应底物的氧化-还原电势应位 于光催化材料的带隙之间,且光催化材料的导带 底相对于还原电势越负,光生电子的还原效率越 高,价带顶相对于氧化电势越正,光生空穴的氧化 效率越高。因此,光催化材料的光吸收系数、能级 结构及光生电子-空穴对的分离和迁移对光催化 反应的性能具有至关重要的影响。

3.2 金属卤化物钙钛矿的光催化优势

基于上述光催化机理的分析可知,高效的光 催化材料对其能级结构、光生载流子的分离和迁 移、光吸收系数等光电特性有较高的要求^[41]。 MHPs 作为直接带隙半导体,其导带底主要 由阳离子 B 的 p 轨道和卤素离子 X 的 p 轨道组 成,价带顶主要由阳离子 B 的部分 s 轨道和卤素 离子 X 的 p 轨道杂化的反键轨道组成,阳离子 A 则平衡三维 BX₆ 八面体框架的电负性^[42]。以 MAPbX₃ 为例,当 X 分别为 I、Br、Cl 时,其带隙大 小分别为1.6,2.39,3.1 eV,对应可见光的红、 绿、蓝区域^[43]。通过卤素原子替换^[44]或量子限 域效应^[45],MAPbX₃的带隙可以实现整个可见光 范围的覆盖。如图3(c)所示,简易的带隙可调性 使得 MHPs 可以更好地与光催化反应中地氧化-还原电势相匹配。



- 图 3 (a)自然光合作用机理;(b)人工光合作用机理^[40];(c)MHPs 与典型的半导体材料(p-Si、CdS、TiO₂)的能级比较及 反应底物(H₂O、CO₂)对应不同光催化产物的氧化-还原电势的排列情况^[46]。
- Fig. 3 Schematic illustration for natural(a) and artificial(b) photosynthesis^[40]. (c)Conduction band and valence band potentials of representative semiconductors(p-Si, CdS, TiO₂) and halide perovskites for solar-to-chemical fuel conversion^[46]. The relative potentials of the CO₂ and water redox couples at pH = 7 are plotted *versus* vacuum(left) and normal hydrogen electrode(NHE)(right).

目前多数光催化材料的光吸收范围局限于紫 外波段,对约占太阳能 40% 的可见光部分吸收较 少,这极大地限制了在光催化反应中对太阳能的 利用率^[47.50]。由于 MHPs 中 *B* 位离子的 s 轨道和 卤素离子的 p 轨道存在的强反键耦合^[51],相比于 氧化物钙钛矿和氮化物钙钛矿的吸收边缘(分别 为~200 nm 和~650 nm),MHPs 具有更长的吸收 边缘(MAPbI₃:~700 nm)^[52]。此外,MHPs 的光 吸收系数可达 1×10⁴~1×10⁵ cm⁻¹,表现出良好 的光吸收性质^[21,53],因此极大地提高了其在光催 化应用中对可见光的利用率。

在光催化反应中,光催化材料中的空位及表 面缺陷对光生载流子的捕获会大大降低催化效 率。相较于其他半导体材料,如 CdSe 和 GaAs, MHPs 具有更高的缺陷容忍度^[54],有效地限制了 光生载流子的缺陷复合几率,提高了光生载流子 的利用率。此外, MHPs 的光生载流子寿命可达 微秒量级^[55-56],扩散长度可达几十到上百微 米^[56-57],这对光生载流子迁移到材料表面的催化 活性位点提供了有力的保障。

综上所述,简易的带隙可调性、更宽的光吸收 范围、更高的缺陷容忍度、较长的载流子寿命和扩 散长度充分表明了 MHPs 在光催化应用中巨大的 发展潜力。

3.3 金属卤化物钙钛矿的环境稳定性及动态平 衡概念

3.3.1 环境稳定性

光催化反应通常在连续光照射、大气环境、液

相反应体系等条件下进行。因此, MHPs 作为光 催化材料需要克服环境因素(光、氧气、水分等) 对其稳定性造成的影响。

以 MHPs 纳米晶(Nanocrystals, NCs) 为例,通 常采用表面配体(油酸、油胺等)维持其单分散性 和胶体稳定性。当 NCs 受到持续的光照射时,容 易引起表面配体质子化,使得表面配体的吸附能 力下降并从表面脱落。表面配体脱落后导致表面 缺陷态增加并引发 NCs 团聚,导致光催化性能下 降[58]。此外,在氧气氛围中,光照引起的光氧化 效应会使 MHPs 发生分解反应^[59-60]。例如,在光 照下,氧气分子和 MAPbI,相互作用形成超氧自 由基,随后超氧自由基进一步与 MAPbI,反应使 其分解为 PbI,、H,O、I,和 CH,NH,^[59]。相比于表 面配体质子化和光氧化.水分的影响更显著。 MHPs 的离子晶体结构很容易在湿度环境下发生 分解^[61-62]。通过时间分辨椭圆光度法及 X 射线 衍射, Barnes 等揭示了 MAPbI, 的水解作用机理, 如公式(3)~(4)^[63]:

$$4(CH_{3}NH_{3})Pb I_{3} + 4H_{2}O \leftrightarrow$$

$$4[CH_{3}NH_{3}PbI_{3} \cdot H_{2}O] \leftrightarrow$$

$$(CH_{3}NH_{3})_{4}PbI_{6} \cdot 2H_{2}O + 3PbI_{2} + 2H_{2}O,$$
(3)

 $(\mathrm{CH}_{3}\mathrm{NH}_{3})_{4}\mathrm{PbI}_{6}\cdot 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}(s) \xrightarrow{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}(l)}$

 $4CH_{3}NH_{3}I(aq) + PbI_{2}(s) + 2H_{2}O(l), (4)$ MAPbI₃在水氛围中首先形成 MAPbI₃·H₂O。随 后,MAPbI₃·H₂O在H₂O的作用下形成二水化物 (CH₃NH₃)₄PbI₆·2H₂O和 PbI₂。因为 MA⁺对 I⁻ 的束缚力较弱,最终导致二水合物不可逆地分解 为 MAI、PbI₂和 H₂O。水分引起的分解在黑暗的 条件下仍可进行,而光照会进一步加剧水分对 MHPs 的分解作用。

为了提高 MHPs 的环境稳定性,可以通过组 分工程和表面工程两方面进行改进,如将有机官 能团替换为无机阳离子^[20]、调控卤素成分^[21]或 引入掺杂离子精确优化晶体结构^[64]、对材料进行 表面包裹^[65]等。此外,通过原位钝化^[18]和引入 等效配体^[66]减少材料内部空位和表面缺陷,同样 可以提升 MHPs 的环境稳定性。在光催化反应 中,需要注重提升 MHPs 对湿度环境的耐受性。 因为光生载流子参与光催化的氧化-还原反应,因 此在提升 MHP 的抗水能力时也需要注重内部光 生载流子向外传输的特性。目前主要的策略包括:(1)通过 MHPs 在水溶液中实现动态平衡^[67]; (2)优化表面配体密度,平衡其湿稳定性和光生 载流子向外传输^[68];(3)构建异质结构,在促进 光生载流子分离和迁移的同时对 MHPs 起到一定 的钝化作用,常用的材料有石墨烯^[69]、金属氧化 物^[70]、硫化物^[71]、氮化物^[72]以及金属有机框架 材料^[73]等;(4)选择非极性或弱极性的溶剂作为 反应载体,降低 MHPs 与水的接触,如乙酸乙 酯^[74]、乙腈^[72]、异丙醇^[75]等。

3.3.2 动态平衡概念

2016年, Nam 等^[67]首次提出动态平衡概念 以解决 MAPbI, 在水溶液中的光催化稳定性问 题,并在 HI 水溶液中实现了 MAPbI, 光催化析氢 反应。所谓动态平衡是指当离子晶体结构的 MAPbI,加入 HI 水溶液时, MAPbI,分解成 MA+ 和 Pbl,⁻,当继续添加 MAPbl,时,溶液中的溶质 将达到过饱和临界状态,此时 MAPbI, 的溶解和 沉淀处于平衡状态,如图4(a)、(b)所示。实验表 明,当HI水溶液中Ⅰ⁻和H⁺的浓度满足「Ⅰ⁻] ≤ $[H^+]$, $pH \le -0.5$, $-\log[I^-] \le -0.4$ b, MAPbI, 可以在 HI 水溶液中实现溶解-沉淀动态平衡,如 图4(c)所示。MHPs 的湿稳定性是实现高效率光 催化反应的关键。光催化析氢实验表明,通过 MAPbI,在HI水溶液中的动态平衡,MAPbI,可连 续光催化析氢 160 h,且催化性能并未减弱。此 外,当使用极性溶剂(二甲基甲酰胺, DMF; 二甲 基亚砜,DMSO)对 MAPbI,进行热处理后,MAPbI, 光催化析氢速率均获得较大提升。将 Pt 作为助 催化剂可实现 57 μ mol·g⁻¹·h⁻¹的析氢速率,如 图 4(d) 所示。

随后,Goddard 等^[76]通过理论模拟计算提出 了基于两步铅活化-胺辅助(Pb-activated amine-assisted,PbAAA)的 MAPbI₃ 光催化析氢反应机理。 计算表明,在饱和 HI 水溶液中,MAPbI₃ 光催化析 氢产生的两个 H 原子分别来源于两个 MA⁺,其作 用机理如图 5 所示。该反应过程由两个状态组 成:(I)首先,MA⁺中的一个氢原子与其邻近的 Pb 原子键合,形成 PbH⁻中间态,MA⁺因失去一 个 H 原子从而形成 MA 分子,随后通过 Grotthuss 机制^[77]重新获得一个 H⁺形成 MA⁺;(II)随后, 邻近的一个 MA⁺提供一个 H⁺与 PbH⁻中的 H⁻ 结合形成 H₂,而后 MA⁺再次通过 Grotthuss 机制



- 图 4 (a) 不同浓度的 MAPbI₃ 在 HI 水溶液的情况; (b) MAPbI₃ 在饱和 HI 溶液中实现溶解-沉淀动态平衡的机理; (c) 不同 H⁺和 I⁻浓度下的结构相图; (d) MAPbI₃ 在不同情况下的光催化析氢性能^[67]。
- Fig. 4 (a) MAPbI₃ in aqueous HI solution with different concentrations. (b) Schematic illustration of MAPbI₃ powder in dynamic equilibrium with a saturated HI solution. (c) Constructed phase map as a function of $[I^-]$ and $[H^+]$. (d) Photocatalytic H₂ evolution from MAPbI₃ powder under different situation^[67].





Fig. 5 Pb-activated amine-assisted (PbAAA) reaction pathway for H_2 generation on MAPbI₃ surface in acidic solvent^[76]

从溶液中获得一个 H⁺ 重新形成 MA⁺。该研究表 明, MAPbI, 在饱和 HI 水溶液光催化析氢中不仅 作为吸光材料提供光生载流子,其 MA⁺和 Pb²⁺ 对于 H, 的产生起到桥梁作用。

动态平衡概念的引入对发展 MHPs 在光催化 领域的应用具有里程碑意义。近几年来, MHPs 光催化的应用研究得到了快速发展,下面将介绍 MHPs 在光催化应用中的 3 个主要分支: 析氢反 应、CO₂ 还原反应、有机物转化反应。

4 金属卤化物钙钛矿在光催化中的 应用

4.1 光催化析氢

典型的光催化水解析氢是吸能反应过程,反

应前后体系的标准吉布斯自由能变化为 + 237 kJ/mol:

$$H_2 O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2, \ \Delta G = + 237 \text{ kJ/mol}, \quad (5)$$

因此,光催化材料的带隙需要大于1.23 eV (<1000 nm),且光催化材料的导带底相对于H⁺/H₂的还 原电势(0 V vs. NHE,pH = 0)越负、价带顶相对 O₂/H₂O 的氧化电势(1.23 V vs. NHE,pH = 0)越 正时,光催化效率越高^[78]。由于水分对 MHPs 结 构稳定性的影响,目前 MHPs 光催化析氢通常采 用卤化氢水溶液(如 HBr 和 HI)作为反应体系, 通过动态平衡的方式实现钙钛矿在湿度环境下的 结构稳定。为了提高 MHPs 的光催化析氢速率, 通常采用界面工程构建表面异质结构,促进光生 载流子的分离和迁移效率,或采用组分工程精确 调控 MHPs 的光电特性以及提升晶体结构稳定 性,从而获得更优的能级匹配和晶体结构。 4.1.1 通过界面工程构造异质结构

Huang 等^[09]将还原型石墨烯(rGO)与 MAPbI, 复合制备了 MAPbl₃/rGO 异质结构,将其用于饱 和 HI 水溶液中进行光催化析氢,光催化机理如图 6(a) 所示。rGO 作为电荷接收器和传输体,可以 促进光生载流子的分离与提高迁移效率,且对 MAPbI, 起到一定的钝化作用, 使得光催化稳定性 超过 200 h。得益于 rGO 的复合, MAPbI₃/rGO 的 析氢速率达到 938.9 µmol · g⁻¹ · h⁻¹,是纯 MAPbI, 的67倍,如图6(b)所示。类似地,Zhao等^[79]将rGO 与无铅钙钛矿 Cs2AgBiBr6 复合,使得 Cs2AgBiBr6/ rGO的析氢速率相较于纯 Cs₂AgBiBr₆ 提升了 80 倍,且光催化稳定性达到120h。需要注意的是, rGO 为黑色固体材料,当rGO 与 MHPs 复合提高 光催化速率的同时也会降低 MHPs 的光吸收能 力,因此实际应用中需要控制 rGO 的用量以平衡 光照强度与光催化速率。



图 6 (a)~(b)MAPbI₃/rGO 的光催化析氢机理及其光催化效率^[69]; (c)Pt/TiO₂-MAPbI₃ 通过纳米电荷传输通道的光催化析氢机 理^[70]; (d)MAPbBr₃/Pt-Ta₂O₅/PEDOT: PSS 的光催化析氢机理及其能带结构^[81]。

Fig. 6 (a) - (b)Schematic illustration of the H₂ evolution using MAPbI₃/rGO and its photocatalytic H₂ evolution activities of MAPbI₃, MAPbI₃/Pt, and MAPbI₃/rCO^[69]. (c)Schematic illustration of the H₂ evolution using Pt/TiO₂-MAPbI₃ through a nanoscale electron-transporting channel^[70]. (d)Schematic illustration of the reaction mechanism for MAPbBr₃ with Pt/Ta₂O₅ and PEDOT: PSS as the electron- and hole-transporting motifs, respectively. And schematic energy level diagrams of MAPbBr₃, Ta₂O₅ and PEDOT: PSS for HBr splitting reaction^[81].

考虑到 rGO 会对 MHPs 的光吸收带来消极影响,Zhao 等^[80]制备了 MA₃Bi₂I₉/Pt,Pt 作为助催化剂提高了光生载流子的迁移效率,使得 MA₃Bi₂I₉/Pt 的

析氢速率相较于纯 MA₃Bi₂I₉ 提高了 14 倍。此 外,Li 等^[70]从纳米电荷传输通道的角度来寻找合 适的电荷提取材料。因为 TiO₂ 与 MAPbI₃ 的能级 相匹配,可通过 TiO, 在 MAPbI, 和助催化剂 Pt 之 间建立一条纳米电荷传输通道,从而显著地提升 了 MAPbI, 与 Pt 之间的电荷传输效率, 作用机理 如图 6(c) 所示。通过调控 Pt/TiO, 之间的含量, Pt/TiO₂-MAPbI₃的析氢速率相比于同一条件下的 Pt/MAPbI₃提升了 89 倍,达到 7 300 µmol · g⁻¹ · h⁻¹,且表观量子效率(Apparent quantum efficiency, $\eta_{AOE} = N_{electron} / N_{photon}$)高达70% ($\lambda = 450 \text{ nm}$),表明 光生载流子得到了有效的分离和迁移。随后,他 们又进一步增加纳米电荷传输通道的数量,分别 引入 Pt/Ta,O,和 PEDOT: PSS 作为光生电子传输 通道和光生空穴传输通道,使得光生电子和光生 空穴的迁移路径分离,如图 6 (d) 所示^[81]。 MAPbBr₃/Pt-Ta₂O₅/PEDOT: PSS 的光催化析氢速 率较纯 MAPbBr₃提升了约 52 倍(1 050 μmol · g⁻¹ · h^{-1} ; $\eta_{AOE} = 16.4$, $\lambda = 450$ nm)。双纳米电荷传输 通道策略进一步促进了光生载流子有序地向催化 活性位点迁移,提高了光生载流子的利用率。但 由于光生空穴传输通道 PEDOT: PSS 在反应溶液 中会发生团聚现象,造成电荷传输效率下降,因此 仍需对该催化体系进行优化,以提高光催化反应 的稳定性。

Ni₂C 作为一种过渡金属碳化物常被用于光 (电)催化析氢,其相比于助催化剂 Pt 具有更强的 电荷提取能力,可以进一步促进光生载流子的分 离和迁移效率。Tao 等^[82]通过表面电荷促进的自 组装方法将 Ni₃C 锚定在 MAPbI₃ 表面,如图7(a) 所示。MAPbI,与 Ni,C 的复合使其获得了2 363 umol·g⁻¹·h⁻¹的析氢速率,是纯组分 MAPbI, 的55倍。通过光致发光光谱和荧光寿命光谱发 现,Ni₃C 锚定在 MAPbI₃ 表面后其荧光强度几乎 消失且发光寿命变短,表明 Ni₃C 对光生载流子的 分离和迁移起到极大的促进作用,如图7(b)、 (c)所示。此外,由于 Ni₃C 具有较好的耐酸性, 使得 MAPbI, 在酸性溶液中建立动态平衡时对钙 钛矿结构起到保护作用,通过优化 Ni₃C 的用量, 15% Ni₃C/MAPbI₃的光催化析氢稳定性达到 200 h,如图7(d)所示。类似地,Li等^[83]通过静电耦 合的方法将二维黑磷(Black phosphorus, BP) 锚定 在 MAPbI, 表面, BP 促进了光催化反应中的光生 载流子的利用率,使得 BP/MAPbI, 获得 3 742 µmol·g⁻¹·h⁻¹的析氢速率,是纯 MAPbI, 的 106 倍。Min 等^[71]将 MoS₂ 纳米片(Nanosheets, NSs)通 过原位耦合的方法制备 MoS, NSs/MAPbI,,同样



图 7 (a)Ni₃C/MAPbI₃的合成策略;(b)Ni₃C/MAPbI₃和 MAPbI₃的光致发光光谱;(c)Ni₃C/MAPbI₃和 MAPbI₃的荧光 寿命光谱;(d)15% Ni₃C/MAPbI₃的光催化稳定性^[82]。

Fig. 7 (a) Schematic diagram of $Ni_3C/MAPbI_3$ photocatalyst preparation process. PL(b) and time-resolved PL(c) spectra based on $Ni_3C/MAPbI_3$ and $MAPbI_3$. (d) Cycling photocatalytic HER performance over 15% $Ni_3C/MAPbI_3^{[82]}$.

获得了较高的析氢速率和催化稳定性(2061 μmol・g⁻¹・h⁻¹,156 h)。通过表面耦合的方式 对电荷提取材料和 MHPs 进行组装,一方面,促进 了 MHPs 内部光生载流子的向外传输能力;另一 方面,由于较强的键合力使得光催化材料获得了 较高的稳定性。

4.1.2 通过组分工程优化光电特性和晶体结构

通过组分工程对 MHPs 光电特性和晶体结构 进行精确调控,实现更优的能级匹配,可以进一步 提升 MHPs 的光催化析氢速率。

已有研究表明,在含有两种卤素成分(Br 和 I)的 MHPs 中,光生载流子将从宽禁带的富 Br 区 域向窄禁带的富 I 区域定向迁移^[84-85]。因此,调 控 MHPs 中卤素离子的分布,可以有效地引导光 生载流子向光催化位点迁移。例如,Huang 等采 用光辅助卤素交换法分别以 MAPbBr₃和 CsPbBr₃ 为本体合成 I⁻由核心到壳层浓度逐渐减小的 MAPbBr_{3-x}I_x^[86]和 CsPbBr_{3-x}I_x^[87],由于 I⁻的梯度 分布使 MAPbBr_{3-x}I_x 和 CsPbBr_{3-x}I_x 具有由核心

到壳层逐渐递减的漏斗状能带结构,如图8(a)所 示。由于漏斗状的能带结构促使光生载流子向表 面迁移,使得 MAPbBr3-, I,/Pt 和 CsPbBr3-, I,/Pt 在饱和 HBr/HI 水溶液中均表现出较高的光催化 析氢速率,分别为2 604.8 μmol · g⁻¹ · h⁻¹和 1 120 μmol · g⁻¹ · h⁻¹。但由于 MHPs 的离子晶 体结构性质,材料中的空位将作为卤素离子间的 迁移通道^[88],使得漏斗状能带结构随着卤素迁移 而受到破坏,因此该催化体系的稳定性还有待进 一步提升。随后, Tao 等^[89]采用 Br 部分取代 I 的 方式制备了 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃(x=0~0.2)。在不 使用共催化剂的情况下,MAPb(I_{0.9}Br_{0.1}),的光催 化析氢速率高达1471 μmol·g⁻¹·h⁻¹,约是纯 MAPbI, 的40倍。密度泛函理论分析表明析氢速 率的提高来源于:(1)由于 Br 离子比 I 离子的尺寸 小,当Br 替换 I 时,使得 Br-Pb-Br 键的其中一 个 Pb-Br 键发生断裂,从而将 Pb 暴露于 MA⁺,促 进了 MA⁺ 中 H 向 Pb 迁移;(2) Pb—Br 键断裂降低 了 Pb-H 的能量,使得其更容易与另一个 H 形成



图 8 (a) MAPbBr_{3-x} I_x/Pt 的漏斗状带隙结构^[86]; (b) CsPbBr₃/Pt-TiO₂ 的光催化析氢稳定性^[68]; (c) MAPbBr₃ 和 K-MAPbBr₃ 光催化析氢机理^[91]。

Fig. 8 (a) Band gap funnel structure of MAPbBr_{3-x}I_x near the surface in MAPbBr_{3-x}I_x/Pt enhancing the photocatalytic H₂ evolution on the Pt particles loaded on the surface of MAPbBr_{3-x}I_x^[86]. (b) Long-term H₂ generation of CsPbBr₃/Pt-TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation^[68]. (c) Schematic illustration of the H₂ evolution using MAPbBr₃ and K-MAPbBr₃^[91].

H₂。此外,较小的 Br 离子提升了材料结构相的 稳定性,使得 MAPb(I_{0.9}Br_{0.1})₃ 的光催化析氢稳 定性达到 252 h。

通过将有机官能团替换成无机离子或A位离 子掺杂也是提升MHPs稳定性的常用策略^[20,90]。 最近,Wang等^[&s]通过优化CsPbBr₃量子点(Quantum dots,QDs)表面配体密度(油酸,油胺),并采用气 相光催化析氢方法,提升了CsPbBr₃QDs的湿稳定 性,使其能够连续光催化160h,如图8(b)所示。 一方面,表面配体作为疏水层使得钙钛矿量子点 在一定的湿度环境下稳定存在;另一方面,其高阻 特性阻碍了QDs内部光生载流子向外传输的能 力。因此,通过优化表面配体密度,可以实现 MHPs 光催化析氢速率和光催化稳定性的平衡。 此外,Zhao 等^[91]采用 K⁺掺杂和沉积 KBr 钝化层 两种策略结合的方法制备了 K-MAPbBr₃@ KBr, 并与[Mo_3S_{13}]²⁻ 纳米团簇组合,使得 K-MAPbBr₃/ [Mo_3S_{13}]²⁻ 获得了稳定的光催化析氢性能。进 一步研究表明,K⁺掺杂可以有效地抑制 Pb⁰ 和 Br⁰缺陷的产生,使 K-MAPbBr₃ 获得了更好的催 化活性和催化稳定性,其作用机理如图 8(c) 所示。

不同组分的 MHPs 光催化析氢性能总结在表 1 中。目前取得的实验成果充分证明了 MHPs 在

表 1 MHPs 在不同实验条件下的光催化析氢性能

Tab. 1 Summary of the photocatalytic H₂ evolution performances using metal halide perovskite under different experimental conditions

	Reaction	Light source	Light source Activity			Splitting	Ref. /
Catalyst	system	(λ/nm) $(\mathrm{H}_2/(\mu\mathrm{mol}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot\mathrm{h}^{-1})$ St		Stability	AQE/%	efficiency/%	year
MAPbI ₃ /Pt	Aqueous HI	Solar simulator $(\lambda > 475)$	57.0	>160 h	N/A	0.81	(2016) ^[67]
CsPbBr ₃ /Pt-TiO ₂	Methanol∕ Watervapor	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	N/A	>160 h	N/A	N⁄A	(2019) ^[68]
MAPbI ₃ /rGO	Aqueous HI	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	939	>200 h	1.5 ($\lambda = 450 \text{ nm}$)	N⁄A	(2018) ^[69]
MAPbI ₃ /Pt-TiO ₂	Aqueous HI	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	7 300	>12 h	$\sim 70\%$ ($\lambda = 420$ nm)	0.86	(2018) ^[70]
$MAPbI_3/MoS_2$ NSs	Aqueous HI	10 W LED lamp ($380 < \lambda < 780$)	2 061	>156 h	N/A	N/A	(2020) ^[71]
Cs ₂ AgBiBr ₆ /rGO	Aqueous HBr	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	48.9	>120 h	$\begin{array}{c} 0.16\\ (\lambda=450\mathrm{nm}) \end{array}$	N⁄A	(2020) ^[79]
MA ₃ Bi ₂ I ₉ /Pt	Aqueous HI	300 W Xe lamp $(\lambda > 400)$	169.21	>70 h	NA	0.48	(2019) ^[80]
MAPbBr₃∕ Pt-Ta₂O₅∕ PEDOT: PSS	Aqueous HBr	300 W Xe lamp (λ > 420)	1 050	>4 h	16.4 ($\lambda = 440$ nm)	N⁄A	(2019) ^[81]
MAPbI ₃ /Ni ₃ C	Aqueous HI	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	2 362	$>\!200~{\rm h}$	16.6 $(\lambda = 420 \text{ nm})$	0.91	$(2019)^{[82]}$
MAPbI ₃ / Black phosphorus	Aqueous HI	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	3 472	$>\!200~{\rm h}$	23.2 $(\lambda = 420 \text{ nm})$	1.2	(2019) ^[83]
MAPbBr _{3 −x} I _x ∕ Pt	Aqueous HI/ HBr	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$)	2 604.8	>30 h	8.1 ($\lambda = 450 \text{ nm}$)	1.05	(2018) ^[86]
CsPbBr _{3-x} I _x / Pt	Aqueous HBr⁄ KI	300 W Xe lamp $(\lambda > 420)$	1 120	>50 h	2.15 $(\lambda = 450 \text{ nm})$	N⁄A	(2019) ^[87]
K-MAPbBr ₃ @ KBr/Mo ₃ S ²⁻ nanocluster	Aqueous HI	300 W Xe lamp (λ > 420)	7.84	>200 h	18.3 $(\lambda = 450 \text{ nm})$	N⁄A	(2020) ^[91]

光催化析氢方面的应用潜力,但纯组分的 MHPs 光催化效率及稳定性较低,通过构建异质结构、引 入电荷传输通道、优化能级结构和表面配体密度、 引入掺杂离子或采用全无机卤化物钙钛矿材料等 策略可以进一步提升光催化析氢速率和稳定性。 在提高光催化效率方面,提高光生载流子的分离 和迁移效率是关键,需要限制光生载流子在迁移 过程中的非辐射复合,缩短其到反应位点的迁移 距离。在提高稳定性方面,需要平衡催化速率与 稳定性的关系,可以采用一些电导性良好的材料 对 MHPs 进行表面钝化,在提升其湿稳定性的同 时不降低光生载流子向外传输的能力,例如 TiO₂、聚乙烯二氧噻吩等。总的来说,MHPs 光催 化析氢的应用研究尚处于初步阶段,其光催化速 率和稳定性仍有待进一步提升。

4.2 光催化 CO₂ 还原

4.2.1 光催化 CO2 还原机理

光催化 CO₂ 还原的反应机理与光催化析氢 类似,但线性排列的 CO₂ 分子具有较高的热力学 稳定性($\Delta_f G_{298}^0 = -394.36 \text{ kJ/mol}^{[92]}$,因此需要 有足够的能量对其活化。当 CO₂ 在光催化材料 表面被活化形成活性物质后,通常存在两种不同 的反应方式^[93]:(1)活性物质先转化成 CO 进而 被还原为碳自由基 C ·,随后 C ·逐一与单电子 和单质子作用,最后生成 CH₄;(2)活性物质直接 与多电子和多质子相互作用生成 CO、HCOOH、 HCOH、CH₃OH、CH₄等产物,作用式如(6)~ (10)所示:

 $\mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{H}^+ + 2e^- \rightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}, \qquad (6)$

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH,$$
 (7)

$$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCOH + H_2O_1$$
 (8)

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O, \qquad (9)$$

$$CO_{a} + 8H^{+} + 8e^{-} \rightarrow CH_{a} + H_{a}O \qquad (10)$$

其相应的还原电势如图 9(a) 所示。在 CO_2 还原 反应中,使一个 CO_2 分子接受一个电子形成 CO_2 / CO_2^{--} 自由基需要克服较大的能量势垒(-1.9 V vs. NHE, pH = 7),而多电子和多质子的 CO_2 还原 反应则具有相对低的能量势垒,因而在热力学上 更有利于反应的进行^[94]。

通常,光催化 CO₂ 还原反应存在 8 个动态过程,如图 9(b) 所示:(1) 半导体的光吸收和光激发;(2) 光生电子-空穴对的形成和向半导体表面

迁移;(3)和(4)光生电子-空穴对的复合;(5)光 生电子催化 H₂还原反应;(6)光生空穴催化 CO₂ 还原反应;(7)光生空穴催化 H₂O 发生氧化反应; (8)水氧催化还原产物进一步氧化。为保障光催 化 CO₂还原获得较高的速率和产率,需要抑制 (3)~(5)和(8)这4个反应过程,从而提高光生 载流子的利用率。



- 图 9 (a) 光催化 CO₂ 还原机理; (b) 光催化 CO₂ 还原的 过程^[95]。
- Fig. 9 (a)Schematic illustration of CO_2 photoreduction on a semiconductor. (b) Process of CO_2 photoreduction with water^[95].

4.2.2 光催化 CO2 还原的研究进展

2017 年, Xu 等^[74]率先报道了 CsPbBr₃ QDs 的光催化 CO₂ 还原的性能。以乙酸乙酯/水作为 溶剂, CsPbBr₃ QDs 光催化 CO₂ 还原速率为 23.7 μ mol·g⁻¹·h⁻¹,还原产物为 CO、CH₄、H₂,其中 CO₂ 的选择性催化率超过 99.3%。通过将 CsPb-Br₃ QDs 与石墨烯(GO)复合,促进了光生载流子 的分离和传输,CsPbBr₃ QDs/GO 的电荷消耗速率 相较于 CsPbBr₃ QDs 提升了 25.5%,如图 10(a)、 (b)所示。几乎在同一时间,Hou 等^[96]研究了不 同粒径(3.8,6.1,8.5,11.6 nm)的 CsPbBr₃ QDs 对光催化 CO₂ 的影响。实验表明,不同粒径的 CsPbBr₃ QDs 的带隙和比表面积会对 CO₂ 的还原 速率造成影响。通过优化 CsPbBr₃ QDs 的带隙和 比表面积,粒径尺寸为 8.5 nm 的 CsPbBr₃ QDs 对 CO₂ 的选择性还原超过 99%,平均电子消耗速率 为 20.9 μmol · g⁻¹ · h⁻¹。通过第一性原理计算 发现, CsPbBr₃ QDs 相较于其块体材料, CsPbBr₃ QDs 的导带底和价带顶的电荷态密度更大,因此 在太阳光辐照下,光生电子可以有效地被激发 到导带底,从而提升了光化学转换效率,如图 10 (c)、 (d)所示。



图 10 (a) CsPbBr₃ QDs/GO 光催化还原 CO₂ 机理; (b) CsPbBr₃ QDs 和 CsPbBr₃/GO 在 12 h 内光催化 CO₂ 还原的产物生 成速率^[74]; 块体 CsPbBr₃(c) 和 CsPbBr₃ QDs(d) 的态密度^[96]。

Fig. 10 (a)Schematic diagram of CO₂ photoreduction over the CsPbBr₃ QDs/GO photocatalyst. (b)Photocatalytic performance: yield of the CO₂ reduction products after 12 h of photochemical reaction^[74]. Calculated densities of state diagrams of bulk CsPbBr₃(c) and CsPbBr₃ QDs(d)^[96].

由于纯组分 MHPs 对 CO₂ 的捕获能力较弱, 导致还原速率较低。通过界面工程构造异质结构,可以进一步促进内部光生载流子向外传输效 率,增大 CO₂ 吸附面积,增强光催化材料的活化 能力,提升 MHPs 在湿度环境的稳定性等,因此常 被用于提高 MHPs 的光催化 CO₂ 还原速率。 Kuang 等将 CsPbBr₃ NCs 分别与二维 Pd NSs 和无 定形的 TiO₂ 组成异质结构,如图 11(a)、(b)所 示。具有肖特基结的 CsPbBr₃/Pd NSs^[97]与无定 形 TiO₂ 包裹的 CsPbBr₃/a-TiO₂^[75]在光催化 CO₂ 还原反应中的电子消耗率均获得较大提升,分别 比纯 CsPbBr₃ NCs 提高了 2.43 倍和 6.5 倍,如图 11(d)、(e)所示。将介孔材料和二维材料与 MHPs 组合成异质结构也是提升光催化 CO₂ 还原 速率的有效方法。Xu 等^[72]将 CsPbBr₃ QDs 锚定 在富-NH₄ 介孔 g-C₃N₄ NSs(PCN)上,如图 11(c) 所示。一方面,CsPbBr₃ QDs 与 PCN 两者间具有 合适的能级排列,促进了光生载流子的分离和传 输,如图 11(f)所示;另一方面,PCN 与 CsPbBr₃ QDs 在界面间形成 N—Br 键,对 CsPbBr₃ QDs 起 到钝化作用,提升了光催化材料的稳定性。优化 CsPbBr₃ QDs 的用量,CsPbBr₃ QDs/PCN 的光催化 CO₂ 还原速率达到 149 μ mol·g⁻¹·h⁻¹,分别是 g-C₃N₄ 纳米材料和 CsPbBr₃ QDs 的 3 倍和 15 倍。 类似地,Liu 等^[98]通过原位生长法在 Ti₃C₂T₄NS₄ (MXene)的表面锚定 CsPbBr₃NCs,CsPbBr₃/MXene 纳米结构显著提升了光生载流子的迁移效 率。合适的 MXene 用量可使 CsPbBr₃/MXene 的 电子消耗率达到 110.6 μ mol·g⁻¹·h⁻¹。最近, Li 等^[99]通过将过渡金属化合物 2,2':6',2"-三联 吡啶(Ni(tpy))锚定在 CsPbBr₃ QDs 的表面,组成 CsPbBr₃-Ni(tpy)复合结构。由于 Ni(tpy)中的聚 氮苯基环可以捕获及储存电荷,且能够作为特定 的催化活性位点,从而促进了 CsPbBr₃ QDs 中的 光生载流子迁移和光催化效率。在可见光照射 下,CsPbBr₃-Ni (tpy)可以高效地将 CO₂ 还原为 CO 和 CH₄,催化效率高达 1 724 μ mol·g⁻¹,是纯 CsPbBr₃ QDs 的 26 倍。



- 图 11 (a) CsPbBr₃/Pd NSs 光催化 CO₂ 还原机理^[97]; (b) CsPbBr₃/a-TiO₂ 光催化 CO₂ 还原机理^[75]; (c) 20% CsPbBr₃ QDs/PCN 的形貌^[72]; (d) CsPbBr₃ 与 CsPbBr₃/Pd NS 光催化 CO₂ 还原的电子消耗率对比^[97]; (e) CsPbBr₃ 与 CsPb-Br₃/a-TiO₂ 的光催化 CO₂ 还原的产率对比^[75]; (f) CsPbBr₃ QDs 与 20% CsPbBr₃ QDs/PCN 的荧光特性^[72]。
- Fig. 11 (a)Sketch of the composite material and their corresponding band alignments^[97]. (b)A schematic illustration on the enhanced charge separation and CO_2 fixation in a-TiO₂-encapsulated CsPbBr₃ nanocrystal^[75]. (c)TEM image of 20 CPB-PCN^[72]. (d)Electron consumption rates under visible light illumination(>420 nm)^[97]. (E)Photocatalytic CO₂ reduction test results^[75]. (f)PL spectra of CsPbBr₃ and 20 CPB-PCN^[72].

通过调控卤素成分,可以优化光催化材料的 能级结构与光催化氧化-还原电势相匹配,或与金 属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)组合, 如 ZIF-67^[73]、UiO-66 (NH₂)^[100]、PCN-221 (Fe_x)^[101] 等,可以增加光催化材料与 CO, 的接触面积,同 时起到一定的钝化作用,实现更好的稳定性和更 高的催化效率。Su 等^[102]的研究表明,改变卤素 成分影响着 CO 和 CH₄ 的产率,通过调控合适的 卤素配比(Br/Cl),CsPb(Br_{0.5}Cl_{0.5}),NCs的光催化 CO2 还原的效率相比于 CsPbBr, NCs 和 CsPbCl, NCs 分别提高了4.5 倍和9.1 倍。目前光催化 CO2 的 反应体系常将 MHPs 放入某些特殊溶剂中以提升 其湿稳定性,相比于用水作为溶剂,这样的光催化 体系通常会造成有价值的溶剂不必要的浪费,不 利于实际的应用。最近, Zhang 等^[103]采用甲基丙 烯酸六氟丁酯(HFBMA)作为疏水层,通过 Co²⁺

掺杂制备了 Co@ CsPbBr3/Cs4PbBr6,由于 HFBMA 在水中会逐渐发生水解形成双亲性六氟丁醇,使 得 Co@ CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 具有较好的水溶性,如 图 12(a) 所示。通过对比掺杂前后的能级结构发 现(图12(b)),Co²⁺能够从CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆获 取光生电子,进而将 CO2 还原成 CO 和 CH4。掺杂 浓度为 2% 的Co@CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 在纯水条件下 将 CO₂ 还原为 CO 和 CH₄ 的平均催化速率为 12.35 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,且可连续光催化超过 20 h,如图 12(c)所示。随后,他们还探究了其他金属离子 (Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺) 掺杂 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 对光 催化 CO, 还原的影响, 如图 12(d) 所示。采用金 属离子掺杂和疏水层保护的策略很好地解决了 MHPs 湿稳定性问题,但疏水层同时也降低了CO, 与还原位点的接触,使得光催化速率较低,因此仍 需对该反应体系进行优化。



图 12 (a) Co@ CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ 在纯水中的分散情况;(b) CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆和 Co@ CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ NCs 的能带结构;(c) CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆和 Co@ CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ NCs 光催化 CO₂ 还原的产率比较;(d) 掺杂不同阳离子的产率比较^[103]。

Fig. 12 (a) Optical image of Co@ CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ in pure water. (b) Band structures for CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ and Co@ CsPb-Br₃/Cs₄PbBr₆ NCs derived from the LSV and UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy measurements. The yields of CO and CH₄ generated from photocatalytic CO₂ reduction in pure water based on undoped and Co-doped CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ with various doping concentrations(c) and pristine CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆, Co: CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ and CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ with mixing different metal cations(d) as photocatalysts after 20 h of irradiation under 300 W Xe-lamp, with the light intensity of 100 mW · cm^{-2[103]}.

在无铅卤化物钙钛矿方面, Kuang 等对 Cs₂AgBiBr₆ NCs^[104] 和 Cs₂SnI₆ NCs^[105] 的光催化 CO,还原性能进行了研究。通过热注射法制备的 立方相Cs,AgBiBr₆NCs具有良好的光、热、湿稳定 性,将其应用于光催化 CO2 反应还原,在可见光 照射6h内可以光催化CO,还原为CO和CH4,催 化产率分别为14.4 μmol · g⁻¹和9.6 μmol · g⁻¹。 实验发现,通过洗脱步骤降低 Cs, AgBiBr, NCs 表 面的配体密度,可以提高内部光生载流子向外传 输的能力,减少产物和中间产物在表面配体层积 累,使得 Cs₂AgBiBr₆ NCs 的总电子消耗率提高了 6.5 倍,达到105 μmol · g⁻¹。通过简单的液相法 原位合成了 Sn 原子共享的 Cs,SnI₆/SnS,Ⅱ型异 质结,延长了光生电子在 SnS2 的寿命,促进了光 生载流子的分离和迁移效率,使得 Cs₂SnI₆/SnS₂ 在 3 h 内光催化 CO₂ 还原的效率(6.09 μmol・

g⁻¹)较纯组分 Cs₂SnI₆ 提升了 5.4 倍。通过共享 原子原位构造异质结构的策略对于其他类型的钙 钛矿结构具有普适性,但由于 Cs₂SnI₆ 本身的载 流子迁移速率较低,因此后期仍需要注重发展有 效的策略提升其光生载流子的分离和迁移效率。 Geyer 等^[106] 采用热注射法制备了尺寸均匀的 Cs₃Sb₂Br₉ NCs,在制备过程中采用辛酸替换油酸 是获得高质量 Cs₃Sb₂Br₉ NCs 的关键。Cs₃Sb₂Br₉ NCs 光催化 CO₂ 还原反应可以得到单一产物 CO, 在 4 h 内的光催化效率相比于 CsPbBr₃ NCs 提升 了 10 倍,达到 510 μ mol·g⁻¹·h⁻¹。

表 2 总结了一些目前 MHPs 光催化还原 CO₂ 的性能。综上所述, MHPs 光催化 CO₂ 还原的应 用近年来取得了不错的研究成果。由于自然状态 下 CO₂ 为气体状态, 为增加 CO₂ 与光催化材料的 接触面积, 在光催化反应体系中常将 CO₂ 溶于溶

表 2 MHPs 在不同实验条件下的光催化 CO₂ 还原性能

Tab. 2 Summary of the photocatalytic CO₂ reduction performances using metal halide perovskite under different experimental conditions

Catalyst	Reaction system	Light source (λ/nm)	$R_{ m electron}/$ (μ mol \cdot g ⁻¹ \cdot h ⁻¹) ^a	Products (Selectivity/% ^b)	Stability	Ref. (year)
CsPbBr ₃ QDs/g-C ₃ N ₄	acetonitrile∕ H₂O	300 W Xe lamp (>420 nm)	149	CO(100)	>6 h	(2018) ^[72]
CsPbBr ₃ @ZIF-67	H ₂ O vapor	$150 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (AM 1.5G)	29.6	CO, CH_4	>18 h	(2018) ^[73]
CsPbBr ₃ QDs	ethyl acetate	$150 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (AM 1.5G)	23.7	CO, CH ₄ , H ₂ (99.3)	>12 h	(2017) ^[74]
CsPbBr ₃ QDs/GO	ethyl acetate	150 mW · cm ⁻² (AM 1.5G)	29.8	CO, CH ₄ , H ₂ (99.1)	>12 h	(2017) ^[74]
$\mathrm{CsPbBr_3NCs/a}\text{-}\mathrm{TiO_2}$	ethyl acetate∕ isopropanol	150 mW · cm ⁻² (AM 1.5G)	64.5	CO, CH ₄ , H ₂ (95.5)	>30 h	(2018) ^[75]
CsPbBr ₃ QDs	ethyl acetate	300 W Xe lamp (AM 1.5G)	20.9	CO, CH ₄ , H ₂ (99)	>8 h	(2017) ^[96]
CsPbBr ₃ NCs/Pd NSs	H_2O vapor	$150 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (>420 nm)	33.9	CO, CH ₄ , H ₂ (93.5)	>9 h	(2018) ^[97]
CsPbBr ₃ NCs/MXene	ethyl acetate	300 W Xe lamp (>400 nm)	110.6	CO, CH ₄ (100)	>5 h	(2019) ^[98]
CsPbBr ₃ QDs/Ni(tpy)	ethyl acetate/ H_2O	$100 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (>400 nm)	1 252	CO, CH ₄ (100)	>16 h	(2020) ^[99]
CsPbBr ₃ QDs/UiO-66(NH ₂)	ethyl acetate/ $\rm H_2O$	300 W Xe lamp (>420 nm)	18.5	CO, CH ₄ (100)	>12 h	(2019) ^[100]
$\mathrm{MAPbI}_3@~\mathrm{PCN-221}(\mathrm{Fe}_x)$	ethyl acetate/ $\rm H_2O$	300 W Xe lamp (>400 nm)	112	CO, CH ₄ (100)	>80 h	(2019) ^[101]
$CsPb(Br_{0.5}/Cl_{0.5})_3$ NCs	ethyl acetate	100 mW · cm ⁻² (AM 1.5G)	269.1	CO, CH_4 , other (99)	>27 h	(2019) ^[102]
Co@CsPbBr ₃ /Cs ₄ PbBr ₆ QDs	H ₂ O	$100 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (>400 nm)	27.1	CO, CH ₄ (100)	>20 h	(2019) ^[103]
$Cs_2AgBiBr_6$ NCs	ethyl acetate	300 W Xe lamp (AM 1.5G)	2.7	CO, CH ₄ (100)	>6 h	(2018) ^[104]
$\rm Cs_2 SnI_6~NCs/SnS_2~NSs$	$H_2O/methanol vapor$	$150 \text{ mW} \cdot \text{ cm}^{-2}$ (>400 nm)	6.09	CH ₄ (100)	>9 h	(2019) ^[105]
$Cs_3Sb_2Br_9$ NCs	octadecene	300 W Xe lamp (AM 1.5G)	127.5	CO (100)	>4 h	(2020) ^[106]

a. R_{electron} is the rate of electron consumption for the reduced product; $R_{\text{electron}} = 2R(CO) + 8R(CH_4) + 2R(H_2)$;

b. Selectivity for CO₂ reduction =
$$\frac{\lfloor 2R(CO) + 8R(CH_4) \rfloor}{R_{electron}} \times 100\%$$

剂中,但由于 MHPs 的湿稳定性较差,通常采用无极性或弱极性溶剂作为 CO₂ 的溶解剂,如乙酸乙酯、乙腈、异丙醇等,且选择湿稳定性较好的全无机金属卤化物钙钛矿材料作为光催化材料。目前 MHPs 光催化 CO₂ 的还原产物多为混合状态,因

此需要提高反应底物的光催化选择性以及单一还 原产物产率,以降低后期产物分离带来的成本支 出,提高经济效益。通过不断优化催化结构,促进 光生载流子向催化位点迁移,增加光催化材料中 的还原位点,提高光催化体系对 CO₂ 的吸附等, 可以进一步提升光催化材料还原效率。在提升 MHPs 湿稳定性的同时需要保证其对 CO₂ 的吸附 能力,可以采用疏水层钝化与助催化剂结合的策 略,例如沉积疏水层后进行挖孔填充助催化剂,可 以极大地平衡 MHPs 的抗水性和光催化效率。总 的来说,MHPs 光催化 CO₂ 还原在催化效率、单一 目标产物的选择性及光催化稳定性等方面仍有较 大的提升空间。

4.3 光催化有机物转化

MHPs 在有机物转化中主要分为两个方向: 一是光催化有机物化学键形成,得到高附加值的 目标产物;二是光催化有机污染物化学键断裂,使 其降解为 CO₂、H₂O、小分子化合物或无机盐等, 降低其对生态环境的危害。

4.3.1 光催化有机物合成

有机物的聚合反应是合成高附加值聚合物的常用手段。2017年, Chen等^[107]首次报道了CsPbI₃QDs光催化三聚体3,4-乙烯二氧噻吩(TerEDOT)的聚合反应,采用1,4-苯醌或氧分子作为电子受

体,在可见光照射下,光生空穴迁移到噻吩衍生 物,使TerEDOT 发生氧化并进行聚合反应合成聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT),如图 13(a)所示。 通过能级分析可知(见图 13(b)),由于 3,4-乙烯 二氧噻吩(EDOT)的氧化电势位于 CsPbI, QDs 价 带顶的下方,因此 CsPbL, QDs 不能对单体 EDOT 直接进行光催化聚合,通过增加 EDOT 主链长度 可以使得 TerEDOT 的氧化电势位于带隙中间。 此外,由于聚合反应生成的 PEDOT 具有一定的导 电性,在 PEDOT 对 CsPbI, QDs 表面进行包覆提 升其稳定性的同时也可以平衡光电器件应用领域 中的电荷传输问题,如图 13(c)所示。基于光催 化聚合反应对 MHPs 进行原位封装提升稳定性的 策略, Tan 等^[108]通过 CsPbBr, NCs 在白光 LED 照 射下光催化聚合苯乙烯,生成的聚苯乙烯分子质 量可以高达 200 ku, 如图 13(d) 所示。表面高聚 合物的包覆提高了 CsPbBr, NCs 的光致发光量子 产率和湿稳定性,使其薄膜和 LED 器件获得了很 好的抗水性。此外, CsPbBr, NCs 光催化聚合甲基



- 图 13 (a) CsPbI₃ QD 光催化聚合 TerEDOT 机理;(b) EDOT、TerEDOT 和 CsPbI₃ QDs 的能级结构;(c) PEDOT 包裹 CsPbI₃ QDs 后的形貌^[107];(d) CsPbBr₃ NCs 光催化苯乙烯聚合反应机理;(e) CsPbBr₃ NCs-聚苯乙烯的发光特性;(f) 基于 CsPbBr₃ NCs-聚苯乙烯构成的 LED 发光光谱^[108].
- Fig. 13 (a) Illustration of the proposed mechanism for photocatalytic polymerization of TerEDOT over CsPbI₃ QD under visible light illumination. A indicates the electron acceptor. (b) Energy diagram of EDOT, TerEDOT and CsPbI₃ QDs. The arrows indicate the electron transfer direction. (c) TEM image of CsPbI₃ QDs encapsulated by PEDOT^[107]. (d) Proposed reaction mechanism of the perovskite photoactivated polymerization of styrene. (e) PL spectrum and inset images of a perovskite-polystyrene nanocomposite film prepared after a 14 h photopolymerization reaction. (f) Spectral characteristics and inset image of red and green-emitting perovskite-polystyrene nanocomposite films and their combination with blue LED to form a white light-emitting downconversion device^[108].

丙烯酸甲酯(MMA)的可行性也得到了验证,连续 反应 12 h 后的 PMMA 的转化率达到 25%。通过 光催化有机物聚合的方式对 MHPs 进行包裹,提 高其对环境因素的容忍性,有望进一步提高其在 光电器件领域遇到的性能瓶颈问题。

除了光催化有机物聚合反应, MHPs 可以光 催化合成多种化学键。Wu 等^[109]采用 CsPbX, QDs 实现了光催化硫醇有机物的偶联反应,高效 的S—H键活化使二硫化物获得了较高的产率 (68%~96%),且通过对 C-H 键活化,实现了叔 胺与亚磷酸酯的脱氢 C--P 偶联反应。Yuan 等^[110]构建 FAPbBr,/TiO,复合结构,实现了对苄 基醇的高效选择性光催化氧化,其作用机理如图 14(a)所示。在可见光照射下,FAPbBr,产生的光 生电子向 TiO₂ 转移,并进一步与 TiO₂ 表面的 O₂ 结合形成 · 0,⁻ 自由基, 而光生空穴与苄基醇 (R-CH,OH)结合形成碳正离子(R-CH,OH*+), 最后碳正离子与·0,⁻自由基相互作用合成醛类 物质并释放 H₂O 分子。实验表明, TiO₂ 的引入促 进了光生载流子的选择性迁移,使光催化苄基醇 的醛类氧化具有较高的效率和选择性,FAPbBr₄/ TiO₂的光催化效率是纯 FAPbBr, 的 4 倍。类似 的活性增强现象同样发生在 CsPbBr₃/TiO₂ 对苄 基醇的光催化氧化反应中^[111]。最近, Zhu 等^[112] 报道了 CsPbX, NCs 和 MAPbX, NCs 光催化 C-C 键的直接形成。通过调控反应条件, CsPbX, NCs 和 MAPbX, NCs 可以在有机溶剂中选择性地催化 多种重要反应,如醛类的 α -烷基化反应、 sp^3 -C 偶 联反应和卤代烷烃脱卤还原反应等。随后,他们 实现了 C-C 键、C-N 键和 C-O 键的 MHPs 光 催化合成,且通过调 MHPs 的带隙可以进一步扩 大光催化底物的范围^[113]。最近, Tüysüz 等^[114]报 道了无铅钙钛矿 Cs₃Bi₂Br₉ 与介孔 SBA-15 SiO₂ 复合的光催化性能。实验表明, Cs₃Bi₂Br₉/SBA-15 在可见光照射下对脂肪族和芳香族烃类有机 物的 C(sp3)—H 键具有高效的催化活性,其中转 化效率高达 32 900 μmol · g⁻¹ · h⁻¹,该转化效率 远超过目前已有的光催化材料,且催化选择性超 过99%。

4.3.2 光催化有机物降解

2017 年, Xu 等^[115] 报道了 CsPbX₃ QDs 对甲 基橙(Methyl orange, MO)的光催化降解性能。实 验表明, CsPbCl₃ 和 CsPbBr₃ QDs 都对 MO 的降解 表现出较高的催化活性。如图 14(b) 所示,随着 反应的进行,溶液中 MO 的颜色逐渐变浅,2 mg CsPbCl₃在80 min 内可以降解90%的甲基橙(3 mL,10 mg · mL⁻¹)。此外,在相同条件下,1 mg CsPbBr,在100 min内的降解效率为89%。最近, Fan 等^[116]利用 CsPbX₂ ODs 在乙醇中降解抗生素 盐酸四环素(Tetracycline hydrochloride, TC-HCl) 和 MO。结果表明,在 100 mL 的乙醇溶液中,100 mg CsPbBr, 在 30 min 内对 TC-HCl 和 MO(100 mL,10 mg · L⁻¹)的降解效率分别为76%和 70%。通过 X 射线衍射实验发现, CsPbBr, 在乙 醇中具有较高的稳定性,如图 14(c)所示。Liu 等^[117]通过组分工程制备了 CsPb(Br_{1-x} Cl_x), NCs,并将其与 AuNCs 复合构成纳米异质结构,如 图 14(d) 所示。光激发下,在 CsPb(Br_{1-x}Cl_x),和 Au 之间形成内建电场,促进了光生载流子的分离 和迁移,通过溶解的氧气对光生电子的捕获生成 超氧自由基·O,⁻,同时 Au NCs 增强了羟基自由 基·OH 的形成,使得 CsPb(Br1-*Cl*)3-Au 在 6 h 内降解了 71% 的苏丹红 Ⅲ (20 mL,2.43 mol· mL⁻¹),降解速率比纯组分 CsPb(Br_{1-x}Cl_x),提高 了3倍以上。Xu等^[118]采用湿化学法合成 MASnI₃/TiO, 异质结构,将其用于降解染料罗丹 明 B。实验表明, MASnI₃/TiO₂在40 min 内可降 解 97% 的罗丹明 B。但由于 Sn²⁺极易被氧化为 Sn4+,需要提升其抗氧化性以提高锡基钙钛矿光 催化材料的可重复利用率。最近,Hu 等^[119]创新 性地将纳米银、CsPbBr, QDs、块体 g-C₃N₄(CN)组 合成三元体系结构 Ag-CsPbBr₃/CN, 如图 14(e) 所示。在可见光条件下, Ag-CsPbBr₃/CN的光催 化降解性能相较于其他组分得到了极大的提升, 纳米银质量分数为 7% 的组分可以在 140 min 内 有效降解7-氨基头孢菌素酸溶液,降解速率常数 *k*_{abs}高达18.97×10⁻³ min⁻¹,如图14(f)所示。此 外,7% Ag-CsPbBr₃/CN 同样可以高效降解头孢克 肟和头孢曲松钠,140 min 内的降解效率分别为 94.23%和93.41%。光催化降解效率的提高来 源于增强了光催化材料对反应底物的吸附能力及 三元体系结构对光生载流子分离和迁移的促进 作用。

综上所述, MHPs 在光催化有机物的合成及 降解的应用中表现出优越的性能, 但目前仍面临 着诸多问题与挑战, 如催化效率、催化稳定性和催



- 图 14 (a) FAPbBr₃/TiO₂ 光催化氧化苄基醇的机理^[110];(b) CsPbCl₃ QDs 降解 MO 的过程^[115];(c) CsPbBr₃ 加入乙醇前后 XRD 对比^[116];(d) CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au 的制备示意图及其光催化机理^[117];(e) 三元体系 Ag-CsPbBr₃/CN 的合成过程;(f) 不同组分的光催化降解速率^[119]。
- Fig. 14 (a) Corresponding schematic of the proposed selective photocatalytic benzyl alcohol to benzaldehyde oxidation process over the FAPbBr₃/TiO₂ hybrid^[110]. (b) Image of MO degradation using CsPbCl₃ QDs^[115]. (c) XRD pattern of fresh and ethanol soaked CsPbBr₃^[116]. (d) Preparation diagram of CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au nanoheterostructures and the mechanisms for the photocatalytic degradation of Sudan Red III ^[117]. (e) Synthetic process of the Ag-CsPbBr₃/CN ternary assembly(not to scale). (f) Photocatalytic degradation rate constant $k^{[119]}$.

化产物提纯等。在光催化效率方面,提高光生载 流子的利用率是关键。可以通过引入助催化剂或 构造异质结界面,一方面,可以促进光生电子-空 穴对的分离和迁移;另一方面,可以增强光催化材 料对反应底物的吸附能力及光催化材料的稳定 性。在催化稳定性方面,光催化有机物转化的反 应条件常涉及水相和极性有机溶剂,仅通过表面 配体包覆的方式不足以提升 MHPs 的长期稳定 性,需要进一步提出解决稳定性的优化方案。在 催化产物提纯方面,目前对这方面的研究报道较 少,可以考虑通过化学分离提纯的方式,对溶液中 的产物逐一分离。整体来说,MHPs 在光催化有 机物转化方面的研究仍需进一步深入,其催化效 率、催化稳定性、催化底物的广延性等仍有较大的 提升空间。

5 总结与展望

MHPs 优异的光电特性使其近年来在光催化 析氢、光催化还原 CO, 及光催化有机物转化等方

面都取得了不错的研究进展。目前,不同课题组 所采取的光催化实验手段和评判方法不尽相同, 对于评判光催化效果带来一定的差异。总的来 说, MHPs 的光催化应用研究仍处于初步阶段,其 光催化效率、稳定性、目标产物选择性及催化底物 的广延性等光催化性能仍有很大的提升空间。提 高 MHPs 的光催化性能,其核心在于提高光生载 流子的利用率和 MHPs 的环境稳定性。针对光生 载流子的利用率问题,一方面可以采用助催化剂 掺杂或构造表面异质结构等策略,促进光生载流 子的分离和迁移效率,增加光催化材料与反应底 物的接触面积和吸附能力:另一方面可以通过原 位钝化和等效配体等策略减少制备过程中引入的 缺陷态,抑制光生载流子在迁移过程中的缺陷态 复合。针对 MHPs 环境稳定性问题,可以通过组 分工程优化钙钛矿的晶体结构,或采用无极性或 低极性的溶剂作为反应溶剂,降低环境因素(光、 氧、水分等)对结构造成的破坏。此外,可以从平 衡光生载流子利用率和环境稳定性的角度考虑,

选择合适的材料对 MHPs 进行钝化处理,以提升 环境稳定性。针对反应底物的广延性问题,可以 考虑卤素替换或量子限域效应策略,扩宽 MHPs 的带隙宽度,使得更多反应底物的氧化-还原电势 处于带隙中成为可能。同时,考虑到光催化聚合 某些特性有机物时可以采用光催化的方式对低维 钙钛矿材料进行包覆处理,如纳米片和纳米线,以 解决其在光电器件应用中稳定性差的困扰,从而 扩宽 MHPs 光催化的应用范围。相信随着 MHPs 在光电领域的不断深入发展,MHPs 在化工能源、 环境治理、绿色有机化学和光电器件等领域都将 具有广阔的应用前景。通过合理的调控手段, MHPs 有望成为新一代高效率、高经济性、高普适 性的光催化材料。

参考文 献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5358):37-38.
- [2] TACHIBANA Y, VAYSSIERES L, DURRANT J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting [J]. Nat. Photonics, 2012,6(8):511-518.
- [3] ZHANG G Q, SUN S R, JIANG W H, et al. A novel perovskite SrTiO₃-Ba₂FeNbO₆ solid solution for visible light photocatalytic hydrogen production [J]. Adv. Energy Mater., 2016,7(2):1600932-1-7.
- [4] CHUNG K H, PARK Y K, KIM H, et al. Effect of liquid phase plasma irradiation on production by photocatalytic water splitting over SrTiO₃ photocatalysts [J]. ChemCatChem, 2019,11(24):6451-6459.
- [5] WANG J J, TENG J, PU L Z, et al. Double-hole-mediated coupling of anionic dopants in perovskite NaNbO₃ for efficient solar water splitting [J]. Int. J. Quant. Chem., 2019,119(14):e25930-1-11.
- [6] WANG X, HISATOMI T, WANG Z, et al. Core-shell-structured LaTaON₂ transformed from LaKNaTaO₅ plates for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019,58(31):10666-10670.
- [7] LIU Y L, ZHANG M F, TUNG C H, et al. . TiO₂ photocatalytic cyclization reactions for the syntheses of aryltetralones [J]. ACS Catal. , 2016,6(12):8389-8394.
- [8] ONG C B, NG L Y, MOHAMMAD A W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications [J]. Renew. Sustain. Energy Rev., 2018,81:536-551.
- [9] SU Y, LI H F, MA H B, et al. Controlling surface termination and facet orientation in Cu₂O nanoparticles for high photocatalytic activity: a combined experimental and density functional theory study [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(9):8100-8106.
- [10] YANG J H, YAN H J, WANG X L, et al. Roles of cocatalysts in Pt-PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for photocatalytic hydrogen production [J]. J. Catal., 2012,290:151-157.
- [11] ALOTAIBI B, FAN S Z, WANG D F, et al. Wafer-level artificial photosynthesis for CO₂ reduction into CH₄ and CO using GaN nanowires [J]. ACS Catal., 2015,5(9):5342-5348.
- [12] YU S, FAN X B, WANG X, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution with ligand engineered all-inorganic InP and InP/ZnS colloidal quantum dots [J]. Nat. Commun., 2018,9(1):4009-1-10.
- [13] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of graphene/C₃N₄ composites [J]. J. Phys. Chem. C, 2011,115(15):7355-7363.
- [14] HE R A, CAO S W, ZHOU P, et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts [J]. Chin. J. Catal., 2014,35(7):989-1007.
- [15] WEN J Q, XIE J, CHEN X B, et al. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts [J]. Appl. Surf. Sci., 2017, 391:72-123.
- [16] GE M Z, LI Q S, CAO C Y, et al. One-dimensional TiO₂ nanotube photocatalysts for solar water splitting [J]. Adv Sci., 2017,4(1):1600152-1-31.
- [17] ZHONG Q X, CAO M H, XU Y F, et al. L-type ligand-assisted acid-free synthesis of CsPbBr₃ nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield and high stability [J]. Nano Lett., 2019,19(6):4151-4157.
- [18] WU Y, WEI C T, LI X M, et al. In situ passivation of PbBr₆₄ octahedra toward blue luminescent CsPbBr₃ nanoplatelets with near 100% absolute quantum yield [J]. ACS Energy Lett., 2018,3(9):2030-2037.

- [19] PAN J, SHANG Y Q, YIN J, et al. Bidentate ligand-passivated CsPbI₃ perovskite nanocrystals for stable near-unity photoluminescence quantum yield and efficient red light-emitting diodes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2018,140(2):562-565.
- [20] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. Nano Lett., 2015, 15(6):3692-3696.
- [21] LIN C D, LI S Y, ZHANG W S, et al. Effect of bromine substitution on the ion migration and optical absorption in MAPbI₃ perovskite solar cells: the first-principles study [J]. ACS Appl. Energy Mater., 2018,1(3):1374-1380.
- [22] ZHANG F Y, YANG B, LI Y J, et al. Extra long electron-hole diffusion lengths in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite single crystals [J]. J. Mater. Chem. C, 2017,5(33):8431-8435.
- [23] ZHUMEKENOV A A, SAIDAMINOV M I, HAQUE M A, et al. Formamidinium lead halide perovskite crystals with unprecedented long carrier dynamics and diffusion length [J]. ACS Energy Lett., 2016,1(1):32-37.
- [24] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009,131(17):6050-6051.
- [25] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. Adv. Mater., 2015,27(44):7162-7167.
- [26] WANG Y, LI X M, SONG J Z, et al. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. Adv. Mater., 2015, 27(44):7101-7108.
- [27] LI X M, YU D J, CAO F, et al. . Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution-recyrstallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability [J]. Adv. Funct. Mater. , 2016,26(32): 5903-5912.
- [28] SAHLI F, WERNER J, KAMINO B A, et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency [J]. Nat. Mater., 2018,17(9):820-826.
- [29] PARK N G. Research direction toward scalable, stable, and high efficiency perovskite solar cells [J]. Adv. Energy Mater., 2020,10(13):1903106.
- [30] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. Nat. Photonics, 2014,8(7): 506-514.
- [31] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. Nat. Nanotechnol., 2015,10(5):391-402.
- [32] CHENG Z Y, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites:structure,optical properties, film preparation, patterning and templating engineering [J]. CrystEngComm, 2010,12(10):2646-2662.
- [33] SUBHANI W S, WANG K, DU M Y, et al. Goldschmidt-rule-deviated perovskite CsPbIBr₂ by barium substitution for efficient solar cells [J]. Nano Energy, 2019,61:165-172.
- [34] KIESLICH G, SUN S J, CHEETHAM A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog [J]. Chem. Sci., 2014,5(12):4712-4715.
- [35] KOVALENKO M V, PROTESESCU L, BODNARCHUK M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals [J]. Science, 2017,358(6364):745-750.
- [36] TRAVIS W, GLOVER E N K, BRONSTEIN H, et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system [J]. Chem. Sci., 2016,7(7):4548-4556.
- [37] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019,48(1):310-350.
- [38] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations:phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. Inorg. Chem., 2013,52(15): 9019-9038.
- [39] QUARTI C, MOSCONI E, BALL J M, et al. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells [J]. Energy Environ. Sci., 2016,9(1): 155-163.
- [40] OSTERLOH F E. Photocatalysis versus photosynthesis: a sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and

chemical transformations [J]. ACS Energy Lett., 2017,2(2):445-453.

- [41] ZHOU H L, QU Y Q, ZEID T, et al. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures [J]. Energy Environ. Sci., 2012,5(5):6732-6743.
- [42] FENG J, XIAO B. Crystal structures, optical properties, and effective mass tensors of CH₃NH₃PbX₃(X = I and Br) phases predicted from HSE06 [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2014,5(7):1278-1282.
- [43] MOSCONI E, UMARI P, DE ANGELIS F. Electronic and optical properties of MAPbX₃ perovskites(X = I, Br, Cl): a unified DFT and GW [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016,18(39):27158-27164.
- [44] IMRAN M, CALIGIURI V, WANG M J, et al. Benzoyl halides as alternative precursors for the colloidal synthesis of leadbased halide perovskite nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2018,140(7):2656-2664.
- [45] MALGRAS V, TOMINAKA S, RYAN J W, et al. Observation of quantum confinement in monodisperse methylammonium lead halide perovskite nanocrystals embedded in mesoporous silica [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (42): 13874-13881.
- [46] CHEN J, DONG C W, IDRISS H, et al. Metal halide perovskites for solar-to-chemical fuel conversion [J]. Adv. Energy Mater., 2020,10(13):1902433-1-15.
- [47] CAO X R, TIAN G H, CHEN Y J, et al.. Hierarchical composites of TiO₂ nanowire arrays on reduced graphene oxide nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance [J]. J. Mater. Chem. A, 2014,2(12):4366-4374.
- [48] SASIKALA R, SHIROLE A, SUDARSAN V, et al. . Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route:photocatalytic activity for hydrogen generation [J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2009, 34(9):3621-3630.
- [49] HAN W Y,ZHU W P,ZHANG P Y, et al. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light [J]. Catal. Today, 2004,90(3-4):319-324.
- [50] OSTERLOH F E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water [J]. Chem. Mater., 2008,20(1): 35-54.
- [51] YIN W J, SHI T T, YAN Y F. Superior photovoltaic properties of lead halide perovskites: insights from first-principles theory [J]. J. Phys. Chem. C, 2015,119(10):5253-5264.
- [52] PARK G D, LEE C W, NAM K T. Recent advances and perspectives of halide perovskite photocatalyst [J]. Curr. Opin. Electrochem., 2018,11:98-104.
- [53] KOH T M, FU K W, FANG Y N, et al. Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells [J]. J. Phys. Chem. C, 2014,118(30):16458-16462.
- [54] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, et al. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. Nat. Mater., 2018,17(5):394-405.
- [55] TONG J H, SONG Z N, KIM D H, et al. Carrier lifetimes of >1 μs in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells [J]. Science, 2019,364(6439):475-479.
- [56] CHOUHAN A S, JASTI N P, HADKE S, *et al.*. Large grained and high charge carrier lifetime CH₃NH₃PbI₃ thin-films: implications for perovskite solar cells [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2017,17(10):1335-1340.
- [57] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths >175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals [J]. Science, 2015, 347 (6225):967-970.
- [58] CHEN J S, LIU D Z, AL-MARRI M J, et al. Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application [J]. Sci. China Mater., 2016,59(9):719-727.
- [59] ARISTIDOU N, EAMES C, SANCHEZ-MOLINA I, et al. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells [J]. Nat. Commun., 2017,8:15218.
- [60] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, et al. Morphology evolution and degradation of CsPbBr₃ nanocrystals under blue lightemitting diode illumination [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(8):7249-7258.
- [61] CHRISTIANS J A, MIRANDA HERRERA P A, KAMAT P V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of CH₃NH₃PbI₃ perovskite upon controlled exposure to humidified air [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015,137(4):1530-1538.
- [62] MOSCONI E, AZPIROZ J M, DE ANGELIS F. Ab initio molecular dynamics simulations of methylammonium lead iodide

perovskite degradation by water [J]. Chem. Mater., 2015,27(13):4885-4892.

- [63] LEGUY A M A, HU Y H, CAMPOY-QUILES M, et al. Reversible hydration of CH₃NH₃PbI₃ in films, single crystals, and solar cells [J]. Chem. Mater., 2015, 27(9):3397-3407.
- [64] BI C H, WANG S X, LI Q, et al. Thermally stable copper (II) -doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(5):943-952.
- [65] GUAN H L,ZHAO S Y,WANG H X, et al. Room temperature synthesis of stable single silica-coated CsPbBr₃ quantum dots combining tunable red emission of Ag-In-Zn-S for high-CRI white light-emitting diodes [J]. Nano Energy, 2020,67: 104279.
- [66] YANG D D, LI X M, ZHOU W H, et al. CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. Adv. Mater., 2019,31(30):1900767-1-8.
- [67] PARK S, CHANG W J, LEE C W, et al. Photocatalytic hydrogen generation from hydriodic acid using methylammonium lead iodide in dynamic equilibrium with aqueous solution [J]. Nat. Energy, 2016,2(1):16185-1-19.
- [68] XIAO M, HAO M M, LYU M Q, et al. . Surface ligands stabilized lead halide perovskite quantum dot photocatalyst for visible light-driven hydrogen generation [J]. Adv. Funct. Mater., 2019,29(48):1905683.
- [69] WU Y Q, WANG P, ZHU X L, et al. . Composite of CH₃NH₃PbI₃ with reduced graphene oxide as a highly efficient and stable visible-light photocatalyst for hydrogen evolution in aqueous HI solution [J]. Adv. Mater., 2018,30(7):1704342.
- [70] WANG X M, WANG H, ZHANG H F, et al. Dynamic interaction between methylammonium lead iodide and TiO₂ nanocrystals leads to enhanced photocatalytic H₂ evolution from HI splitting [J]. ACS Energy Lett., 2018,3(5):1159-1164.
- [71] WANG F, LIU X Y, ZHANG Z G, et al. A noble-metal-free MoS₂ nanosheet-coupled MAPbI₃ photocatalyst for efficient and stable visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Chem. Commun., 2020,56(22):3281-3284.
- [72] OU M, TU W W, YIN S M, et al. Amino-assisted anchoring of CsPbBr₃ perovskite quantum dots on porous g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(41):13570-13574.
- [73] KONG Z C, LIAO J F, DONG Y J, et al. Core@ shell CsPbBr₃@ zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. ACS Energy Lett., 2018,3(11):2656-2662.
- [74] XU Y F, YANG M Z, CHEN B X, et al. A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO₂ reduction [J]. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(16):5660-5663.
- [75] XU Y F, WANG X D, LIAO J F, et al. . Amorphous-TiO₂-encapsulated CsPbBr₃ nanocrystal composite photocatalyst with enhanced charge separation and CO₂ fixation [J]. Adv. Mater. Interfaces, 2018,5(22):1801015.
- [76] WANG L,XIAO H,CHENG T, et al. Pb-activated amine-assisted photocatalytic hydrogen evolution reaction on organicinorganic perovskites [J]. J. Am. Chem. Soc., 2018,140(6):1994-1997.
- [77] AGMON N. The Grotthuss mechanism [J]. Chem. Phys. Lett., 1995,244(5-6):456-462.
- [78] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. . Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. Chem. Rev., 2010,110(11):6503-6570.
- [79] WANG T, YUE D T, LI X, et al. Lead-free double perovskite Cs₂AgBiBr₆/RGO composite for efficient visible light photocatalytic H₂ evolution [J]. Appl. Catal. B:Environ., 2020,268:118399-1-7.
- [80] GUO Y M,LIU G N,LI Z X, et al. Stable lead-free (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite for photocatalytic hydrogen generation [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2019,7(17):15080-15085.
- [81] WANG H, WANG X M, CHEN R T, et al. Promoting photocatalytic H₂ evolution on organic-inorganic hybrid perovskite nanocrystals by simultaneous dual-charge transportation modulation [J]. ACS Energy Lett., 2019,4(1):40-47.
- [82] ZHAO Z J, WU J J, ZHENG Y Z, et al. Ni₃C-decorated MAPbI₃ as visible-light photocatalyst for H₂ evolution from HI splitting [J]. ACS Catal., 2019,9(9):8144-8152.
- [83] LI R, LI X T, WU J J, et al. Few-layer black phosphorus-on-MAPbI₃ for superb visible-light photocatalytic hydrogen evolution from HI splitting [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2019,259:118075.
- [84] HOFFMAN J B, SCHLEPER A L, KAMAT P V. Transformation of sintered CsPbBr₃ nanocrystals to cubic CsPbI₃ and gradient CsPbBr_xI_{3-x} through halide exchange [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2016,138(27):8603-8611.
- [85] KIM M C, KIM B J, SON D Y, et al. Observation of enhanced hole extraction in Br concentration gradient perovskite materials [J]. Nano Lett., 2016,16(9):5756-5763.

- [86] WU Y Q, WANG P, GUAN Z H, *et al.*. Enhancing the photocatalytic hydrogen evolution activity of mixed-halide perovskite $CH_3NH_3PbBr_{3-x}I_x$ achieved by bandgap funneling of charge carriers [J]. *ACS Catal.*, 2018,8(11):10349-10357.
- [87] GUAN Z H, WU Y Q, WANG P, et al. Perovskite photocatalyst CsPbBr_{3-x}I_x with a bandgap funnel structure for H₂ evolution under visible light [J]. Appl. Catal. B:Environ., 2019,245:522-527.
- [88] HUANG H, CHEN B K, WANG Z G, et al.. Water resistant CsPbX₃ nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light-emitting devices [J]. Chem. Sci., 2016, 7(9):5699-5703.
- [89] ZHAO Z J, WU J J, ZHENG Y Z, et al. Stable hybrid perovskite MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Appl. Catal. B:Environ., 2019,253:41-48.
- [90] SYZGANTSEVA O A, SALIBA M, GRÄTZEL M, et al. Stabilization of the perovskite phase of formamidinium lead triiodide by methylammonium, Cs, and/or Rb doping [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2017,8(6):1191-1196.
- [91] YUE D T, ZHANG T Y, WANG T, et al. Potassium stabilization of methylammonium lead bromide perovskite for robust photocatalytic H₂ generation [J]. EcoMat, 2020,2(1);e12015-1-5.
- [92] SAKAKURA T, CHOI J C, YASUDA H. Transformation of carbon dioxide [J]. Chem. Rev., 2007, 107(6):2365-2387.
- [93] KANHERE P, CHEN Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts [J]. *Molecules*, 2014,19(12): 19995-20022.
- [94] SCHNEIDER J, JIA H F, MUCKERMAN J T, et al. . Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts [J]. Chem. Soc. Rev., 2012,41(6):2036-2051.
- [95] LI X, YU J G, JARONIEC M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels [J]. Chem. Rev., 2019,119(6):3962-4179.
- [96] HOU J G, CAO S Y, WU Y Z, et al. Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO₂ reduction [J]. *Chem. Eur. J.*, 2017,23(40):9481-9485.
- [97] XU Y F, YANG M Z, CHEN H Y, et al. Enhanced solar-driven gaseous CO₂ conversion by CsPbBr₃ nanocrystal/Pd nanosheet schottky-junction photocatalyst [J]. ACS Appl. Energy Mater., 2018,1(9):5083-5089.
- [98] PAN A Z, MA X Q, HUANG S Y, et al. CsPbBr₃ perovskite nanocrystal grown on MXene nanosheets for enhanced photoelectric detection and photocatalytic CO₂ reduction [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(21):6590-6597.
- [99] CHEN Z J, HU Y G, WANG J, et al. Boosting photocatalytic CO₂ reduction on CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by immobilizing metal complexes [J]. Chem. Mater., 2020,32(4):1517-1525.
- [100] WAN S P, OU M, ZHONG Q, et al. Perovskite-type CsPbBr₃ quantum dots/UiO-66(NH₂) nanojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for CO₂ reduction [J]. Chem. Eur. J., 2019,358:1287-1295.
- [101] WU L Y, MU Y F, GUO X X, et al. Encapsulating perovskite quantum dots in iron-based metal-organic frameworks (MOFs) for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019,58(28):9491-9495.
- [102] GUO S H,ZHOU J,ZHAO X, et al. Enhanced CO₂ photoreduction via tuning halides in perovskites [J]. J. Catal., 2019,369:201-208.
- [103] MU Y F,ZHANG W,GUO X X, et al. Water-tolerant lead halide perovskite nanocrystals as efficient photocatalysts for visible-light-driven CO₂ reduction in pure water [J]. ChemSusChem, 2019,12(21):4769-4774.
- [104] ZHOU L, XU Y F, CHEN B X, et al. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals [J]. Small, 2018,14(11):e1703762-1-7.
- [105] WANG X D, HUANG Y H, LIAO J F, et al. In situ construction of a Cs₂SnI₆ perovskite nanocrystal/SnS₂ nanosheet heterojunction with boosted interfacial charge transfer [J]. J. Am. Chem. Soc., 2019,141(34):13434-13441.
- [106] LU C, ITANZE D S, ARAGON A G, et al. Synthesis of lead-free Cs₃Sb₂Br₉ perovskite alternative nanocrystals with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity [J]. Nanoscale, 2020,12(5):2987-2991.
- [107] CHEN K, DENG X H, DODEKATOS G, et al. Photocatalytic polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene over cesium lead iodide perovskite quantum dots [J]. J. Am. Chem. Soc., 2017,139(35):12267-12273.
- [108] WONG Y C, DE ANDREW NG J, TAN Z K. Perovskite-initiated photopolymerization for singly dispersed luminescent nanocomposites [J]. Adv. Mater., 2018,30(21):1800774-1-6.
- [109] WU W B, WONG Y C, TAN Z K, et al. Photo-induced thiol coupling and C-H activation using nanocrystalline lead-

halide perovskite catalysts [J]. Catal. Sci. Technol. , 2018, 8(16): 4257-4263.

- [110] HUANG H W, YUAN H F, JANSSEN K P F, et al. Efficient and selective photocatalytic oxidation of benzylic alcohols with hybrid organic-inorganic perovskite materials [J]. ACS Energy Lett., 2018,3(4):755-759.
- [111] SCHÜNEMANN S, VAN GASTEL M, TÜYSÜZ H. A CsPbBr₃/TiO₂ composite for visible-light-driven photocatalytic benzyl alcohol oxidation [J]. ChemSusChem, 2018,11(13):2057-2061.
- [112] ZHU X L,LIN Y X,SUN Y, et al. Lead-halide perovskites for photocatalytic α-alkylation of aldehydes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2019,141(2):733-738.
- [113] ZHU X L,LIN Y X,MARTIN J S, et al. Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis [J]. Nat. Commun., 2019,10(1):2843.
- [114] DAI Y T, POIDEVIN C, OCHOA-HERNÁNDEZ C, et al. A supported bismuth halide perovskite photocatalyst for selective aliphatic and aromatic C—H bond activation [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2020,59(14):5788-5796.
- [115] GAO G, XI Q Y, ZHOU H, et al. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis [J]. Nanoscale, 2017, 9(33):12032-12038.
- [116] QIAN X X, CHEN Z, YANG X R, et al. Perovskite cesium lead bromide quantum dots: a new efficient photocatalyst for degrading antibiotic residues in organic system [J]. J. Clean. Prod., 2020,249:119335.
- [117] FENG X B, JU H M, SONG T H, et al. . Highly efficient photocatalytic degradation performance of CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃-Au nanoheterostructures [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2019,7(5):5152-5156.
- [118] ZHANG W N,ZHAO Q G, WANG X H, et al. Lead-free organic-inorganic hybrid perovskite heterojunction composites for photocatalytic applications [J]. Catal. Sci. Technol., 2017,7(13):2753-2762.
- [119] ZHAO Y Y, WANG Y B, LIANG X H, et al. . Enhanced photocatalytic activity of Ag-CsPbBr₃/CN composite for broad spectrum photocatalytic degradation of cephalosporin antibiotics 7-ACA [J]. Appl. Catal. B: Environ., 2019, 247: 57-69.



黄浩(1996-),男,广东高州人,硕 士研究生,2019年于广东工业大学 获得学士学位,主要从事金属卤化 物钙钛矿材料的制备及其光电器 件、光催化反应方向的研究。

E-mail: huanghao1.23@ outlook.com



赵韦人(1965 -),男,浙江诸暨人,博 士,教授,1996 年于北京科技大学获 得博士学位,主要从事无机发光材料 及器件的研究。

E-mail: zwren@gdut.edu.cn