

全无机卤化钙钛矿复合光催化剂的 可见光催化性能研究

李琰堃¹ 张冬青² 牛晓君^{1,2,3,4*} 宋 琪¹ 马金玲¹ 赖森潮¹

(1.华南理工大学环境与能源学院,广州 510006;
2.广东石油化工大学环境科学与工程学院,茂名 525000;
3.污染控制与资源化国家重点实验室,南京 210093;
4.广东省大气环境与污染控制重点实验室,广州 510640)

摘 要 全无机卤化钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 近年来引起了越来越多的关注,并由于其优异的光电性能而被广泛用于太阳能电池和发光二极管。将全无机卤化钙钛矿应用于有机污染物的光催化降解领域,通过重结晶法在室温下合成高纯度的 $\text{Au-CsPbBr}_3 @\text{GO}$ 复合光催化剂,进一步降低了钙钛矿型复合光催化剂的制备成本。 $\text{Au-CsPbBr}_3 @\text{GO}$ 复合光催化剂用于降解水中不溶性致癌物质苏丹红Ⅲ,表现出优异的可见光催化性能。结果表明:在可见光的作用下,15mg 复合光催化剂在 60min 内降解了 60% 的苏丹红Ⅲ,并且在 200min 内的降解率达到了 80%,空穴和羟基自由基是可见光催化降解苏丹红Ⅲ的主要活性物种。

关键词 全无机卤化钙钛矿,金,氧化石墨烯,苏丹红Ⅲ,可见光催化

Visible-light photocatalytic activity of all inorganic halogenated perovskite composite

Li Yankun¹ Zhang Dongqing² Niu Xiaojun^{1,2,3,4} Song Qi¹ Ma Jinling¹ Lai Senchao¹

(1.School of Environment and Energy,South China University of Technology,Guangzhou 510006;2.School of Environmental Science and Engineering,Guangdong University of Petrochemical Technology,Maoming 525000;3.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse,Nanjing 210093;4.Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control,Guangzhou 510640)

Abstract The all-inorganic halogenated perovskite CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) has attracted more and more attention in recent years and is widely used in solar cells and light-emitting diodes due to its excellent photoelectric properties. All-inorganic halogenated perovskites were used in the field of photocatalytic degradation of organic pollutants. The high-purity $\text{Au-CsPbBr}_3 @\text{GO}$ composite photocatalyst was synthesized by recrystallization at room temperature, which further reduced the preparation cost of the photocatalyst. $\text{Au-CsPbBr}_3 @\text{GO}$ was used to degrade the water-insoluble carcinogen sudan red Ⅲ, and exhibitd excellent visible light catalytic performance. The results shown that under the action of visible light, 15mg of the photocatalyst degraded about 60% of sudan red Ⅲ in 60 minutes, and the degradation rate reached 80% in 200 minutes. The holes and hydroxyl radicals were the main active species of visible light catalytic degradation of sudan red Ⅲ.

Key words all inorganic halogenated perovskite, gold, graphene oxide, sudan red Ⅲ, visible light catalysis

钙钛矿自 1839 年被发现以来已被广泛应用。“钙钛矿”一词在早期仅指氧化物型钙钛矿。随着研究的进展,它通常被认为是一种结构类似于 CaTiO_3

的材料^[1],其分子式为 ABX_3 ,一般结构为八面体结构,外部结构为立方体。其中阳离子 A 通常为金属离子或有机小分子(如 Cs^+ 、 MA^+ 、 FA^+ 等),阳离子

基金项目:广东省自然科学基金(2017A030313239);中新国际联合研究所研究项目(202-A018001);国家重点研究发展计划(2019YFA0210400)

作者简介:李琰堃(1995-),男,硕士,主要研究方向为光催化。

联系人:牛晓君,男,教授。

B 通常为二价或三价金属离子(如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 等),阴离子 X 通常是硫族元素或卤素元素(例如 O^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 等)^[2]。自 2009 年首次报道甲基碘敏化太阳能电池以来,钙钛矿就成了太阳能转换的热点^[3]。近年来,由于无机钙钛矿的载流子寿命长、光致发光量子产率高、缺陷密度低、带隙大、发射光谱可调性好、成本低和合成简单等优点,被广泛用于各种光电器件中^[4-8]。例如 LED^[9]、激光器^[10] 和光电晶体管。随着研究的发展,全无机卤化钙钛矿已逐步应用于光催化领域。Harun 团队制备了 $\text{CsOBr}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料,用于可见光催化的苯甲醇氧化^[11]。Drialys 团队制备了全无机的金属卤化物钙钛矿量子点光催化降解橡胶促进剂 2-硫醇基苯并噻唑(MBT)^[12]。Ou 和 Xu 等^[13-14]使用卤化钙钛矿和石墨烯结构的复合材料完成了 CO_2 的还原。Gao 等^[15]讨论了 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)中卤素的变化对有机染料去除的影响。由此看来,全无机卤化钙钛矿在光催化领域的应用逐渐成熟。

近年来,随意排放的有机染料成为环境污染的主要来源之一,并且有机染料存在的毒性和致癌性会直接影响人类的身体健康。因此,开发环境友好型的去除有机染料的方法对于人类的生命和可持续发展是至关重要的^[16-17]。太阳能是自然界中广泛存在的能源,在各种太阳能转换技术中,光催化已被证明是解决上述问题一种有效而有前途的方法^[18-20]。

本研究考察了 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ 氧化石墨烯($\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO)在可见光驱动下去除苏丹红Ⅲ的性能。目前,还尚未有这方面的相关报道。苏丹红Ⅲ是一种亲脂性偶氮型染料,含有萘化合物,在食品添加剂中非法使用会致癌,对人体肝脏和肾脏器官具有明显的毒性作用。更重要的是,苏丹红Ⅲ具有水不溶性,传统的水生物处理技术在处理苏丹红Ⅲ时有一定的局限性。本研究主要利用了重结晶法和表面配体还原技术合成了高纯度的 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3/\text{GO}$ 、 Au-CsPbBr_3 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO 复合材料,值得注意的是所有反应都是在室温下进行。 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO 复合材料具有比常规光催化材料和纯 CsPbBr_3 优异的光催化活性,这表明 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO 复合材料在光催化领域具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

PbBr_2 (99.0%)、 CsBr (99.9%)、N,N-二甲基

甲酰胺(DMF, 99.5%)、乙醇(99.5%)、油酸(OA, AR)、油胺(OAm, 80%~90%)、四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、石墨(99.95%)、 NaNO_3 (99.99%)、 H_2O_2 (AR)、苯醌(BQ, 99%)、异丙醇(IPA, 99.95%)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na),上海阿拉丁试剂有限公司;甲苯(AR)、 H_2SO_4 (AR)、 KMnO_4 (99.5%),广州化学试剂厂;所有试剂无需进一步纯化。

X 射线衍射仪(XRD, Empyrean 型),荷兰帕纳科公司;带能谱仪的扫描电镜(SEM 及 EDS, Merlin 型),德国蔡司公司;荧光光谱仪(PL, F-7000 型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Agilent 8453 型),安捷伦科技有限公司。

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

GO 的合成参照 Xu 所述的方法并加以改进^[14]。在剧烈的搅拌下,使 0.5g 石墨、0.5g NaNO_3 、23mL H_2SO_4 和 3g KMnO_4 在冰浴中充分混合,然后将混合物在室温下搅拌 120min,搅拌完成之后添加 46mL 超纯水,并将混合物在 95℃ 下保存 1.5h。通过添加 10mL H_2O_2 除去未反应的 KMnO_4 。GO 通过使用 10% HCl 和水-乙醇的混合溶剂来纯化,最后在 70℃ 下干燥。

1.3 CsPbBr_3 的制备

利用改进的重结晶方法制备 CsPbBr_3 ^[15]。首先,将 0.4mmol PbBr_2 溶解在 10mL DMF 中,搅拌溶液直至固体溶解,然后加入 1mL OA 和 0.5mL OAm 作为反应的表面配体。同时,在搅拌下将 0.4mmol CsBr 添加到上述混合溶液中反应一段时间。最后,在剧烈搅拌下将 1mL 前驱体溶液加入到 10mL 甲苯中。通过离心获得最终产物,并用乙醇/甲苯的混合物进一步纯化得到高纯度的 CsPbBr_3 。

1.4 $\text{CsPbBr}_3@$ GO 的制备

将上述制得的 GO 加入到 DMF 中,超声处理 60min,然后以 5000r/min 离心 10min,得到 GO 的 DMF 溶液。 $\text{CsPbBr}_3@$ GO 的合成依然遵循上述方法,但用 GO 的 DMF 溶液代替 CsPbBr_3 制备中的 DMF 溶液。

1.5 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO 的制备

按照 Feng 等^[21]的方法进行改进合成含有贵金属 Au 修饰的 $\text{Au-CsPbBr}_3@$ GO 复合光催化材料。简单来说,将 10mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 添加到 $\text{CsPbBr}_3@$ GO 分散的甲苯溶液(20mL)中。搅拌 10min 后,将混合物储存在 20mL 小瓶中。 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 可

以被附着在 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 表面的 OAm 还原,从而使 Au 附着在 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的表面上。

1.6 光催化活性分析实验

使用苏丹红Ⅲ的可见光催化降解来确定催化剂的催化活性。在进行正式照射实验前将 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 复合催化剂与苏丹红Ⅲ溶液充分混合(超声处理 10min),并将混合物暗反应 30min,以确保复合光催化剂和苏丹红Ⅲ之间达到吸附-解吸平衡。用 500W 的 Xe 灯当作光源照明溶液,并配备滤光片($\lambda \geq 420\text{nm}$)以滤除多余的紫外线。通过测量溶液的 UV-Vis 吸收来表征苏丹红Ⅲ的浓度(C)。通过 C_t/C_0 与时间的关系进一步研究了光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 XRD 谱图。

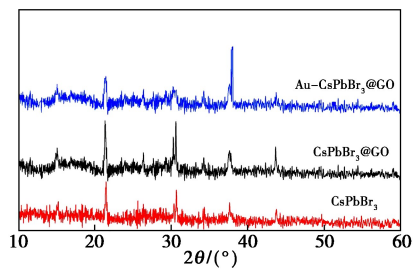


图 1 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 XRD 谱图

由图可见, $2\theta = 15.22^\circ, 21.51^\circ, 26.32^\circ, 30.71^\circ, 37.63^\circ$ 和 43.72° 处出现的衍射峰分别对应于 CsPbBr_3 的 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ 和 $\{202\}$ 晶面。所有 XRD 衍射峰均与 CsPbBr_3 的标准图谱一致(JCPDS 编号 18-0364),并且在图中未观察到特征性杂质峰,这意味着成功制备了高纯度的复合光催化剂。通过添加 GO,可以清楚地观察到峰强度的增加和峰宽的增加。这表明 GO 和 CsPbBr_3 已成功复合,并将引起光催化活性的改变。当 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 溶液中时,在 $2\theta = 38.2^\circ$ 处出现了一个窄而尖锐的衍射峰,这归因于 Au 的 $\{111\}$ 立方面。并且可以观察到加宽的峰没有消失,表明成功合成了 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 复合光催化剂。

2.2 SEM 及 EDS 分析

图 2 为 CsPbBr_3 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 SEM 图及 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 EDS 谱图。

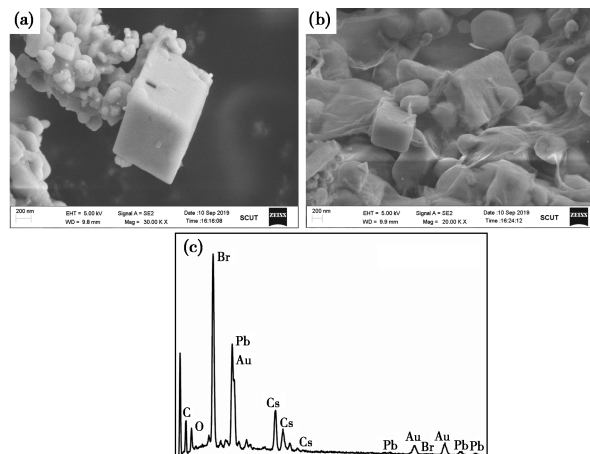


图 2 CsPbBr_3 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 SEM 图及

$\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 EDS 谱图

[(a) CsPbBr_3 的 SEM 图;(b) $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 SEM 图;

(c) $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 EDS 谱图]

由图 2(a—b)可见, CsPbBr_3 钙钛矿呈现出完整的立方结构,这进一步证明了 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的主体结构是完美制备的。 CsPbBr_3 钙钛矿被 GO 有效地包裹,这进一步证实在 GO 的存在下,复合光催化剂的比表面积增加,从而抑制了电子-空穴对的重组并有效地改善了光催化剂的性能。由图 2(c)可见,复合材料中存在 Cs、Pb、Br、Au、C 和 O 这 6 种元素。O 元素的存在是因为检测仪器具有某些背景元素,并不会影响本实验的数据。因此,前 5 种元素的存在表明成功制备了 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 复合光催化剂,并且没有其他杂质存在。

由 EDS 得出的 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 复合光催化剂的元素组成和含量见表 1。由表 1 可见,Br:Cs:Pb=3:1:1,进一步证实了成功制备了复合光催化剂。

表 1 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的元素组成和含量

元素	质量百分比/%	原子百分比/%
C	18.01	55.92
O	5.47	13.90
Br	27.50	16.83
Au	2.21	1.83
Cs	17.06	5.68
Pb	29.75	5.84
总计	100.00	100.00

2.3 PL 分析

图 3 为 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3@\text{GO}$ 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@\text{GO}$ 的 PL 谱图。

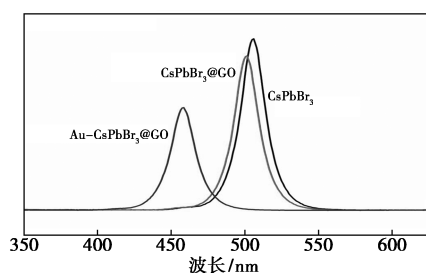


图 3 CsPbBr_3 , $\text{CsPbBr}_3@GO$ 和 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 的 PL 光谱图

由图可见, 3 种材料的峰值分别在 520nm、510nm 和 460nm 附近, 而可见光的范围在 400~760nm 之间, 因此这 3 种材料都可以被可见光所激发。其次, 加入 GO 后, $\text{CsPbBr}_3@GO$ 的谱线出现了轻微的蓝移, 峰值没有明显降低, 表明加入 GO 增加了复合光催化剂的比表面积, 电子-空穴对被抑制, 这增加了光催化的性能, 但这种作用不是很明显。最后, 在复合光催化剂体系中成功引入 Au 后, 谱线出现了明显的蓝移, 当 Au 附着在 $\text{CsPbBr}_3@GO$ 上时, 荧光强度也降低。这种减少是由于载流子从 CsPbBr_3 表面转移到 Au 表面, 从而有效地分离了电子-空穴对, 大大提高了复合光催化剂的光催化活性。

2.4 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 的可见光光催化性能分析

苏丹红 III 在不同催化剂体系下的光降解浓度 (C_t/C_0) 与照射时间的关系见图 4(a), 其中 C_0 为原始浓度, C_t 为经过 t min 照射后苏丹红 III 的浓度。 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂含量对苏丹红 III 光催化降解性能的影响见图 4(b)。

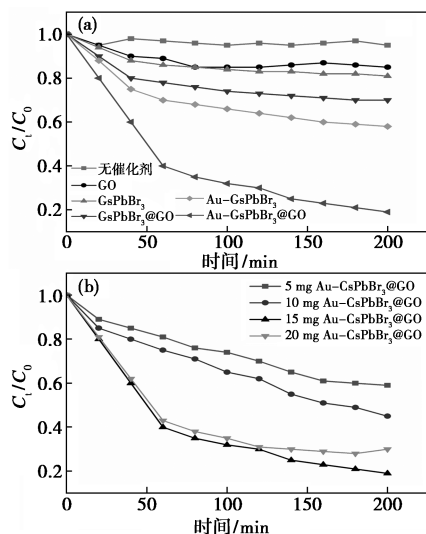


图 4 苏丹红 III 在不同催化剂体系下的光降解浓度 (C_t/C_0) 与照射时间的关系图(a)和 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂含量对苏丹红 III 光催化降解性能的影响(b)

由图 4(a)可见, 暴露于可见光 60min 后, 15mg $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合材料可降解 60% 的苏丹红 III。随着可见光照射时间的延长, 200min 时可有效分解 80% 的苏丹红 III。与 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合材料相比, 苏丹红 III 在没有催化剂的情况下基本没有降解, 仅在 200min 时降解不到 5%。GO 的存在确实有助于苏丹红 III 的吸附, 但吸附效果不明显。在 200min 时, 只有 12% 的苏丹红 III 被 GO 吸附。纯 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3@GO$ 和 Au-CsPbBr_3 复合材料在 60min 时可以分别降解 17%、20% 和 30% 的苏丹红 III。并且在 60~200min 内降解并不明显。 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合材料表现出优异的降解性能, 这可能归因于贵金属金和 GO 的掺杂降低了电子-空穴对的复合速率, 并且增加了光催化剂的比表面积, 从而增加了光催化剂的有效活性位点。值得注意的是, 在 60min 前后, $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂的反应速率差异很大。造成这种现象的原因可能是, 在 60min 后, 光催化剂的催化性能逐渐饱和, 并且在随后的降解过程中, GO 的吸附起着主导作用。

由图 4(b)可见, 随着 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂含量的增加, 苏丹红 III 的降解效果不断增强。当 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂含量分别为 5mg 和 10mg 时, 在 200min 内只有 40% 和 55% 的苏丹红 III 降解, 当 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合催化剂含量增加至 15mg 时, 苏丹红 III 的降解率在 200min 时高达 80%。但是, $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 复合光催化剂含量增加到 20mg 时, 苏丹红 III 的降解效果明显降低, 该现象出现的原因可能是整个催化系统在过高的催化剂含量下出现了光抑制作用。

2.5 活性物种分析

在可见光照射下, 电子-空穴对以及所产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在有机染料的降解中起着重要作用^[22]。因此, 为了进一步探讨 $\text{Au-CsPbBr}_3@GO$ 可能存在的光催化机理, 并找出哪种活性物种主导了苏丹红 III 的光催化降解过程, 进行了自由基捕获实验。在这项研究中, 分别使用苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)和异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的自由基捕获剂。图 5 显示了在不含掩蔽剂和添加不同种类掩蔽剂的情况下, 苏丹红 III 的降解浓度随反应时间的变化情况。由图可见, 加入 BQ 后, 苏丹红 III 降解受到的抑制较小, 加入 EDTA-2Na 和 IPA 时, 苏丹红 III 的降解得到了明显的抑制。这表明空穴和羟基自由基在苏丹红 III 的光催化降解中起关键作用。

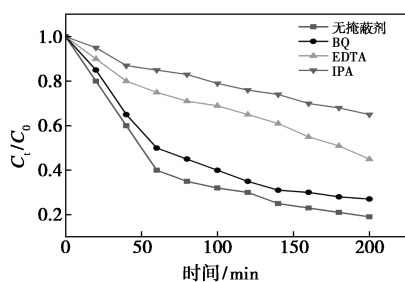


图5 不同掩蔽剂下,时间对苏丹红Ⅲ降解的影响

3 结论

综上所述,高纯度 $\text{Au-CsPbBr}_3\text{@GO}$ 是在室温下,通过重结晶法以简单且低成本的方法合成的。通过 XRD、SEM、EDS 和 PL 等表征手段充分研究了 $\text{Au-CsPbBr}_3\text{@GO}$ 复合光催化剂的结构、形貌和组成,并通过苏丹红Ⅲ的降解实验分析了复合材料的光催化性能。实验结果表明,15mg 复合光催化剂具有优异的光催化性能,苏丹红Ⅲ的降解率在 60min 时高达 60%,在 200min 时达到 80%。捕获实验表明,空穴和羟基自由基在整个光催化体系中起着主导作用。此外,通过添加 GO,复合光催化剂的比表面积增加,在抑制光生电子-空穴对复合的同时增加了光催化活性位点,从而提高了复合光催化剂的催化性能。最后,由 Au 和 CsPbBr_3 的相界面产生的内在电场进一步抑制了光生电子-空穴对的复合,并诱导了羟基自由基的产生,从而大大提高了光催化活性。有望为全无机卤化钙钛矿降解有机污染物提供新的理论支持,全无机卤化钙钛矿在光催化领域具有广阔的前景。

参考文献

- [1] Babu R, Giribabu L, Singh S P. Recent advances in halide-based perovskite crystals and its optoelectronic applications [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2645-2664.
- [2] Wei Fengxia, Deng Zeyu, Sun Shijing, et al. The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic-organic double perovskite $(\text{MA})_2\text{KBiCl}_6$ (MA =methylammonium) [J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(4): 328-332.
- [3] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050.
- [4] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [5] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, et al. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. *Journal of the American*

Chemical Society, 2015, 137(32): 10276-10281.

- [6] Tong Y, Bladt E, Ayguler M F, et al. Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals with tunable composition and thickness by ultrasonication [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(44): 13887-13892.
- [7] Wang Yue, Li Xiaoming, Song Jizhong, et al. All-Inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7104.
- [8] Wang Dan, Wu Dan, Dong Di, et al. Polarized emission from CsPbX_3 perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11565-11570.
- [9] Cho H, Jeong S, Park M, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [10] Schunemann S, Brittman S, Chen Kun, et al. Halide perovskite 3d photonic crystals for distributed feedback lasers [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(10): 2522-2528.
- [11] Schunemann S, Gastel M, Tuysuz H. A $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ composite for visible-light-driven photocatalytic benzyl alcohol oxidation [J]. *ChemSuschem*, 2018, 11(13): 2057-2061.
- [12] Dryalis C M, Andres F G R, Ana B F V, et al. Photocatalytic and photoelectrochemical degradation of organic compounds with all-inorganic metal halide perovskite quantum dots [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(3): 630-636.
- [13] Ou Man, Tu Wenguang, Yin Shengming, et al. Amino-assisted anchoring of CsPbBr_3 porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(41): 13570-13574.
- [14] Xu Yangfan, Yang Muzi, Chen Baixue, et al. A CsPbBr_3 perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5660-5663.
- [15] Gao Ge, Xi Qiaoyue, Zhou Hua, et al. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(33): 12032-12038.
- [16] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [17] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6446-6473.
- [18] Lang Xianjun, Ma Wanhong, Chen Chuncheng, et al. Selective aerobic oxidation mediated by TiO_2 photocatalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 47(2): 355-363.
- [19] Sathishkumar S, Balusamy T. Performance improvement in solar water heating systems-a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 37: 191-198.
- [20] Chen G, Seo J, Yang C, et al. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(21): 8304-8338.
- [21] Feng X, Ju H, Song T, et al. Highly efficient photocatalytic degradation performance of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3\text{-Au}$ nanoheterostructures [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5152-5156.
- [22] Tian B, Dong R, Zhang J, et al. Sandwich-structured AgCl@Ag@TiO_2 with excellent visible-light photocatalytic activity for organic pollutant degradation and E-coli K12 inactivation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158: 76-84.

收稿日期: 2019-11-09

修稿日期: 2019-12-23