

文章编号: 1000-7032(2021)11-1701-21

表面包覆稳定铅卤化物钙钛矿纳米晶研究进展

何晓雄, 周 浩, 何青泉*, 潘 军*

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 铅卤化物钙钛矿纳米晶具有高光致发光量子产率、窄发光半峰宽、可调带隙、高载流子迁移率等优异的光电性能,使其在太阳能电池、发光二极管、激光发射和 X 射线成像等光电领域均有巨大的应用前景。然而,由于铅卤化物钙钛矿离子化合物的本征特性,其在水分、光照和温度等环境条件下易发生相变或分解而影响其稳定性。稳定性问题已成为限制钙钛矿纳米晶材料商业化应用的最大障碍。近年来,研究人员报道了多种稳定钙钛矿纳米晶的方法,取得了显著成果。本文介绍了钙钛矿结构及其不稳定性的原因,详细概括了利用高分子、无机物、多孔材料、异质结等多种表面包覆策略来稳定卤化物钙钛矿纳米晶的研究进展,并展望了表面包覆的进一步设计思路。

关键词: 钙钛矿; 纳米晶; 表面包覆; 稳定性; 复合材料

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210223

Research Progress of Lead Halide Perovskite Nanocrystals Stabilized by Surface Coating

HE Xiao-xiong, ZHOU Hao, HE Qing-quan*, PAN Jun*

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310011, China)

* Corresponding Authors, E-mail: anjun0123@zjut.edu.cn; qqhe21@zjut.edu.cn

Abstract: Lead halide perovskite nanocrystals are emerging semiconductor materials in the past decade, exhibiting excellent optoelectronic properties, such as high photoluminescence quantum yield, narrow emission, tunable emission peak position, and high carrier mobility. They show great application prospects in the fields of solar cells, light-emitting diodes, lasers, and X-ray scintillators. However, lead halide perovskite materials easily undergo phase transformation or decomposition under the ambient conditions including water, light, and/or high temperature due to the inherent characteristics of perovskite ionic compounds. Stability is the biggest obstacle limiting the commercialization of perovskite nanocrystals. In recent years, many methods for stabilizing perovskite nanocrystals have been reported. In this review, the structures and the causes of instability of perovskite nanocrystals, as well as the strategies for forming composite materials to stabilize the nanocrystals by surface coating including macromolecule, inorganic matter, porosint, and heterojunction are summarized in detail. Some perspectives about the stabilization of perovskite nanocrystals are also proposed.

Key words: perovskite; nanocrystals; surface coating; stability; composite materials

收稿日期: 2021-07-02; 修订日期: 2021-07-24

基金项目: 浙江省引进培育领军型创新创业团队(2020R01002); 国家自然科学基金青年科学基金(21805181)资助项目

Supported by Leading Innovative and Entrepreneur Team Introduction Program of Zhejiang Province(2020R01002); National Natural Science Foundation of China(21805181)

1 引 言

金属卤化物钙钛矿材料因其优异的光电性能已成为科研界和工业界的关注热点,是取代现有光电材料的最佳候选之一。卤化物钙钛矿纳米晶具有较高的光致发光效率、带隙可调、高色纯度、强光吸收、较低的激子结合能和高载流子迁移率等特点^[1-6],使其在光伏器件^[7-11]、发光二极管(LED)^[12-13]、光电探测器^[14-15]、X射线成像^[16-19]等领域具有较大的潜在应用前景。

卤化钙钛矿纳米晶具有高的缺陷容忍度,但研究表明,液相条件下合成的钙钛矿纳米晶内部及表面存在大量的非辐射复合缺陷,包括点缺陷(大量的Pb或卤素空位)、间隙缺陷、杂质缺陷、界面缺陷等,会造成其光致发光效率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)及稳定性下降^[20-22]。因此,控制卤化物钙钛矿纳米晶中的微观结构和减少缺陷是提升其稳定性和发光效率的关键所在。

近年来,研究人员主要围绕如下几种策略开展研究工作:(1)配体钝化策略^[23-33]; (2)离子掺杂策略^[34-36]; (3)表面包覆策略^[37-40]。其中,表面包覆是一种有效提升钙钛矿纳米晶水氧稳定性的方法,但通常由于外层保护物的绝缘性,限制了载流子的传输,普遍不适合太阳能电池、LED等应

用。本综述简要介绍了卤化物钙钛矿的晶体结构及影响其稳定性的因素,着重归纳表面包覆的种类及其形成机理,并对进一步优化表面包覆技术从而提升钙钛矿纳米晶的稳定性进行展望。

2 卤化物钙钛矿的晶体结构及其稳定性影响因素

2.1 卤化物钙钛矿的晶体结构

卤化物钙钛矿晶体结构的化学式为 AMX_3 ,通常 A 为一价阳离子,如 Cs^+ 、 $CH_3NH_3^+$ 等; M 为二价阳离子,如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等; X 为卤素阴离子,如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等。钙钛矿的晶型有立方、正交和四方三种,其中理想的结构是立方相。钙钛矿 AMX_3 中, A 离子被4个临近的 $M-X$ 八面体空隙包围,每一个 A 离子与12个相邻的 X 离子形成12配位结构(图1(a))^[41]。若 A 离子半径过大,则无法嵌入4个 $M-X$ 八面体堆积形成的间隙中;若 A 离子半径过小,则无法支撑起 $M-X$ 八面体结构而形成非钙钛矿相。理想立方相钙钛矿的空间群为 $Pm3m$ 。Goldschmidt容忍因子是衡量钙钛矿立方结构稳定性的关键参数,其计算公式如下:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_M + r_X)}, \quad (1)$$

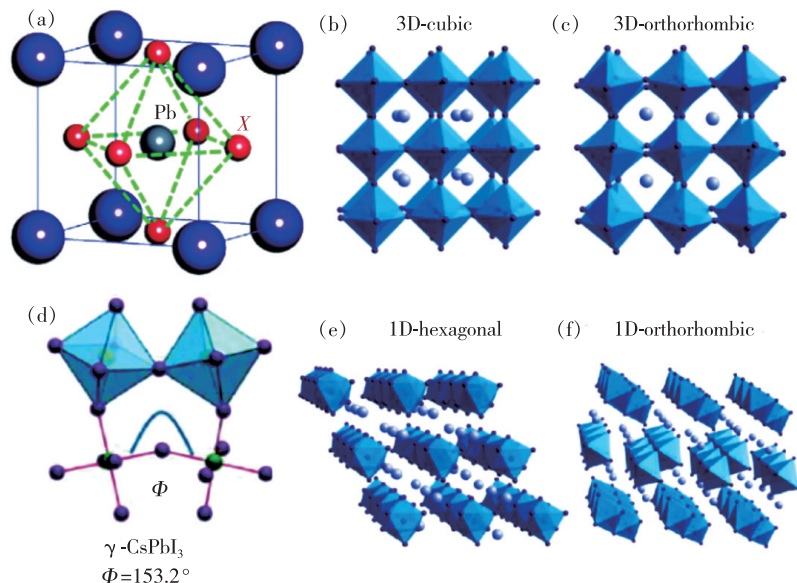


图1 (a)CsPbX₃晶体结构示意图^[41];立方相(b)和正交相(c)的铅卤钙钛矿结构图^[43]; (d)由八面体扭转造成的 δ -CsPbI₃^[44]晶体结构;共面连接(e)和共棱连接(f)所形成的一维结构类钙钛矿材料^[43]。

Fig. 1 (a) Crystal structure of CsPbX₃^[41]. Crystal structures of lead halide perovskites with cubic (b) and orthorhombic (c) phase^[43]. (d) Crystal structure of δ -CsPbI₃ caused by octahedral tilting^[44]. Crystal structures of 1D perovskites with face-shared (e) and edge-shared (f) octahedral network^[43].

其中 r_A 、 r_M 和 r_X 分别代表 A 离子、 M 离子和 X 离子的半径。一般而言, 当 $t \approx 0.813 \sim 1.107$ ^[42], 最有可能形成三维结构的钙钛矿。研究表明, 当 $0.9 \leq t \leq 1$ 时, 八面体倾向于形成立方相结构(图 1(b))^[43]; 而当 $0.71 \leq t \leq 0.9$ 时, 八面体之间的连接发生扭转, 则会形成正交或三方晶系结构(图 1(c))^[43]; 八面体的扭转是钙钛矿相变的根本原因(图 1(d))^[44]。而当容忍因子超出上下限时, 相连八面体的顶角分离, 使框架发生坍塌从而无法形成钙钛矿相。具体而言, 当 $t \geq 1$ 时, 会形成如 CsNiBr_3 类八面体共面连接的一维结构(图 1(e))^[43]; 当 $t \leq 0.71$ 时, 则形成如 NH_4CdCl_3 类共棱连接结构(图 1(f))^[43]。该类一维结构的材料带隙较大, 导电性能较差, 已脱离了钙钛矿或半导体材料范畴^[45], 归为低维类钙钛矿材料。

2.2 稳定性影响因素

钙钛矿纳米晶作为离子晶体化合物, 其稳定性受到纳米尺度高比表面积和晶体性质的共同影响, 可大致分为界面稳定性和环境稳定性两大类。

2.2.1 界面稳定性

常规钙钛矿纳米晶表面由路易斯酸碱配体所包覆^[46-47], 如油酸、油胺和正辛胺等。配体的包覆可限制纳米晶的生长, 起到钝化表面缺陷的作用, 更能提升其荧光量子产率和环境稳定性。但钙钛矿纳米晶表面的配体都是弱的键合作用, 且处于动态运动中^[48]。Kovalenko 课题组^[49]证实了吸附于纳米晶表面的有机配体会从表面脱离, 而外部游离的配体又会重新吸附上去, 二者保持动态平衡。质子化的油胺配体脱离纳米晶表面时, 为了保持电中性, 会带走表面的卤素阴离子 X^- 酸, 使钙钛矿直接裸露出来, 更易与周围纳米晶团聚, 降低其稳定性。另一方面, 由于表面配体缺失, 钙钛矿纳米晶表面离子的扩散会使较小的纳米晶之间发生晶体的重结晶, 生长为体积更大的纳米晶, 导致发光峰位置和荧光量子产率等均发生较大变化。

2.2.2 环境稳定性

各种环境条件如水分、氧气、温度和光照等都会使钙钛矿纳米晶发生相变、分解或自发生长^[50]。

钙钛矿的光稳定性直接决定了器件的实用价值。目前钙钛矿材料的 LED 器件中, 红光、绿光 LED 器件在性能和寿命方面有了很大进步, 蓝光

LED 性能仍不理想。李良等^[51]发现在大气环境下高强度蓝光照射时, CsPbBr_3 纳米晶的荧光会在短时间内猝灭; 而在惰性气体环境中团聚现象较弱, 如图 2(a)、(b) 所示。其主要原因是在光照、水分、氧气的共同作用下, 纳米晶发生团聚并自发生长, 最终形成体积较大且表面缺陷密度高的纳米晶, 导致量子效率急剧下降。

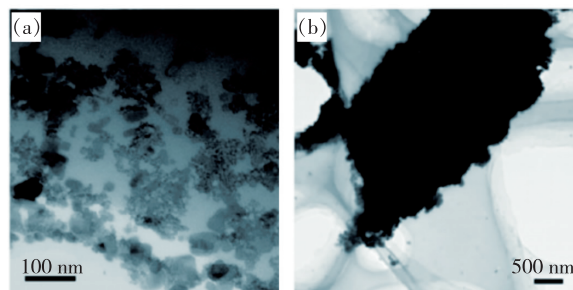


图 2 CsPbBr_3 纳米晶在惰性气体中 (a) 和空气中 (b) 蓝光照射后的 TEM 图^[51]

Fig. 2 TEM images of the CsPbBr_3 QDs in inert (a) and ambient (b) conditions after illuminating with blue light^[51]

钙钛矿短时间与水接触可使钙钛矿表面降解, 减少表面缺陷^[52-53], 但长时间处于水或极性溶剂中会使其全部降解。以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例, Barnes 等^[54]研究发现, 在水分环境中, 水分子会和 4 个 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 分子形成单水水合物, 而后再吸收一个水分子形成二水水合物和 PbI_2 。但由于 PbI_2 的析出, 使上述两个较为缓慢的可逆反应向正向吸水方向进行, 造成了钙钛矿的进一步降解(图 3(a))。

在纯氧气环境下, 卤化物钙钛矿材料非常稳定, 并已被多数报道证实^[55-56]。但在光照条件下, 卤化物钙钛矿会产生自由电子和空穴, 具有很强的反应活性^[57-58]。Aristidou 等^[59]利用 XRD 和气相色谱等手段证实了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体的降解机制。在光照条件下, 钙钛矿吸收光子产生大量的电子和空穴, 进入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体中的氧气与光生电子复合, 形成具有高活性的超氧化合物 O_2^- , O_2^- 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 发生还原反应将其还原为 PbI_2 、 I_2 、 H_2O 和 CH_3NH_2 气体(图 3(b))。

在高温条件下, 无机-有机杂化钙钛矿中的有机组分会直接分解为有机胺气体(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$ 在 $200 \sim 300$ °C 分解), 全无机的钙钛矿 CsPbX_3 在温度高于 500 °C 时会发生 PbX_6 八面体

塌缩^[60]。此外,温度升高会加速钙钛矿在湿度、氧气和光照条件下的降解反应。

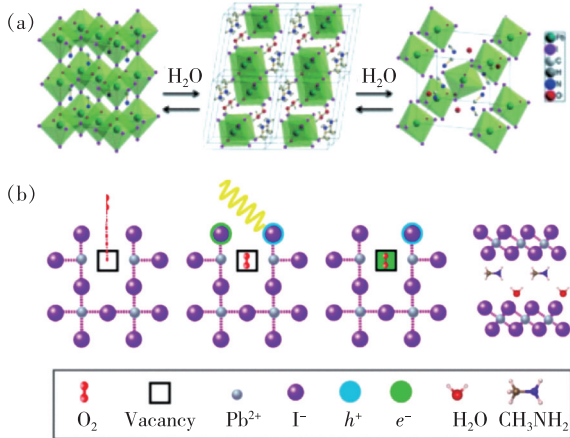


图 3 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的吸水及结构演变过程^[54]; (b) 氧气诱导下的光降解示意图^[59]。

Fig. 3 (a) Depicts the hydrated structures of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite and the structural evolutions^[54]. (b) Schematic representation of oxygen-induced decomposition^[59].

3 表面包覆策略

将钙钛矿纳米晶包覆在更加稳定的壳层内部以提高纳米晶对外界环境的抵抗能力,一般使用聚合物、氧化物、有机无机杂化材料等来实现钙钛矿的包覆。

3.1 高分子包覆

许多高分子的长链及链间的化学键链接可形成三维空间网状结构,可用来包覆钙钛矿纳米晶,能有效阻止晶体与环境中的水分、氧气接触,从而达到稳定晶体的目的。但一般高分子的聚合都需要水或强极性有机溶剂的参与以及加热等反应条件,这些因素都会影响纳米晶的稳定性和荧光效率。如何在保证钙钛矿纳米晶发光性能优异的前提下,实现高分子包覆依然具有一定的挑战性。

林君课题组^[61]将预制备的钙钛矿量子点与交联的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)球在甲苯中混合,PS在甲苯中发生溶胀后加入己烷中,PS在己烷中发生坍塌,再将溶液离心纯化后得到钙钛矿量子点(Perovskite quantum dots, PQDs)@PS复合物(图4(a))。PS包覆钙钛矿量子点后,可有效阻挡钙钛矿的卤素离子交换。在蓝光芯片上将发红光和绿光的PQDs@PS复合物与硅胶树脂混

合,即可制备出白光LED器件。此外,PQDs@PS复合材料在水、酸性、碱性、磷酸缓冲液及细胞培养基等环境中均展现出优异的稳定性,在生物成像方面具有潜在的应用价值。

钟海政课题组^[62]将 PbBr_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和聚偏氟乙烯(PVDF)溶于N,N'-二甲基酰胺(DMF)中,然后将上述溶液滴于玻璃衬底上,在真空烘箱中抽吸下去除DMF,得到绿色发光薄膜(图4(b))。由于 $-\text{CF}_2-$ 基团与 CH_3NH_3^+ 存在较强的相互作用力,使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -PVDF薄膜尺寸均一且量子点分散均匀。所制备的复合薄膜具有高达 $94.6\% \pm 1\%$ 的PLQY及高光稳定性和耐水性。

陈好等^[63]以 α 相PVDF为表面覆盖配体,利用微波一步法制备了PLQY高达98%的PVDF- CsPbBr_3 复合薄膜,远高于常规的热注入法使用油酸/油胺为配体合成的量子点,展现出优异的稳定性和室温条件下的光照稳定性。复合薄膜存放60 d后,PL强度依然保持初始值的83%。

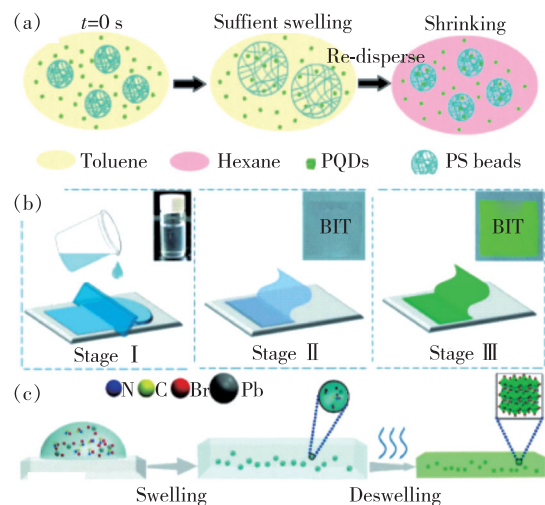


图 4 (a) 利用溶胀原理制备 PQDs@PS 复合物的流程图^[61]; (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -PVDF 复合薄膜的制备流程图^[62]; (c) 利用溶胀原理制备钙钛矿-高分子复合薄膜的过程示意图^[64]。

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the preparation process of PQDs@PS composites *via* swelling-shrinking strategy^[61]. (b) Schematic illustration of the preparation process of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -PVDF composite films^[62]. (c) Swelling-deswelling microencapsulation strategy for perovskite-polymer composite films^[64].

陈江山等^[64]将 1:3 量比的 PbBr_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ DMF 溶液旋涂在不同的有机聚合物薄膜上(如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯和纤维素乙酸酯

等)。上述钙钛矿前驱物会渗入到 DMF 溶胀的高分子薄膜中, 随后将薄膜于手套箱中加热去除 DMF 得到钙钛矿@高分子复合物(图 4(c))。复合薄膜在水中浸泡 60 d, PLQY 衰减小于 7%。

Kim 等^[65]用聚合物模板制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿量子点@聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 薄膜。将金纳米颗粒 (AuNPs) 和 PDMS 预聚物混合得到 AuNP/PDMS 薄膜, 而后利用王水将 AuNPs 刻蚀, 再将其浸入钙钛矿前驱物溶液中, 然后烘干获得钙钛矿量子点@PDMS 薄膜(图 4)。均匀尺寸的 PDMS 使所得钙钛矿量子点尺寸均一, 产生了狭窄的光致发光 (PL) 发射光谱, 对应其半峰全宽 (FWHM)

约 20 nm, 且同时提升了量子点的稳定性。此外, 作者发现 PL 发射峰可通过量子点尺寸及卤化物组分 (Cl, Br, I) 来调节。

董庆峰课题组与 Choy、Wang 等^[66]合作在合成 CsPbI_3 纳米晶的过程中加入了聚马来酸酐-丙烯酸-十八烯 (PMA), PMA 中 O 基团与来自前驱物 PbI_2 中的 Pb^{2+} 的偶联作用(图 5(a)), 极大提高了 $\beta\text{-CsPbI}_3$ 纳米晶的稳定性(图 5(b))。此外, PMA 还可有效减少 $\beta\text{-CsPbI}_3$ 纳米晶表面的缺陷位点, 纳米晶薄膜的光致发光量子产率高达 89%。将其作为发光活性层, 所制备的 LED 器件在 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 电致发光强度降低一半时间 (T_{50}) 达到 317 h。

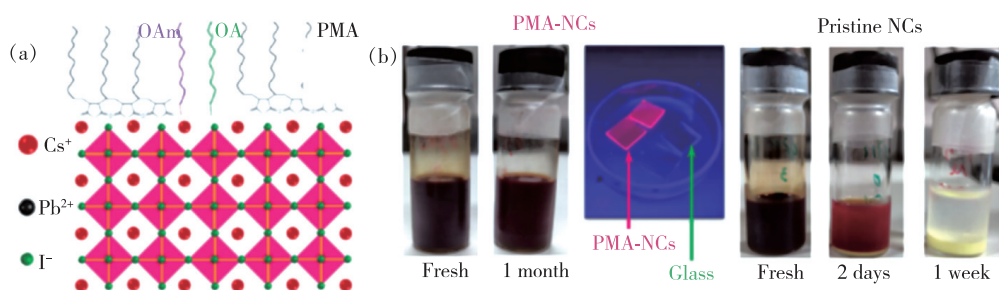


图 5 (a) 包含 PMA 的 $\beta\text{-CsPbI}_3$ NCs 示意图, 其中 OA 为油酸, OAm 为油胺; (b) 掺入与未掺入 PMA 的 $\beta\text{-CsPbI}_3$ NCs 的稳定性比较^[66]。

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the PMA-incorporating $\beta\text{-CsPbI}_3$ NCs. OA: oleic acid; OAm: oleylamine. (b) Comparison of the aged colloidal $\beta\text{-CsPbI}_3$ NCs with and without PMA incorporation^[66].

葛万银课题组^[67]将 CsPbBr_3 量子点或 $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 复合材料与加入四氢呋喃溶解的热塑性聚氨酯 (Thermoplastic polyurethane, TPU) 进行搅拌混合, 溶剂蒸发后获得了 TPU 封装的钙钛矿纳米晶材料。封装后的钙钛矿抵抗热降解和水的破坏能力得到极大提高。且复合材料具有柔韧性和弹性(图 6), 可满足柔性光电材料应用的需求。

向卫东课题组^[68]用聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 薄膜保护 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 卤化钙钛矿固体 (Halide perovskite solids, HPS), 复合材料的最佳 PLQY 达 60.4%, 具有优良的热循环性、耐水和抗紫外线性能。

Nogueira 等^[69]将聚环氧丙烷-环氧氯丙烷 (EO/EP) 作为前驱物溶液的添加剂加入到制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 基钙钛矿太阳能电池的制备过程中。随着 (EO/EP) 浓度的增加, 器件的光电转换效率逐步降低, 而薄膜在高湿度和强光照条件下的稳

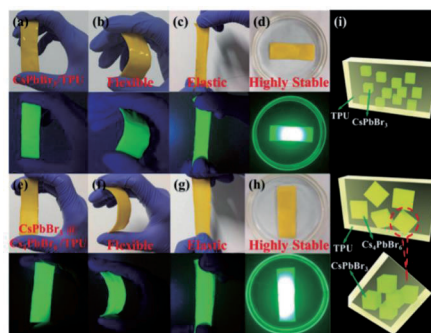


图 6 封装后的 $\text{CsPbBr}_3@ \text{TPU}$ (a) 和 $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6@ \text{TPU}$ (e) 薄膜分别展现出的柔性 ((b)、(f))、弹性 ((c)、(g)) 和水稳定性 ((d)、(h)) 数码照片; (i) CsPbBr_3 和 Cs_4PbBr_6 封装于 TPU 的数码照片^[67]。

Fig. 6 Encapsulated $\text{CsPbBr}_3/\text{TPU}$ film (a) and $\text{CsPbBr}_3@ \text{Cs}_4\text{PbBr}_6/\text{TPU}$ film (e) have flexibility ((b), (f)), elasticity ((c), (g)), and high stability in water ((d), (h)). (i) An encapsulation display image corresponding to the two samples^[67].

定性获得增强。

3.2 有机多孔材料包覆

共价有机骨架材料(COF)是有机构建单元通过共价键连接在一起,形成具有周期性结构的 porous 骨架。由于其结构的稳定性和孔道的可调性,有望和钙钛矿量子点复合,以期提高量子点的稳定性及其催化性能。截至目前,COF 与钙钛矿进行复合的相关研究仍较少,尤其在催化性能提升上尚需进一步深入研究。

Egap 等^[37]将金属卤化物作为生成 COF 的催化剂,并在后续钙钛矿原位合成过程中作为前驱

物之一,将其浸渍于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 醇性前驱物溶液中搅拌 30 min 生成钙钛矿/COF 复合材料(图 7(a)、(b))。所得复合材料无荧光特性,在 75% 湿度的空气环境中,晶相可以维持一周不变化;且室温储存两个月后,依然没有晶相的变化。

李正全团队^[70]将共价三嗪框架(CTF-1)与 CsPbBr_3 量子点在乙酸乙酯中搅拌,利用静电作用将带正电的 CsPbBr_3 量子点(+9.2 mV)固定在带负电的 CTF-1(-7.3 mV)纳米片上。所得复合材料相较于 CTF-1,其 CO_2 还原性能得到了有效提升(图 7(c)、(d))。

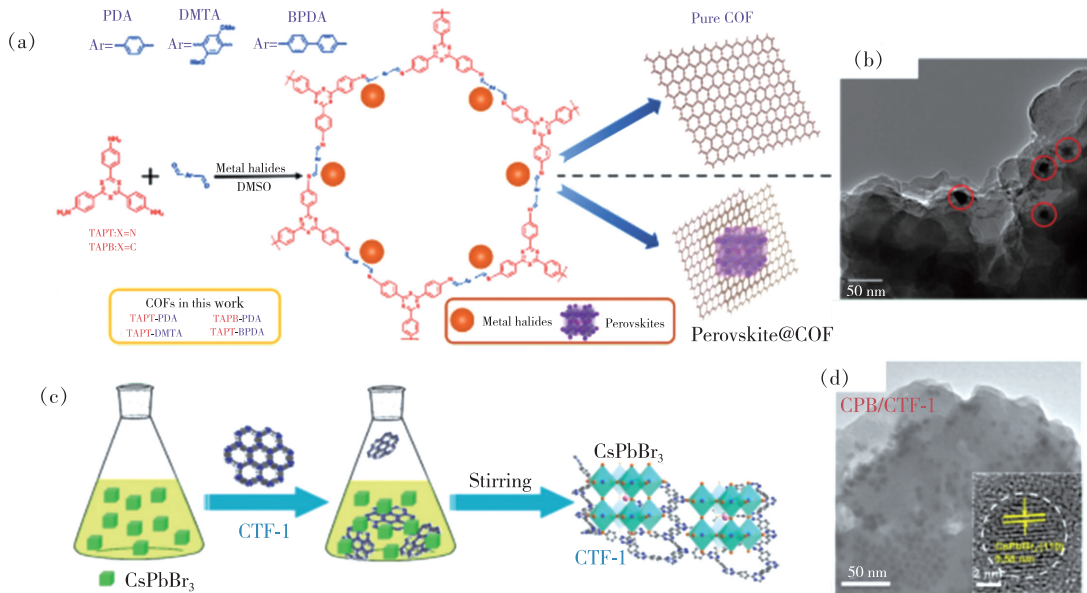


图 7 (a)金属卤化物催化 COFs 的合成及钙钛矿@COF 复合材料的原位生长示意图;(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ @TAPT-DMTA 复合材料的 TEM 图^[37];(c) CsPbBr_3 @CTF-1 的制备过程示意图;(d) CsPbBr_3 @CTF-1 的 TEM 和高分辨率 TEM 图^[70]。

Fig. 7 (a) General synthesis of the metal halide catalyzed COFs and the *in-situ* growth of the perovskite@COF composites. (b) TEM image of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ @TAPT-DMTA composite. The red circles indicate the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanocrystals embedded in the COF layered structure^[37]. (c) Schematic illustration of the formation of the CsPbBr_3 @CTF-1. (d) TEM and high-resolution TEM (inset) of the CsPbBr_3 @CTF-1^[70].

Kour 等^[71]先制备出溴化乙锭 COF(EB-COF: Br),将其浸渍于 PbBr_2 的 DMF 溶液后,并将沉淀物分散于甲苯中,再加入 CsBr 的甲醇溶液搅拌 5 min,得到 $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ @EB-COF: Br 复合粉末。该复合粉末在水中浸泡 60 min 也能保持其晶体性质,且对甲基橙(10 mL, 1×10^{-4})表现出了可见光驱动的光催化活性,光降解率约为 0.245 min^{-1} 。

3.3 无机物包覆

高分子网状结构可有效地提升钙钛矿纳米晶

的耐水性能,但碳链架构的高分子框架热稳定性差。多种无机化合物在对抗环境时已展现出卓越的光、热稳定性,因此,使用无机物包覆钙钛矿也是一种可靠的策略。

3.3.1 碳包覆

碳有各种同素异构体结构,如金刚石、石墨、石墨烯、碳纳米管等。其中多种材料具有传导电子能力,在钙钛矿太阳能电池中研究广泛,用碳材料包覆钙钛矿也有报道。Yang 教授^[72]在旋涂得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜后再覆盖石墨烯层保

护,得到的钙钛矿@石墨烯复合薄膜在空气中稳定性得到一定提升。Yu 等^[73]将氧化后的碳纳米管加入到钙钛矿 DMF 前体溶液中,再将其微波加热得到钙钛矿与碳纳米管复合材料。碳纳米管可提供电荷传输的快速通道,使复合材料的载流子迁移率比纯钙钛矿单晶高一个数量级,具有超快光响应速度。

3.3.2 二氧化硅包覆

二氧化硅(SiO_2)或玻璃包覆是一种通用且有效的手段用于提升材料的稳定性,如用于硒化镉量子点^[74]、氧化铁^[75]和金纳米粒子^[76]等。此外, SiO_2 无色透明,可完全展现被包覆材料的发光性能,故多数研究者使用 SiO_2 与钙钛矿纳米晶复合来保护纳米粒子。一般硅包覆的过程是在碱性条件下完成的,而在该环境下钙钛矿会被快速降解。

刘如水等^[77]使用简便的搅拌混合法,将 CsPbBr_3 量子点与介孔 SiO_2 在己烷中搅拌,经过清洗和干燥处理得到 PQDs@介孔 SiO_2 复合材料。与未复合的 CsPbBr_3 量子点相比,PQDs@介孔 SiO_2 复合材料的热稳定性有较大提高,在 100°C 仍能保持 40% 初始 PL 强度,且可阻止卤素离子迁移。

邹军等^[78]在甲苯分散的 CsPbBr_3 量子点中加入氨丙基三乙氧基硅烷,并将混合溶液搅拌、离心后取沉淀干燥得到了 QDs@ SiO_2 复合材料。材料为粉末状,其光致发光量子产率可达 68%,FWHM 约 23 nm。5 次加热循环(105°C)和连续氙气辐照(500 W, 70°C)后,QDs/ SiO_2 化合物仍稳定。在储存 30 d(25°C)和紫外线照射 96 h (365 nm)后,复合材料的光致发光强度分别为 94.3% 和 98.6%,展现出良好的光、热稳定性。

李良课题组^[79]采用具有快速水解速率的正硅酸甲酯(TMOS)取代传统使用的正硅酸乙酯(TEOS)作为硅前驱物,将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点与 TMOS 在分析纯的甲苯中混合搅拌,制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ @ SiO_2 的复合纳米球。该复合微球在波长为 470 nm 下光照 7 h 后,PL 强度保持 90%。

Park 等^[80]在一定湿度空气中,利用全氢聚硅氮烷缓慢水解,制备了稳定的 CsPbX_3 @ SiO_2 复合物。复合物在 $20 \sim 160^\circ\text{C}$ 热循环后,依然保持 95% PL 强度。

冷雨欣团队^[81]先用室温沉淀法制备出 Mn^{2+} 掺杂的 CsPbMnBr_3 量子点,并以三辛基氧化膦为表面活性剂修饰量子点,可减缓后续正硅酸乙酯的水解反应。再将 TEOS 加入量子点溶液,其水解后会在量子点表面形成 2 nm 的 SiO_2 薄层,从而得到 CsPbMnBr_3 @ SiO_2 量子点(图 8)。结果表明, CsPbMnBr_3 @ SiO_2 量子点的量子产率达到 50.5%,其在对抗热与水分的稳定性方面得到大幅提升。此外, CsPbBr_3 量子点和 CsPbMnBr_3 @ SiO_2 量子点混合在蓝光 LED 芯片上制备的白色发光二极管具有 $68.4 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高发光效率和 $R_a = 91$ 的高显色指数。

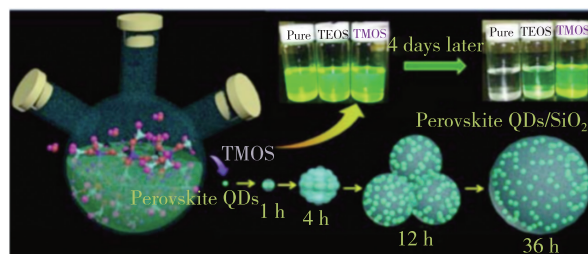


图 8 SiO_2 包覆 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点随不同搅拌时间形成的示意图^[79]

Fig. 8 Scheme for the formation of SiO_2 -encapsulated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots with increasing stirring time^[79]

陈大钦教授^[82]将加入钙钛矿前体的高温融化后玻璃前体在 $480 \sim 580^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 得到 CsPbX_3 @glass 复合材料。在致密玻璃网络的保护下,复合材料在水中浸泡了一个月后仍可以保持 90% 的亮度;在 450 nm LED 光辐照下也未发生亮度下降,并不与阴离子交换和相分离。Er-sundu 教授等^[83]用类似方法在碲酸盐玻璃中生长 CsPbBr_3 得到 CsPbBr_3 @glass 复合材料,也有很好的耐热和化学稳定性。

3.3.3 氧化铝包覆

氧化铝是一种稳定的氧化物,使用多孔氧化铝包覆钙钛矿量子点已取得了良好的效果。

Bousanti 课题组^[38]用原子层沉积技术在 CsPbX_3 量子点薄膜上镀一层 AlO_x 薄膜,得到 CsPbBr_3 @ AlO_x 复合物。复合物在放置于空气(45 d 以上)、模拟日光条件下辐照(8 h 以上)、加热(在空气中最高可达 200°C)及浸泡在水中时均表现出优异的稳定性(图 9)。 AlO_x 基质包覆的量子点,其光学性能在维持不变的同时稳定性显

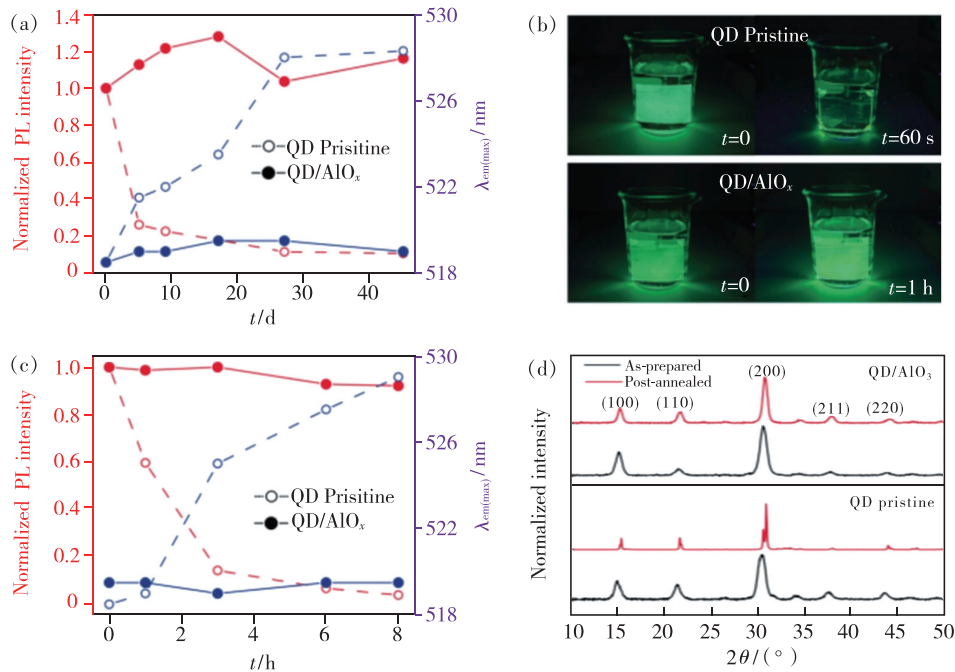


图 9 用 CsPbBr₃ QD/AIO_x 纳米复合材料在 60 nm 厚的 QD 薄膜上进行 100 次 ALD 循环获得的稳定性研究。(a) 环境条件下超过 45 d 的 PL 变化;(b) 在水中浸泡 1 h 后,在紫外光照(365 nm)下拍摄的照片;(c) 在 10 mW · cm⁻² 太阳光谱照射下,光浸泡 8 h 后的 PL 变化;(d) 200 °C 空气退火后的 XRD 谱图^[38]。

Fig. 9 Stability studies with CsPbBr₃ QD/AIO_x nanocomposites obtained by performing 100 ALD cycles on 60 nm thick QD films. (a) PL over 45 d of storage under ambient conditions. (b) Photographs taken under UV illumination(365 nm) after 1 h of soaking in water. (c) PL properties after 8 h of photo-soaking under solar spectrum irradiation at 10 mW · cm⁻². (d) XRD spectra recorded after annealing in air at 200 °C^[38].

著增加。此外,超薄的 AIO_x 薄膜还有一定的导电性,可满足钙钛矿商业化应用的部分要求。

3.3.4 分子筛包覆

分子筛在结构上有许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴,具有吸附能力高、选择性强、耐高温等特点,也可有效保护钙钛矿纳米晶。

叶柿团队^[84]利用离子交换将 Cs⁺ 替换沸石中原有的 Na⁺, 再与 PbX₂ 反应生成沸石孔道中的 CsPbX₃ 量子点(图 10(a)), 并通过改变加入沸石中交换的卤素比例,可有效调控沸石中量子点的发光位置(图 10(b)、(c))。

刘生忠和赵奎团队^[85]将铝磷酸 AIPO-5 沸石晶体加入溶有 CH₃NH₃X 和 PbX₂ 的 DMF 溶液中,超声混合后利用低压过滤去除过量的溶液(图 11(a)), 再在 100 °C 的干燥炉中热处理 30 min 得到 CH₃NH₃PbX₃@ AIPO-5 复合材料,复合材料在紫外光下显示钙钛矿荧光(图 11(b)、(c)), 荧光随卤素离子的变化呈现出不同的颜色。沸石基质的存在使钙钛矿纳米晶的生长尺寸受到了限制,

且沸石对钙钛矿的包覆减少了钙钛矿与外界水、氧气等的接触。同时, AIPO-5 中具有 Al—OH、P—OH、P=O 等键合,其与钙钛矿阴离子能产生氢键相互作用使钙钛矿量子点的表面缺陷钝化,进一步稳定钙钛矿,并使复合材料具有比大尺寸薄膜材料更长的荧光寿命。此外,复合材料的稳定性得到极大提高,在 150 °C 热应力、15 个月长期环境暴露、甚至在水中存放 2 周以上的情况下依然保持稳定。

李良团队^[86]将全硅分子筛(MCM-41)浸于 CsBr 和 PbBr₂ 的前驱物溶液中,80 °C 干燥后,再加热至 600 ~ 900 °C, CsPbBr₃ NCs 在分子筛的孔隙中生成;同时, MCM-41 的孔隙在高温下发生坍塌并将 CsPbBr₃ NCs 封闭于其中,最终形成致密的 CsPbBr₃@ SiO₂ 复合材料。所制备的 CsPbBr₃@ SiO₂ 在获得 71% PLQY 的同时,其稳定性较传统的 Sr₂SiO₄: Eu²⁺ 绿色荧光粉更加优异。在蓝色 LED 芯片(20 mA, 2.7 V)照射时, CsPbBr₃@ SiO₂ 材料可在 1 000 h 内保持 100% 的光致发光效率,

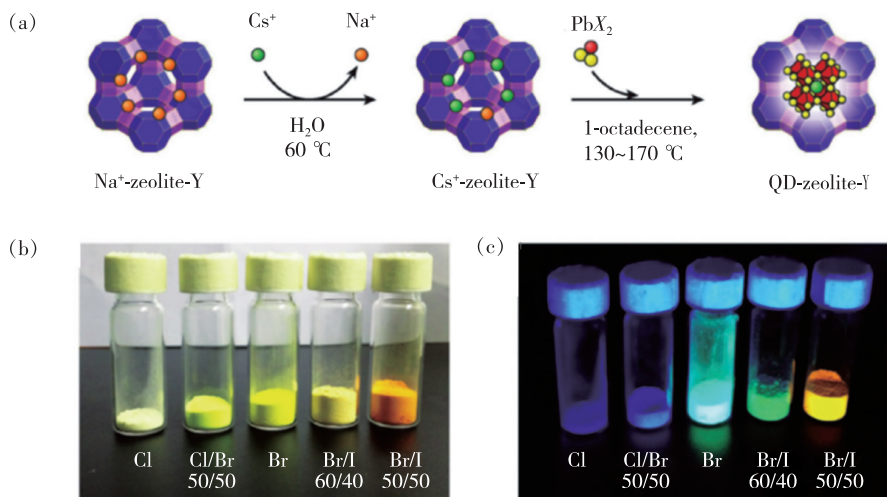


图 10 (a) 两步法合成 CsPbX_3 -分子筛-Y 复合材料示意图, 包括 Cs^+ 离子交换和 PbX_2 反应; (b) CsPbX_3 -分子筛-Y 复合材料与各种卤化物成分在可见光照明下的照片; (c) 在 365 nm 紫外激发下相同样品照片^[84]。

Fig. 10 (a) Schematic illustration of the two-step synthesis of CsPbX_3 -zeolite-Y composites, involving Cs^+ ion exchange followed by reaction with PbX_2 . (b) Photograph of the CsPbX_3 -zeolite-Y composites with various halide composition under visible illumination. (c) The same photograph as (b), but under UV excitation at 365 nm^[84].

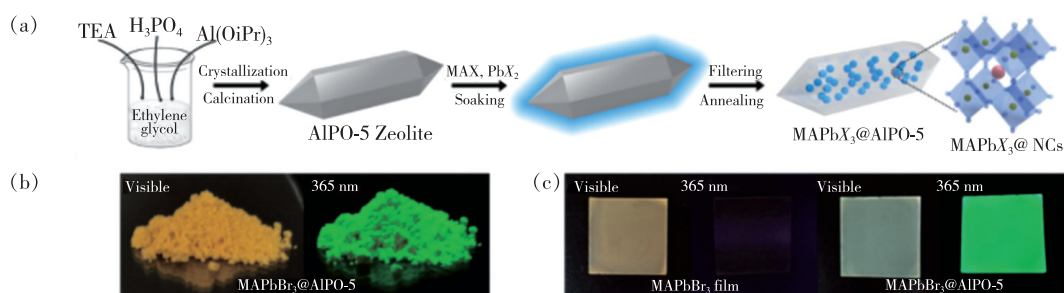


图 11 (a) 浸渍法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3@ \text{AlPO-5}$ 复合材料示意图^[85]; (b) 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{AlPO-5}$ 粉末分别在可见光和 365 nm 紫外光照射下的数码照片^[85]; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 多晶薄膜和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{AlPO-5}$ 薄膜在 365 nm 可见光和紫外光照射下的照片^[85]。

Fig. 11 (a) Illustration of the one-step synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3@ \text{AlPO-5}$ composite, reached by impregnating perovskite precursor solution into AlPO-5 zeolite crystals^[85]. (b) Photographs of the synthesized $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{AlPO-5}$ composite powder under visible illumination and UV illumination at 365 nm^[85]. (c) Photographs of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ polycrystalline film and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{AlPO-5}$ film under visible illumination and UV illumination at 365 nm^[85].

并可在强盐酸水溶液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中稳定 50 d。

3.3.5 无机盐包覆

离子型无机盐也可与钙钛矿量子点进行包覆提升其稳定性, 如 NaNO_3 、 NH_4Br 、 CaF_2 、 KBr 等。用无机盐包覆量子点的报道较少, 是量子点提升的新策略。

林君课题组^[87]利用水热法制备了由 CaF_2 纳米晶组装而成的 CaF_2 分级结构微米球, 且相互堆积的细小纳米晶间存在较大的间隙。在有机溶剂中混合 CaF_2 微米球与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 量子点, 纯化

后得到 CaF_2 微球封装 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 量子点的复合物。钙钛矿量子点包覆于 CaF_2 微球中, 减少了钙钛矿与环境中的水、氧气等的接触, 因而提升了钙钛矿的水稳定性、光热稳定性, 如图 12 所示。

钟海政课题组^[88]将 NaNO_3 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前驱体一起溶于 DMF 溶液中, 再将混合溶液转入到甲苯中, 量子点和 NaNO_3 晶体同时析出, 离心得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ \text{NaNO}_3$ 复合物在高温和光照条件下的稳定性都得到了提高。

李会利课题组^[89]将 CsPbCl_3 量子点与 NH_4Br

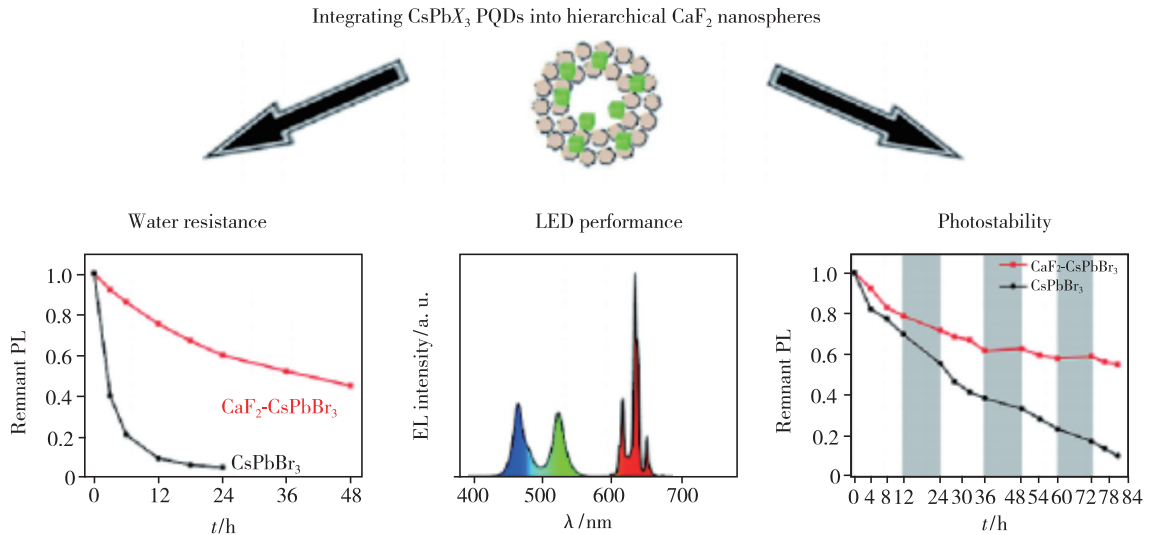


图 12 利用分级结构 CaF₂ 微球封装钙钛矿量子点以提升其稳定性^[87]

Fig. 12 Improving the stability by encapsulating perovskite quantum dots into hierarchical CaF₂ microspheres^[87]

混合使其发生离子交换得到 CsPbBr₃@NH₄Br 复合材料。复合材料具有的核壳结构可有效避免光致发光猝灭,并极大地提升了钙钛矿量子点的耐水性和热稳定性。

Guhrenz 等^[90]将 CsPbBr₃ 量子点溶液与纯的 KX (X = Cl, Br, I) 盐混合,利用旋转蒸发和真空处理后,制备得到 CsPbX₃@KX 的复合物,有效调节了复合物的发光范围,复合物具有高稳定性和近 80% 的 PLQY (图 13 (a))。

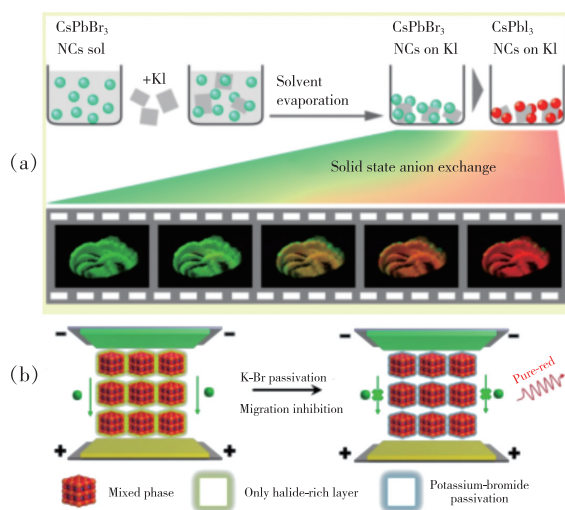


图 13 (a) CsPbBr₃ 与 KI 混合离子交换示意图^[90]; (b) 富溴化钾表面钝化抑制离子迁移示意图^[91]。

Fig. 13 (a) Schematic diagram of mixed ion exchange between CsPbBr₃ and KI^[90]. (b) Illustration of ion migration suppressed by potassium-bromide-enriched surface passivation^[91].

姚宏斌团队在使用常规热注入法制备红光纳米晶的基础上,额外引入油酸钾,并在富溴条件下,制备了发射在 640 nm 的高质量 CsPbI_{3-x}Br_x 纳米晶,PLQY 高达 93% (图 13 (b))。他们证实钾离子和过量的溴离子在纳米晶表面富集,形成 KBr 离子层,有效钝化了纳米晶表面卤素缺陷,减少了晶界处卤素离子空位,阻碍了卤素离子迁移,从而抑制电场诱导下的卤素离子相分离,为获得光谱稳定的红光 LED 器件提供了保障。比如在外加偏压为 6 V 时,溴化钾钝化的样品制备的 LED 器件发射峰位依然保持不变^[91]。

3.4 金属有机框架材料包覆

金属有机框架材料 (MOFs) 由于其具有结构简单、易于修饰、大比表面积及孔径可调等优点,已成为单位点催化剂载体的最佳候选。近年来,已有研究人员尝试在 MOFs 孔道内生长钙钛矿量子点以解决其稳定性问题。部分量子点可原位生长于 MOFs 孔道中,部分量子点可镶嵌于 MOFs 的结构框架内。用 MOFs 包覆钙钛矿材料,一方面可提升钙钛矿在各种环境 (如高温、水分乃至极性溶剂) 中的稳定性,另一方面复合材料也展现出更优异的催化活性。

MOFs 包覆钙钛矿最简单的方式为物理混合。如钟秦等^[92]先制备氨基化的 MOF UiO-66 (NH₂),后利用 MOFs 带负电而 CsPbBr₃ 量子点带正电的特性,通过超声法将 CsPbBr₃ 量子点与 MOFs 结合从而得到相关复合材料。复合材料中

量子点与 MOFs 间的电子萃取和转移得到增强, 大的比表面积和可见光吸收的增加共同提升了复合材料的 CO_2 还原性能。

除将钙钛矿量子点与 MOFs 直接混合外, 还有研究者将 MOFs 为基底原位生长钙钛矿量子点。如 Maji 等^[39]将 AMOF-1 浸入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 一周后将上述溶液离心清洗得到 $\text{Pb}^{\text{II}} @ \text{AMOF-1}$ 。干燥后, 加入卤化铯并用研钵碾磨 15 ~ 20 min 生成 MOFs/钙钛矿复合材料。所得复合物呈现出荧光共振能量转移现象, 且在一些极性溶剂环境下的稳定性得到改善。

鲁统部团队^[93]将 MOFs 材料(PCN-221)先浸渍于溶解 PbI_2 的 DMF/乙醇溶液中, 后用 DMF/乙醇溶液洗去过量吸附的 PbI_2 , 干燥后再浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶于乙醇形成的溶液约 10 min, 即可在原位生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 @ \text{PCN-221}$ 。图 14(a)为制备过程示意图。图 14(b)为所得复合材料的 TEM 图, 由图中可知钙钛矿量子点分布均匀, 且量子点粒径与 PCN-221 的孔道尺寸相匹配, 表明钙钛矿量子点已经成功地原位生长于 MOFs 孔道内。PCN-221 和量子点在光催化反应体系中, PCN-221 的包覆提升了量子点在水环境的稳定性, 而量子点的光

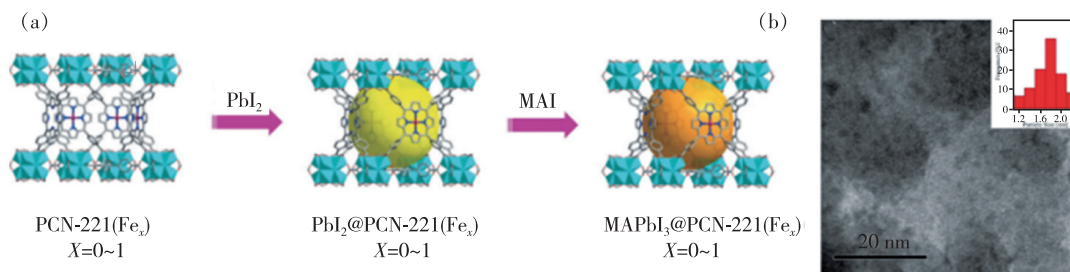


图 14 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点原位沉积于 PCN-221 (Fe_x) 的过程示意图^[93]; (b) 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 @ \text{PCN-221} (\text{Fe}_x)$ 复合材料的 TEM 图^[93]。

Fig. 14 (a) Schematic illustrations of the synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ QDs encapsulated in the pores of PCN-221 (Fe_x) by a sequential deposition route^[93]. (b) TEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 @ \text{PCN-221} (\text{Fe}_x)$, the black dots are $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ QDs. Inset: the particle size distribution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ QDs^[93].

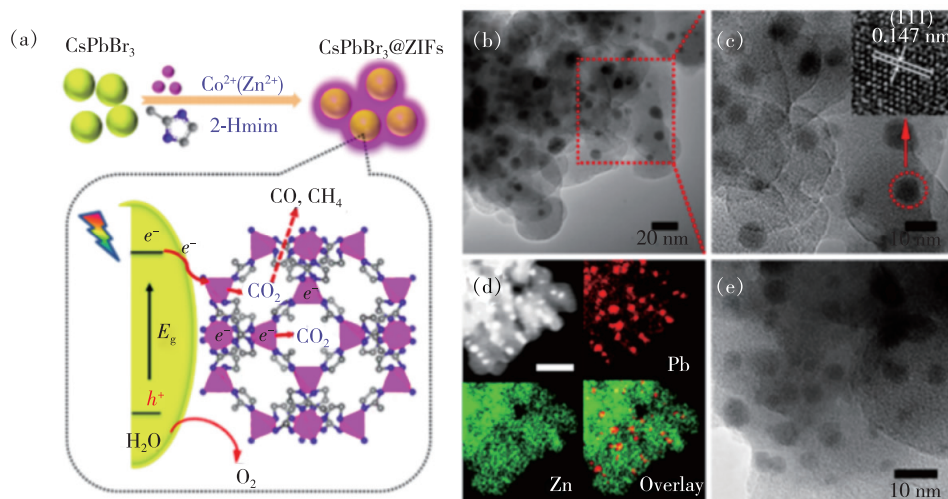


图 15 (a) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIFs}$ 的制备过程和光催化还原 CO_2 机理示意图; (b) ~ (c) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-8}$ 的 TEM 和 HRTEM 图, 其中 (c) 中插图用红圆标记的是单个 CsPbBr_3 量子点的高分辨率 TEM 图像; (d) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-8}$ 的高角度环形暗场图和元素分布图, 比例尺为 50 nm; (e) $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-67}$ 的 TEM 图^[94]。

Fig. 15 (a) Schematic illustration of the fabrication process and CO_2 photoreduction process of $\text{CsPbBr}_3/\text{ZIFs}$. (b) - (c) Low and high magnification TEM images of $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-8}$. The inset of (c) is the high-resolution image of a single CsPbBr_3 QD marked with a red circle. (d) High-angle annular dark-field STEM image and elemental mapping of $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-8}$. Scale bar: 50 nm. (e) TEM image of $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF-67}$ ^[94].

吸收又减少了 PCN-221 在催化中的光降解。此外,用掺杂 Fe 元素的 PCN-221 (Fe_x) 复合钙钛矿用以光催化还原 CO_2 , 结果表明复合材料的催化性能相比于纯 PCN-221 得到进一步提高。

研究人员也已开发出在合成钙钛矿量子点的基础上生长 MOFs, 甚至在同一环境下同时制备钙钛矿量子点与 MOFs 的方法。如陈洪燕课题组^[94]先合成 CsPbBr_3 量子点, 再将其分散于金属离子和咪唑配体的前驱物溶液中搅拌 1 h, 即可在量子点表面生长沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIFs), 从而形成高稳定性的 $\text{CsPbBr}_3 @ \text{ZIF}$ 复合材料, 并将其作为催化材料用于光还原 CO_2 反应中 (如图 15 (a) 所示), $\text{CsPbBr}_3 / \text{ZIF}$ 复合材料的催化活性相较于 CsPbBr_3 材料得到较大提高。

Ghosh 等^[95]用孔包埋溶剂定向法将 ZIF-8 的前驱物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑) 与钙钛矿前驱物 (PbBr_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 OABr) 共同溶于甲醇和 DMF 中, 在室温下搅拌 1 h 后移除溶剂, 并加入甲苯搅拌, 形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3 @ \text{ZIF-8}$ 复合物 (图 16)。ZIF-8 具有疏水性, 且 ZIF-8 对钙钛矿的包覆作用增加了氧气扩散进入的难度, 使复合物对一系列极性与非极性溶剂如 H_2O 、二甲基亚砜、DMF 及丙酮等均有很好的稳定性, 而纯钙钛矿处于这些溶剂中会快速降解。并在紫外光环境下或 140°C 下放置 20 d 仍可保持稳定, 光、热稳定性得到极大提高。所得复合材料可用作光催化剂降解甲基橙和甲基红等染料, 并可循环使用。

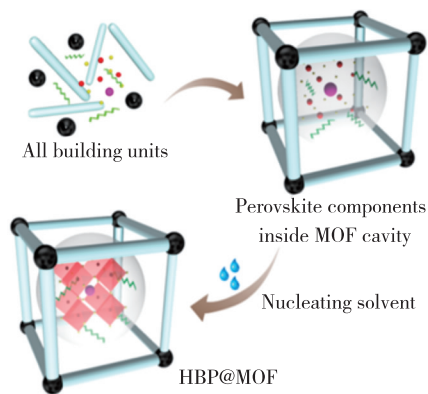


图 16 孔包埋溶剂定向法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3 @ \text{MOFs}$ 示意图^[95]

Fig. 16 Pore-encapsulated solvent-directed (PSD) procedure for preparing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3 @ \text{MOFs}$ composites^[95]

3.5 异质结结构

半导体异质结结构是现代电子学和光电子学的重要组成部分, 在晶体管、太阳能电池和发光电子器件等方面有广泛的应用。然而, 由于卤素钙钛矿中的离子扩散速率较高, 致使其稳定性较差, 因此制备高质量、高稳定性的卤素钙钛矿异质结材料依然存在巨大挑战^[96]。目前, 研究者已成功利用金属硫化物 (CdS 、 ZnS 、 PbS 、 WS_2 等)、金属氧化物 (SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等) 以及金属 (Au 、 Ag 、 AuCu 合金等) 制备了稳定的钙钛矿异质结结构^[97] (图 17)。

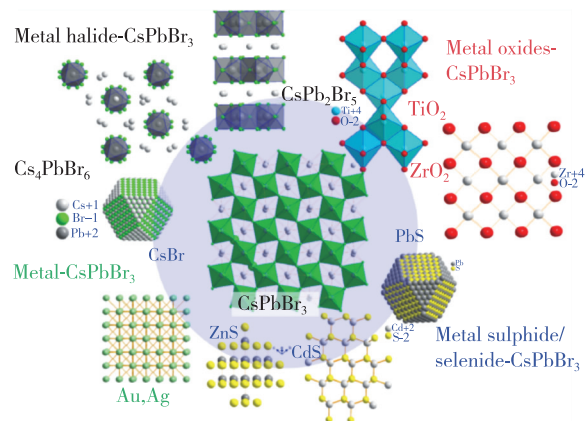


图 17 基于 CsPbBr_3 纳米晶的不同异质结结构示意图^[96]

Fig. 17 Schematic presentation of different nanostructures coupled with CsPbBr_3 perovskite nanocrystals^[96]

周苗等^[98]在制备钙钛矿量子点后加入硬脂酸锌和 1-十二硫醇反应生成 ZnS , 得到了 $\text{CsPbX}_3 @ \text{ZnS}$ 异质结结构, 图 18 (a) 是模拟的 $\text{CsPbX}_3 @ \text{ZnS}$ 异质结结构模型, ZnS 纳米晶结合在 CsPbX_3 晶体上。 $\text{CsPbX}_3 @ \text{ZnS}$ 异质二聚体增强了钙钛矿的稳定性, 且使荧光光谱发生蓝移, 降低了载流子复合寿命。

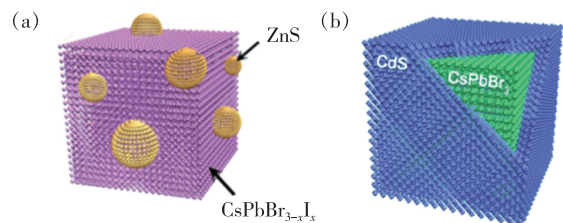


图 18 (a) 模拟 $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x / \text{ZnS}$ 结构^[98]; (b) 核/壳结构 $\text{CsPbBr}_3 / \text{CdS}$ 量子点三维原理图表示^[99]。

Fig. 18 (a) Proposed architecture made of $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x / \text{ZnS}$ heterostructures^[98]. (b) 3D schematic representation of core/shell structured $\text{CsPbBr}_3 / \text{CdS}$ QDs^[99].

唐孝生课题组^[99]用热注射法合成 CsPbBr₃ 纳米晶, 后加入油酸镉和硫继续反应生成 CsPbBr₃@CdS 核壳结构, 图 18 (b) 为核壳结构示意图, CdS 包裹在 CsPbBr₃ 上。CdS 壳层可有效减少 CsPbBr₃ 纳米晶表面缺陷和提高其光致发光效率, 并展现出超高的化学稳定性和无闪烁的光致发光特性。

张桥等^[100]通过改变钙钛矿卤素的成分来控制禁带宽度, 成功实现了 Type I 型 (CsPbI₃/ZrO₂) 和 Type II 型 (CsPbBr₃/ZrO₂) 的异质结结构。CsPbI₃ 本身稳定性较差, 极易发生相变。CsPbI₃/ZrO₂ 异质结结构的存在使钙钛矿发生相变需破坏两者间的异质结, 因而增加了钙钛矿畴相变的难度。所得纳米晶的 PLQY 和荧光寿命都得到了提升, 特别是抗水稳定性也有改善, 水中存放 8 d 后, 荧光强度仅下降 20% 左右。

Manna 课题组^[101]将 CsPbBr₃ 团簇和溶于十八烯的硫粉混合, 在 200 °C 下与十二硫醇和油酸铅反应, 成功制备了 CsPbX₃-Pb₄S₃Br₂ 纳米晶异质结, 有效改善了钙钛矿纳米晶的稳定性。

相比三维钙钛矿纳米晶, 二维钙钛矿生长异质结构更加困难。师恩政和 Dou 教授等^[102-103]在晶体生长过程中加入双噻吩基乙基铵的共轭配体 (Bithiophenylethylammonium (2T)) 来抑制钙钛矿在平面方向的互扩散, 并在温和条件下生长制备了二维钙钛矿横向外延异质结。该方法具有通用性, 基于该方法可用不同阳离子构建二维卤化物

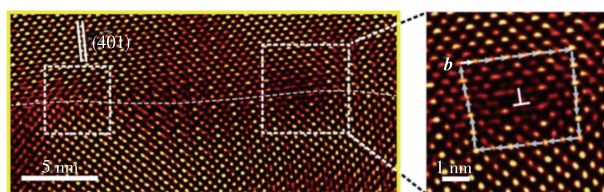


图 19 (2T)₂PbI₄-(2T)₂PbBr₄ 异质结外延界面傅里叶滤波和像差校正高分辨电子显微镜图像。左边, 两条实白线表示 (401) 平面, 两个虚线白色框突出了边缘位错; 右边, 放大图像最右边突出的边缘位错, 白色粗体箭头表示 Burgers 向量 \mathbf{b} ^[103]。

Fig. 19 Fourier filtered and magnified AC-HRTEM images of the (2T)₂PbI₄-(2T)₂PbBr₄ heterostructure. Left, the two solid white lines denote the (401) planes, and the two dashed white boxes highlight edge dislocations. Right, enlarged image of the rightmost highlighted edge dislocation, the bold white arrow denotes the Burgers vector \mathbf{b} ^[103].

钙钛矿横向异质结构。所构建的异质结可以为研究载流子转移和异常激子行为提供一个很好的平台。通过合成更复杂的异质结构, 包括横向超晶格和多异质结构, 可进一步扩展二维卤化物钙钛矿横向异质结构库。于奕课题组^[103]利用低剂量像差校正电子显微技术, 首次揭示了该二维横向异质结的近原子锐界面和外延生长 (图 19)。

3.6 多重保护

除以上介绍的单一基质包覆策略外, 还可通过多重包覆或先表面配体钝化再包覆等策略来稳定钙钛矿纳米晶。

李良教授课题组^[104]将 CsPbBr₃ 纳米晶的甲苯溶液加入 SiO₂ 和 TiO₂ 前体, 于潮湿环境蒸发溶剂发生溶胶-凝胶水解反应, 得到封装在 SiO₂/TiO₂ 复合物 (SAM) 的 CsPbBr₃ 纳米晶, 复合材料 PLQY 达 90%, 且不易发生量子点的聚集。

朱俊杰教授课题组^[105]将 CsPbBr₃ 量子点和 2-(二丁氨基)乙醇 (2-(dibutylamino) ethanol, 简称 DBAE) 一起加入到正硅酸四甲酯中, 正硅酸四甲酯水解生成 SiO₂ 基体, 得到稳定性提升的 CsPbBr₃-DBAE@SiO₂ 纳米复合材料 (图 20)。

Costa 等^[106]先用热注射法合成 CsPbBr₃ 量子点, 打开反应器并室温搅拌 3 h 后, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷缓慢水解形成 SiO₂ 保护层, 而后滴加叔丁醇锆形成 ZrO₂ 层, 最后在空气中温和干燥形成 CsPbBr₃@SiO₂/ZrO₂ 双金属氧化物包覆的复合材料 (图 21)。复合材料在高温、环境和辐照条件下均表现出高稳定性。此外, 以此制备的钙钛矿转换的混合发光二极管可在 100 mA 和 10 mA 电流下稳定工作 200 h 和 700 h。

曾海波和宋继中教授等^[107]用再沉淀法制备 CsPbBr₃@Cs₄PbBr₆ 纳米晶, 然后在纳米晶表面包覆 SiO₂, 得到多重保护且稳定的 CsPbBr₃@Cs₄PbBr₆@SiO₂ 复合物, 在光电器件、医疗诊断等方面具有应用价值。

刘如水等^[108]首先使用硫化双十二烷基二甲基铵盐钝化量子点将其量子效率增加至 80%; 再将钝化的量子点与介孔二氧化硅混合, 提升了材料的热稳定性; 最后将复合物再与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 混合得到 CsPbBr₃/SDDA@PMMA, 复合材料对于水、氧气和热环境的稳定性都大大提高。

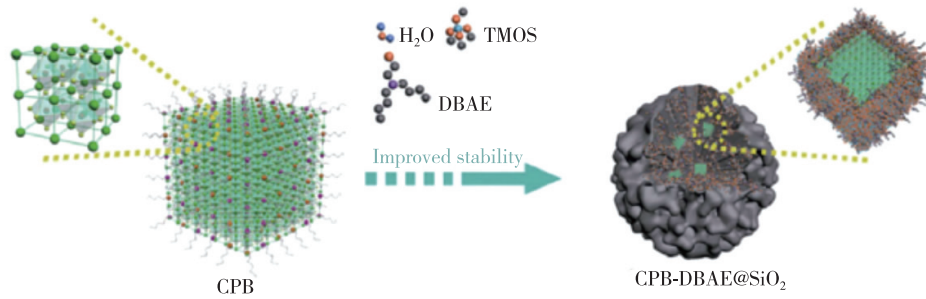
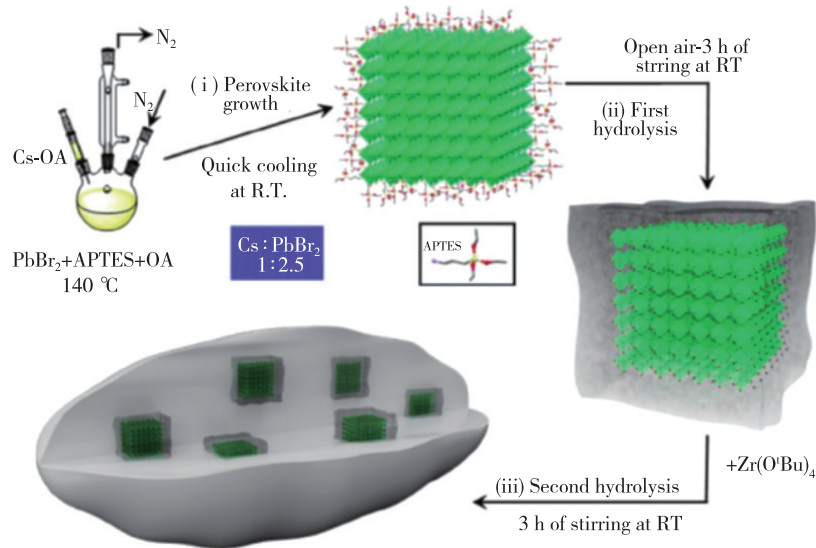
图 20 CsPbBr₃-DBAE@SiO₂ 纳米复合材料制备过程示意图^[105]Fig. 20 Schematic diagram of CsPbBr₃-DBAE@SiO₂ preparation process^[105]图 21 CsPbBr₃@SiO₂/ZrO₂ 复合材料的一步法合成示意图^[106]Fig. 21 Schematic representation of the sequential one-pot synthesis of the hybrid CsPbBr₃@SiO₂/ZrO₂ composite (Cs-OA refers to the solution of cesium oleate in oleic acid)^[106]

表 1 卤化物钙钛矿纳米晶的表面包覆研究汇总

Tab. 1 Summary of recent research on halide perovskite nanocrystals with surface coating

钙钛矿	包覆方式	保护材料	复合材料	材料寿命	文献
CsPbBr ₃	高分子包覆	聚苯乙烯 (PS)	CsPbBr ₃ @PS 薄膜	PH = 9, 100 h, PL 强度降至 70%	[61]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	高分子包覆	聚偏氟乙烯 (PVDF)	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @PVDF 薄膜	70 °C, 24 h, PL 强度降至 22%	[62]
CsPbBr ₃	高分子包覆	聚偏氟乙烯 (PVDF)	CsPbBr ₃ @PVDF 薄膜	存放 60 d, PL 强度降至 90%	[63]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	高分子包覆	聚苯乙烯 (PS)	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @PS 薄膜	水中放置 60 d 荧光仍存在	[64]
CH ₃ NH ₃ PbX ₃ (X = Cl, Br, I)	高分子包覆	聚二甲基硅氧烷 (PDMS)	CH ₃ NH ₃ PbX ₃ @PDMS 薄膜	空气中存放 7 个月, XRD 衍射峰较大下降	[65]
CsPbBr ₃	高分子包覆	热塑性聚氨酯 (TPU)	CsPbBr ₃ @TPU 薄膜	浸入水中 70 h, PL 强度轻微下降	[67]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	有机多孔材料包覆	COF: TAPT-DMTA	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @TAPT-DMTA	75% 湿度存放 7 d, XRD 无变化	[37]

表 1 (续)

钙钛矿	包覆方式	保护材料	复合材料	材料寿命	文献
CsPbBr ₃ @Cs ₄ PbBr ₆	有机多孔材料包覆	COF(EB-COF: Br)	CsPbBr ₃ @Cs ₄ PbBr ₆ @EB-COF: Br	水中浸泡 60 min 仍保持 XRD 峰形	[71]
CsPbBr ₃	无机物包覆	介孔硅	CsPbBr ₃ @SiO ₂	25 ~ 100 °C 热循环后 PL 强度保持 90%	[77]
CsPbBr ₃	无机物包覆	SiO ₂	CsPbBr ₃ @SiO ₂	存放 30 d, PL 强度降至 94.3%	[78]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	无机物包覆	SiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @SiO ₂	470 nm 光照 7 h, PL 强度保持 90%	[79]
CsPbBr ₃	无机物包覆	SiO ₂	CsPbBr ₃ @SiO ₂	20 ~ 160 °C 热循环后保持 95% PL 强度	[80]
CsPbBr ₃	无机物包覆	SiO ₂	CsPbBr ₃ @SiO ₂	存放 6 d, 量子产率保持不变	[81]
CsPbX ₃	无机物包覆	玻璃	CsPbX ₃ @glass	水中浸泡 1 月, 亮度保持 90%	[82]
CsPbBr ₃	无机物包覆	玻璃	CsPbBr ₃ @glass	水中浸泡 2 月, 保持 PL 强度	[83]
CsPbBr ₃	无机物包覆	AlO _x	CsPbBr ₃ @AlO _x	空气中 200 °C 退火 XRD 不变	[38]
CH ₃ NH ₃ PbX ₃ (X = Cl, Br, I)	无机物包覆	沸石 AlPO-5	CH ₃ NH ₃ PbX ₃ @AlPO-5	30 ~ 150 °C 热循环后保持 80% PL 强度	[85]
CsPbBr ₃	无机物包覆	全硅分子筛 (MCM-41)	CsPbBr ₃ @SiO ₂	在 1 mol · L ⁻¹ 盐酸中 50 d, PLQY 不变	[86]
CH ₃ NH ₃ PbX ₃ (X = Cl, Br, I)	无机物包覆	CaF ₂	CaF ₂ @CH ₃ NH ₃ PbX ₃	湿度条件 1 d, PL 保持 60% 强度	[87]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	无机物包覆	NaNO ₃	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @NaNO ₃	100 °C, 50 min, 保持 80% 强度	[88]
CsPbBr ₃	无机物包覆	NH ₄ Br	CsPbBr ₃ @NH ₄ Br	水中 3.5 h, PLQY 保持 40%	[89]
CsPbBr ₃	金属有机框架包覆	MOF AMOF-1	CsPbBr ₃ @AMOF-1	DMF 中放置 14 d, PL 强度不变	[39]
CH ₃ NH ₃ PbBr ₃	金属有机框架包覆	沸石 ZIF-8	CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ @ZIF-8	DMF 中放置 90 d, PLQY 保持 95%	[95]
CsPbBr _{3-x} I _x	异质结结构	ZnS	CsPbBr _{3-x} I _x @ZnS	空气中放置 12 d, PL 强度保持约 65%	[98]
CsPbBr ₃	多重保护	SiO ₂ /TiO ₂ 2-(二丁氨基)乙醇 DBAE	CsPbBr ₃ @SiO ₂ @TiO ₂	470 nm 光照 300 h, 保持 90% PL 强度	[104]
CsPbBr ₃	多重保护	SiO ₂ ZrO ₂	CsPbBr ₃ @SiO ₂ /ZrO ₂	空气环境存放 30 d, PL 强度保持 90%	[106]
CsPbBr ₃	多重保护	Cs ₄ PbBr ₆ @SiO ₂	CsPbBr ₃ @Cs ₄ PbBr ₆ @SiO ₂	空气环境存放 60 d, PL 强度保持不变	[107]
CsPbBr ₃	多重保护	硫化双十二烷基二甲基铵盐 (SDDA) + 介孔二氧化硅	CsPbBr ₃ @SDDA@SiO ₂	25 ~ 100 °C 热循环保持 95% PL 强度	[108]

4 结论与展望

卤化物钙钛矿材料的光电性能优异,在各类光电器件领域均展现出较大的应用潜力,而较差的稳定性使其一直难以进一步产业化应用。本文总结了目前普遍采用的表面包覆策略稳定钙钛矿纳米晶的相关研究。尽管现有结果体现了表面包覆策略的有效性,但如何更有效地提升钙钛矿材料的稳定性并实现其商业化发展,仍需要更深入的探索。提升钙钛矿稳定性的工作在以下几个方面值得继续研究:(1)深入探究钙钛矿材料组分和稳定性之间的构效关系,继续提升材料在对抗热、光照、水分和氧气等环境时的稳定性,确保在调控钙钛矿表面态提升其稳定性的同时保持高光效率;进一步研究钙钛矿材料的表面和界面性能,推动其在光电领域的产业化应用;(2)开发新型钙钛矿-高分子复合物,实现高效的水氧阻隔体系从而实现其高稳定性目标;(3)设计或选择

合适的多孔材料与钙钛矿进行包覆,特别是利用其表面官能团与钙钛矿材料的键合作用或可实现钙钛矿在多孔材料中原位生长,得到更稳定结合的复合材料,同时深入研究钙钛矿与多孔材料间载流子传输机制,实现高效的催化性能;(4)开发高质量、高稳定性的钙钛矿异质结构,实现高效的光电器件性能;(5)探索更多实现单分散钙钛矿纳米晶核壳结构保护的策略,在做到有效提升钙钛矿纳米晶的同时,不影响其液相单分散特性,使其可满足微纳尺度器件构造的需求。综上所述,多年来钙钛矿纳米晶在光电性能和稳定性提升两方面都取得了长足发展,但在满足商业化应用之前仍需科研工作者对其展开更多更深入的探究。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:[http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails # 10.37188/CJL.20210223](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210223).

参 考 文 献:

- [1] CHEN Y K, JING H R, LING F L, *et al.* Tuning the electronic structures of all-inorganic lead halide perovskite CsPbI₃ via heterovalent doping: a first-principles investigation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, 722:90-95.
- [2] LAAMARI M E, CHEKNANE A, BENGHIA A, *et al.* Optimized opto-electronic and mechanical properties of orthorhombic methylammonium lead halides (MAPbX₃) (X = I, Br and Cl) for photovoltaic applications [J]. *Sol. Energy*, 2019, 182: 9-15.
- [3] BERCEGOL A, ORY D, SUCHET D, *et al.* Quantitative optical assessment of photonic and electronic properties in halide perovskite [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):1586-1-8.
- [4] 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.
- [5] 陈薪羽, 解俊杰, 王伟, 等. 钙钛矿材料组分调控策略及其光电器件性能研究进展 [J]. *化学学报*, 2019, 77(1): 9-23.
CHEN X Y, XIE J J, WANG W, *et al.* Research progress of compositional controlling strategy to perovskite for high performance solar cells [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2019, 77(1):9-23. (in Chinese)
- [6] 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.
- [7] ZHAO Y X, ZHU K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(3):655-689.
- [8] ZHANG T Y, DAR M I, LI G, *et al.* Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α-CsPbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(9):e1700841-1-6.
- [9] WANG Y, ZHANG T Y, KAN M, *et al.* Efficient α-CsPbI₃ photovoltaics with surface terminated organic cations [J]. *Joule*, 2018, 2(10):2065-2075.
- [10] 张太阳, 赵一新. 铅卤钙钛矿敏化型太阳能电池的研究进展 [J]. *化学学报*, 2015, 73(3):202-210.
ZHANG T Y, ZHAO Y X. Recent progress of lead halide perovskite sensitized solar cells [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2015,

73(3):202-210. (in Chinese)

- [11] LIU J Q, HE Q Q, BI J Y, *et al.* Remarkable quality improvement of CsPbIBr₂ perovskite film by cellulose acetate addition for efficient and stable carbon-based inorganic perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 424:130324.
- [12] 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.
- [13] XU L J, WORKU M, HE Q Q, *et al.* Ligand-mediated release of halides for color tuning of perovskite nanocrystals with enhanced stability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(19):5836-5840.
- [14] WEI H T, HUANG J S. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):1066-1-12.
- [15] XU L J, PLAVIAK A, LIN X S, *et al.* Metal halide regulated photophysical tuning of zero-dimensional organic metal halide hybrids; from efficient phosphorescence to ultralong afterglow [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(51):23067-23071.
- [16] WANG K Y, WANG S, XIAO S M, *et al.* Recent advances in perovskite micro- and nanolasers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(18):1800278-1-27.
- [17] SENANAYAK S P, YANG B Y, THOMAS T H, *et al.* Understanding charge transport in lead iodide perovskite thin-film field-effect transistors [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(1):e1601935-1-10.
- [18] HE Q Q, ZHOU C K, XU L J, *et al.* Highly stable organic antimony halide crystals for X-ray scintillation [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(6):633-638.
- [19] XU L J, LIN X S, HE Q Q, *et al.* Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):4329-1-7.
- [20] 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.
- [21] ZHOU Y Q, XU J, LIU J B, *et al.* Green emission induced by intrinsic defects in all-inorganic perovskite CsPb₂Br₅ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(20):6118-6123.
- [22] AHMED G H, EL-DEMELLAWI J K, YIN J, *et al.* Giant photoluminescence enhancement in CsPbCl₃ perovskite nanocrystals by simultaneous dual-surface passivation [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(10):2301-2307.
- [23] DUTTA A, DUTTA S K, DAS ADHIKARI S, *et al.* Tuning the size of CsPbBr₃ nanocrystals; all at one constant temperature [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(2):329-334.
- [24] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(39):8718-8725.
- [25] 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.
- [26] HE Q Q, WORKU M, LIU H, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells enabled by low-cost industrial organic pigment coating [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(5):2485-2492.
- [27] WORKU M, HE Q Q, XU L J, *et al.* Phase control and *in situ* passivation of quasi-2D metal halide perovskites for spectrally stable blue light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(40):45056-45063.
- [28] HE Q Q, WORKU M, XU L J, *et al.* Surface passivation of perovskite thin films by phosphonium halides for efficient and stable solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(4):2039-2046.
- [29] PAN J, SARMAH S P, MURALI B, *et al.* Air-stable surface-passivated perovskite quantum dots for ultra-robust, single- and two-photon-induced amplified spontaneous emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(24):5027-5033.
- [30] SETH S, AHMED T, DE A, *et al.* Tackling the defects, stability, and photoluminescence of CsPbX₃ perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(7):1610-1618.
- [31] XU L J, LIN H R, XU Z T, *et al.* Highly emissive and stable organic-perovskite nanocomposite thin films with phosphonium passivation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(19):5923-5928.
- [32] YAN D D, SHI T C, ZANG Z G, *et al.* Ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dot and their enhanced amplified spontaneous emission by surface ligand modification [J]. *Small*, 2019, 15(23):1901173-1-11.
- [33] HE Q Q, WORKU M, XU L J, *et al.* Facile formation of 2D-3D heterojunctions on perovskite thin film surfaces for efficient

- solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(1):1159-1168.
- [34] ZHENG X P, HOU Y, SUN H T, *et al.* Reducing defects in halide perovskite nanocrystals for light-emitting applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(10):2629-2640.
- [35] LU M, ZHANG X Y, ZHANG Y, *et al.* Simultaneous strontium doping and chlorine surface passivation improve luminescence intensity and stability of CsPbI₃ nanocrystals enabling efficient light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(50):1804691-1-6.
- [36] LU M, ZHANG X Y, BAI X, *et al.* Spontaneous silver doping and surface passivation of CsPbI₃ perovskite active layer enable light-emitting devices with an external quantum efficiency of 11.2% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(7):1571-1577.
- [37] LIU Y F, ZHU Y F, ALAHAKOON S B, *et al.* Synthesis of imine-based covalent organic frameworks catalyzed by metal halides and *in situ* growth of perovskite@COF composites [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(12):1561-1566.
- [38] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.* CsPbBr₃ QD/AIO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(36):10696-10701.
- [39] BHATTACHARYYA S, RAMBABU D, MAJI T K. Mechanochemical synthesis of a processable halide perovskite quantum dot-MOF composite by post-synthetic metalation [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(37):21106-21111.
- [40] 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]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1):1138-1-9.
- [41] LI X M, CAO F, YU D J, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. *Small*, 2017, 13(9):1603996-1-24.
- [42] LI C, LU X G, DING W Z, *et al.* Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites [J]. *Acta Crystallogr. B*, 2008, 64(Pt 6):702-707.
- [43] 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.
- [44] STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2015, 48(10):2791-2802.
- [45] JU M G, DAI J, MA L, *et al.* Lead-free mixed tin and germanium perovskites for photovoltaic application [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(23):8038-8043.
- [46] RUAN L F, SHEN W, WANG A F, *et al.* Stable and conductive lead halide perovskites facilitated by X-type ligands [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(21):7252-7259.
- [47] YANG D D, LI X M, ZENG H B. Surface chemistry of all inorganic halide perovskite nanocrystals: passivation mechanism and stability [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, 5(8):1701662-1-13.
- [48] RAVI V K, SANTRA P K, JOSHI N, *et al.* Origin of the substitution mechanism for the binding of organic ligands on the surface of CsPbBr₃ perovskite nanocubes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(20):4988-4994.
- [49] DE ROO J, IBÁÑEZ 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.
- [50] HOU Y, ZHOU Z R, WEN T Y, *et al.* Enhanced moisture stability of metal halide perovskite solar cells based on sulfuroleylamine surface modification [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2019, 4(1):208-213.
- [51] HUANG S Q, LI Z C, WANG B, *et al.* Morphology evolution and degradation of CsPbBr₃ nanocrystals under blue light-emitting diode illumination [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8):7249-7258.
- [52] LIU Y, LI F, LIU Q L, *et al.* Synergetic effect of postsynthetic water treatment on the enhanced photoluminescence and stability of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19):6922-6929.
- [53] HUANG H H, MA Z Y, STRZALKA J, *et al.* Mild water intake orients crystal formation imparting high tolerance on unencapsulated halide perovskite solar cells [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, 2(4):100395.
- [54] 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.
- [55] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2:591-1-7.
- [56] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal

- halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338(6107):643-647.
- [57] ABDOU M S A, ORFINO F P, SON Y, *et al.* Interaction of oxygen with conjugated polymers: charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(19):4518-4524.
- [58] KAUTSKY H. Quenching of luminescence by oxygen [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35(35):216-219.
- [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, 8:15218-1-10.
- [60] HUANG H, BODNARCHUK M I, KERSHAW S V, *et al.* Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(9):2071-2083.
- [61] WEI Y, DENG X R, XIE Z X, *et al.* Enhancing the stability of perovskite quantum dots by encapsulation in crosslinked polystyrene beads *via* a swelling-shrinking strategy toward superior water resistance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(39):1703535-1-8.
- [62] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, *et al.* *In situ* fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41):9163-9168.
- [63] YANG L, FU B W, LI X, *et al.* Poly(vinylidene fluoride)-passivated CsPbBr₃ perovskite quantum dots with near-unity photoluminescence quantum yield and superior stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(6):1983-1991.
- [64] WANG Y N, HE J, CHEN H, *et al.* Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(48):10710-10717.
- [65] CHA W, KIM H J, LEE S, *et al.* Size-controllable and stable organometallic halide perovskite quantum dots/polymer films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(27):6667-6671.
- [66] LI H M, LIN H, OUYANG D, *et al.* Efficient and stable red perovskite light-emitting diodes with operational stability > 300 h [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(15):2008820.
- [67] SHI J D, GE W Y, GAO W X, *et al.* Enhanced thermal stability of halide perovskite CsPbX₃ nanocrystals by a facile TPU encapsulation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(4):1901516-1-9.
- [68] HE Q Y, MEI E R, LIANG X J, *et al.* Ultrastable PVB films-protected CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskites with high color purity for nearing Rec. 2020 standard [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 419:129529.
- [69] DA SILVA J C, DE ARAUJO F L, SZOSTAK R, *et al.* Effect of the incorporation of poly(ethylene oxide) copolymer on the stability of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(28):9697-9706.
- [70] WANG Q, WANG J, WANG J C, *et al.* Coupling CsPbBr₃ quantum dots with covalent triazine frameworks for visible-light-driven CO₂ reduction [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(4):1131-1139.
- [71] KOUR P, MUKHERJEE S P. CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ perovskite@COF nanocomposites for visible-light-driven photocatalytic applications in water [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(11):6819-6826.
- [72] SHEN X P, WANG M Y, ZHOU F C, *et al.* Improved air-stability of an organic-inorganic perovskite with anhydrously transferred grapheme [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 32(6):8663-8669.
- [73] LIN C H, LYU Z S, ZHOU Y T, *et al.* Microwave synthesis and high-mobility charge transport of carbon-nanotube-in-perovskite single crystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(24):2001740-1-10.
- [74] GONG W, LI H, GONG X M, *et al.* Fabrication of amine functionalized CdSe@SiO₂ nanoparticles as fluorescence nanosensor for highly selective and sensitive detection of picric acid [J]. *Spectrochim. Acta Part A; Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 233:118221.
- [75] GUAN Y X, YANG Y X, WANG X X, *et al.* Multifunctional Fe₃O₄@SiO₂-CDs magnetic fluorescent nanoparticles as effective carrier of gambogic acid for inhibiting VX2 tumor cells [J]. *J. Mol. Liq.*, 2021, 327:114783.
- [76] CAO N, ZHAO F Q, ZENG B Z. A novel self-enhanced electrochemiluminescence sensor based on PEI-CdS/Au@SiO₂@RuDS and molecularly imprinted polymer for the highly sensitive detection of creatinine [J]. *Sens. Actuators B; Chem.*, 2020, 306:127591-1-7.
- [77] WANG H C, LIN S Y, TANG A C, *et al.* Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(28):7924-7929.
- [78] CAO P Y, YANG B B, ZHENG F, *et al.* High stability of silica-wrapped CsPbBr₃ perovskite quantum dots for light emitting

- application [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(3):3882-3888.
- [79] HUANG S Q, LI Z C, KONG L, *et al.* Enhancing the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots by embedding in silica spheres derived from tetramethyl orthosilicate in “waterless” toluene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(18): 5749-5752.
- [80] PARK D H, HAN J S, KIM W, *et al.* Facile synthesis of thermally stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-inorganic SiO_2 composites and their application to white light-emitting diodes with wide color gamut [J]. *Dyes Pigments*, 2018, 149:246-252.
- [81] TANG X S, CHEN W W, LIU Z Z, *et al.* Ultrathin, core-shell structured SiO_2 coated Mn^{2+} -doped perovskite quantum dots for bright white light-emitting diodes [J]. *Small*, 2019, 15(19):1900484-1-11.
- [82] YANG C B, ZHUANG B, LIN J D, *et al.* Ultrastable glass-protected all-inorganic perovskite quantum dots with finely tunable green emissions for approaching Rec. 2020 backlit display [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 398:125616.
- [83] EROL E, KIBRISLI O, ERSUNDU M Ç, *et al.* Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401:126053.
- [84] SUN J Y, RABOUW F T, YANG X F, *et al.* Facile two-step synthesis of all-inorganic perovskite CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) Zeolite-Y composite phosphors for potential backlight display application [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(45): 1704371-1-8.
- [85] WANG P J, WANG B L, LIU Y C, *et al.* Ultrastable perovskite-zeolite composite enabled by encapsulation and *in situ* passivation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(51):23100-23106.
- [86] ZHANG Q G, WANG B, ZHENG W L, *et al.* Ceramic-like stable CsPbBr_3 nanocrystals encapsulated in silica derived from molecular sieve templates [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):31-1-9.
- [87] WEI Y, XIAO H, XIE Z X, *et al.* Highly luminescent lead halide perovskite quantum dots in hierarchical CaF_2 matrices with enhanced stability as phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(11):1701343-1-8.
- [88] YANG G L, FAN Q S, CHEN B K, *et al.* Reprecipitation synthesis of luminescent $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{NaNO}_3$ nanocomposites with enhanced stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(48):11387-11391.
- [89] LOU S Q, XUAN T T, YU C Y, *et al.* Nanocomposites of CsPbBr_3 perovskite nanocrystals in an ammonium bromide framework with enhanced stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(30):7431-7435.
- [90] GUHRENZ C, BENAD A, ZIEGLER C, *et al.* Solid-state anion exchange reactions for color tuning of CsPbX_3 perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(24):9033-9040.
- [91] YANG J N, SONG Y, YANG J S, *et al.* Potassium bromide surface passivation on $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ nanocrystals for efficient and stable pure red perovskite light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(6):2956-2967.
- [92] WAN S P, OU M, ZHONG Q, *et al.* Perovskite-type CsPbBr_3 quantum dots/ $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ nanojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for CO_2 reduction [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 358:1287-1295.
- [93] 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]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(28):9491-9495.
- [94] 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 Lett.*, 2018, 3(11):2656-2662.
- [95] MOLLICK S, MANDAL T N, JANA A, *et al.* Ultrastable luminescent hybrid bromide perovskite@ MOF nanocomposites for the degradation of organic pollutants in water [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(3):1333-1340.
- [96] KAMAT P V, PRADHAN N, SCHANZE K, *et al.* Challenges and opportunities in designing perovskite nanocrystal heterostructures [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(7):2253-2255.
- [97] BERA S, PRADHAN N. Perovskite nanocrystal heterostructures: synthesis, optical properties, and applications [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(9):2858-2872.
- [98] CHEN W W, HAO J Y, HU W, *et al.* Enhanced stability and tunable photoluminescence in perovskite $\text{CsPbX}_3/\text{ZnS}$ quantum dot heterostructure [J]. *Small*, 2017, 13(21):1604085.
- [99] TANG X S, YANG J, LI S Q, *et al.* Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(18):1900412-1-10.
- [100] LIU H Y, TAN Y S, CAO M H, *et al.* Fabricating CsPbX_3 -based type I and type II heterostructures by tuning the halide

- composition of Janus CsPbX₃/ZrO₂ nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5):5366-5374.
- [101] IMRAN M, PENG L C, PIANETTI A, *et al.* Halide perovskite-lead chalcogenide nanocrystal heterostructures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(3):1435-1446.
- [102] SHI E Z, DOU L T. Halide perovskite epitaxial heterostructures [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2020, 1(3):213-224.
- [103] SHI E Z, YUAN B, SHIRING S B, *et al.* Two-dimensional halide perovskite lateral epitaxial heterostructures [J]. *Nature*, 2020, 580(7805):614-620.
- [104] LI Z C, KONG L, HUANG S Q, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(28):8134-8138.
- [105] LI L L, ZHANG Z Y, CHEN Y, *et al.* Sustainable and self-enhanced electrochemiluminescent ternary suprastructures derived from CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(32):1902533-1-8.
- [106] DUAN Y Y, EZQUERRO C, SERRANO E, *et al.* Meeting high stability and efficiency in hybrid light-emitting diodes based on SiO₂/ZrO₂ coated CsPbBr₃ perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(40):2005401-1-10.
- [107] XU L M, CHEN J W, SONG J Z, *et al.* Double-protected all-inorganic perovskite nanocrystals by crystalline matrix and silica for triple-modal anti-counterfeiting codes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(31):26556-26564.
- [108] ZHANG X J, WANG H C, TANG A C, *et al.* Robust and stable narrow-band green emitter; an option for advanced wide-color-gamut backlight display [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(23):8493-8497.



何晓雄(1997-),男,浙江金华人,硕士研究生,2019年于长沙理工大学获得学士学位,主要从事铅卤化物钙钛矿量子点光电材料的研究。
E-mail: 745456051@qq.com



潘军(1984-),男,安徽南陵人,博士,教授,2010年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件方向的研究。
E-mail: panjun0123@zjut.edu.cn



何青泉(1987-),男,河南淮阳人,博士,特聘教授,2016年于上海交通大学获得博士学位,主要从事钙钛矿发光材料与光伏器件的研究。
E-mail: qqhe21@zjut.edu.cn