

引用:刘兆磊,颜培建,孔祥晋. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 纳米晶的重结晶法制备及光催化性能探究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(5):729-736.

Citation:Liu Zhaolei, Yan Peijian, Kong Xiangjin. Study on the recrystallization preparation and photocatalytic performance of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ nanocrystals[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 729-736.

文章编号 1672-6634(2026)05-0729-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025120012

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 纳米晶的重结晶法制备及光催化性能探究

刘兆磊, 颜培建, 孔祥晋

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 光催化 CO_2 还原因其能够同时缓解温室效应并生产清洁燃料而备受关注。推动该技术走向应用的关键在于开发高效和低成本的光催化剂。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 是一种低毒且稳定的非铅钙钛矿,但其价带空穴对水氧化驱动力较弱,导致光催化活性较低。为此,采用配体辅助重结晶法制备系列 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ ($x=0, 3, 4, 5$ 和 9) 纳米晶催化剂,Br 的引入使催化剂的价带下移,提升了水氧化热力学驱动力,同时促进了光生载流子的分离。催化结果表明, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 纳米晶的最佳 CO 产率为 $70 \mu\text{mol/g}$,相较于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($21 \mu\text{mol/g}$) 提升 3.3 倍以上。同位素标记实验证实,产物 CO 和 O_2 分别来源于 CO_2 还原与 H_2O 氧化。原位漫反射傅里叶红外光谱分析表明, CO_2 首先吸附在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的不饱和 Bi 位点。随后经历质子耦合电子转移过程形成 $^*\text{COOH}$ 。该中间体通过进一步的质子耦合电子及脱水反应,生成吸附态的 $^*\text{CO}$ 。最脱 $^*\text{CO}$ 附形成 CO 。

关键词 光催化; CO_2 还原;非铅金属卤化钙钛矿;重结晶法

中图分类号 TB383.1;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on the recrystallization preparation and photocatalytic performance of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ nanocrystals

LIU Zhaolei, YAN Peijian, KONG Xiangjin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Photocatalytic CO_2 reduction has attracted considerable attention due to its dual benefits of mitigating the greenhouse effect and producing clean fuels. The key to promoting the application of this technology lies in developing efficient and low-cost photocatalysts. $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ is a low-toxicity and stable lead-free perovskite, but its valence band holes have a relatively weak driving force for water oxidation, resulting in low photocatalytic activity. In this study, a series of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ ($x=0, 3, 4, 5, 9$) nanocrystals catalysts were prepared by ligand-assisted recrystallization. The introduction of Br shifted the valence band of the catalysts downward, enhancing the thermodynamics driving force for water oxidation and promoting the separation of photogenerated carriers. The catalytic results indicated that the optimal CO production rate of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ nanocrystals was $70 \mu\text{mol/g}$, which was more than 3.3 times higher than that of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($21 \mu\text{mol/g}$). Isotope-labeling experiments confirmed that the produced CO and O_2 originates

收稿日期:2025-12-16

基金项目:国家自然科学基金项目(22178157,22508159);山东省自然科学基金项目(ZR2024QB065)资助

通信作者:孔祥晋,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:能源催化,E-mail:kongxjin@163.com.

from CO₂ reduction the oxidation of H₂O, respectively. In-situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra analysis revealed that CO₂ was first adsorbed at the unsaturated Bi sites of Cs₃Bi₂Br₃I₆. The adsorbed CO₂ then underwent proton-coupled electron transfer to form *COOH, which was further converted via proton-coupled electron transfer and dehydration reaction into adsorbed *CO. finally *CO was desorbed as gaseous CO.

Keywords photocatalysis; CO₂ reduction; lead-free metal halide perovskite; recrystallization method

0 引言

人工光合作用作为在清洁太阳能驱动下、于温和条件下实现 CO₂ 还原与水氧化耦合的前沿策略,是全球可持续发展最具前景的技术方向之一。开发高效、低成本且环境友好的光催化剂,是决定该技术实际应用的关键所在^[1-3]。自 Inoue 等人开展开创性工作以来,除分子光催化剂外,各类半导体光催化剂也日益受到研究者的广泛关注^[4-6]。

金属卤化钙钛矿因其优异的光学性质,在 CO₂ 还原领域得到广泛应用。近年来,铅基卤化钙钛矿凭借其合适的半导体带隙,在光催化 CO₂ 还原研究中取得了显著进展^[7-11]。然而,该类材料自身的局限性制约了其商业化应用,其中最突出的问题在于铅的毒性,因为铅及其化合物已被国际权威机构列为有毒有害物质。因此,发展非铅卤化钙钛矿材料显得尤为重要^[12-16]。一种可行的策略是采用其他金属(如锡^[17]、铋^[18]和铟^[19])替代铅,来构建非铅卤化物钙钛矿体系。在众多无铅钙钛矿中,Cs₃Bi₂I₉ 因其低毒性与高稳定性,已在光催化 CO₂ 还原等多个领域展现出应用潜力^[20]。紫外可见漫反射光谱和莫特-肖特基测试结果表明,Cs₃Bi₂I₉ 驱动水氧化的热力学动力较弱。因此,将该材料应用于以 H₂O 为电子源的光催化 CO₂ 还原体系时,其还原效率较差。

本工作采用配体辅助重结晶法成功制备了 Cs₃Bi₂Br_xI_{9-x} ($x=0, 3, 4.5$ 和 9) 纳米晶材料,通过 Br 掺杂调控 Cs₃Bi₂I₉ 能带结构。研究表明,随着 Br 掺杂量的增加,Cs₃Bi₂Br_xI_{9-x} 光吸收能力有所减弱,但其光生空穴的水氧化热力学驱动力明显提高。催化结果表明,Cs₃Bi₂I₉ 纳米晶在光催化 CO₂ 还原反应进行 15 h 之后,CO 产率仅为 21 μmol/g;而在相同条件下,Cs₃Bi₂Br₃I₆ 的 CO 产率提高至 70 μmol/g,催化活性提升了 3.3 倍。进一步,通过¹³CO₂ 及 H₂¹⁸O 同位素标记实验证实了 CO 来源于 CO₂ 还原,所需电子来源于 H₂O 的氧化。此外,通过光物理表征和原位漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)测试,系统阐明了光生载流子分离和 CO₂ 光还原的反应机制。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碘化铋(BiI₃, 99%)、碘化铯(CsI, 99.99%)、溴化铯(CsBr, 99.5%)及溴化铋(BiBr₃, 98%)购自西安宝莱特光电科技有限公司。N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 不小于 99.9%)、二甲基亚砜(DMSO, 不小于 99.9%)、油胺(80%)、油酸(90%)、四丁基六氟磷铵(TBAPF₆, 98%)及甲苯(99%)购自北京伊诺凯科技有限公司。所有试剂使用前未经进一步纯化。

1.2 催化剂制备

催化剂的合成路线如图 1 所示,具体步骤如下。

Cs₃Bi₂I₉ 的合成:首先,将 0.18 mmol CsI(47.0 mg)和 0.12 mmol BiI₃(70.8 mg)溶解于 1.5 mL DMF 中。然后,将 50 μL 油胺和 0.3 mL 油酸分别滴加到上述溶液中,得到前驱体溶液。接着,在高速搅拌下将前驱体溶液逐滴滴加到 20 mL 甲苯溶液中,5 min 之后在 5 000 r/min 下离心 3 min,将上清液继续在 10 000 r/min 下离心 10 min。最后,将得到的 Cs₃Bi₂I₉ 在 60 °C 真空干燥 5 h,并置于真空条件下保存待用。

Cs₃Bi₂Br₃I₆ 的合成:将 0.18 mmol CsBr(38.3 mg)和 0.12 mmol BiI₃(70.8 mg)溶解于 1.5 mL DMSO 中。其余步骤与 Cs₃Bi₂I₉ 的制备流程一致。

Cs₃Bi₂Br_{4.5}I_{4.5} 的合成:将 0.09 mmol BiBr₃(40.41 mg)、0.03 mmol BiI₃(17.7 mg)和 0.18 mmol CsI(47 mg)溶解于 1.5 mL DMSO 中。其余步骤与 Cs₃Bi₂I₉ 的制备的流程一致。

Cs₃Bi₂Br₉ 的合成:将 0.18 mmol CsBr(38.3 mg)和 0.12 mmol BiBr₃(54 mg)溶解于 1.5 mL DMSO 中。其余步骤与 Cs₃Bi₂I₉ 的制备的流程一致。

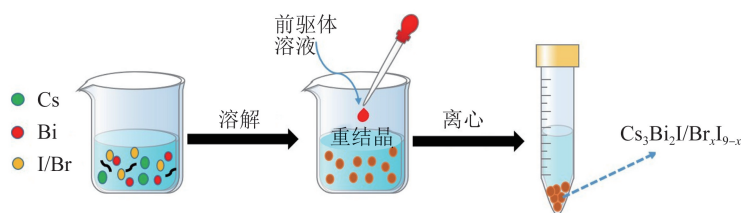


图1 Bi 基非铅钙钛矿催化剂的制备流程图

Fig. 1 Scheme of preparation of Bi based lead-free perovskite catalysts

1.3 表征方法

使用 LaB₆ 透射电子显微镜(TEM, TECNAI G2 Spirit TWIN)表征催化剂的微观形貌。使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Talos F200 X)测试能量散射光谱(EDS),表征材料中元素的分布。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, SmartLab 9 KW)分析催化剂的晶体结构。采用紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS, Lambda 750 UV/VIS/NIR)表征催化剂的光吸收性能。所有电化学表征均在 CHI760E 电化学工作站采用三电极体系完成,300 W 氙灯作为光源。工作电极、参比电极和对电极分别采用催化剂涂覆的 FTO 玻璃(面积为 0.5 cm²)、Ag/AgCl(3 mol/L KCl)和 Pt 薄片。以 0.1 mol/L TBAPF₆ 的乙腈/水[V(乙腈):V(水)=100:1]混合溶液为电解液。测试前向电解液中通入高纯 CO₂ 30 min。通过光电流响应曲线(*I*-*t* 曲线)评价所制备催化剂的光响应特性。采用荧光分光光度计(PL, F-700)测定催化剂的稳态发光光谱,并利用时间分辨共聚焦荧光显微成像(Microtime 200)分析催化剂的光致发光衰减动力学。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, iCAP RQ)测定催化剂中 Br 与 I 的物质的量比。采用赛默飞世尔科技的 Nicole iS50 FT-IR 光谱仪和天津先权工贸的 CRCP-7070-CLT 原位反应池进行了原位红外光谱测试。

1.4 光催化实验

光催化 CO₂ 还原反应在室温条件下于气固反应装置(配有 25 mL 密封石英瓶)中进行。将负载 3 mg 催化剂的石英基底与 100 μL 超纯水置于反应器内。反应前,向反应器中持续通入 CO₂ 40 min 以排除空气。采用 300 W 氙灯作为光源,光强度为 100 mW · cm⁻²。进行循环测试时,重新向反应器通入 CO₂ 40 min,以确保完全排除残留气体。气相产物通过配备热导检测器和火焰离子化检测器的气相色谱仪(GC-2014, Shimadzu, Japan)进行分析。CO 产量[n(CO), mol]根据公式 $n(\text{CO}) = \varphi(\text{CO}) \times V \times V_m$ 计算。其中, $\varphi(\text{CO})$ 为 CO 的体积百分含量;V 为光催化反应体系的体积,单位 L;V_m 为 CO 的摩尔体积(24.2 L/mol)。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌结构表征

为探究 Br 掺杂是否改变 Cs₃Bi₂I₉ 催化剂的晶体结构,对 Cs₃Bi₂Br_xI_{9-x} 样品进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示。可以看出,Cs₃Bi₂I₉ 与 Cs₃Bi₂Br₉ 均属六方晶系,其衍射峰分别与标准卡片 JCPDS # 73-0707 和 JCPDS

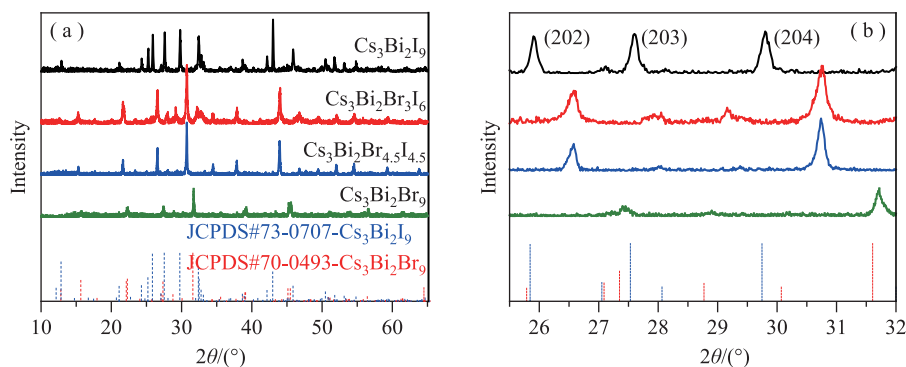
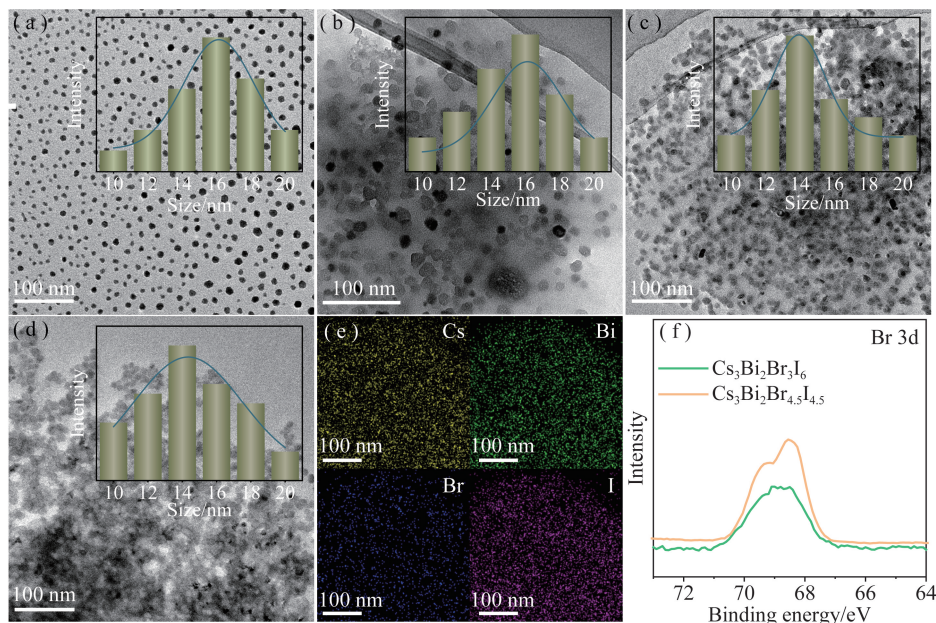


图2 样品的 XRD 图谱及局部放大图

Fig. 2 XRD patterns and enlarged patterns of samples

70-0493 吻合良好。XRD 图谱显示所制备的催化剂结晶度较高,随着 Br/I 比例改变, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的特征衍射峰逐渐向高角度偏移,表明 Br 掺杂使 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 的相结构发生了转变^[21]。

为探究所制备催化剂的形貌特征,采用 TEM 对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 样品进行了表征。如图 3(a)所示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 呈现纳米晶形貌,尺寸分布为 10~20 nm。引入 Br 元素之后, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.5}\text{I}_{4.5}$ 及 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 仍保持相似的纳米晶结构,且尺寸无明显变化[图 3(b~d)]。此外,图 3(e)为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的 EDS 能谱分析,结果显示 Cs、Bi、Br 和 I 元素在纳米晶中均匀分布。XPS 测试结果显示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.5}\text{I}_{4.5}$ 中均出现明显的 Br 元素特征峰[如图 3(f)所示],证实 Br 元素已成功掺杂。此外,ICP-MS 测试表明二者中 Br 与 I 的原子比例为 1:3.1 以及 1:2.3,进一步证实 Br 元素的成功掺杂。



注: (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、(b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、(c) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.5}\text{I}_{4.5}$ 和 (d) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的 TEM 图; (e) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的 EDS 元素映射图; (f) Br 3d XPS 图谱。

图 3 样品的形貌、元素分布图及 XPS 图谱

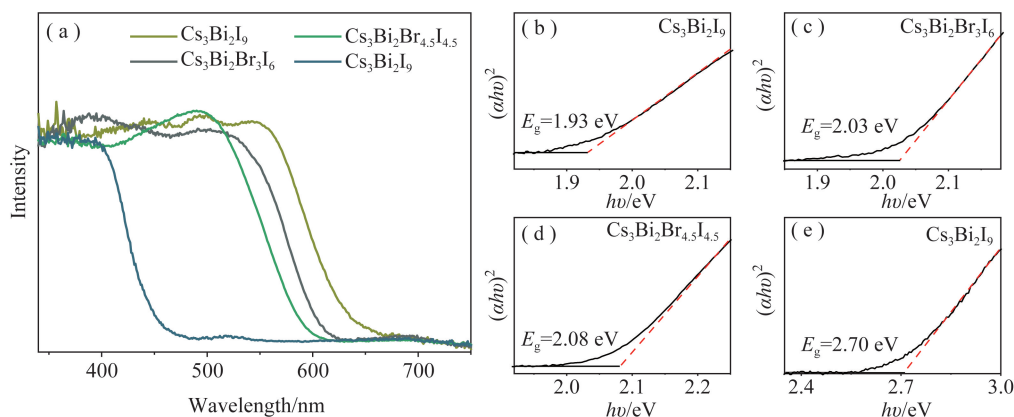
Fig. 3 Morphologies, element distribution maps, and XPS spectra of samples

2.2 材料光物理性质表征

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 催化剂的 UV-vis DRS 光谱如图 4(a)所示。结果显示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的吸收边分别位于 640、615、590 和 470 nm。相较于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 的吸收边发生较小的蓝移,这可能由于样品中 Br 与 I 的实际比值低于理论比值,从而削弱了卤素取代引起的带隙变化。基于 UV-vis DRS 数据转换得到的 Tauc 曲线[4(b~e)],确定了材料的禁带宽度(E_g)。计算得到 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的 E_g 分别为 1.93、2.03、2.08 和 2.70 eV。分析表明, E_g 值随实际 Br 含量的增加呈增大趋势,该定量关系进一步证实光吸收性能的变化主要源于实际卤素组成的变化。

为评估材料的能带结构,对样品进行了莫特-肖特基(Mott-Schottky)测试,结果如图 5 所示。由于 n 型半导体的平带电位近似于其导带底位置,可通过该测试估算材料的导带电势。依据图 5(a~d),所有催化剂的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正值,证实其均属 n 型半导体。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的平带电位(相对于 Ag/AgCl 参比电极)分别为 -1.29、-1.31、-1.33 及 -1.37 V。经换算,其导带电势分别为 -1.09、-1.11、-1.13 以及 -1.17 V[相对于标准氢电极(NHE)]。结合此前测得的 E_g 值,计算得到相应的价带电位分别为 0.84、0.92、0.95 及 1.52 V。基于上述结果,图 5(e)展示了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_x\text{I}_{9-x}$ 的能带结构演变趋势。随着 Br 掺杂量的增加,催化剂带隙逐渐增大。其中,导带位置变化相对较小,而价带明显正移,表明带隙展宽主要源于价带正移。这可归因于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 的价带顶主要由卤素的 p 轨道贡献。从 I(5p)到 Br(4p),原子轨道本征能级降低(能量更负)。同时,Br 的电负性大于 I,更强的电负性使原子核对价电子的束缚增强,相应能级位置更深。因此,当 I 被电负性更强、p 轨道能级更深的 Br 替代

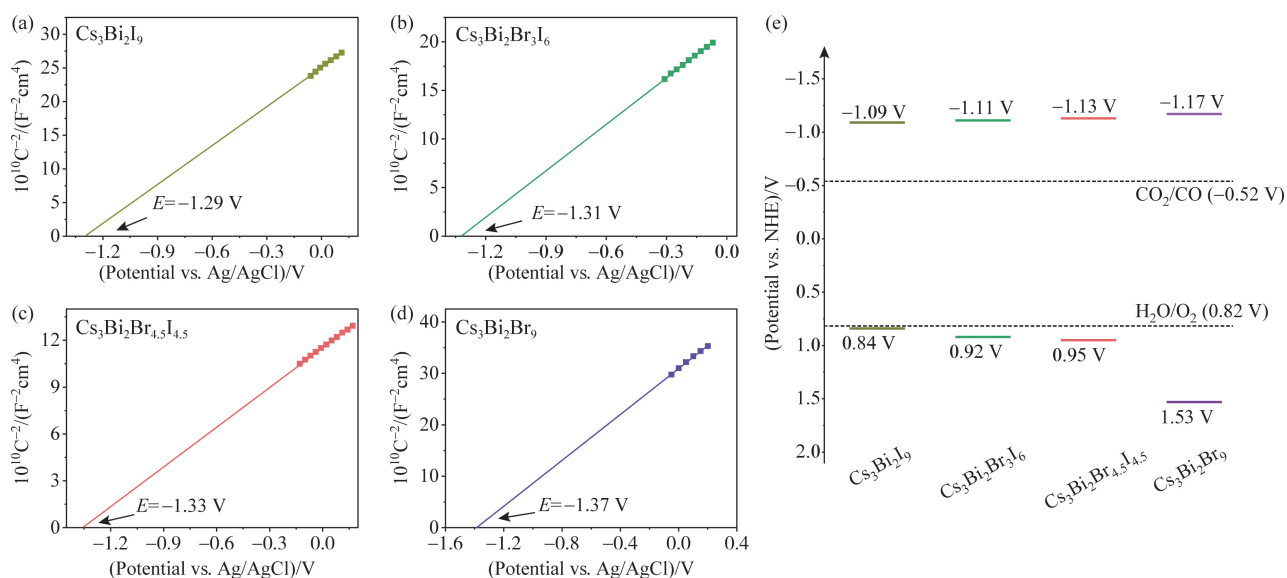
时,价带顶的能量会显著下移,从而在热力学上增强了催化剂 H₂O 氧化能力。



注:(a) UV-vis DRS 光谱;(b~e) $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线。

图 4 样品的光响应性能

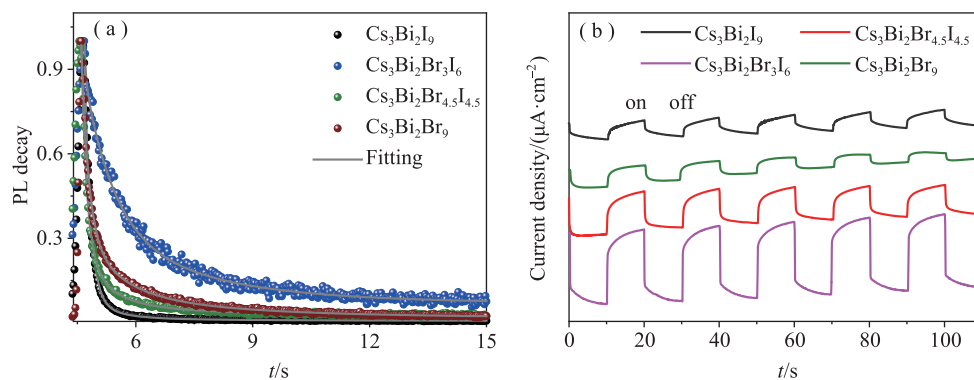
Fig. 4 Photo-responsive performances of samples



注:(a~d) Mott-Schottky 曲线;(e) 能带结构演变趋势图。

图 5 样品的能带结构

Fig. 5 Energy band structures of samples



注:(a) TRPL 光谱;(b) 瞬态光电流曲线。

图 6 样品的光电化学性能

Fig. 6 Photoelectrochemical performances of samples

为探究光生载流子的动力学行为,对催化剂进行了时间分辨光致发光(TRPL)测试。如图 6(a)所示,衰减曲线经三阶指数函数拟合后,得到 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的激发态平均寿命(τ_{Ave})分别为 0.22、1.10、0.53 和 0.63 ns(详细拟合参数如表 1 所示)。相较于未掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$,Br 掺杂催化剂的载流子寿命均明显延长。其中 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的 τ_1 所占比重最高(40.9%), τ_3 所占比重最低(15.1%),说明 Br 的引入抑制了电子-空穴复合,促进了电荷分离,使更多光生载流子能够迁移至催化剂表面参与氧化还原反应^[25]。参与氧化还原反应的载流子数量越多,光催化活性通常越高。光电化学测试结果如图 6(b)所示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 表现出显著增强的光电流响应,进一步表明其具有更高效的电荷分离效率,从而为光催化 CO_2 还原提供了更多的载流子。

表 1 光致发光衰减动力学曲线的三指数拟合参数(激发光波长为 440 nm)

Tab. 1 Multiexponential fitting results parameters for the decay of photoluminescence lifetime (excitation wavelength: 440 nm)

Samples	τ_1/ns (A_1)	τ_2/ns (A_2)	τ_3/ns (A_3)	$\tau_{\text{Ave}}/\text{ns}$
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	0.60 (7.8%)	3.01 (1.1%)	0.16 (91.1%)	0.22
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$	0.27 (40.9%)	0.98 (44%)	3.71 (15.1%)	1.10
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$	0.18 (5.5%)	0.70 (26.6%)	4.30 (67.9%)	0.53
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	3.40 (6.7%)	0.24 (67.3%)	0.90 (26.0%)	0.63

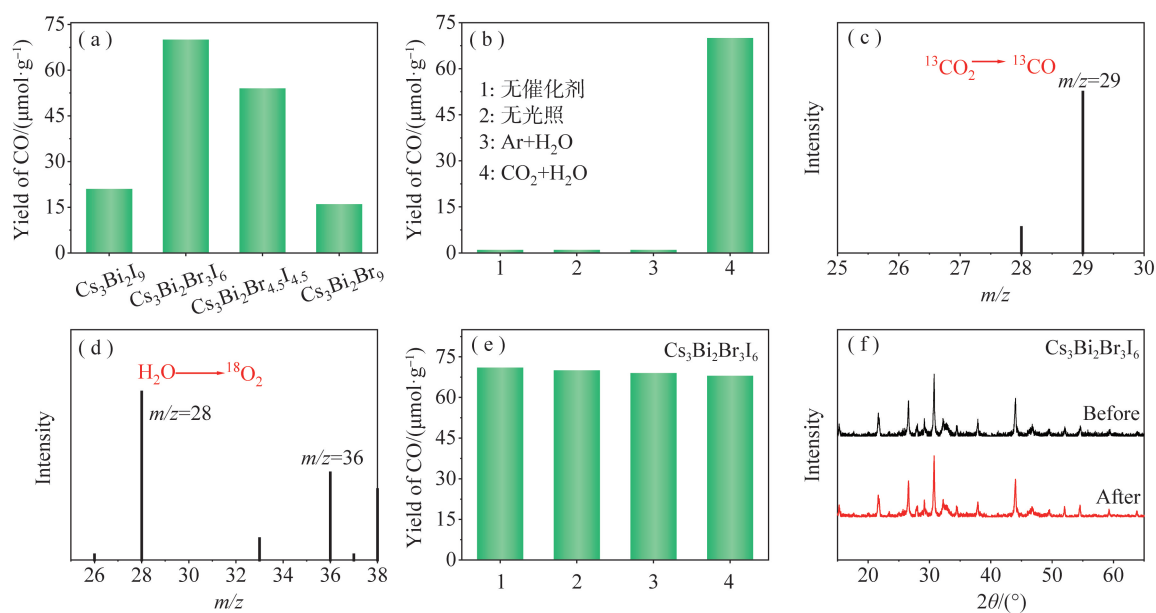
注: $A_1 + A_2 + A_3 = 1$; $\tau_{\text{Ave}} = \tau_1 \cdot A_1 + \tau_2 \cdot A_2 + \tau_3 \cdot A_3$ 。

2.3 光催化 CO_2 还原性能

在含水蒸气的气固反应体系中,对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的 CO_2 光还原活性进行了系统评价。气相色谱分析表明,所有催化剂的主要还原产物均为 CO,其选择性接近 100%。如图 7(a)所示, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的 CO_2 还原活性较低,15 h 的 CO 产率仅为 21 $\mu\text{mol/g}$,这主要归因于其水氧化热力学驱动力不足以及光生载流子分离效率较差。随着 Br 掺杂量增加,催化性能呈现先升高后降低的趋势,其中 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的催化活性最佳,CO 产率提升至 70 $\mu\text{mol/g}$,约为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的 3.3 倍。该性能提升主要得益于光生载流子分离效率的提高与 H_2O 氧化热力学驱动力的增强,在已报道的非铅钙钛矿类催化剂中处于中等水平(表 2)。而 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{4.5}\text{Br}_{4.5}$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的活性下降,则可能源于其光捕获能力减弱,导致参与催化反应的载流子浓度降低。

为阐明光催化反应中产物的来源,以 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 为催化剂进行了系列对照实验。如图 7(b)所示,当反应体系中缺少 CO_2 、光照或催化剂中任一条件时,均未检测到产物生成,表明 CO 来源于 CO_2 的光还原。该结论进一步通过 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素标记实验得到验证,如图 7(c)所示,相应的质谱图中可观察到明显的 $m/z = 29$ 信号(归属于 ^{13}CO)。此外,以 H_2^{18}O 为反应物时,质谱中出现了 $m/z = 36$ 的 $^{18}\text{O}_2$ 的特征信号[图 7(d)],证实 O_2 来自 H_2O 的光氧化。进一步,通过循环实验评估了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的光催化稳定性,结果如图 7(e)所示。经过四次催化循环后,CO 的生成速率仅略有下降,表明该催化剂在气固反应体系中具有良好的稳定性。反应前后 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 的 XRD 图谱[如图 7(f)所示]未发生明显变化,进一步证实其在以 H_2O 作为电子供体的 CO_2 光还原过程中具有良好的结构稳定性。

利用原位 DRIFTS 对以 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 为催化剂的 CO_2 光还原过程进行了监测,以探究反应中间体的演变。如图 8(a)所示,在无光照条件下未观察到明显的特征信号。光照后,在 1 355 和 1 637 cm^{-1} 处逐渐出现明显的吸收峰,分别归属于 $^*\text{COOH}$ 中间体中 C—O 和 C=O 的伸缩振动^[26]。 $^*\text{COOH}$ 的出现表明 CO_2 通过 C 原子与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 纳米晶表面的 Bi 活性位点发生配位^[27]。此外,在 2 078 cm^{-1} 处可观察归属于 $^*\text{CO}$ 中间体特征峰^[28]。CO 的生成可能直接来源于 $^*\text{CO}$ 的解吸,其反应路径如图 8(b)所示。



注: (a) CO 的产量; (b) Cs₃Bi₂Br₃I₆ 光催化 CO₂ 的对照试验; (c, d) 同位素标记实验; (e) 循环稳定性测试; (f) 光催化反应前后的 XRD 图谱。

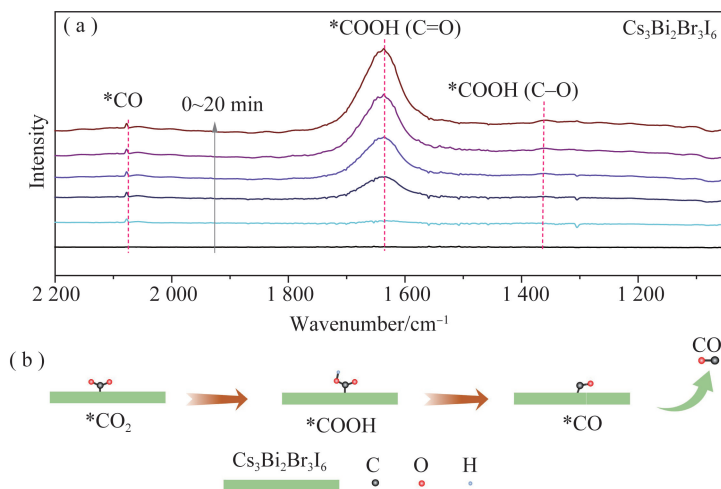
图 7 样品光催化 CO₂ 还原的活性测试、对照实验和稳定性测试

Fig. 7 Activity testing, control experiment and stability test of photocatalytic CO₂ reduction over samples

表 2 卤化物钙钛矿基光催化剂在相似光照射下的 CO₂ 还原性能比较

Tab. 2 Comparison of the halide perovskite based photocatalysts for CO₂ reduction performances under similar light irradiation

催化剂	光催化产物及产率/(μmol · g ⁻¹ · h ⁻¹)	参考文献
Cs ₂ AgInCl ₆	CO: 6.6/CH ₄ : 7.2	22
Cs ₂ AgBiBr ₆	CO: 12.7/CH ₄ : 2.9	23
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	CH ₄ : 1.5/CO: 7.8	16
Rb ₃ Bi ₂ I ₉	CH ₄ : 1.7/CO: 1.8	16
MA ₃ Bi ₂ I ₉	CH ₄ : 1.0/CO: 0.7	16
Cs ₄ Mn _{1-x} Cu _x Sb ₂ Cl ₁₂	CH ₄ : 22.8/CO: 167.9	24
Cs ₃ Bi ₂ Br ₃ I ₆	CO: 4.7	This work



注: (a) DRIFTS 光谱; (b) 反应路径示意图。

图 8 Cs₃Bi₂Br₃I₆ 催化 CO₂ 还原反应的 DRIFTS 光谱和反应路径示意图

Fig. 8 DRIFTS spectra and schematic illustration of the reaction pathway for CO₂ reduction catalyzed by Cs₃Bi₂Br₃I₆

3 结论

本研究采用简便的配体辅助重结晶策略制备了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 纳米晶,并通过 Br 掺杂实现了对催化剂能带结构的有效调控。光电化学测试结果表明,Br 掺杂增强了催化剂的 H_2O 氧化热力学驱动力,同时提升了光生载流子的分离效率。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_3\text{I}_6$ 展现出优于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的催化活性,其 CO 产率达到 $70\ \mu\text{mol/g}$,为后者的 3.3 倍。本研究为通过卤素组成调控优化钙钛矿光催化剂性能提供了可行的策略与思路。

参 考 文 献

- [1] Lü J Q, Xie J F, Mohamed A G A, et al. Solar utilization beyond photosynthesis[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2023, 7(2): 91-105.
- [2] Wang Q, Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 919-985.
- [3] 商虹, 王怡轩, 郝温昕, 等. 二维 Ni-MOF 用于高选择性光催化 CO_2 还原产 CH_4 [J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(5): 90-96.
- [4] Rahaman M, Andrei V, Wright D, et al. Solar-driven liquid multi-carbon fuel production using a standalone perovskite- BiVO_4 artificial leaf[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(6): 629-638.
- [5] He J, Janáky C. Recent advances in solar-driven carbon dioxide conversion: expectations versus reality[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1996-2014.
- [6] Wang Y, He H C, Li Y N, et al. Unraveling the photo-induced dynamic behavior of COF-based Z-scheme heterostructure monolithic aerogels[J]. *Matter*, 2024, 7(9): 3145-3162.
- [7] Ou M, Tu W G, Yin S M, et al. Amino-assisted anchoring of CsPbBr_3 perovskite quantum dots on porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2018, 57(41): 13570-13574.
- [8] Kong Z C, Liao J F, Dong Y J, et al. Core@Shell CsPbBr_3 @Zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(11): 2656-2662.
- [9] Hou J G, Cao S Y, Wu Y Z, et al. Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO_2 reduction[J]. *Chemistry*, 2017, 23(40): 9481-9485.
- [10] 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 CO_2 reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(28): 9491-9495.
- [11] Mu Y F, Zhang W, Guo X X, et al. Water-tolerant lead halide perovskite nanocrystals as efficient photocatalysts for visible-light-driven CO_2 reduction in pure water[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(21): 4769-4774.
- [12] Wang X D, Huang Y H, Liao J F, et al. In situ construction of a Cs_2SnI_6 perovskite nanocrystal/ SnS_2 nanosheet heterojunction with boosted interfacial charge transfer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(34): 13434-13441.
- [13] Lu C, Itanze D S, Aragon A G, et al. Synthesis of lead-free $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ perovskite alternative nanocrystals with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(5): 2987-2991.
- [14] Zhou L, Xu Y F, Chen B X, et al. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite nanocrystals[J]. *Small*, 2018, 14(11): 1703762.
- [15] Park B W, Philippe B, Zhang X L, et al. Bismuth based hybrid perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6806-6813.
- [16] Bhosale S S, Kharade A K, Jokar E, et al. Mechanism of photocatalytic CO_2 reduction by bismuth-based perovskite nanocrystals at the gas-solid interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51): 20434-20442.
- [17] Zhang L P, Ran J R, Qiao S Z, et al. Characterization of semiconductor photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(20): 5184-5206.
- [18] Wang C L, Dong H L, Jiang L, et al. Organic semiconductor crystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(2): 422-500.
- [19] 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.
- [20] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [21] Liu Z Y, Ju W, Fang Y Z, et al. In-plane adaptive heteroepitaxy of 2D cesium bismuth halides with engineered bandgaps on c-sapphire[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(5): 2413852.

- [39] 欧丽泉, 蔡萍, 赵国巍, 等. 载体材料对延胡索乙素固体分散体成型性与稳定性的影响[J]. 中国医院药学杂志, 2021, 41(18): 1830-1835, 1841.
- [40] 施婷婷, 洪超, 韩丽妹, 等. 元胡止痛方两种有效组分固体分散体的制备与评价[J]. 中国医药工业杂志, 2016, 47(9): 1151-1157.
- [41] Tung N-T, Tran C-S, Nguyen T L, et al. Effect of surfactant on the in vitro dissolution and the oral bioavailability of a weakly basic drug from an amorphous solid dispersion[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 162: 105836.
- [42] Chatterjee B, Gorain B, Mohananaidu K, et al. Targeted drug delivery to the brain via intranasal nanoemulsion: available proof of concept and existing challenges[J]. International Journal Of Pharmaceutics, 2019, 565: 258-268.
- [43] 陈子龙, 吕倩, 孙鑫, 等. 延胡索乙素纳米乳制备工艺优化及其性质研究[J]. 中国药业, 2025, 34(1): 47-53.
- [44] Tung N T, Tran C S, Pham T M H, et al. Development of solidified self-microemulsifying drug delivery systems containing l-tetrahydropalmatine: design of experiment approach and bioavailability comparison[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2018, 537(1/2): 9-21.
- [45] 薛茜, 胡雄伟, 蔡挺. 基于 γ -环糊精金属有机骨架的药物载体研究进展[J]. 中国新药杂志, 2020, 29(6): 629-633.
- [46] Mittal P. 以环糊精金属—有机骨架为载体的延胡索乙素干粉吸入剂[D]. 上海: 中国科学院大学, 2020.
- [47] Nie Q, Wang C F, Xu H P, et al. Highly efficient pulmonary delivery of levo-tetrahydropalmatine using γ -cyclodextrin metal-organic framework as a drug delivery platform[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2023, 82: 104296.

(责任编辑:刘庆松)

(上接第 736 页)

- [22] Chen T X, Zhou M, Chen W, et al. $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskite quantum dots decorated with Ag nanoparticles for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5: 3598-3605.
- [23] Chen Z H, Jiang X Y, Xu H P, et al. Rubidium doped $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ hierarchical microsphere for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Small, 2024, 20(40): 2401202.
- [24] Gao B, Tian C Q, Guo L F, et al. Copper modulated lead-free $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ double perovskite microcrystals for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Advanced Science, 2024, 11(6): 2307543.
- [25] Sun G T, Tai Z G, Zhang J J, et al. Bifunctional g- C_3N_4 nanospheres/ CdZnS QDs S-scheme photocatalyst with boosted H_2 evolution and furfural synthesis mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 358: 124459.
- [26] Liu P G, Huang Z X, Gao X P, et al. Synergy between palladium single atoms and nanoparticles via hydrogen spillover for enhancing CO_2 photoreduction to CH_4 [J]. Advanced Materials, 2022, 34(16): e2200057.
- [27] Tian J, Wang Z J, Hou Y Q, et al. Amplifying photoreduction efficacy of Bi-Sb bimetallic nanocrystals: manipulating carrier dynamics to boost CO_2 -to-CO conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 340: 123272.
- [28] Wu Z Z, Zhang X L, Niu Z Z, et al. Identification of Cu(100)/Cu(111) interfaces as superior active sites for CO dimerization during CO_2 electroreduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(1): 259-269.

(责任编辑:陈梦圆)