

多孔框架结构封装提高 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶稳定性的研究进展

朱梦梦¹, 胡松², 李会利¹

(1.华东师范大学 物理与电子科学学院, 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200241;

2.中国科学院 上海硅酸盐研究所 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201899)

摘要 全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶作为新一代光电半导体材料, 具有荧光量子产率高、发射谱线窄、色纯度和缺陷容忍度高以及带宽和荧光发射连续可调等一系列优势, 已被广泛应用于光电子器件领域。但是当钙钛矿材料暴露于光照、热和极性溶剂环境中时, 极易发生分解、结构破坏和聚集, 导致荧光性能迅速下降, 严重阻碍了其商业化应用进程。基于此, 大量科研工作者致力于提高全无机钙钛矿纳米晶稳定性的相关研究, 并取得了颇有成效的成果。主要从钙钛矿纳米晶的结构入手, 系统分析了其不稳定的根本原因, 在此基础上, 总结了多孔框架结构封装策略提高 CsPbX₃ 纳米晶稳定性的最新研究进展, 并对其未来的重点发展方向进行了展望。

关键词 全无机钙钛矿; CsPbX₃; 多孔框架结构; 稳定性; 复合材料

中国分类号 O614

文献标识码 A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)



Research Progress on Stability of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) Nanocrystals Enhanced by Encapsulation in Porous Frame Structure

ZHU Mengmeng¹, HU Song², LI Huili¹

(1.Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, School of Physics and

Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2.Key Laboratory of Transparent

Opto-Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy

of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract As a new generation of photoelectric semiconductor materials, all-inorganic perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals have exhibited many outstanding optoelectronic properties, including high photoluminescence quantum yields, narrow emission full width at half maximum, high color purity, high defect tolerance, tunable band gap and fluorescence emission. As a result, they have been widely used in the field of optoelectronic devices. However, when perovskite materials are exposed to environment containing light, heating and polar solvent, they can easily be decomposed, aggregate and finally, fluorescence properties dramatically quench, which seriously hinders their commercial application process. Therefore, many researchers have done lots of works on improving the stability of perovskite nanocrystals, and have obtained some

收稿日期: 2022-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51902332, 12274136); 上海市自然科学基金项目 (19ZR1415400) 资助

通讯作者: 李会利, 女, 汉族, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 发光材料与器件应用, E-mail: hlli@phy.ecnu.edu.cn.

outstanding results. In this review, we started on the structure of perovskite nanocrystals, systematically analyzed the basic factors causing instability of perovskite nanocrystals. Based on these, the latest research progress to enhance stability of CsPbX₃ nanocrystals by porous frame structure packaging strategy was summarized. Finally, the future key development direction in this field was simply discussed.

Key words all-inorganic perovskite; CsPbX₃; porous frame structure; stability; composite materials

1 引言

钙钛矿 CaTiO₃ 最早是由德国矿物学家 Gustav Rose 于 1839 年发现,而钙钛矿这个名字则是在 1972 年由俄罗斯矿物学家 Lev Perovski 命名而来^[1]。随后,ABX₃ 被用来作为所有钙钛矿材料的通式,其中 A 和 B 代表阳离子,X 代表阴离子^[2-7]。与传统纳米晶(NCs)如 CdSe 和 GaAs 相比,具有钙钛矿结构的 CsPbX₃ (X=Cl,Br,I)纳米晶表现出了更加优异的光学性质,如高的发光强度和色纯度、宽的吸收光谱、可调节的发射波长、高的缺陷容忍度以及接近 100% 的荧光量子产率(PLQY)^[8-16]。卓越的发光性能使其可广泛用于光电器件和医学成像领域:如发光二极管(LED)^[17-19]、太阳能电池^[20-22]、激光器^[23-25]、显示器^[26-29]、生物成像^[30-32]、防伪^[33,34]等。

目前,相对较差的稳定性是限制该类材料商业化应用的主要障碍:(1) 由于其固有的离子性质,全无机钙钛矿纳米晶对极性溶剂非常敏感,在极性有机溶剂中它们通常会失去表面配体(对于钙钛矿 NCs 而言),其结构完整性被破坏,直至光学性质完全丧失^[35]。(2) 全无机钙钛矿纳米晶的形成能低,容易受到光、氧、热等外界环境的影响^[36]。(3) 大多数发光材料在受热时其发光性能会不可避免地受到影响,全无机钙钛矿 NCs 尤其显著,其在高温下会直接分解;同时,热的环境还可以加速其氧化和水化的速率,从而放大氧气和水分诱导的荧光猝灭^[37]。(4) 当两种或两种以上不同卤化物组分的 CsPbX₃ 纳米晶混合时,会发生快速的离子交换并产生严重的荧光发射峰偏移^[38],例如,当发射绿光和红光的钙钛矿纳米晶混合时,红色和绿色的荧光迅速转变为黄光。尤其需要注意的是,离子交换可以发生在气、液、固三相,这似乎是应用过程中不可避免的现象。(5) CsPbX₃ 纳米晶具有量子尺寸效应,当 NCs 尺寸变大时其发射光谱发生漂移,同时伴随荧光猝灭^[39]。一般合成的钙钛矿纳米晶是分散在甲苯、环己烷等有机溶剂中,提炼出的固态粉体会伴随严重的聚集荧光猝灭。因此,如何在提高稳定性的同时,又可以降低或消除聚集态荧光猝灭是目前 CsPbX₃ 纳米晶亟需解决的关键问题。

基于此,研究者们做了大量的工作,在认识全无机钙钛矿量子点的降解机制和提高其稳定性方面取得了重大进展。荧光损失主要归因于纳米晶的团聚以及增加的表面缺陷。对光致发光(PL)猝灭的深入探究促进了增强全无机钙钛矿量子点稳定性策略的发展。研究者们根据这些策略的原理做了大量的研究,大致可以将它们分为三类。

(1) 离子半径对钙钛矿的结构稳定性起着至关重要的作用。钙钛矿的结构简称为 ABX₃ (X=Cl,Br,I),较大的 A 阳离子不能容纳在 PbX₆ 框架的空隙中,而填充空隙中的较小 A 阳离子会导致 3D 钙钛矿结构的坍塌。选择适当或合理的 A 离子可以有效地稳定 3D 钙钛矿结构^[40]。此外,大量研究表明,B 位掺杂不仅可以调节光电性能,而且还有助于其稳定性^[41]。虽然用一些金属离子取代 Pb²⁺ 可能产生新的深缺陷态,但适当的掺杂会提高光学性能和稳定性。调控钙钛矿成分在不牺牲光子和电子特性的情况下又可以增强钙钛矿的结构稳定性。

(2) 钙钛矿纳米晶的表面钝化不良不仅会导致载流子与表面缺陷态发生非辐射复合,还容易受到水和氧分子的影响。此外,常规的长碳链油酸(OA)和油胺(OLA)配体在钝化纳米晶表面过程中很容易丢失^[42]。因此,加入合适的表面配体来替代 OA/OLA 可以增加钙钛矿量子点的稳定性。在这方面,使用具有大空间位阻的分子或加强纳米晶表面与配体之间的相互作用,可以达到修饰钙钛矿纳米晶表面缺陷的目的。

(3) 对钙钛矿表面进行包覆是目前提高钙钛矿稳定性最常用的方法。将钙钛矿量子点的表面包覆一层致密层,使其具有优异的防水性能^[43]。一些含羧基或胺基的聚合物可以钝化钙钛矿量子点表面,从而提高

PL 性能,但有机聚合物耐热性能差,包覆后复合物的热稳定性仍然有限。大多数无机物致密且热稳定,而且合成温度高和相对复杂的合成条件,很难形成无机层包覆钙钛矿量子点。现有的研究报道表明,通过多孔框架结构材料对钙钛矿纳米晶进行功能性包覆,可以达到提高其稳定性和阻止发生聚集,进而改善其荧光猝灭的双重效果。

2 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶的降解机理

如前所述,全无机钙钛矿 CsPbX₃ 纳米晶自身较差的稳定性严重阻碍了其商业化应用,而寻找出稳定性差的原因是解决该问题的前提和基础。基于此,科研工作者们进行了大量的研究去探究 CsPbX₃ 纳米晶的降解机制,在提高其稳定性方面取得了巨大的进展。总的来说,CsPbX₃ 纳米晶基质本身是化学稳定的,降解主要归因于外界环境因素,如光照、加热、氧气和水分。如图 1 所示,Ju 等人系统地总结了不同卤化物钙钛矿纳米晶的降解机制,指出光照、加热、氧气和水分促使 CsPbX₃ 纳米晶发生水合作用,进而氧化、分解及相变,最终导致不可逆的降解^[44]。

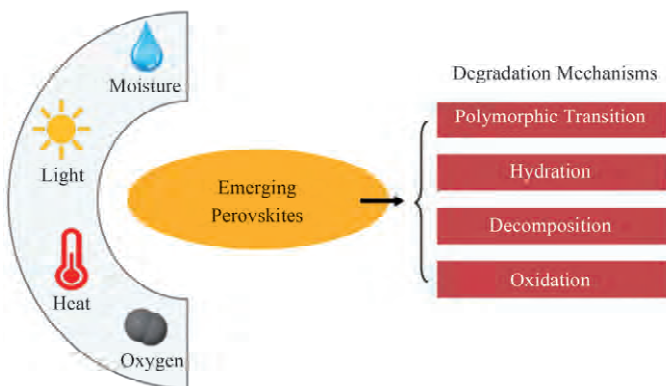


图 1 水分、光照、加热及氧气对 CsPbX₃ 纳米晶的降解机制^[44]

Chen 等人提出了形态演化的光诱导再生模型。在长期光照后,光生载流子扩散到 CsPbBr₃ 纳米晶的表面并被表面离子配体所捕获,一些离子配体扩散到溶剂中,同时一些游离的配体会与纳米晶表面结合,从而导致纳米晶的聚集,在光照条件下 CsPbBr₃ 纳米晶从最开始的立方形状聚集成更大的晶体颗粒。纳米晶在聚集的过程中产生更多的缺陷态,从而导致光学性能的下降,见图 2(a)^[45]。Nicholas 等人发现,钙钛矿纳米晶在氧气环境下被氧化的过程为:首先氧分子扩散到晶格并填充空位,光激发 CH₃NH₃PbI₃ 产生电子和空穴,然后 CH₃NH₃PbI₃ 纳米晶与氧气结合形成超氧化物,最后 CH₃NH₃PbI₃ 纳米晶分解成 PbI₂、H₂O、I₂ 和 CH₃NH₂,见图 2(b)^[46]。Sargent 等人研究了不同极性溶剂对 CsPbBr₃ 纳米晶的影响,结果发现极性溶剂会使得钙钛矿纳米晶溶解,并伴随着荧光猝灭^[47]。

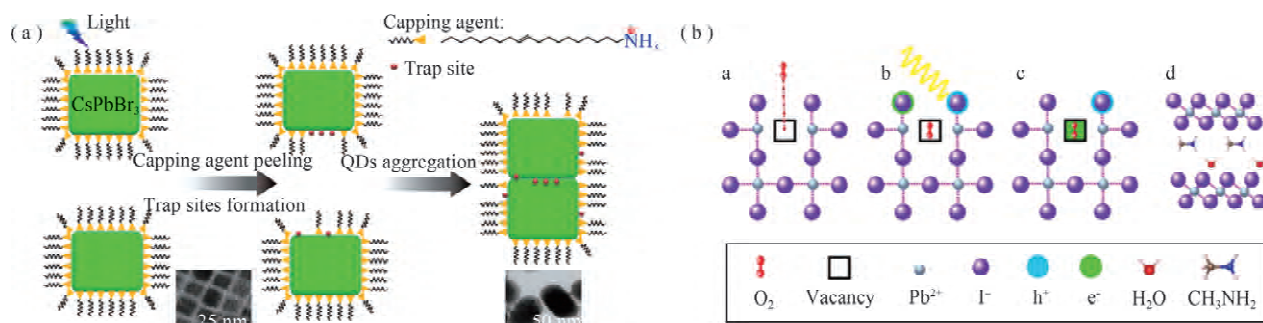


图 2 a)CsPbBr₃ 纳米晶在甲苯中的光降解机制^[45]; b)氧诱导分解钙钛矿纳米晶的示意图^[46]

3 多孔框架结构封装策略提高 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 纳米晶的稳定性

在明晰了 CsPbX₃ 纳米晶在外界环境作用下的降解机制后,即可以有针对性地采取策略提高其稳定性。目前为止,提高 CsPbX₃ 纳米晶稳定性的措施大致分为三类:离子掺杂、表面调控以及对钙钛矿 NCs 进行表面包覆。其中,表面包覆是提高钙钛矿纳米晶稳定性最有效的方法。该策略不仅可以增加钙钛矿纳米晶对环境湿度和氧气的耐受性,还可以起到分散的作用,阻止纳米晶发生聚集进而降低荧光猝灭。

3.1 有机聚合物包覆提高钙钛矿纳米晶的稳定性

有机聚合物的有机长链可以通过共价键的结合,形成三维的多孔结构,此类材料具有易功能化、可设计、

高的比表面积、优异的稳定性和低密度以及孔径均一等优势。用有机聚合物包覆 CsPbX₃ 纳米晶,可以有效阻止晶体与氧气、极性溶剂的接触,从而提高 CsPbX₃ 纳米晶的稳定性。此外,CsPbX₃ 纳米晶通过分散在有机聚合物的孔径内,有效避免了临近晶体的聚集而导致的荧光猝灭现象。

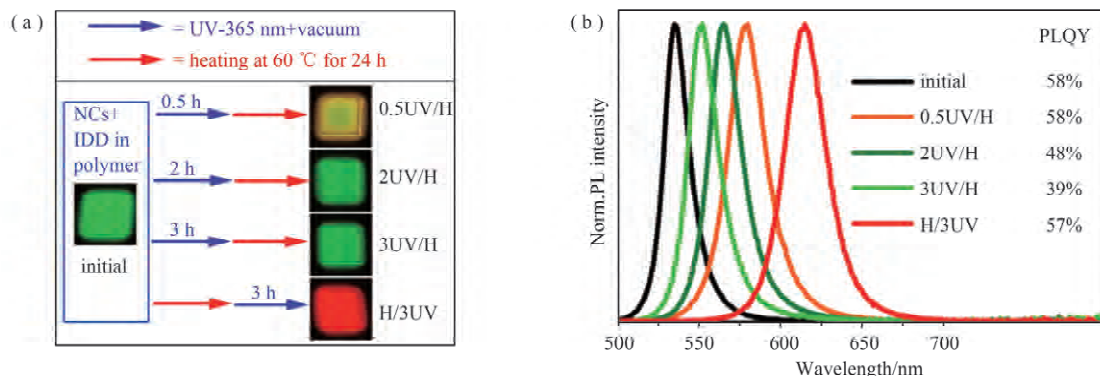


图 3 (a)真空和紫外照射下去除复合材料中碘十二烷的实验示意图以及相应薄膜在 366 nm 光照下的照片;
b)复合薄膜在 UV/真空处理后的荧光光谱及发光效率^[8]

Chantal 等人将有机长链分子(油酸和油胺)封端的钙钛矿纳米晶与聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸月桂酯在甲苯溶液中混合,将所得混合物滴注在玻璃基板上制备了复合纳米晶薄膜。使用碘十二烷作为碘源,利用 I⁻ 和 Br⁻ 离子之间的离子交换反应,得到了光谱范围为 520~680 nm 的复合发光材料薄膜。如图 3 所示,该复合材料具有较好的光、水和热稳定性,在紫外灯下照射 3 h,其荧光效率仍为初始值的 98.3%^[48]。

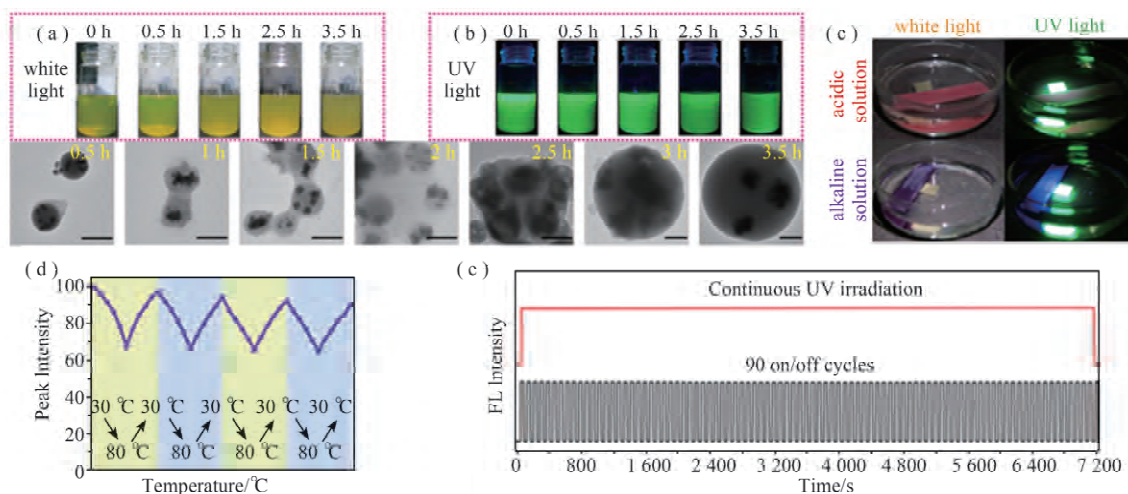


图 4 PAA-PNCs-iPS 在不同反应时间 (0.5, 1.5, 2.5, 3.5 h) 条件下的 (a)溶液照片 (b)TEM 图像 (c)在白光 (左)和紫外光 (右)下浸润在酸性 (pH = 1.0)和碱性 (pH = 14.0)溶液中的 PAA-PNCs-iPS 薄膜的照片;
(d)PAA-PNCs-iPS 的荧光强度随温度循环在 30~80 °C 之间的变化; (e) PAA-PNCs-iPS 在紫外光照射下重复开关循环的光稳定性^[9]

Chen 等人将 PbBr₂、CsBr 和聚丙烯酸(PAA)溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,然后将混合溶液分散到甲苯中,即可得到 PAA-钙钛矿纳米晶(PNCs)。将上述复合物重新分散到乙醇溶液中,加入 2,2'-偶氮二-(2,4-二甲苯基腈)(ABVN)、聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)和聚苯乙烯(PS),在 40 °C 条件下加热 4 h,即可得到可以在乙醇中稳定保存、绿色发光的 PAA-PCNs@iPS 复合物。随着反应时间的逐渐增加,反应溶液逐渐从半透明的黄绿色分散液(0.5~1.5 h)变为浑浊的黄色悬浮物(2.5~3.5 h),见图 4(a,b)。透射电子显微镜(TEM)图像进一步证实了最初单个 PAA-PNCs 表面包裹着一层薄薄的 PS 壳层,随着反应时间的增加,由于 PS 链之间的相互作用,几个 PAA-PNCs 纳米球逐渐包裹到 PS 基体中,最后 PAA-PNCs 被完全包裹在结晶完好的 PS 颗粒中。PAA-PCNs@iPS 复合物在极性介质中具有较强的稳定性,即使在强酸和强碱性的水介质中浸泡 12 h 仍具有较强的荧光发射,见图 4(c)。在 30~80 °C 加热冷却循环 6 次后,与油酸/油胺-钙钛

矿(OA/OAm-PNCs)相比,PAA-PCNs@iPS复合物的荧光衰减较慢,在相同条件下仍能保持初始发光强度的89%,见图4(d)。此外,如图4(e)所示,PAA-PNCs@iPS在紫外光照射60 h后仍保留其原始荧光强度的80%,而OA/OAm-PNC在紫外光照射25 h后,其发光强度仅为原始强度的10%^[49]。

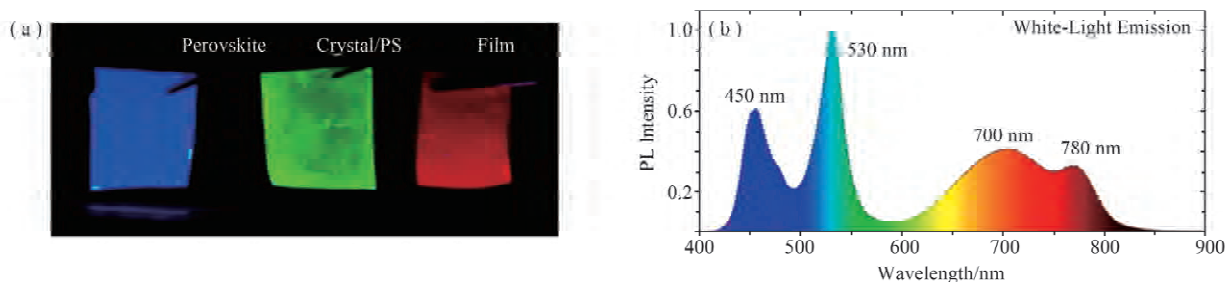


图5 (a)在紫外灯下钙钛矿纳米晶/聚合物复合薄膜的照片,蓝光的OA/MA/PbCl₃、绿色的OA/MA/PbBr₃及红色的OA/MA/PbI₃; (b)将不同发光的复合薄膜叠加制得高显色指数白光LED的光谱图^[50]

聚合物纳米晶薄膜可以防止卤素离子之间发生交换,因此,在LED照明领域具有潜在的应用空间。如图5所示,Sandeep等人合成了CsPbX₃@PS复合纳米晶薄膜,通过调控卤素比,可以实现整个可见光谱的荧光发射。将红、绿和蓝三基色复合薄膜叠加封装的白光LED器件,其显色指数(CRI)为86,色温(CCT)为5 229 K^[50]。

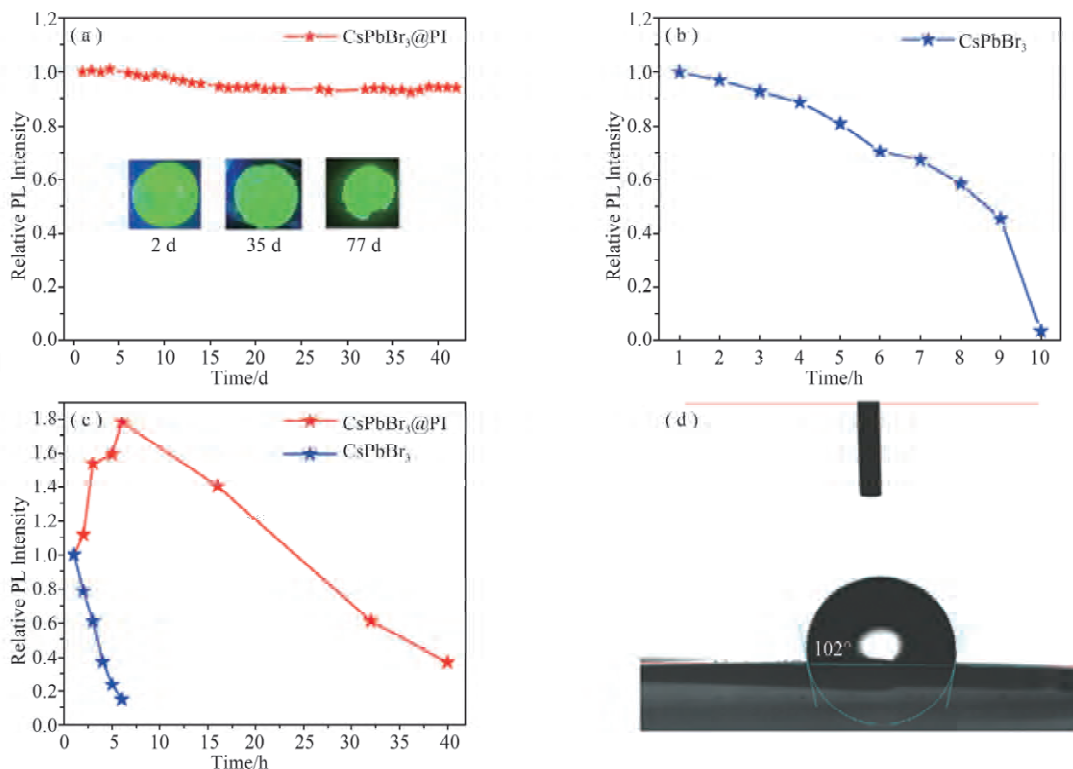


图6 (a)在空气中测得CsPbBr₃@PI复合薄膜 (b)纯CsPbBr₃纳米晶归一化荧光强度随存储时间的变化; (c)CsPbBr₃@PI复合薄膜与纯CsPbBr₃纳米晶连续照射下的归一化荧光强度; (d)CsPbBr₃@PI复合薄膜的水接触角^[51]

在各种类型的钙钛矿-聚合物复合材料中,钙钛矿-聚合物薄膜之所以备受关注,一方面是因为目前制备高质量薄膜的技术已经成熟,另一方面则是因为发光薄膜可直接用作显示器件的背光源。如图6所示,Wang等人通过将原位绿色合成的CsPbBr₃纳米晶与聚酰亚胺(PI)复合,成功得到了对水、光和空气具有优异稳定性的CsPbBr₃@PI复合薄膜。将其分别浸泡在水中14天和暴露在空气中43天,其荧光强度仍保持为初始值的90%和93%。对CsPbBr₃@PI薄膜进行接触角测试,测得其接触角为105°,表明该薄膜具有良好的疏水性。将薄膜反复弯曲1 250次后仍没有断裂,且发光强度几乎没有任何变化。优异的柔韧性表明CsPbBr₃@PI发光薄膜可潜在应用于柔性液晶显示器背光源^[51]。

Chen 等人通过规模化、连续化的室温原位超声喷涂法得到了 CsPbBr₃ 和聚甲基丙烯酸甲酯复合的 CsPbBr₃@PMMA 发光薄膜,见图 7。该复合薄膜的尺寸为 20 cm×20 cm,荧光量子效率为 76%,暴露在空气中 3 个月仍能保持初始荧光强度的 80%。将绿光发射的 CsPbBr₃@PMMA 复合薄膜与红色发光的 KSF@PMMA 薄膜和蓝色 LED 芯片结合封装的高性能液晶显示器(LCD),其色域达到了 NTSC 及 Rec.2020 的 126%和 94%,且具有更高的色彩饱和度,表明其在背光显示领域的应前景^[52]。

具有连续分子链的聚合物基质可以有效地封装 CsPbBr₃ 纳米晶,并保护它们不与环境接触。因此,钙钛矿-聚合物复合材料具有较高的环境稳定性,特别是卓越的疏水性。除稳定性之外,一些聚合物可以钝化 CsPbBr₃ 纳米晶的表面,可以提升复合材料的荧光性能。尽管聚合物封装后的复合材料具有卓越的疏水性,但在较高温度下聚合物基质的降解和钙钛矿纳米晶表面有机配体的损失,仍会导致不可逆的荧光猝灭。

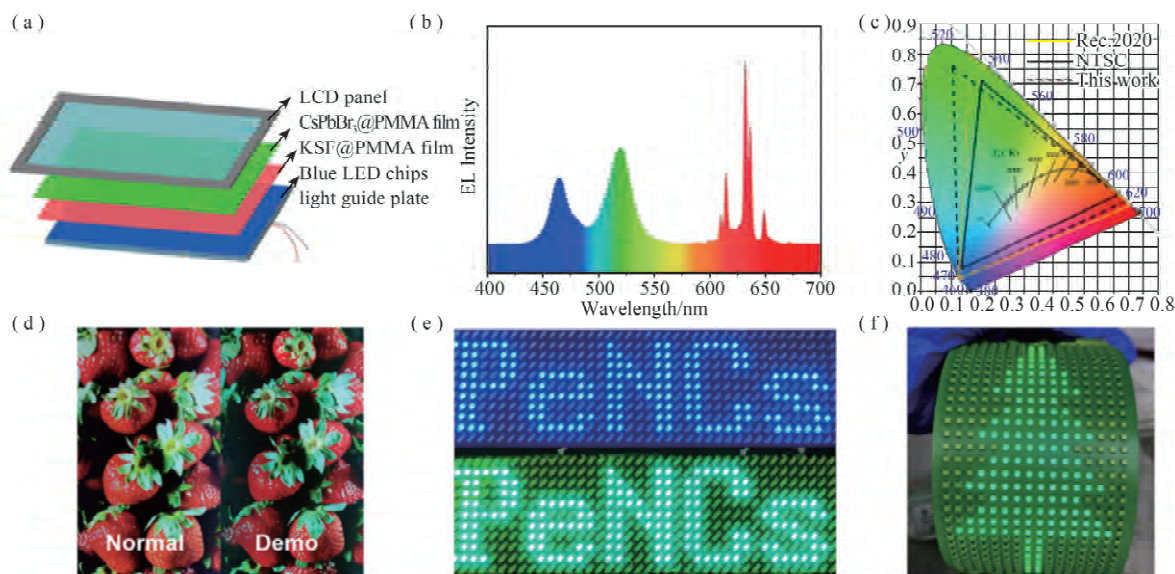


图 7 (a)组装液晶显示器的示意图; (b)CsPbBr₃@PMMA 和 KSF@PMMA 薄膜封装的白光 LED EL 光谱; (c)CIE 图中白色 LED (虚线)、NTSC 1953 (黑线)和 Rec.2020 标准 (黄线)的色域; (d)普通背源 (左)和 CsPbBr₃@PMMA 薄膜背源 (右)的 LCD 屏幕的显示性能; (e)刚性 mini-LED 器件在喷涂 CsPbBr₃@PMMA 之前 (顶部)和之后 (底部)的显示性能; (f)柔性 mini-LED 器件的显示性能^[52]

3.2 金属-有机框架结构 (MOFs)包覆提高钙钛矿纳米晶的稳定性

金属有机框架结构(MOFs)是金属离子或金属团簇与有机配体通过较强的配位作用,组成的多孔框架材料。MOFs 具有较大比表面积,较高结晶度,通过调节金属和有机配体可以有效控制 MOFs 孔径的大小,选择合适的长链有机配体,起到疏水作用,因此 MOFs 是一种很好的包覆钙钛矿纳米晶的基质材料。

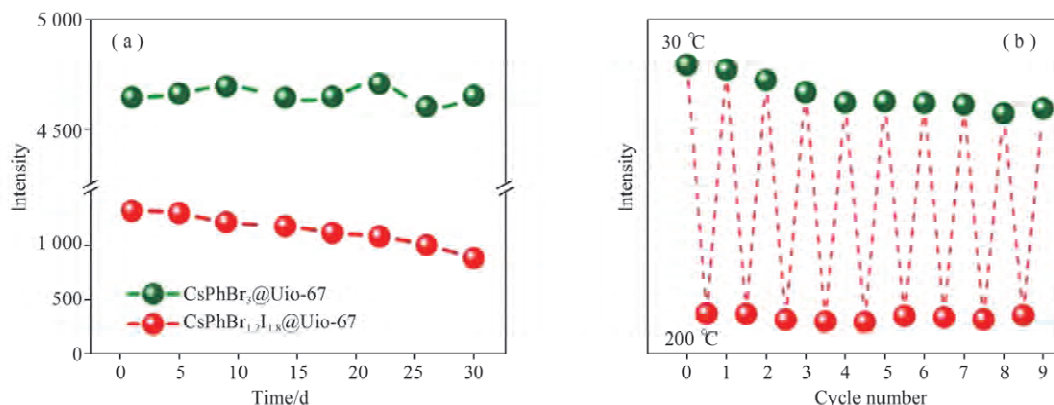


图 8 (a)在大气条件下,CsPbBr₃@Uio-67 和 CsPbBr_{1.2}I_{1.8}@Uio-67 复合材料随存储时间变化的荧光强度; (b)CsPbBr₃@Uio-67 复合材料在 30~200 °C 范围内,经过 9 次升温降温循环的荧光强度变化^[53]

Zhang 的课题组采用原位合成方法在十八烯(ODE)中加入 OA 和 PbBr₂ 及 Uio-67 MOFs,在 N₂ 条件

下 120 °C 加热 30 min, 随后将油酸铯前驱体热注射到该混合溶液中, 即可在 UiO-67 MOFs 的孔径内合成出 CsPbX_3 纳米晶, 得到 $\text{CsPbX}_3@ \text{UiO-67}$ 复合发光材料。将 $\text{CsPbBr}_3@ \text{UiO-67}$ 和 $\text{CsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}@ \text{UiO-67}$ 复合材料暴露在空气中 30 天后, 其荧光强度分别为初始值的 100% 和 67%, 如图 8(a) 所示。在 30~200 °C 范围内, 经过 9 次升温降温循环后, $\text{CsPbBr}_3@ \text{UiO-67}$ 复合物的荧光强度仍保持在初始值的 85%, 见图 8(b), 具有良好的耐热稳定性^[53]。

Cha 等人提出一种简单的两步法, 无需有机配体即可得到直接在 MIL-101 孔径中原位生长的 CsPbX_3 纳米晶^[54]。首先将 PbX_2 的有机溶液浸润在 MOFs 孔中得到 $\text{PbX}_2@ \text{MIL-101}$, 然后与溶解在甲醇中的卤化铯(CsX)反应, 即可得到 $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ 纳米晶复合物, 其发射光谱在 417~698 nm 范围可调, 见图 9。

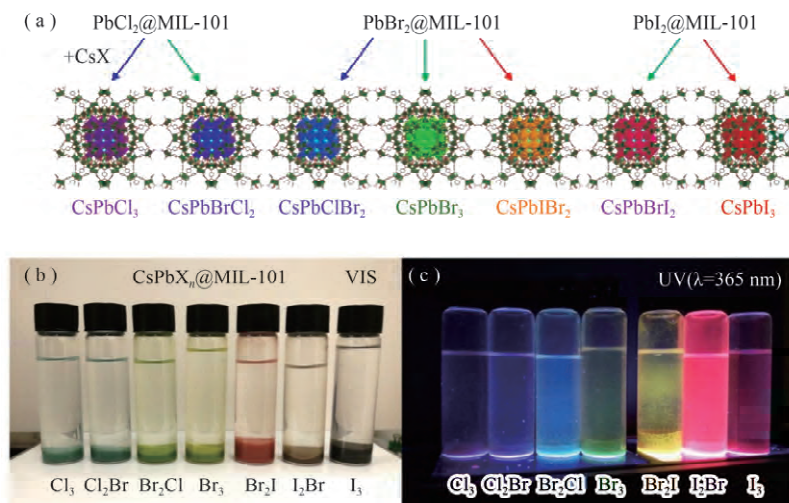


图 9 (a) $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ 复合物的合成示意图; (b) $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ 复合物在自然光下的照片; (c) $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ 复合物在 365 nm 紫外光下的照片^[54]

Chen 等人提出了室温下在 ZIF-8 的介孔中原位合成彩色的 CsPbX_3 纳米晶, 见图 10。尽管 ZIF-8 的孔径很小(大约 4 nm), 但是 CsPbX_3 纳米晶可以通过水触发转化成功地在 ZIF-8 介孔中形成, 这种生长过程得益于 Cs_4PbBr_6 相向 CsPbBr_3 相转变过程中的再成核, 该方法为 $\text{CsPbBr}_3@ \text{MOFs}$ 纳米晶复合材料的合成提供了新思路^[55]。

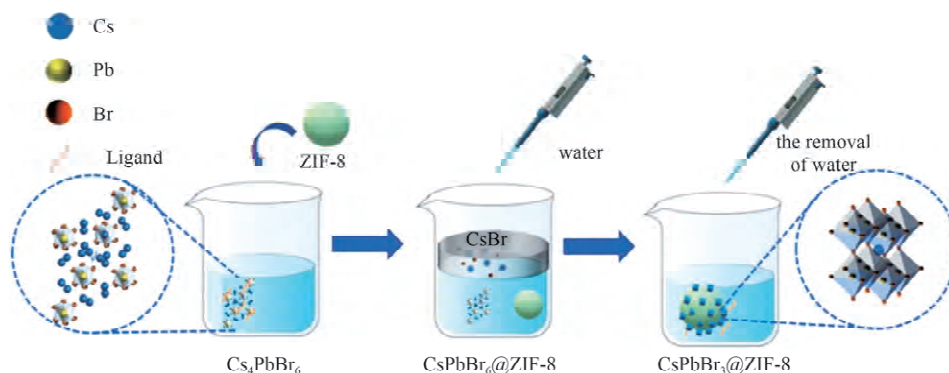


图 10 $\text{CsPbBr}_3@ \text{ZIF-8}$ 反应机理图^[55]

常规合成 $\text{CsPbX}_3@ \text{MOFs}$ 复合物需要在 N_2 条件下添加有机配体, 这无疑提高了制备成本。Sohini 等人采用机械化学研磨法, 在无任何溶剂的条件下成功合成了 $\text{CsPbX}_3@ \text{AMOF-1} \{[(\text{NH}_2\text{Me}_2)_2][\text{Zn}_3(\text{L})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{L} = 5,5'-(1,4\text{-亚苯双基(亚甲基)双(氧基)二间苯二甲酸酯})$ 复合发光材料(图 11)。该复合物长时间浸泡在不同溶剂中, 表现出较强的稳定性^[56]。

Wan 等人将合成的 $\text{CsPbBr}_3@ \text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ 复合物作为可见光催化剂, 在非水介质中将 CO_2 成功还原为 CO 化学燃料, 当 CsPbBr_3 的质量分数为 15% 时, 生成的 CO 含量可达 $98.57 \mu\text{mol/g}$ 。其优异的光催化

性能主要归因于 CsPbBr₃ 和 UiO-66(NH₂) 之间增强的电子激发与转移。此外, CsPbBr₃@UiO-66(NH₂) 复合材料在 CO₂ 还原催化方面还具有良好的可重复性, 表明在能量转化与环境修复方面有潜在应用空间^[57]。

由于 MOFs 多孔结构的可设计性和功能可控, 结合 CsPbX₃ 纳米晶优异的光学性能, 二者复合得到的 CsPbX₃@MOFs 复合物发光材料还被广泛应用于催化、气体存储与分离、荧光检测等领域。但是 MOFs 的孔径很小, 为提高孔径一般在合成 MOFs 时会添加表面活性剂和膨胀剂, 其难以从孔隙中去除, 致使最终在 MOFs 中得到介孔孔径率低, 增加合成的难度。

3.3 分子筛包覆提高钙钛矿纳米晶的稳定性

普通的二氧化硅壳层包覆钙钛矿纳米晶是一种常见的利用包覆提高其稳定性的方法。一般使用正硅酸乙酯水解形成一层二氧化硅的包覆层, 然而此过程会引入极性溶剂, 钙钛矿纳米晶与极性溶剂接触会被快速地降解, 光学性能显著降低。因此, 将钙钛矿纳米晶引入到介孔二氧化硅中是一种相对容易实现又可以有效提高其稳定性的两全其美策略。介孔二氧化硅是分子筛的一种。分子筛作为一种有许多均匀且排列整齐的孔道, 其化学通式为 (M'₂M)O · Al₂O₃ · xSiO₂ · yH₂O, M、M' 分别为一价、二价阳离子如 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Ba²⁺ 等。独特的介孔结构使其具有很强的吸附能力, 为纳米晶提供封装框架的同时, 也为二者之间结合的稳定性和有效性提供了可靠保障。此外, 无机材料的化学组成又赋予了其很好的耐高温特性, 有利于提高钙钛矿纳米晶的耐热稳定性。因此, 无论从结构还是组成上, 分子筛都应是一种综合性能优异的包覆钙钛矿纳米晶的基质材料。

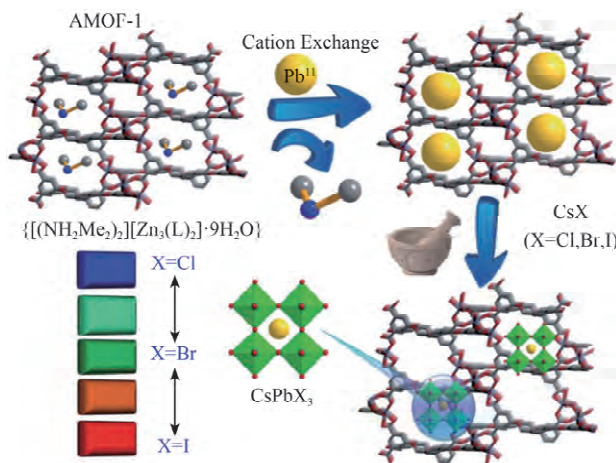


图 11 CsPbX₃@AMOF-1 合成示意图^[66]

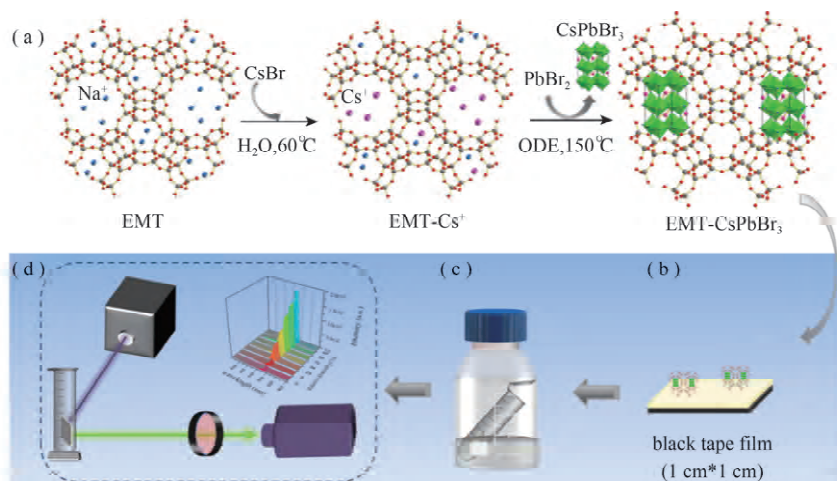


图 12 a) EMT-CsPbBr₃ 的合成示意图; b) 在黑色胶带基板上沉积 10 mg 的 EMT-CsPbBr₃ 样品; c) 样品在不同湿度环境下存放 1 min; d) EMT-CsPbBr₃ 样品在不同湿度下记录的荧光光谱^[58]

Zhang 等人利用离子交换的方法先将 Cs⁺ 替换 EMT 型分子筛中的 Na⁺ 后得到 EMT-Cs⁺ 复合物, 随后再加入 PbX₂ 前驱体, 在分子筛孔径中原位生长 CsPbBr₃ 纳米晶, 如图 12(a) 所示, 制备了 EMT-CsPbBr₃ 纳米晶复合材料。在空气湿度为 92% 条件下存储 6 个月, 其荧光强度仍能保持初始值的 90%^[58]。

Zhang 等人在高温 (600 °C) 条件下, 以介孔二氧化硅 (MS) 分子筛为模板合成了尺寸可控的 CsPbBr₃@MS 纳米晶复合材料。该复合物的 PLQY 高达 93%, 同时其发射峰强度是商业硅酸盐绿色荧光粉 (Sr₂SiO₄:Eu²⁺) 的 3.8 倍。在功率密度为 250 mW/cm² 的蓝光 LED 芯片下照射 240 h, CsPbBr₃@MS 复合材料的荧光强度仍能保持为初始值的 90%^[59]。

Li 等人采用高温固相法成功制备了 CsPbBr₃-Beta 沸石复合发光材料, 其半高宽 (FWHM) 和 PLQY 分

别为 25 nm 和 61%。在 30~150 °C 之间进行一次加热冷却循环后,荧光强度仍保持为初始值的 95%,如图 13(a)。将 CsPbBr₃-Beta 复合物浸泡在水中 30 天后,荧光强度维持在初始值的 81%,见图 13(b)。如图 13(c)所示,在 450 nm 的 LED 灯下连续照射 20 天,CsPbBr₃-Beta 复合物的荧光强度没有任何衰减,仍保持在 100% 的初始强度。更进一步,将 CsPbBr₃-Beta 复合物在 85 °C 高温和 85% 高湿度条件下老化 96 h,其荧光强度仍能保持在 80%,见图 13(d)。所有上述性能均表明 CsPbBr₃-Beta 纳米晶复合物具有优异的环境稳定性,Beta 沸石分子筛对 CsPbBr₃ 纳米晶进行了有效地包覆,保护其免受氧气、水分、光照和热的侵害^[60]。

热注射原位合成介孔分子筛包覆 CsPbBr₃ 纳米晶使得纳米晶均匀分散在孔道内,可以有效限制纳米晶的生长,而且还能阻断其在高温下相互作用。但是由于分子筛是开放的气孔结构,不能完全阻止外部水和氧气对 CsPbBr₃ 纳米晶的破坏。高温固相法合成分子筛包覆 CsPbBr₃ 纳米晶,在合成过程中随着温度的增高,原料开始溶解、升华,并填充到孔隙中,形成 CsPbBr₃ 纳米晶,同时分子筛的孔隙开始坍塌,最终在高温下熔融形成致密的 SiO₂ 固体。密封的 SiO₂ 不仅限制了 CsPbBr₃ 纳米晶的生长,而且保护了 CsPbBr₃ 纳米晶隔绝外部环境,阻止外部水和氧气对 CsPbBr₃ 纳米晶的破坏。该方法只需将原料混合均匀,再将混合物放置在坩埚中高温烧结,无需添加任何有机试剂,即可得到所需复合材料。合成过程简单易行,适合大规模生产,具有较好的应用前景。

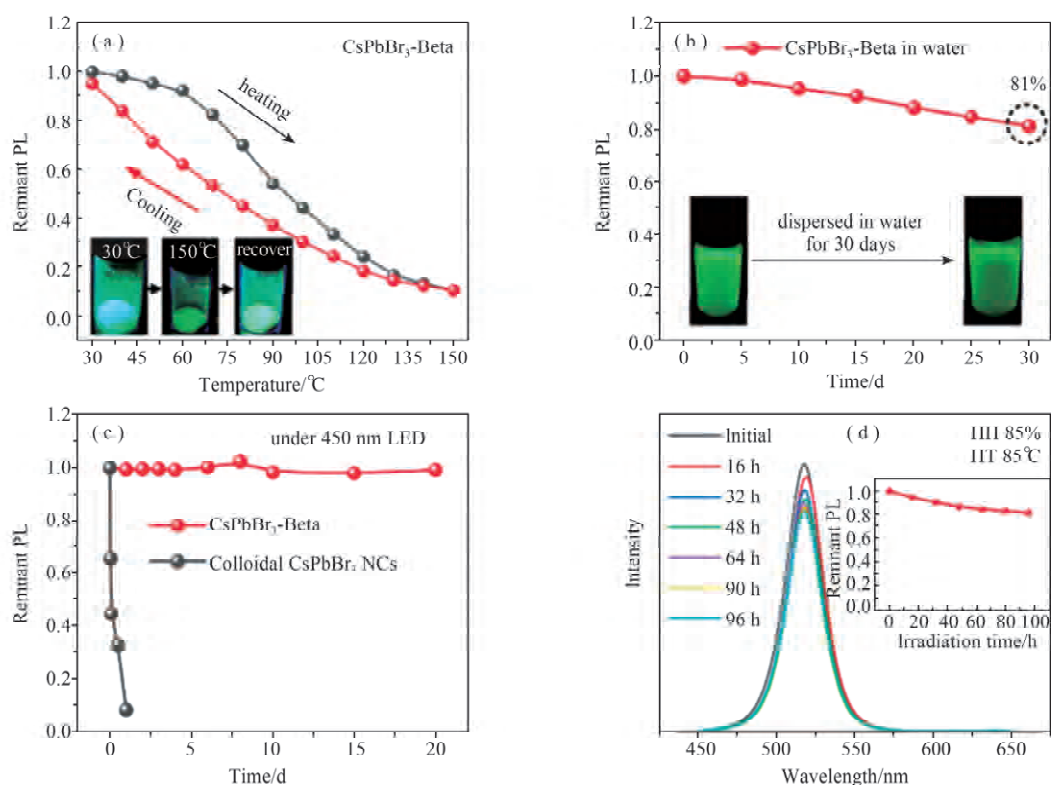


图 13 (a)CsPbBr₃-Beta 复合材料荧光强度的温度依赖性,插图为其在 365 nm 紫外灯下的样品照片: (左)升温前, (中) 150 °C, (右)冷却至 30 °C 后; (b)分散在水中不同时间后,CsPbBr₃-Beta 的荧光强度变化,插图为在 365 nm 紫外灯照射下样品的初始照片和水中浸泡 30 d 后的照片; (c)CsPbBr₃-Beta 样品和 CsPbBr₃ 在 450 nm LED 灯照射下的光稳定性; (d)CsPbBr₃-Beta 涂覆在 LED 芯片 (20 mA, 2.7 V) 上,在 85 °C 和 85% 湿度条件下的老化性能^[60]

3.4 多孔有机框架 (COFs) 包覆提高钙钛矿纳米晶的稳定性

COFs 是一种二维或三维结构的多功能晶体,具有良好的孔隙率、高的比表面积和可调的化学结构,因此,COFs 也被普遍认为是一种优异的包覆框架材料。迄今为止,科研工作者已成功将单金属原子、金属纳米颗粒、碳点和钙钛矿纳米晶包覆到 COFs 中,形成了许多新型的多功能纳米晶复合发光材料。COFs 高度有序的结构和介孔的限制作用使得生成的超小纳米颗粒可以均匀分布在 COFs 框架结构中。

Xuan 等人通过热注射的方法将 CsPbBr₃ 纳米晶封装在超疏水多孔有机聚合物 (SHFW) 框架内,来提

高 CsPbBr₃ 纳米晶的稳定性。得到的 CsPbBr₃@SHFW 纳米晶复合物,其 PLQY 为 60%,半高宽为 16 nm。如图 14(a)所示,150°的水接触角表明其良好的疏水性。将 CsPbBr₃@SHFW 复合粉体浸泡在水中 30 d,其 PLQY 保持为初始值的 91%(PLQY=54.3%),继续在水中浸泡 6 个月,仍有强烈的绿光发射,见图 14(b)。此外,值得注意的是,该复合材料在水中浸泡 30 d 后,与水的接触角仍保持在 150°,见图 14(a)中插图,说明 CsPbBr₃ 纳米晶确实封装在多孔有机聚合物框架内,形成了 CsPbBr₃@SHFW 复合材料,SHFW 框架的超疏水性,使复合物也具有优异的水稳定性^[61]。

Meng 等人利用巯基修饰的 COFs 对 CsPbX₃ 进行封装和钝化,得到了 CsPbX₃@COF-SH 纳米晶复合材料,见图 14(c)。该复合材料作为一种高效的天线,可以捕获能量范围很广的光子。COF-SH 框架有序的纳米通道有利于提高 CsPbX₃ 纳米晶的分散性,从而有效抑制了纳米晶聚集而导致的荧光猝灭效应。同时,较强的 S-Pb 结合键可以钝化纳米晶的缺陷,从而提高复合物的稳定性。更重要的是,复合材料的发射波长可以实现从蓝光调控到红光,实现与不同类型染料分子的有效耦合。该研究中,CsPbBr₃@COF-SH 复合材料向曙红 Y(ESY)染料和 CsPbBr₂I@COF-SH 复合材料向孟加拉玫瑰红(RB)染料分别实现了高效的能量转移。为了更好地模拟自然光合作用,采用 ESY-CsPbBr₃@COF-SH 系统和 RB-CsPbBr₂I@COF-SH 体系作为碳氢硒化和交叉偶联/环化的光化学合成。产率分别达到 99.3%和 95.5%,是单独使用染料的 2.5 倍以上。这项工作证明 COFs 作为框架结构包覆钙钛矿纳米晶具有增强发光材料光致发光方面的巨大优势,从而拓展了其在光收集和光转换方向的应用^[62]。

多孔有机框架(COFs)包覆 CsPbBr₃ 纳米晶具有优良的耐水性能,但是在高温下同样结构会发生分解,从而导致复合物发生荧光猝灭。

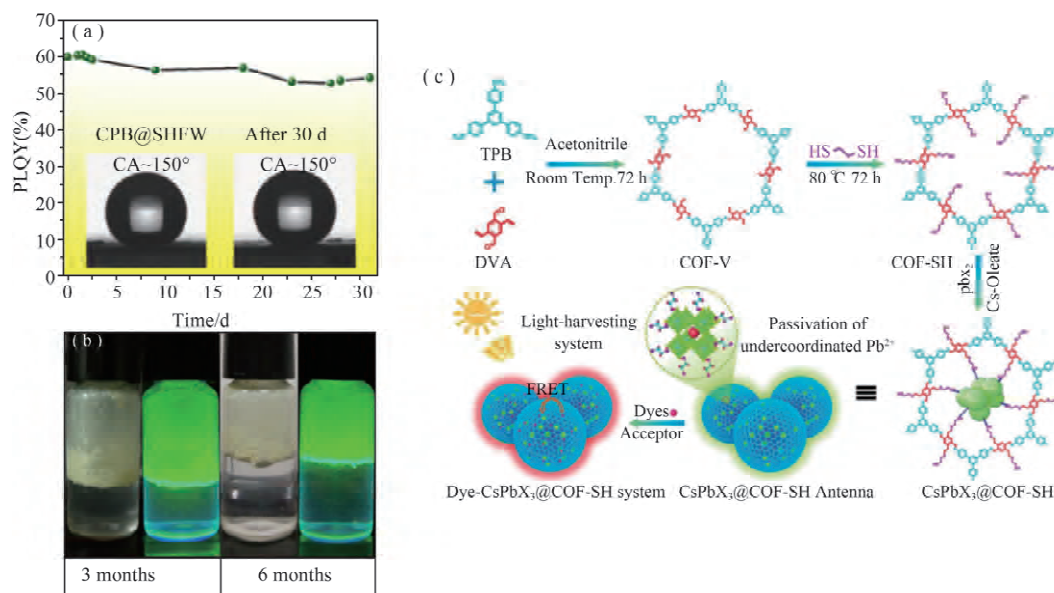


图 14 a)CsPbBr₃@SHFW 复合粉体的 PLQY 随浸泡时间的变化 插图:浸泡 31 d 前后的 CA 图像);

b)CsPbBr₃@SHFW 复合粉体分别在白光和 365 nm 紫外光下浸泡 3 个月和 6 个月的照片^[61];

c)将 CsPbBr₃ 嵌入到 COF-SH 框架的合成示意图^[62]

综上所述,多孔框架结构封装后,钙钛矿纳米晶的稳定性得到了很大的提升。多孔结构可以包覆钙钛矿纳米晶隔绝外界环境的同时,还可以起到分散钙钛矿纳米晶颗粒的作用,避免纳米晶发生团聚。多孔框架结构封装策略提高 CsPbX₃ (X=Cl,Br,I) 纳米晶稳定性的机理主要为

(1) 多孔有机框架(COFs)、聚合物及金属-有机框架结构(MOFs)材料含有连续的分子链的聚合物基质可以有效地封装 CsPbBr₃ 纳米晶,并保护它们不与环境接触。此外一些有机配体还可以钝化钙钛矿纳米晶的表面缺陷,提高其荧光性能。如 Chen 等人制备了聚丙烯酸(PAA)包覆 PAA-PNCs 复合物,见图 15。PAA 作为一种富含羧基的高分子聚合物是一种理想的配体,可以提供大量的羧酸及促进金属基形成成核

点,通过多齿结合位点控制钙钛矿纳米晶的生长,以及在空间上阻碍长聚合物链钙钛矿纳米晶的团聚。PAA 配体的这些优点使得 PAA-PNCs 复合物在乙醇等极性较弱的溶剂中非常稳定。

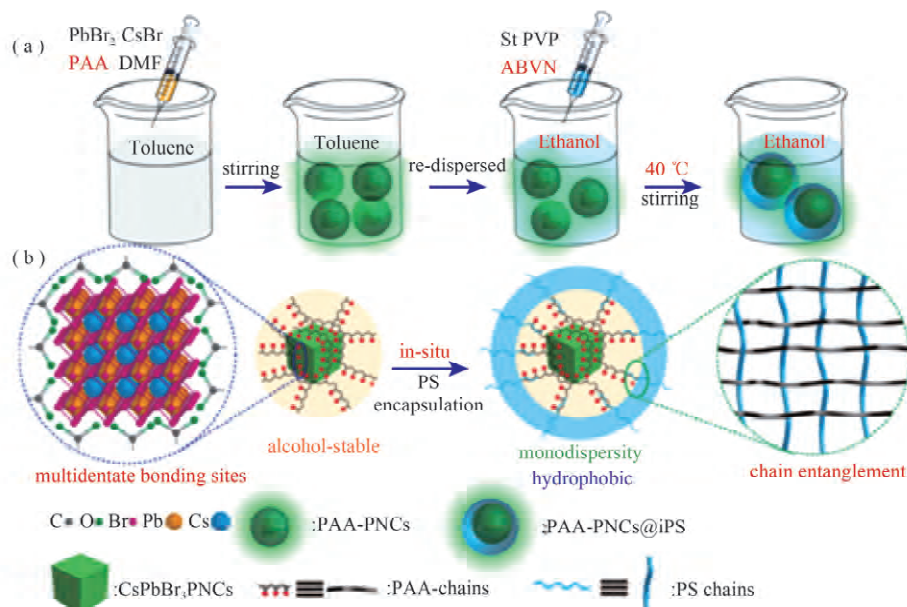


图 15 (a)PAA-PNCs-iPS 合成示意图; (b)PAA、PS 与 CsPbBr_3 PNCs 之间结合示意图^[8]

(2) 分子筛等无机物多孔框架结构材料一般都具有连续的孔径结构,孔径范围一般为 $3\sim 13\text{ nm}$ 。根据选择孔径的大小,由于量子限域效应,可以有效调控纳米晶的尺寸,使其均匀分布在分子筛中。Zhang 等人通过高温固相法合成 $\text{CsPbBr}_3 @ \text{MS}$ 复合物,与传统胶体合成中配体化学动力学控制的生长不同,钙钛矿纳米晶的生长是由封闭介孔精准控制的,在保证了量子限域条件下可控制纳米晶的尺寸^[59]。如图 16 所示,得到的钙钛矿纳米晶颗粒尺寸均一,并均匀分布在分子筛中,同时实现了高 PLQYs 和显著增强的抗水、光和热的稳定性。

4 总结与展望

全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶优异的光电特性使其在光电子材料和相关器件领域具有广阔的应用前景。目前,稳定性差是限制其应用的主要障碍。本文主要总结和概述了采用多孔框架结构封装全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶,进而提高其环境稳定性的研究进展。通过多孔框架结构材料对 CsPbX_3 纳米晶进行包覆,在赋予纳米晶优异耐水性能的同时,一些带有羧基或氨基的聚合物基质还可以钝化钙钛矿纳米晶表面,从而进一步提高其荧光性能。但是由于一些有机聚合物或有机多孔框架材料自身热稳定性的限制,通过其包覆提高 CsPbX_3 纳米晶的热稳定性方面相对有限。与之相比,分子筛是一种综合性能优异、包覆钙钛矿纳米晶提高其稳定性的基质材料,如表 1 所示,可作为下一步的重点方向进行详细地研究。选择合适的具有表面官能团或者化学键的多孔材料,包覆钙钛矿纳米晶的同时可以与钙钛矿阴/阳离子产生氢键相互作用,有效钝化钙钛矿表面的缺陷,既可以提高钙钛矿纳米晶的稳定性,又可以提升其光电性能。此外,钙钛矿纳米晶和多孔结构材料复合后得到的复合材料尺寸一般都在微米量级,合成条件相对复杂,很难可控地合成粒径均一的复合物,无法满足纳米尺度器件构造的需求,这些问题仍需要科研工作者后续深入、系统地研究。

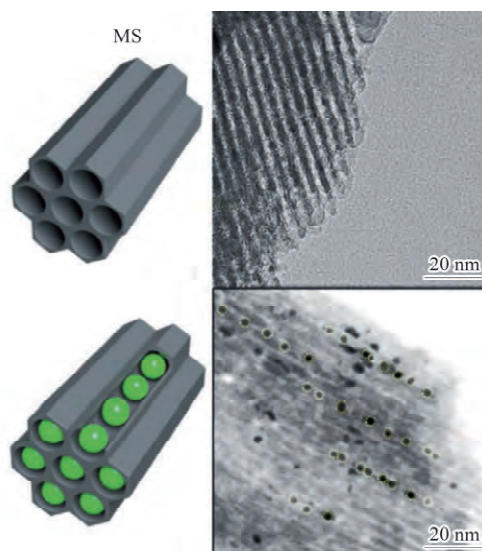


图 16 $\text{CsPbBr}_3 @ \text{MS}$ 的 TEM 图^[59]

表 1 多孔框架结构封装全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X=Cl,Br,I)纳米晶汇总

钙钛矿	包覆方式	保护材料	荧光量子效率(PLQY)	稳定性	文献
CsPbX ₃ (X=Cl,Br,I)	聚合物包覆	聚甲基丙烯酸甲酯和 聚甲基丙烯酸月桂酯 [P(MMA-co-LMA)]	58%	UV 灯下照射 3 h,PLQY 降至 57%	[48]
CsPbBr ₃	聚合物包覆	聚丙烯酸(PAA)和 聚苯乙烯(PS)	—	乙醇中浸泡 35 d,PL 强度保持 86%;在 UV 照射 60 h,PL 强度保持 80%	[49]
CsPbX ₃ (X=Cl,Br,I)	聚合物包覆	聚苯乙烯(PS)	36%	连续光照 400 min,不同卤素混合晶体/PS 薄膜发射峰没有发生位移。	[50]
CsPbBr ₃	聚合物包覆	聚酰亚胺(PI)	69.9%	在空气和水中分别存储 45 d 和 14 d,PL 强度仍保持 93%和 90%	[51]
CsPbBr ₃	聚合物包覆	甲基丙烯酸 甲酯(PMMA)	76%	暴露在空气中 3 个月 PL 强度保持 80%	[52]
CsPbBr ₃	MOFs 包覆	UIO-67	38.5%	暴露在空气中 30 d 后,PL 强度保持 100%	[53]
CsPbBr ₃	MOFs 包覆	AMOF-1	14%	浸泡在乙腈、甲苯和 DMF 溶液中 14 d,PL 强度不变。	[56]
CsPbBr ₃	分子筛包覆	介孔 SiO ₂	93%	470 nm 照射 240 h,PL 强度保持 90%	[59]
CsPbBr ₃	分子筛包覆	Beta 沸石	61%	450 nm 照射 20 d,PL 强度不变;存储在高 温(85 ℃)和高湿度(85%湿度)下,老化	[60]
CsPbBr ₃	COFs 包覆	超疏水有机 框架(SHFW)	60%	96 h,PL 强度保持 80% 水中浸泡 30 d,PLQY 保持 91%(PLQY= 54.3%)	[61]
CsPbX ₃	COFs 包覆	COF-SH	30.2%	加热到 97 和 178 ℃,PL 强度保持 60%和 10%	[62]

参 考 文 献

- [1] IVAN T, SAID K, TOSHIYUKI U R, et al. Photovoltaic rudorffites: lead-free silver bismuth halides alternative to hybrid lead halide perovskites[J]. ChemSusChem, 2017, 10(19): 3754-3759.
- [2] Xin M, Lei S, Tao W, et al. First-principles screening of all-inorganic lead-free ABX₃ perovskites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(14): 7670-7675.
- [3] GAO, Z Y, BAI Y, WANG M, et al. Novel prediction model of band gap in organic-inorganic hybrid perovskites based on a simple cluster model database[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(31): 13409-13415.
- [4] HURRIYET Y, MUKUNDA M, YENAL Y, et al. Improvement of photophysical properties of CsPbBr₃ and Mn²⁺:CsPb(Br,Cl)₃ perovskite nanocrystals by Sr²⁺ doping for white light-emitting diodes[J]. 2022, 126(27): 11277-11284.
- [5] HUANG X Y, MATSUSHITA Y, SUN H T, et al. Impact of bismuth-doping on enhanced radiative recombination in lead-free double-perovskite nanocrystals[J]. Nanoscale Advances, 2022, 4(14): 3091-3100.
- [6] Shi H F, Zhang Q, Shi P Y, et al. Full color emission of all-bromide inorganic perovskite nanocrystals[J]. Applied Physics Letters, 2020, 117(26): 261903.
- [7] VILDANOVA M F, NIKOLSKAIA A B, KOZLOV S S, et al. Potassium doping effect on the photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. Technical Physics Letters, 2020, 46(3): 231-234.
- [8] TAN Y S, ZOU Y T, WU L Z, et al. Highly luminescent and stable perovskite nanocrystals with octylphosphonic acid as a ligand for efficient light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(4): 3784-3792.
- [9] SONG J Z, LI J H, XU L M, et al. Room-temperature triple-ligand surface engineering synergistically boosts ink stability, recombination dynamics, and charge injection toward EQE-11.6% perovskite QLEDs[J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): 1800764.
- [10] LI Q Q, LIU, Y F, CHEN P, et al. Excitonic luminescence engineering in trivalent-europium-doped cesium lead halide perovskite nanocrystals and their temperature-dependent energy transfer emission properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(50): 29044-29050.

- [11] CHEN D Q, FAN F G L, CHEN X. Silica-coated Mn-doped CsPb(Cl/Br)₃ inorganic perovskite quantum dots: exciton-to-Mn energy transfer and blue-excitable solid-state lighting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40477-40487.
- [12] 杨晓玲, 徐腾警, 侯璐, 等. 水辅助制备稳定的 CsPbBr₃@SiO₂ 纳米粒子[J]. *实验室研究与探索*, 2020, 39(3): 11-14.
- [13] AHMED G H, YIN J, BAKR O M, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield in inorganic perovskite nanocrystals by metal-ion doping[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(2): 020902.
- [14] PAN G C, BAI W, XU W, et al. Bright blue light emission of Ni²⁺ ion-doped CsPbCl_xBr_{3-x} perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14195-14202.
- [15] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(42): 13874-13881.
- [16] ZONG Y X, YANG T Q, HAO P, et al. Spatial and chemical confined ultra-small CsPbBr₃ perovskites in dendritic mesoporous silica nanospheres with enhanced stability[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 302: 110229.
- [17] WANG G, YU S J, LIU Z M, et al. Nanocomposites of CsPbBr₃ perovskite quantum dots embedded in Gd₂O₃:Eu³⁺ hollow spheres for LEDs application[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 40(10): 1509-1518.
- [18] LIU Y X, ZHANG L L, LONG X M, et al. Ultra-stable CsPbBr₃ nanocrystals with lead-carboxylate/SiO₂ encapsulation for LED applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(37): 12581-12589.
- [19] YANG W Q, GAO F, QIU Y, et al. CsPbBr₃-quantum-dots/polystyrene@silica hybrid microsphere structures with significantly improved stability for white LEDs[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(13): 1900546.
- [20] DAVID F, LIDON G E, DANIEL P D, et al. Efficient monolithic perovskite/perovskite tandem solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602121.
- [21] BERGAMINI L, SANGIORGI N, GONDOLINI A, et al. CsPbBr₃ for photoelectrochemical cells[J]. *Solar Energy*, 2020, 212: 62-72.
- [22] WANG G Q, DONG W N, GURUNG A, et al. Improving photovoltaic performance of carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells by interfacial engineering using P3HT interlayer[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 432: 48-54.
- [23] WANG T T, YANG W T, LI B, et al. Radiation-resistant CsPbBr₃ nanoplate-based lasers[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(12): 12017-12024.
- [24] HUANG C Y, ZOU C, MAO C Y, et al. CsPbBr₃ perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(9): 2281-2289.
- [25] KAMAL A S, LIN C C, XING D, et al. Delaunay lithographic in-mold patterning for CsPbBr₃ nanocrystals distributed Bragg reflector single-mode laser[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(37): 15830-15836.
- [26] ZHAO Y B, XIE C, ZHANG X, et al. Mn:CsPbBr₃ nanoplatelets for bright white-emitting displays[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6223-6230.
- [27] CHEN Z P, WANG Q, TONG Y, et al. Tunable green light-emitting CsPbBr₃ based perovskite-nanocrystals-in-Glass flexible film enables production of stable backlight display[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(21): 4701-4709.
- [28] LIN J D, WANG S X, CHEN G H, et al. Ultra-stable narrowband green-emitting CsPbBr₃ quantum dot-embedded glass ceramics for wide color gamut backlit displays[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(18): 7263-7272.
- [29] LI J Q, FAN Y H, XUAN T T, et al. In situ growth of high-quality CsPbBr₃ quantum dots with unusual morphology inside a transparent glass with a heterogeneous crystallization environment for wide gamut displays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(26): 30029-30038.
- [30] XU Q, WANG X, ZHANG H, et al. CsPbBr₃ single crystal X-ray detector with Schottky barrier for X-ray imaging application[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(4): 879-884.
- [31] LIU X Y, TAN X H, LIU Z Y, et al. Enhancing the performance of all vapor-deposited electron-conductor-free CsPbBr₃ photodetectors via interface engineering for their applications in image sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(41): 14409-14422.
- [32] WANG F, WANG H G, ALI, A, et al. In-situ one-step electrospray fabrication of polyvinylidene fluoride encapsulated CsPbBr₃ spheres with high stability and cell imaging application[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 106: 99-103.
- [33] CHEN W, LIU H Y, FAN R Q, et al. Formation and encapsulation of lead halide perovskites in lanthanide metal-organic frameworks for tunable emission[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9851-9857.
- [34] ZHANG C Y, WANG B, LI W B, et al. Conversion of invisible metal-organic frameworks to luminescent perovskite nanocrystals for confidential information encryption and decryption[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1138.
- [35] ROO J D, IBANEZ M, GEIREGAT P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite Nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2071-2081.
- [36] ROESCH R, FABER T, HAUFF E V, et al. Procedures and practices for evaluating thin-film solar cell stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(20): 1501407.
- [37] LI X M, CAO F, YU D J, et al. All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelec-

- tronic applications[J].Small,2017,13(9): 1603996.
- [38] NEDELICU G,PROTESESCU L,YAKUNIN S,et al.Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃,X = Cl,Br,I)[J].Nano Letters,2015,15(8): 5635-5640.
- [39] STASIO F D,IMRAN M,AKKERMAN Q A,et al.Reversible concentration-dependent photoluminescence quenching and change of emission color in CsPbBr₃ nanowires and nanoplatelets[J].The Journal of Physical Chemistry Letters,2017,8(12): 2725-2729.
- [40] HUANG S Q,WANG B,ZHANG Q,et al.Postsynthesis potassium-modification method to improve stability of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J].Advance Optical Materials,2018,6(6):1701106.
- [41] AKKERMAN Q A,MEGGIOLARO D,DANG Z,et al.Fluorescent alloy CsPb_xMn_{1-x}I₃ perovskite nanocrystals with high structural and optical stability[J].ACS Energy Letters,2017,2(9):2183-2186.
- [42] WANG C J,CHESMAN A S,JASIENIAK J J.Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphonic acid[J].Chemical Communications,2017,53(1):232-235.
- [43] LIN C C,JIANG D H,KUO C C,et al.Water-resistant efficient stretchable perovskite-embedded fiber membranes for light-emitting diodes [J].ACS Applied Materials & Interfaces 2018,10(3):2210-2215.
- [44] JU M G,CHEN M,ZHOU Y Y,et al.Toward eco-friendly and stable perovskite materials for photovoltaics[J].Joule,2018,2(7): 1231-1241.
- [45] CHEN J S,LIU D Z,MOHAMMED J,et al.Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application[J].Science China Materials,2016,59(9): 719-727.
- [46] ARISTIDOU N,EAMES C,MOLINA I S,et al.Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells[J].Nature Communications,2017,8(1): 15218.
- [47] KIM Y,YASSITEPE E,VOZNYI O,et al.Efficient luminescence from perovskite quantum dot solids[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(45): 25007-25013.
- [48] MARTIN C,PRUDNIKAU A,ORAZI L,et al.Selectively tunable luminescence of perovskite nanocrystals embedded in polymer matrix allows direct laser patterning[J].Advanced Optical Materials,2022,10(14): 2200201.
- [49] CHEN J,HUANG X,XU Z L,et al.Alcohol-stable perovskite nanocrystals and their in situ capsulation with polystyrene[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2022,14(29): 33703-33711.
- [50] PATHAK S,SAKAI N,RIVAROLA W R,et al.Perovskite crystals for tunable white light emission[J].Chemistry of Materials,2015,27(23): 8066-8075.
- [51] WANG D,ZHANG G X,JIANG D L,et al.In situ green preparation of highly stable CsPbBr₃-polyimide films for flexible liquid crystal displays[J].Advanced Optical Materials,2022,10(18): 2200772.
- [52] CHEN H,WANG R,MA W Q,et al.One-step spray coating strategy toward a highly uniform large-area CsPbBr₃@PMMA composite film for backlit display[J].Optics Express,2022,30(12): 20241-20249.
- [53] ZHANG D W,ZHAO J,LIU Q L,et al.Synthesis and luminescence properties of CsPbX₃@UiO-67 composites toward stable photoluminescence convertors[J].Inorganic Chemistry,2019,58(2): 1690-1696.
- [54] CHA J H,NOH K,YIN W P,et al.Formation and encapsulation of all-inorganic lead halide perovskites at room temperature in metal-organic frameworks[J].The Journal of Physical Chemistry Letters,2019,10(9): 2270-2277.
- [55] CHEN C,NIE L,HUANG Y Z,et al.Embedded growth of colorful CsPbX₃ (X = Cl,Br,I) nanocrystals in metal-organic frameworks at room temperature[J].Nanotechnology,2022,33(17): 175603.
- [56] BHATTACHARYYA S,RAMBABU D,MAJI T K.Mechanochemical synthesis of a processable halide perovskite quantum dot-MOF composite by post-synthetic metalation[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(37): 21106-21111.
- [57] 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].Chemical Engineering Journal,2019,358: 1287-1295.
- [58] ZHANG X R,LV J K,LIU S H,et al.Stable EMT type zeolite/CsPbBr₃ perovskite quantum dot nanocomposites for highly sensitive humidity sensors[J].Journal of Colloid and Interface Science,2022,616: 921-928.
- [59] ZHANG Q,ZHENG W L,WAN Q,et al.Confined synthesis of stable and uniform CsPbBr₃ nanocrystals with high quantum yield up to 90% by high temperature solid-state reaction[J].Advanced Optical Materials,2021,9(11): 2002130.
- [60] LI B H,ZHANG Y C,XU Y,et al.Design optimization of CsPbBr₃ nanocrystals into zeolite beta composites as ultra-stable green emitters for backlight display applications[J].Journal of Materials Chemistry C,2021,9(36): 12118-12123.
- [61] XUAN T T,HUANG J J,LIU H,et al.Super-hydrophobic cesium lead halide perovskite quantum dot-polymer composites with high stability and luminescent efficiency for wide color gamut white light-emitting diodes[J].Chemistry of Materials,2019,31(3): 1042-1047.
- [62] MENG G P,ZHEN L P,SUN S H,et al.Confining perovskite quantum dots in the pores of a covalent-organic framework; quantum confinement- and passivation-enhanced light-harvesting and photocatalysis[J].Journal of Materials Chemistry A,2021,9(43): 24365-24373.

(责任编辑:蒲锡鹏)