

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划  
项 目 申 报 表

项目名称: CsPbBr<sub>3</sub>的制备及其光催化性能的研究

学校名称: 长沙理工大学

项目成员: 段吉鹏 陈宇辉 余丽婷 梁永瑞 范 娟

指导老师: 龚 丽

申请日期: 2018年4月26日

# 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划

## 项 目 申 报 表

项目名称: CsPbBr <sub>3</sub> 的制备及其光催化性能的研究				
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
段吉鹏	201639160418	无机非金属材料工程	男	13975311367
陈宇辉	201639160121	无机非金属材料工程	男	18229797932
余丽婷	201639160210	无机非金属材料工程	女	18774008310
梁永瑞	201639160216	无机非金属材料工程	男	17695147035
范 娟	201639160301	无机非金属材料工程	女	18573106225
项目所属一级学科	龚丽	项目科类(理科/文科)		理科
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 具有基本的实验操作能力, 能够熟练使用基本的实验器材, 能够很好的进行各种基本实验。</li> <li>2. 参与钙钛矿太阳能电池的制备及性能测试的研究。 能熟练掌握匀胶-旋涂仪、平板加热仪、超声波清洗机、干燥箱等相关实验仪器。</li> </ol>				
<p>指导教师承担科研课题情况</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 完成主持国家自然科学基金项目 1 项;</li> <li>2. 长沙理工大学人才引进基金项目 1 项;</li> <li>3. 完成主持浙江大学硅材料国家重点实验室开放课题 1 项;</li> <li>4. 完成主持湖南省教育厅项目 1 项;</li> <li>5. 完成主持国家留学基金项目 1 项;</li> <li>6. 参与国家自然科学基金及湖南省自然科学基金多项。</li> </ol>				

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

## 1. 项目研究和实验目的

二十一世纪人类可持续发展面临的两大问题就是能源问题和环境问题。太阳能是一种既清洁又可再生的能源，因此如何有效地利用和转化太阳能是各国能源领域的科学家们一直努力的目标。半导体光催化技术正是以太阳能的化学转化为核心的技术，光催化技术中光解水制氢的技术将有望解决能源枯竭的问题，而光催化降解有机污染物，将便捷地为我们提供一个绿色环保的生活空间，因此光催化技术在能源清洁和环境保护领域具有广阔的应用前景。

在对 CsPbBr<sub>3</sub> 性能相关文献查阅后了解到，CsPbBr<sub>3</sub> 具有钙钛矿型结构，是一种良好的电荷传输材料，能作为电荷传输的良好载体。而目前对于 CsPbBr<sub>3</sub> 光催化方面的研究报道较少，因此项目具有良好的研究前景。

## 2. 实验内容

本实验以 PbBr<sub>2</sub>、CsBr 为原料，通过固相反应法制备 CsPbBr<sub>3</sub>，研究 CsPbBr<sub>3</sub> 的光催化性能。

### (1) 制备流程

常温下，用天平称取等物质的量的 PbBr<sub>2</sub> 和 CsBr，将两种物质放入以提前处理干净的玛瑙研钵(先用丙酮浸泡 24h，除去有机物，然后用超声清洗)。充分研磨，使两种物质充分混合。由于 CsBr 和 PbBr<sub>2</sub> 反应较剧烈，在常温下即可发生反应，所以当研磨一小会儿就会发现，白色粉体被研磨部分变成淡黄色，表明 PbBr<sub>2</sub> 和 CsBr 已经开始反应生成 CsPbBr<sub>3</sub>。为了达到 PbBr<sub>2</sub> 和 CsBr 充分接触反应，研磨时间要尽量长一些(一般研磨 1h 以上)，最后得到颜色均匀的淡黄色粉末。

### (2) 表征 CsPbBr<sub>3</sub> 的光催化性能

通过 CsPbBr<sub>3</sub> 对甲基橙溶液的脱色率来评价的 CsPbBr<sub>3</sub> 的光催化性能。pH=3 的甲基橙溶液的最大吸收波长为 510 nm，所以采用在波长为 510 nm 条件下测定甲基橙的吸光度，通过甲基橙吸光度的变化可以计算出甲基橙的脱色率，脱色率的计算公式为：

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中 $\eta$ 为甲基橙的脱色率; $A_0$ 为甲基橙的初始吸光度; $A_t$ 为光照时间  $t$  时甲基橙的吸光度。

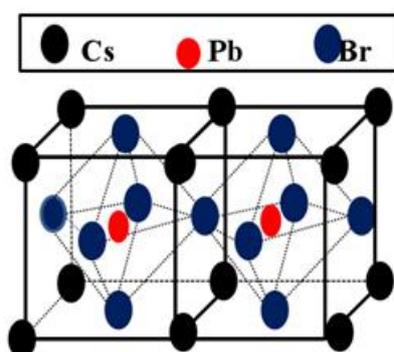
### 3. 要解决的主要问题

制备高活性、强催化效应、稳定性好、持续作用时间长以及对环境无害的光催化材料。

#### 国内外研究现状和发展动态

$\text{CsPbBr}_3$  具有高平均原子序数(Cs: 55, Pb: 82, Br: 35), 高电阻率( $1011\Omega\cdot\text{cm}$ ), 宽禁带宽度( $2.26\text{ eV}$ ), 较大的载流子迁移率寿命积等优点, 是一种非常有前景的室温半导体核辐射探测新材料。目前对溴铅铯单晶的生长和研究还非常少, 处于起步阶段。

$\text{CsPbBr}_3$  的研究开始于 20 世纪 50 年代, 但是一直没有作为 X 射线或射线探测器材料作为研究  $\text{CsPbBr}_3$  是正交晶系, 室温下单晶衍射仪测试结果为扭曲的钙钛矿结构, 晶体结构如图一所示。



图一  $\text{CsPbBr}_3$  的晶体结构

$\text{CsPbBr}_3$  具有较大的原子序数(Pb: 82, Cs: 55, Br: 35), 决定了它具有较高的射线吸收系数。 $\text{CsPbBr}_3$  禁带宽度为  $2.26\text{ eV}$ , 禁带宽度较大, 这决定了  $\text{CsPbBr}_3$  可以在室温下工作, 有较大的电阻率和较小的室温漏电流决定了它会有较高的能量分辨率。同时,  $\text{CsPbBr}_3$  的载流子迁移率寿命积也比较大(电子的迁移率寿命积为大约为  $1.7\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}$ , 空穴的迁移率寿命积为  $1.3\times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}$ ), 是一个很好的电荷传输材料。

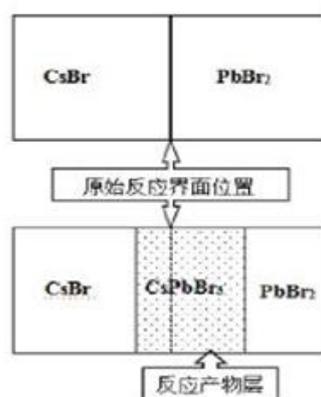
$\text{CsPbBr}_3$  的带隙为  $2.3\text{ eV}$ ,  $\text{TiO}_2$  禁带宽度较大( $3.2\text{ eV}$ , 只能吸收波长小于  $387\text{ nm}$  的紫外光(占太阳光能量不到 5%)), 而对可见光(占太阳光能量约 50%)没有响应。

相比之下  $\text{CsPbBr}_3$  的禁带宽度更窄，对太阳光的利用率更高。

关于  $\text{CsPbBr}_3$  的性能研究，着重在光电性能的研究。而关于光催化性能的研究，目前还没有相关研究报道。

目前  $\text{CsPbBr}_3$  的合成方法主要有溶液合成法和固相合成法、溶胶凝胶法。而溶胶凝胶法主要用于合成  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜或量子点，由于技术复杂，产量低不太适合用来合成原料。对于合成所用原料比较适合方法是溶液法和固相合成法。

液相合成  $\text{CsPbBr}_3$  主要是利用  $\text{PbBr}_2$  溶液和  $\text{CsBr}$  溶液反应生成  $\text{CsPbBr}_3$  粉体。液相反应过程中需要特别注意  $\text{PbBr}_2$  溶液和  $\text{CsBr}$  溶液的混合方式。不同混合方式会有不同的产物生成。同时使用溶液反应由于溶剂中本身杂质的存在，会对合成的粉体中引入新的杂质，不利于得到性能优良晶体的。由于  $\text{CsPbBr}_3$  会有一部分溶于溶剂中，会在洗涤过程中随溶剂流失。因此对原材料造成了一定的浪费，同时  $\text{CsPbBr}_3$  产量会降低。由于溶液合成法的以上不足之处，所以采用固相反应生成  $\text{CsPbBr}_3$  更为合适。 $\text{PbBr}_2$  和  $\text{CsBr}$  反应形成  $\text{CsPbBr}_3$  过程如图二所示。



图二  $\text{CsPbBr}_3$  固相反应过程示意图

常温下，用天平称取等物质的量的  $\text{PbBr}_2$  和  $\text{CsBr}$ ，将两种物质放入以提前处理干净的玛瑙研钵(先用丙酮浸泡 24h，除去有机物，然后用超声清洗)。充分研磨，使两种物质充分混合。由于  $\text{CsBr}$  和  $\text{PbBr}_2$  反应较剧烈，在常温下即可发生反应，所以当研磨一小会儿就会发现，白色粉体被研磨部分变成淡黄色，表明  $\text{PbBr}_2$  和  $\text{CsBr}$  已经开始反应生成  $\text{CsPbBr}_3$ 。为了达到  $\text{PbBr}_2$  和  $\text{CsBr}$  充分接触反应，研磨时间要尽量长一些(一般研磨 1h 以上)，最后得到颜色均匀的淡黄色粉末。

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

#### 1. 对该项目具有一定的理论基础

(1)  $\text{CsPbBr}_3$  具有钙钛矿结构，载流子迁移率高，是良好的电荷传输材料。

(2)  $\text{CsPbBr}_3$  的带隙为  $2.3\text{eV}$ ， $\text{TiO}_2$  的带隙为  $3.2\text{eV}$ ，带隙宽度越窄，对太阳光的利用率更高。

(3) 光催化反应原理：它是一种低温深度反应技术，光催化纳米粒子在一定波长的光线照射下，受激生成电子-空穴对，空穴分解催化剂表面吸附的水产生氢氧自由基，电子使其周围的氧还原成活性离子氧，从而具备极强的氧化-还原作用，将光催化剂表面的各种污染物摧毁。

## 2. 有一定的实验基础

(1) 参与钙钛矿太阳能电池的制备，能熟练掌握其制备过程。

(2) 参与  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜的制备，掌握匀胶-旋涂仪等相关仪器的操作方法。

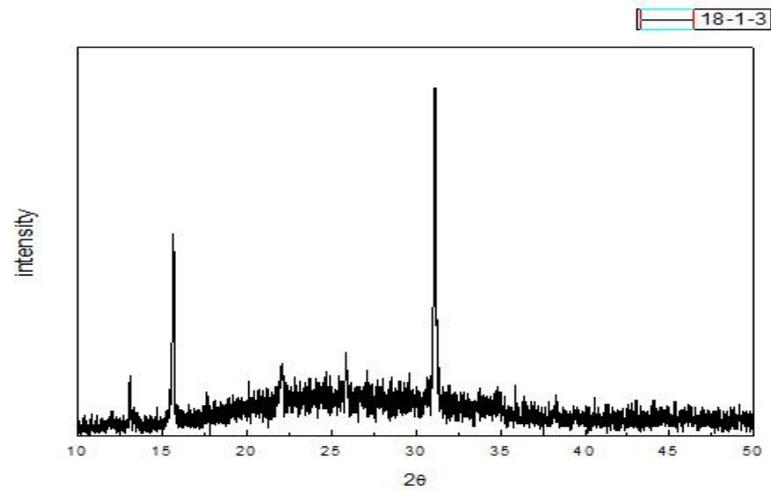
## 3. $\text{CsPbBr}_3$ 薄膜的制备

首先使用匀胶-旋涂仪制备  $\text{PbBr}_2$  薄膜，将膜浸泡到  $\text{CsBr}$  溶液中，用异丙醇洗涤，氮气吹干。然后放到平板加热台上，退火  $10\text{min}$ 。得到  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜样品。如下图所示：



$\text{CsPbBr}_3$  薄膜实验样品图

对样品进行 X 射线衍射分析，所得结果如下图：



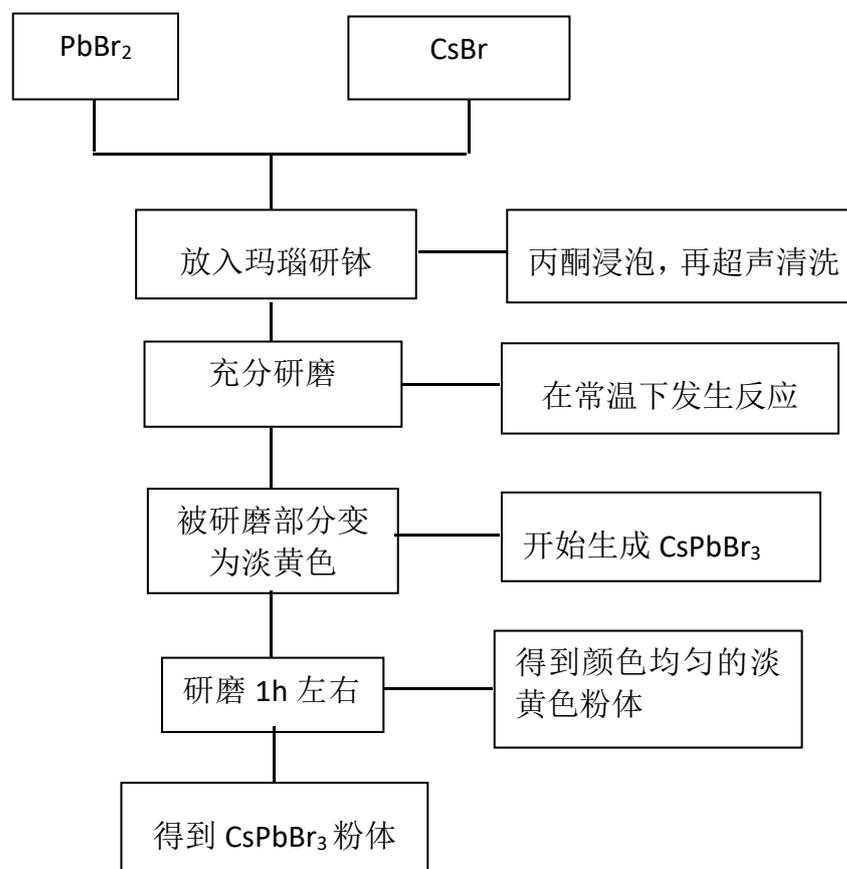
XRD 图

#### 项目的创新点和特色

本项目研究  $\text{CsPbBr}_3$  光催化性能，相对于传统光催化材料  $\text{TiO}_2$ ， $\text{CsPbBr}_3$  禁带宽度更小，拥有更宽的吸收带， $\text{TiO}_2$  由于禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ ，只能吸收紫外波段的光，效率较低，而  $\text{CsPbBr}_3$ （禁带宽度  $2.3\text{eV}$ ）能吸收可见光部分，对光的利用率大大提升。同时，全无机钙钛矿  $\text{CsPbBr}_3$  不含有机成分，其稳定性大大增强，能稳定传输光电子。因此，制备  $\text{CsPbBr}_3$  光催化材料将拥有广阔的应用前景。

## 项目的技术路线及预期成果

### 1. 技术路线（固相反应法）



### 2. 预期成果

- (1) 通过上述实验流程制备光催化性能较好的 CsPbBr<sub>3</sub>;
- (2) 根据实验过程和实验结果公开发表发表 1-3 篇学术论文。

### 年度目标和工作内容（分年度写）

#### 1. 2018 年 3 月-2019 年 2 月

根据实验方案进行 CsPbBr<sub>3</sub> 的制备，并根据实验情况对实验方案进行改进。

#### 2. 2019 年 3 月-2020 年 2 月

研究 CsPbBr<sub>3</sub> 光催化性能，制备光催化性能较好的 CsPbBr<sub>3</sub>。

### 指导教师意见

签字:

日期:

