

文章编号: 1000-7032(2024)10-1622-17

卤化物钙钛矿与金属有机框架复合材料合成及其在光电领域研究进展

季雨荷[†], 陈 琪[†], 王玉民, 王亚星, 李 凯^{*}

(苏州大学 放射医学与辐射防护国家重点实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要: 卤化物钙钛矿(Perovskite)材料凭借其卓越的光电性能,在光电材料领域展现出非凡的应用潜力。然而,其固有的不稳定性在一定程度上限制了其应用。近年来,利用金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)封装卤化物钙钛矿形成的新型复合材料愈发受到关注。这种封装策略不仅能显著提升其在湿度、温度和光照等条件下的稳定性,还能赋予其独特的性能优势。本文综述了钙钛矿与金属有机框架复合材料(PeMOFs)在光电转换领域的最新功能和应用。首先详细阐明了PeMOF的制备策略及研究进展;进而介绍了MOF在PeMOF中起到的独特作用;最后,总结PeMOF在太阳能电池、光催化、传感器、发光二极管、荧光防伪与信息加密、辐射防护与监测等领域的最新研究成果,并对该领域未来的发展方向和应用前景进行了展望。

关键词: 卤化物钙钛矿; 金属有机框架; 稳定性; 光电材料

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240176

Synthesis of Halide Perovskite and Metal-organic Framework Composites and Their Research Progress in Field of Optoelectronics

JI Yuhe[†], CHEN Qi[†], WANG Yumin, WANG Yaxing, LI Kai^{*}

(State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, Soochow University, Suzhou 215123, China)

* Corresponding Author, E-mail: kaili@suda.edu.cn

Abstract: Halide perovskite materials have demonstrated significant potential in the field of photoelectric materials due to their excellent photoelectric properties. However, their inherent instability limits their practical application to some extent. In recent years, there has been increasing attention on the synthesis of new composites using metal-organic frameworks (MOFs) to encapsulate halide perovskites. By encapsulating halide perovskites within MOFs, stability can be significantly improved under conditions such as humidity, temperature, and light, leading to unique performance advantages. This paper provides a comprehensive review of the latest functions and applications of perovskite-metal organic framework composites (PeMOFs) in photoelectric conversion. The preparation strategy and research progress of PeMOF are described in detail, followed by an analysis of the unique role played by MOF in PeMOF. Finally, this paper summarizes the latest research progress on PeMOFs in the fields such as perovskite solar cells (PSCs), photocatalysis, sensors, light-emitting diodes (LEDs), fluorescent anti-counterfeiting and information encryption techniques, radiation protection, and detection, while also discussing future development directions and application prospects.

Key words: halide perovskite; metal-organic frameworks; stability; photoelectric material

收稿日期: 2024-07-23; 修订日期: 2024-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(22222606, 22206143); 江苏省自然科学基金(BK20211546)

Support by National Natural Science Foundation of China(22222606, 22206143); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20211546)

†: 共同贡献作者

1 引 言

1839年,德国矿物学家古斯塔夫·罗斯(Gustav Rose)首次发现了一种由无机物钛酸钙(CaTiO_3)组成的矿物,并将其命名为钙钛矿“perovskite”,以纪念俄罗斯著名矿物学家列夫·佩洛夫斯基(Lev Perovski)^[1]。1926年,维克多·戈德施密特(Victor Goldschmidt)首次确定了其八面体晶体结构,后来便把与之类似的晶体结构统称为钙钛矿^[2]。

至今,钙钛矿已有180多年的历史,从一种特定的无机物钛酸钙(CaTiO_3)材料发展成为一个具有独特晶体结构与优异光电性能的化合物家族。在这一钙钛矿大家族中,卤化物钙钛矿因具备显著的大吸收系数、高载流子迁移率、高荧光量子产率以及长的载流子寿命等特性,成为研究人员关注的焦点^[3]。标准的卤化物钙钛矿晶体具有 ABX_3 (或等效的)化学计量比,并且由角共享的 BX_6 八面体组成的立方网络构成钙钛矿晶格。其中 A 代表无机或有机阳离子, B 为金属阳离子, X 代表卤素阴离子,如氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)和碘离子(I^-)等,例如 CsPbBr_3 。同时, A 和 B 位点可以部分或完全空位或有序,例如空位有序钙钛矿 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$,其中空位有序排列,形成二维 BX_6 八面体层; A 阳离子也可以由小有机分子或无机簇组成,如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ^[4],这一类由有机基团代替无机离子的特殊形式的钙钛矿又称为有机无机杂化钙钛矿。

然而,目前卤化物钙钛矿普遍面临着比较严重的稳定性问题。一是材料具有化学不稳定性,容易与外部环境中的水分子、空气等发生反应,导致其迅速分解,光照下还会发生光解、相分离、相变等;二则在于材料本身的物理不稳定性,卤化物钙钛矿中的离子(如卤素离子和有机阳离子)容易迁移,导致材料内部的缺陷增加,具有相位不稳定性,进而导致其光电性能显著下降。这种不稳定性在很大程度上制约了卤化物钙钛矿在实际应用中的进一步发展^[5]。

如今,卤化物钙钛矿金属有机框架复合材料(PeMOF)作为一种新兴的光伏材料,给卤化物钙钛矿的应用带来了更多可能。金属有机框架复合材料(MOFs)作为一种新型多孔材料,通过无机金属节点与有机配体组装^[6],表现出高度可调的结构和功能特性,在光伏、气体吸附分离、光催化、传感器、LEDs和超级电容器等领域展现出广泛的应

用潜力^[7-12]。鉴于MOFs具有较高的结构可调性,通过选择合适的配体和金属中心以及合成修饰方法,可以调整其结构,从而使其成为封装钙钛矿的理想模板之一。已有研究表明,封装在MOFs中的钙钛矿展现出更优越的水、温度和光稳定性。此外,MOFs优越的功能可调性还可以赋予卤化物钙钛矿独特的光电性能,这些都使得PeMOF逐渐在钙钛矿复合材料领域占据了重要的地位。

目前,尽管关于PeMOF复合材料的综述较为丰富,但其在光电转换领域的应用研究综述尚显不足,且对于复合材料在这些领域中的具体应用及其性能表征的深入探讨尚显缺乏^[13-15]。为全面揭示PeMOF复合材料在光电转换方面的应用潜力,本文深入探讨了PeMOF复合材料的制备策略及其性能表现,并着重介绍了其在太阳能电池、光催化、传感器、发光二极管、信息安全以及电磁辐射吸收等光电转换领域的最新研究进展,还对PeMOF复合材料的未来应用前景进行了展望。

2 PeMOF的合成策略

通常,根据钙钛矿和MOF的优先形成顺序,PeMOF的合成策略可以简单分为“瓶中造船”(Ship-in-bottle)和“船外造瓶”(Bottle-around-ship)两大类。

2.1 瓶中造船

瓶中造船法是指钙钛矿在预先形成的MOFs孔隙中成核并生长,从而形成PeMOF。其中,MOF框架能控制钙钛矿的尺寸大小和空间分布,实现钙钛矿量子点限域生长,实现分散钙钛矿量子点并抑制其聚集。同时,预先合成的MOFs也为后续钙钛矿的成核生长提供了稳定的生长环境。根据钙钛矿的形成路径,瓶中造船策略又可分为四类,即顺序沉积法、原位沉积法、直接转化法和物理混合法。

2.1.1 顺序沉积法

顺序沉积法是指在预合成的MOFs中逐步加入钙钛矿的前驱体(离子组分、中间体、溶剂组分等),从而诱导钙钛矿在MOFs空隙中生成。在使用顺序沉积法合成PeMOF时,如何控制钙钛矿量子点的尺寸和形状仍然是一个挑战。

2016年,Chen等采用顺序沉积法在MOF的孔隙中生长 MAPbI_2X ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)量子点,如图1(a)所示^[16]。作者通过逐步引入 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 前体,成功地在微孔MOF材料(HKUST-1)中制备出超小型 MAPbX_3 量子点,得

到的钙钛矿 MAPbI_2X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 量子点均匀直径为 1.5~2 nm, 与 HKUST-1 的孔径匹配。该研究向我们展示了一种通过定向多孔 MOF 材料限制钙钛矿量子点均一尺寸的新方法。此外, 作者还证实了这种 PeMOF 薄膜对空气暴露不敏感, 具有较高的稳定性。2018 年, Zhang 等同样采用顺序沉积法将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿量子点 (QDs) 封装在 MOF-5 微孔中, 通过连续沉积 PbBr_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$, 合成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@$ MOF-5 复合材料^[17]。与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点相比, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@$ MOF-5 复合材料具有良好的耐水性、热稳定性和更好的 pH 适应性。在此基础上, Cha 等提出了

一种更为简单的无需有机表面活性剂的两步合成法, 以 Cr-MIL-101 (环孔分别为 1.6 nm 和 1.2 nm) MOF 为模板, 合成了 $\text{CsPbX}_3@$ MIL-101 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 或者混合卤素)^[18]。作者先将卤化铅 (PbX_2) 浸入其中, 获得 $\text{PbX}_2@$ MIL-101 晶体; 随后将卤化铯的甲醇溶液 (CsX) 快速注入至 $\text{PbX}_2@$ MIL-101/甲苯混合物中, 成功诱导了 1.14 nm 的 MHP 钙钛矿纳米颗粒的形成。这项研究结果表明, 钙钛矿量子点的大小可以通过调节不同 PbX_2 的充孔率来调整。此外, 通过对 MIL-101 的未占据孔隙空间进行离子置换或外壳涂层等工艺, 对钙钛矿量子点进行表面改性, 可以进一步提高封装量子点的稳定性。

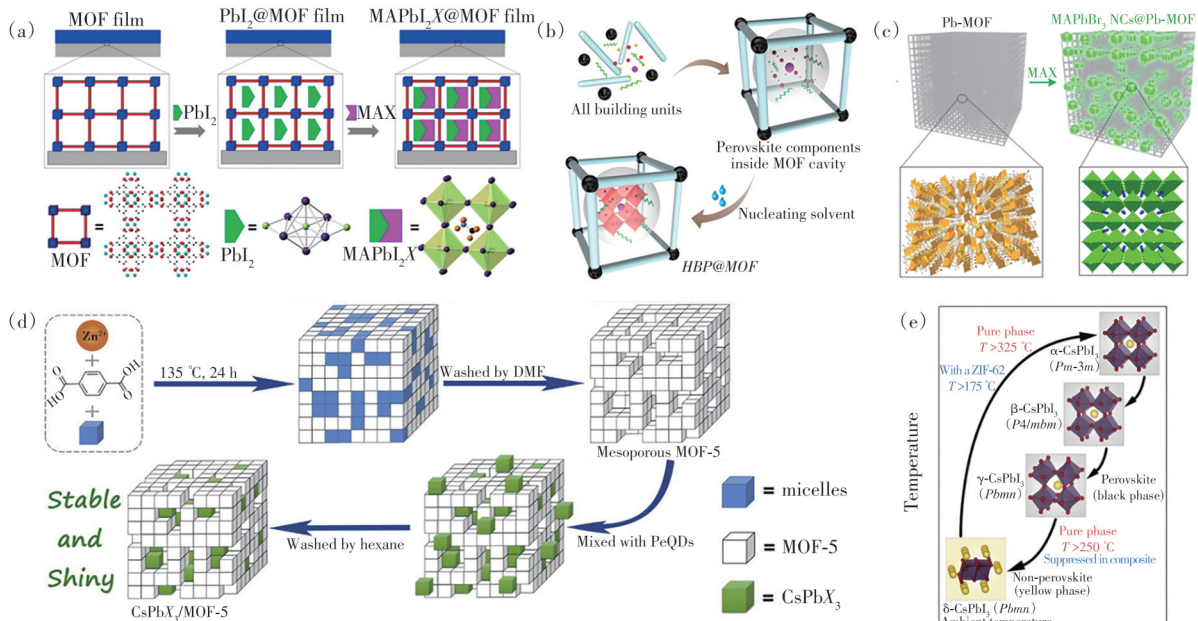


图1 瓶中造船法合成 PeMOF: (a) 顺序沉积法合成 MAPbX_3 QD@HKUST-1 复合材料, (b) 原位沉积法合成 MAPbBr_3 NC@ZIF-8, (c) 直接转换法合成 MAPbBr_3 NC@Pb-MOF, (d) 物理混合法合成 CsPbX_3 NC@MOF-5, (e) 液相烧结法合成 $(\text{CsPbI}_3)_{0.25}(\text{agZIF-62})_{0.75}$

Fig.1 The synthesis of PeMOF by ship-in-bottle method: (a) sequential deposition method to synthesize MAPbX_3 QD@HKUST-1 composite, (b) *in-situ* deposition method to synthesize MAPbBr_3 NC@ZIF-8, (c) direct conversion method to synthesize MAPbBr_3 NC@Pb-MOF, (d) physical mixing to synthesize CsPbX_3 NC@MOF-5, (e) liquid phase sintering to synthesize $(\text{CsPbI}_3)_{0.25}(\text{agZIF-62})_{0.75}$

2.1.2 原位沉积法

原位沉积法则通过将预先合成的钙钛矿纳米晶体混合到 MOF 的组成成分 (金属离子和有机配体) 中直接形成 PeMOF。其中, 钙钛矿的生长除了自发生长方式以外, 还可以通过改变反应温度、引入不良溶剂等方式, 促进钙钛矿在 MOFs 空隙中的成核和生长。该方法具有操作简单、沉积可控和回收率高等优势, 成为了合成 PeMOF 的常见策略。

以沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIF) 为代表的 MOFs 具有大内孔和小孔径的特点, 可以保证钙钛矿纳米晶有效容纳的同时, 防止封装剂的浸出。为此, Mollick 等选择沸石咪唑酯框架 (ZIF-8) 作为 MAPbBr_3 纳米晶体的封装材料, 通过将合成 ZIF-8 的材料组分 (硝酸锌和 2-甲基咪唑) 与合成钙钛矿 MAPbBr_3 的材料组分 (PbBr_2 和 MABr) 溶解在甲醇/ N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中并剧烈搅拌, 实现了钙钛矿前体在 ZIF-8 空隙中的有效

制备。如图 1(b) 所示, 所得到的 MAPbBr₃ NC@ZIF-8 复合材料表现出比 MAPbBr₃ 纳米晶体更好的稳定性。

然而, 由于 MOF 材料的微孔性质, 相对较大的扩散阻力常常使得钙钛矿前驱体不能有效地扩散到 MOFs 的空隙中, 从而影响后续的成核和生长, 进一步导致 PeMOF 的合成效率较低^[19]。

2.1.3 直接转换法

针对扩散阻力的问题, 直接转换法通过将钙钛矿纳米晶前驱体和 MOF 组分混合在一起, 结合反应过程参数的可控制, 实现了在 MOFs 的空隙中生成钙钛矿纳米晶。该方法通过优化 MOF 的孔道结构, 使钙钛矿纳米晶在 MOF 孔道中均匀分布, 可以有效避免组分扩散的阻力问题。除此之外, 直接转换法可以更精确地控制钙钛矿纳米晶的尺寸和形貌, 从而优化其光电性能。并且因为操作简单、制备时间短、成本低和副产物生成少等优点, 受到广泛关注。例如, Zhang 等报道的一例基于钙钛矿纳米晶体 (NCs) 的 MAPbBr₃ NCs@Pb-MOF 复合物, 如图 1(c) 所示, 该合成将少量含有 CH₃NH₃Br (MABr) 的正丁醇溶液混入 MOF/正己烷悬浮液中。由于 MOF 结构部分分解, 钙钛矿纳米晶能够快速有效地掺入 MOF 主体, 从而显著提升其负载能力^[20]。

2.1.4 物理混合法

上述方法制备 PeMOF 均涉及到钙钛矿纳米晶材料在复杂体系中的成核生长过程, 可能存在化学产物光物理特性的不可控制。为此, 物理混合法被提出, 该方法通过超声或搅拌混合预合成的钙钛矿和 MOFs, 结合超声分散或者真空吸附等操作, 实现钙钛矿纳米晶有效地分散于 MOF 空隙中。虽然该方法操作简单且能保持钙钛矿纳米晶原有的光物理特性, 但该方法要求 MOF 具备较大的空隙用以确保钙钛矿纳米晶进入。

2019 年, Ren 等报道了一种通过物理混合法将 CsPbX₃ 量子点嵌入介孔 MOF-5 晶体中, 实现了钙钛矿稳定性增强。作者利用模板剂将 MOF-5 晶体的孔隙结构扩展为介孔, 然后将 CsPbX₃ 量子点与介孔 MOF-5 晶体在溶液中物理混合, 得到 CsPbX₃/MOF-5 复合材料, 如图 1(d) 所示^[21]。介孔结构的 MOF-5 晶体作为优良的分散介质, 使 CsPbX₃ 量子点具有更好的热、光和长期稳定性, 以及和抗衡离子交换的特性。

此外, 近年来, Wang 等展示了一种新的 PeMOF 制备策略, 即通过将卤化铅钙钛矿和 ZIF 为代表的玻璃态 MOF 材料相结合, 提出了一种卤化铅钙钛矿和 MOF 玻璃基质的液相烧结技术。如图 1(e) 所示, 该方法可优化提升卤化铅钙钛矿的化学纯度和结晶质量, 基于 (CsPbX₃)_{0.25}(agZIF-62)_{0.75} 的 PeMOF 可以实现更好的发光强度, 并且在水和有机溶剂以及暴露于热、光、空气和环境湿度等条件下, 均表现出出众的稳定性^[22]。

在这四种瓶中造船策略中, 顺序沉积法通过逐步引入前驱体, 能够较好地控制钙钛矿的生长过程, 但需要多步操作, 过程相对复杂, 且难以控制钙钛矿量子点的尺寸和形状。原位沉积法操作简单, 沉积过程可控且回收率高, 但钙钛矿前驱体在 MOF 孔隙中的扩散可能受到限制, 影响成核和生长效率。直接转换法则可以有效避免组分扩散的阻力问题, 精确控制钙钛矿纳米晶的尺寸和形貌。物理混合法操作简单, 不涉及复杂的化学反应, 适合快速制备, 但需要 MOF 具备较大的空隙, 以确保钙钛矿纳米晶进入。

2.2 船外造瓶

区别于瓶中造船技术, 船外造瓶法是在预合成的钙钛矿外组装 MOFs, 故钙钛矿的尺寸不再受 MOFs 空隙的限制。同时, 该方法可以有效避免钙钛矿在 MOFs 外围的形成, 确保钙钛矿都在 MOFs 的空隙中生长成核, 有利于 PeMOF 的高纯度制备。为此, Kong 等首先采用船外造瓶的策略将 CsPbBr₃ 量子点封装在 ZIF-8 和 ZIF-67 中, 如图 2(a) 所示。他们采用简单的原位沉积步骤, 在 CsPbBr₃ 量子点表面直接生长了锌/钴基沸石咪唑盐骨架 (ZIF) 涂层。复合后的材料具有更高的水稳定性、CO₂ 捕获能力和电荷分离效率^[23]。2020 年, Liu 等也采用这种策略制备出了 CsPbBr₃@Eu-BTC, 将铯铅溴量子点 (CsPbBr₃ QD) 封装于镧系元素金属有机框架 (Eu-BTC) 中。如图 2(b) 所示, 作者在溶解于 DMF、己酸和辛酸溶液中的 PbBr₂ 中加入 Cs-油酸盐溶液搅拌, 再加入 Eu(NO₃)₃·6H₂O、NaAc 形成金属前驱体溶液, 最后加入均苯三甲酸 (H₃BTC) 持续搅拌 12 h, 得到 CsPbBr₃@Eu-BTC 产品^[24]。高分辨率透射电镜图像显示 CsPbBr₃ QDs 被结晶的 Eu-BTC 包裹。获得的 CsPbBr₃@Eu-BTC 混合物具有出色的温度分辨率, 可用作自校准光学发光纳米温度计。

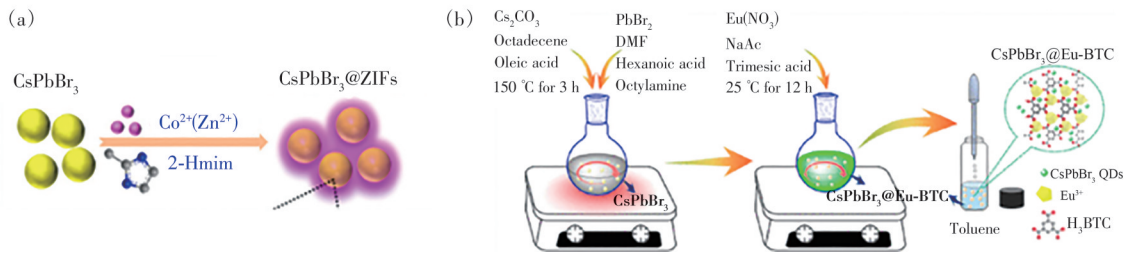


图2 船外造瓶法合成PeMOF: (a)CsPbBr₃ NC@ZIF-8, (b)CsPbBr₃ NC@Eu-BTC

Fig.2 The synthesis of PeMOF by bottle-around-ship method: (a)CsPbBr₃ NC@ZIF-8, (b)CsPbBr₃ NC@Eu-BTC

虽然该方法提升了PeMOF合成的灵活性与自由度,但是却带来了另一个难题,即MOFs的组装和生长过程都不可避免地涉及各种极性溶剂的引入,如水、乙醇和DMF。同时,部分MOFs材料还涉及高温和酸碱环境等制备条件,这些都会导致钙钛矿分解,进一步加剧钙钛矿的稳定性问题。针对合成的几个关键步骤,我们可以通过以下几个方面克服上述问题:(1)采用稳定性更强的钙钛矿;(2)采用合成条件相对温和的MOF作为主体材料;(3)选择极性适中的合适溶剂。

总之,瓶中造船法和船外造瓶法均可以将钙钛矿有效地封装到MOF基质中,但我们仍应进一步考虑这两种策略的局限性。如何克服扩散阻力以及控制钙钛矿的尺寸、位置和形状等仍是瓶中造船法需要进一步解决的问题。船外造瓶技术虽然具有更高的合成灵活性,有利于PeMOF的高纯度制备,但也面临着稳定性问题的挑战。

3 PeMOF的性能调控

PeMOF最早是在2015年由Chang等报道的,他们指出,嵌入钙钛矿的MOF-525纳米晶体可以显著提高钙钛矿薄膜的形态和结晶度^[25]。这是因为MOFs具有超高孔隙率、大比表面积以及化学性质的可调性等优点。此外,由于限制效应和多孔框架的保护,MOFs封装可以防止钙钛矿量子点的聚集和粗化,并增强钙钛矿在热、湿、氧和光照下的稳定性,如图3所示^[26]。同时,钙钛矿具有尺度可设计、光学特性和物理特性可调等特性,搭配功能性的MOFs基质可以使钙钛矿具有增强或新的功能。为此,我们主要介绍相较于单一组分的钙钛矿和MOFs,制备获得的PeMOF在物理特性和性能方面的提升,具体包括:稳定性提升、性能优化、发光特性可调控以及可控生长四个方面。为此,我们对现有的复合材料从其合成、应用及PeMOF的性能调控方面进行了总结(表1)。

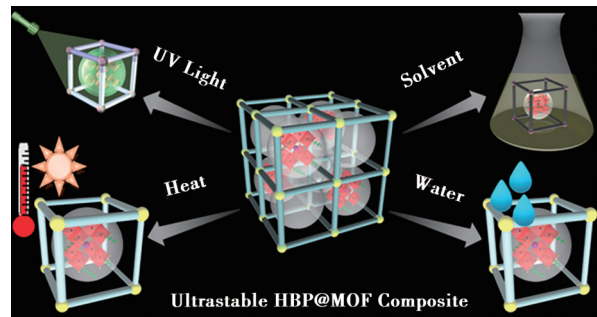


图3 MOFs增加钙钛矿稳定性示意图

Fig.3 Schematic diagram of MOFs increasing perovskite stability

3.1 稳定性提升

钙钛矿量子点具有不稳定表面配体,使得其存在聚集降解和较差的环境稳定性,加剧了量子约束的丧失和载流子陷阱的形成^[53]。相比之下,引入具有多孔隙率和大比表面积的MOFs,可以充当保护钙钛矿量子点核心的外壳,且在不依赖于稳定溶剂的情况下能有效防止钙钛矿在环境中的分解。同时,MOFs通常含有大量官能团,这些官能团可以与钙钛矿量子点结合,实现钙钛矿量子点稳定地锚定在MOF的空隙中,并将钙钛矿量子点彼此隔离,从而减少钙钛矿量子点因外部环境刺激而导致的团聚降解现象。此外,部分MOFs因多孔结构和疏水性能,能在一定程度上降低外部热量向钙钛矿量子点的传递,以及隔绝水对其侵蚀。这些综合导致PeMOF呈现出较好的环境稳定性^[21]。

3.2 性能优化

MOFs凭借其金属位点可以提供更多的催化活性中心,常常被用来改善复合材料的光电性能。Ai等通过将ZIF材料与CsSnBr₃复合,制备出具有高活性的PeMOF(ZIF-CsSnBr₃)并实现光催化效率大大提高。他们将性能的改善归因于MOFs中金属位点提供了更多的活性中心,配合MOFs高光吸收系数和超高比表面积,从而提高了钙钛矿

表 1 PeMOF 材料及其应用总结

Tab. 1 A summary of PeMOF materials and their applications

| 钙钛矿 | MOF | 合成策略 | 应用 | PeMOF 的性能调控 | Ref. |
|---|---|------|------|--------------------------------------|------|
| CsPbBr ₃ | ZIF-67 | 船外造瓶 | 光催化 | 稳定性提升、电荷分离效率提升 | [23] |
| | ZIF-8 | 瓶中造船 | 传感器 | 高选择性 | [27] |
| | UiO-66 | 瓶中造船 | 光催化 | 稳定性提升、电荷分离效率提升、光吸收能力提升 | [28] |
| | MIL-100(Fe) | 瓶中造船 | 光催化 | 稳定性提升、电荷分离效率提升、光吸收能力提升 | [29] |
| | CuTCPP | 瓶中造船 | 光催化 | 电子转移速率提升、电荷分离效率提升 | [30] |
| | Eu-BTC | 船外造瓶 | 传感器 | 检测灵敏度提高、发光特性可调控 | [24] |
| | | 瓶中造船 | 信息安全 | 稳定性提升、发光特性可调控、可控生长制备模板 | [31] |
| | Pb/Eu-MOF | 瓶中造船 | 传感器 | 检测灵敏度提高、高选择性、发光特性可调控 | [32] |
| | Pb-MOF | 瓶中造船 | 传感器 | 稳定性提升、检测灵敏度提高 | [33] |
| | Ag@UiO-66-NH ₂ | 船外造瓶 | 传感器 | 检测灵敏度提高、高选择性、发光特性可调控 | [34] |
| | HZIF-8 | 瓶中造船 | 传感器 | 稳定性提升 | [35] |
| | | | 光催化 | 电荷分离效率提升、光吸收能力提升 | [36] |
| | MOF-5 | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、量子产率提升、发光性能改善 | [37] |
| | HPU-22 | 瓶中造船 | 信息安全 | 发光特性可调控、可控生长制备模板 | [38] |
| CsPbX ₃ | Zn-HIMDC | 瓶中造船 | 传感器 | 稳定性提升、发光性能改善、检测灵敏度提高 | [39] |
| | Ce-MOF | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、发光性能改善、发光特性可调控 | [40] |
| | UiO-66 | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、发光性能改善、可控生长制备模板、发光特性可调控 | [41] |
| | MOF-5 | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、发光特性可调控 | [42] |
| CsPb(Br _x Cl _{3-x}) | PeMOF | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、量子产率提升、发光性能改善、可控生长制备模板、发光特性可调控 | [41] |
| MAPbI ₃ | PCN-221(Fe _x) | 瓶中造船 | 光催化 | 稳定性提升、电荷分离效率提升、光吸收能力提升 | [43] |
| Cs ₃ Bi ₂ Br ₉ | MOF 525 Co | 瓶中造船 | 光催化 | 稳定性提升、电荷分离效率提升、高产物选择性 | [44] |
| LSCF | Ni ₃ (HITP) ₂ | 船外造瓶 | 光催化 | 稳定性提升、电子转移速率提升、亲水性改善 | [45] |
| | ZIF-8 | 瓶中造船 | 光催化 | 稳定性提升 | [19] |
| MAPbBr ₃ (CH ₃ NH ₃ PbBr ₃) | Pb-MOF | 瓶中造船 | 信息安全 | 可控生长制备模板 | [20] |
| | UiO-66 | 瓶中造船 | 信息安全 | 可控生长制备模板 | [46] |
| | MOF-5 | 瓶中造船 | 传感器 | 稳定性提升、发光性能改善、检测灵敏度提高 | [17] |
| | Eu-BTC | 瓶中造船 | 信息安全 | 发光特性可调控、可控生长制备模板 | [47] |
| | Pb/EU-MOF | 瓶中造船 | 信息安全 | 发光特性可调控、可控生长制备模板 | [48] |
| CsSnBr ₃ | ZIF-67 | 船外造瓶 | 光催化 | 电荷分离效率提升、光吸收能力提升、发光特性可调控 | [42] |
| LaCoO ₃ | Co ₃ O ₄ (ZIF-67 derived) | 瓶中造船 | MAMs | 电磁波吸收率提升 | [49] |
| LaFeO ₃ | Fe ₃ O ₄ /C (Fe-MOF derived) | 瓶中造船 | MAMs | 电磁波吸收率提升 | [50] |
| CeFeO ₃ | Fe+2Fe ₂ +3O ₄ /C (Fe-MOF derived) | 瓶中造船 | MAMs | 电磁波吸收率提升 | [51] |
| MAPbI ₂ X(X = Cl, Br, I) | HKUST-1 | 瓶中造船 | LED | 稳定性提升、可控生长制备模板 | [16] |
| Cs ₃ Cu ₂ Cl ₅ | UiO-66 | 瓶中造船 | 信息安全 | 稳定性提升、发光特性可调控、可控生长制备模板 | [52] |

的效率。同时,钙钛矿量子点与 MOFs 催化活性中心的密切接触缩短了电荷转移距离,从而实现高效的电荷分离和转移^[42]。此外,可以通过在 MOFs 的结构中引入特定的配体或以金属为中心

的离子,实现对 PeMOF 能带等物理特性的优化。在上述研究中,进一步通过在材料中引入贵金属 Au,用以调节 PeMOF 的带隙。基于该设计思路,新合成的 4Au-7ZIF-CsSnBr₃ 的带隙位置得到改

变,实现了更高的催化活性。

此外,部分 MOFs 具有的规则有序介孔结构可以诱发独特的波导效应,降低钙钛矿量子点的光学重吸收损失。因此,它在提高钙钛矿的光转化效率方面也被探索。Ren 等合成的 $\text{CsPbX}_3@ \text{Ce-MOF}@ \text{SiO}_2$ 复合材料中,通过 FDTD 模拟显示 PQD 量子点发射的光被限制在 Ce-MOF 内,同时由于 Ce-MOFs 有序孔结构的内部散射效应,发射光可绕过阵列中相邻的 PQD,减少了其被相邻 PQD 捕获吸收的可能性,即波导效应。进一步通过模拟发现较高的折射率、较小的孔宽和较大的孔间距有利于增强这种效应。Ce-MOFs 因具有相对较小的孔宽(约 10 nm)和较大的孔间距(约 18 nm),增强了波导效应,抑制了重吸收损耗,从而提高了钙钛矿量子点整体的光转化效率^[40]。此外,Li 等在此基础上报道了 CsPbBr_3 /二维铜基卟啉 MOF 纳米片(CuTCPP)复合材料,并提出了“级联电子转移”策略。他们基于“级联电子传输”策略,通过在分层异质结构内部提高界面和内部电子的转移速率,二维 MOFs 表现出比传统三维 MOFs 更好的光电性能,在光电转化领域呈现出较大的发展潜力^[30]。PeMOF 所具有的新奇物理特性使得该类材

料在信息安全、光催化、传感、检测、高分辨率 X 射线成像^[54]等领域呈现出新的应用可能性。

3.3 发光特性可调控

由于部分 MOFs 材料同样存在着特殊的光物理特性,可以作为包覆材料,协同实现 PeMOF 的发光特性调制。最典型的发光调制就是多色激发,包括通过调整钙钛矿前体的卤素比例实现多种颜色的激发光发射,和利用本身自发光的 MOFs 实现多色激发两类。Terasaki 等通过改变 CsPbX_3 的 X 位组分卤素,获得具有不同发射波长的钙钛矿,拓展制备了一系列的 $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$,实现了在紫外光(365 nm)照射下的多色激发,如图 4(a)。同时,基于该类型的多色光激发,其具有比单纯 CsPbX_3 更佳稳定性^[18]。此外,Liu 等近期报道了在 Eu-BTC(均苯三甲酸)中包裹 CsPbBr_3 量子点的研究,并发现合成的 $\text{CsPbBr}_3@ \text{Eu-BTC}$ 具有两个发射峰。如图 4(b)所示,其中 528 nm 的发射峰归因于 CsPbBr_3 量子点的发射,而 618 nm 的发射峰则归因于镧基 MOF 中 Eu^{3+} 内层电子的 4f-4f 跃迁。这项工作表明,通过复合材料调制可以实现更为复杂的多色光激发^[24]。

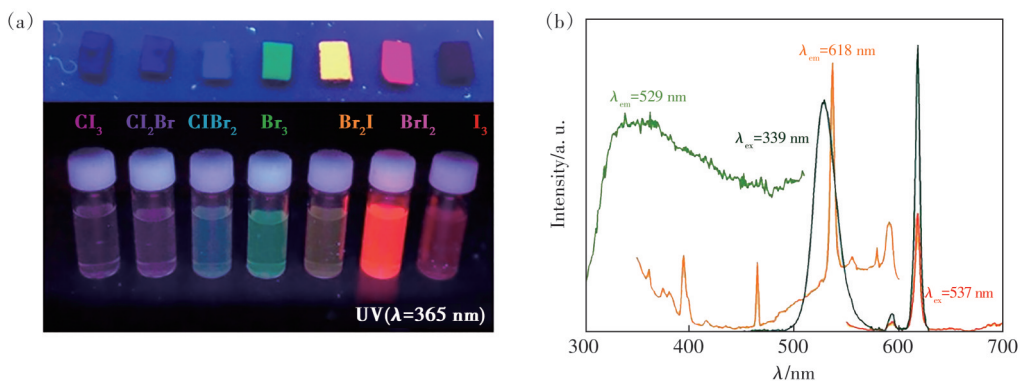


图 4 (a)不同卤素比例的 $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ 薄膜和胶体溶液在 365 nm 紫外线灯下的照片;(b) $\text{CsPbBr}_3@ \text{Eu-MOF}$ ($\lambda_{\text{em}} = 529, 618 \text{ nm}$) 的 PLE 光谱

Fig.4 (a)Photographs of the $\text{CsPbX}_3@ \text{MIL-101}$ films and colloidal solutions under a 365 nm UV lamp. (b)PLE spectra of $\text{CsPbBr}_3@ \text{Eu-MOF}$ ($\lambda_{\text{em}} = 529, 618 \text{ nm}$)

3.4 可控生长制备模板

在 PeMOF 的成核和生长中,钙钛矿的尺寸受到 MOFs 孔径的限制,这有利于生成尺寸可控且均匀的晶体^[55]。因此,通过对 MOFs 孔隙率和孔隙大小的调整,可以有目的地控制钙钛矿晶体尺寸的生长大小。Chen 等通过原位沉积法制备 MAPbI_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)@HKUST-1 薄膜,将具有 1.5~2 nm 均匀直径的钙钛矿 MAPbI_2X 量子点成功分

散到 HKUST-1 的孔隙中,尺寸均匀,接近 MOF 的孔径。基于该策略制备的 PeMOF 中的钙钛矿量子点具有可控、均匀生长等优点,有利于实现较好的发光特性^[16]。同时,MOFs 这一可控生长的特性还可以进一步被拓展用于制作复合薄膜、粉末,甚至是引入纸浆纤维中,实现荧光防伪和加密纸的制备。如图 5 所示,Wang 等将 Eu-MOF 和 MAPbBr_3 钙钛矿引入纸浆纤维上,Eu-MOF 通过静电相

互作用和氢键固定在纸浆纤维表面,且 MAPbBr₃ 量子点被限制在 MOF 孔隙内生长,最终制备出了一种简单有效的防伪荧光纸^[48]。

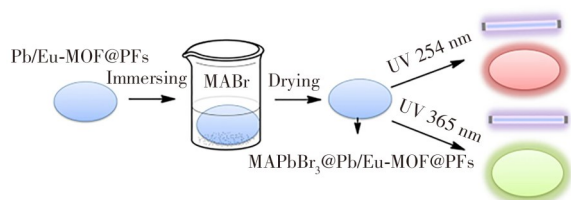


图5 红绿双荧光防伪 MAPbBr₃@Pb/Eu-MOF@PFs 纸的制备
Fig.5 The preparation of red-green double fluorescent anti-counterfeiting MAPbBr₃@Pb/Eu-MOF@PFs paper

4 PeMOF 应用研究

4.1 太阳能电池

钙钛矿太阳能电池(PSC)能绿色、高效、稳定地将太阳能转换成电能,是当前最重要的光伏技术之一^[56-57]。

2009年,日本科学家宫坂力(Tsutomu Miyasaka)等首次将钙钛矿应用于太阳能电池。他们选用有机-无机杂化的钙钛矿材料溴化铅甲胺(CH₃NH₃PbBr₃)和碘化铅甲胺(CH₃NH₃PbI₃)作为新型光敏化剂,取代染料敏化太阳能电池中的染料,制备出全球第一个具有光电转换能力的钙钛矿太阳能电池器件^[58]。虽然其转换效率仅有3.8%,但为钙钛矿太阳能电池的后续发展奠定了重要的基础。

2011年,韩国成均馆大学朴南圭(Nam-Gyu Park)课题组对此进行了改进,使用相同的染料敏化概念,将转化效率提高到6.5%^[59],但材料的稳定性问题仍未得到有效解决。直到2012年,朴南圭团队首次报道了效率接近10%的全固态有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池^[60],这被认为是钙钛矿太阳能电池发展历程的一个里程碑,为卤化物钙钛矿在光伏领域的广泛应用奠定了基础。

尽管卤化物钙钛矿在太阳能电池领域有着广泛的应用,但PSC的稳定性仍是不可忽视的问题,对此PeMOF复合材料表现出了巨大的潜力。MOFs非常大的比表面积和开放式孔道结构有利于离子和电子的迁移运输。且由于金属离子与连接体的高度配位,MOFs通常具有良好的水分和化学稳定性。通过在钙钛矿中加入预先合成的MOF晶体前体溶液可以将MOF晶体嵌入在钙钛矿薄膜的晶界上,在其中MOF晶体可以作为一个

介孔支架来调节钙钛矿材料^[61],在调控钙钛矿结晶、钝化缺陷、提高载流子的迁移率等方面发挥重要作用。MOFs作为添加剂,还可以有效地钝化界面处的缺陷态,提高PSCs器件的光电性能和稳定性。

2018年,Shen等首次将MOFs作为界面层引入钙钛矿太阳能电池中。沸石咪唑框架(ZIF-8)被证明是一种有效的中间层,可以在电子/空穴传输层(ETL/HTL)上生长钙钛矿薄膜,有效地提高了钙钛矿的结晶度和晶粒尺寸。由于在ETL/钙钛矿界面上非辐射复合被抑制,PSC的光伏性能得到显著提高,最大光电转化效率(PCE)为16.99%^[62]。除此之外,还可以在钙钛矿薄膜的晶界上加入疏水性MOFs,通过晶粒锁定效应来增强钙钛矿太阳能电池对外界刺激的抵抗性。比如Lee等利用UiO-66阻止水分通过晶界扩散进入钙钛矿薄膜中,制备的钙钛矿太阳能电池可以在相对湿度为(60±5)%的空气环境中两周保留70%的性能^[63]。

虽然PeMOF复合材料在构建高效、防潮、机械坚固的钙钛矿太阳能电池方面具有优势,但它们在光电特性方面的研究,如能带排列、扩散长度、载流子迁移率等,还有所欠缺。导电性MOFs的效率可达20%以上,受此启发,可以开展计算工作来筛选导电有机连接器和金属框架的有效组合,以进一步提高PSCs的效率和长期稳定性^[64]。

4.2 光催化

半导体材料受光照激发时可以产生空穴-电子对,这些电子-空穴对通过扩散可以到达材料的表面,产生强烈的氧化还原势,催化氧化还原反应的发生^[65]。其中,钙钛矿具有高消光系数、窄带隙、低激子结合能和快速电荷传输等独特物理特性,使得其成为高效光催化的可行材料。然而,对于单一组分的钙钛矿来说,光生电子-空穴对的电荷重组速度很快,并且化学性质相对不稳定,缺乏有效的催化位点,这些都严重损害了它们的光催化效率。相反,PeMOF结合了钙钛矿和MOFs的优点,可以通过金属位点设计、掺杂能带调整、配体优化等策略实现催化性能的提高,被认为可以缓解单一组分催化性能差的问题。

PeMOF具有较大的比表面积和催化活性位点,在气体催化还原方面具有较大的应用前景,特别是以CO₂为代表,具有活化较难和产物分布复

杂等特点的气体。2018年,如图6(a)所示,Kong等首次利用三维MOF锌/钴基沸石咪唑酸盐骨架(ZIF)与钙钛矿量子点(QD)组装合成的两类新材料CsPbBr₃@ZIF-8与CsPbBr₃@ZIF-67进行了CO₂催化。一方面,量子点与MOFs催化活性中心的密切接触缩短了电荷转移距离;另一方面,ZIF-67基体中具有催化活性的Co中心可以进一步诱导CO₂的活化和还原反应,相较于CsPbBr₃大大提高了催化效率^[23]。

PeMOF在光催化水分解领域也有一定应用价值,它包含析氧反应(OER)与析氢反应(HER)两个半反应。由于在OER半反应过程中涉及到四电子转移,这使得动力学反应缓慢,限制了光催化水分解的反应效率。为了改善OER活性,研究发现直接在钙钛矿上生长对含氧物质具有强亲和力的MOF薄导电层被认为是可行策略之一。Li等通过溶剂热合成法将Ni₃(HITP)₂导电MOF涂覆在镧锶钴铁氧体(LSCF)的表面,制备获得的LSCF@Ni₃(HITP)₂具有大的表面积,有利于增强质量活性。同时,具备高多孔结构形态的Ni₃(HITP)₂可以有效吸附含氧吸附物,实现反应产物的储存并减少氧电极的堵塞。最终,基于

PeMOF稳定性的增强、固有电导率的增加以及快速电荷转移动力学过程的建立,实现了较好的OER效率^[45]。除此之外,对于HER过程,其产生的氢气可作为一种理想的清洁能源。Xiao等最早通过构建的CsPbBr₃@TiO₂复合材料提高了CsPbBr₃的光催化性能,并首次证明了通过构建异质结、引入电荷传输通道等方法,在促进载流子分离、提高钙钛矿中HER催化效率的可行性。然而,对于PeMOF在HER过程中的作用以及性能提高仍然缺乏验证,相关研究仍处于起步阶段^[66]。

水污染是另外一个亟待解决的环境问题。为此,Mollick等通过孔封装溶剂导向(PSD)策略合成了一系列有机-无机杂化溴化钙钛矿HBP@MOFs复合材料MAPbBr₃@ZIF-8,首次证明了HBP@MOFs复合材料作为多相光催化剂,实现直接分解水中有毒有机污染物的特殊功能。如图6(b)所示,该复合材料在经过三个循环周期的光催化反应后,其降解甲基橙(Methyl orange, MO)分子的能力未有明显变化,证实了其稳定性与可重复使用性。这是由于MOFs充当HBP-纳米晶的保护层,使得复合材料在各种条件下均表现出优异稳定性,可以兼容于各种极端环境^[19]。

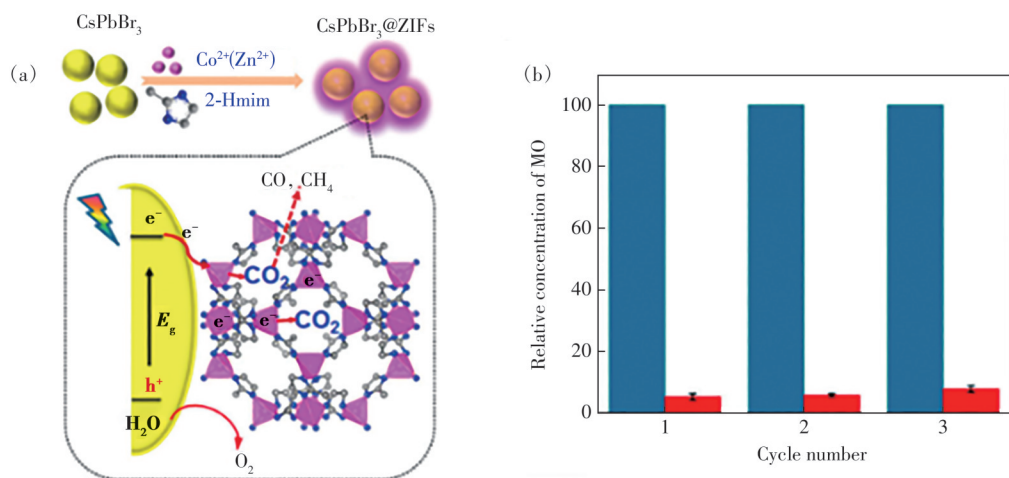


图6 (a)CsPbBr₃/ZIFs制备工艺及CO₂光还原工艺示意图;(b)MAPbBr₃复合材料光催化降解后的可回收性试验(蓝色和红色分别表示光催化反应前、后MO分子的浓度)

Fig.6 (a)Schematic diagram of the preparation process of CsPbBr₃/ZIFs and the CO₂ photoreduction process. (b)Photocatalysis of MAPbBr₃ composites

目前,在有机物合成反应、光催化制氢等重要领域钙钛矿已得到广泛的研究,但钙钛矿与MOFs复合类型的PeMOF在上述领域的研究仍存在较大的空白。除此之外,采用其他金属基团替代毒性铅元素,避免对环境的污染和人体的危害同样也是需要充分考虑的问题^[42],特别是非铅

基钙钛矿在光催化领域已被证实具有环境友好、催化性质优异等优点,进一步拓展和提高PeMOF在光催化领域的性能是后续在该领域仍需要研究的重点。

4.3 传感器

高灵敏度的传感器在环境污染监测、医药检

控、食品检测等多个领域都发挥着重要的作用^[67], 其中, 传感器材料作为敏感元件可以感知被测量, 并输出与被测量有关的物理量信号。因此, 传感器材料的性能优劣在一定程度上决定了传感器检测的灵敏度。金属卤化物钙钛矿和 MOF 材料都是很有前景的传感应用候选材料, 因此基于钙钛矿和 MOFs 结合的 PeMOF 在传感器领域必定具有潜在的开发和应用价值。

检测水体中的无机离子含量有利于实时评估水体质量, 防止因离子浓度超标引起的环境污染。PeMOF 应用于离子探测的原理核心在于其选择性地对特定金属离子的荧光猝灭效应。这一过程涉及到金属离子与 PeMOF 骨架中的发光位点相互作用, 导致荧光强度变化, 且这种变化与环境中的金属离子的种类紧密相关, 并呈现出明显的浓度依赖性。目前, PeMOF 已经在 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 离子的探测中取得了一定的进展, 并在对 Cl^- 、 S^{2-} 等离子的探测中有潜在的应用可能^[68-70]。Zhang 等首次报道了钙钛矿和 MOFs 组装的 PeMOF 在 Cu^{2+} 与 Cd^{2+} 离子探测方面的研究。该研究使用热溶剂法两步合成了复合材料 $\text{MAPbBr}_3@$ MOF-5。基于该类 PeMOF 具有的优异抗水性、高热稳定性, 以及在宽 pH 范围内稳定的光致发光性能, 进一步证实了 MOFs 对于钙钛矿荧光传感器稳定性的改善和性能的优化具有积极作用^[17]。

此外, PeMOF 也被用于环境温度的监测。其作为温度传感器的原理主要基于温度升高引起的荧光猝灭效应, 通过精确测量不同温度下发光强度的变化, 建立起与环境温度之间的关系, 可以实现高精度的温度传感。基于这一光学原理可将其开发为具有准确、实时测量等优点的非接触式温度计, 结合监测光谱位移、发射强度、荧光寿命和双波长温度依赖发射体的荧光强度比(FIR)等参数, 能实现对环境温度的有效监测。Liu 等合成的 $\text{CsPbBr}_3@$ Eu-BTC, 分别在 CsPbBr_3 量子点对应的 528 nm 处和 Eu^{3+} 对应的 618 nm 处具有不同的热响应发光行为。结合 FIR 原理可以在 20~100 °C 的温度范围进行实时温度探测, 灵敏度在 20 °C 高达 $3.9\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[24]。

有机物污染同样作为环境污染的主要因素而广受人们重视。基于钙钛矿量子点的 PeMOF 已经被开发和广泛报道, 并用于环境以及食物中有机污染物成分的检测^[71-73]。Ahmed 等通过原位沉

积法合成的 $\text{CsPbBr}_3/\text{HZIF-8}$ 复合物本身可以作为 Cu^{2+} 的传感器。传感机理如图 7 所示, 其中, Cu^{2+} 目标离子通过动态猝灭和电子转移过程猝灭 CsPbBr_3 的绿色发射, 而三聚氰胺的功能性氨基团可以与 CsPbBr_3 表面的 Cu^{2+} 竞争吸附, 从而恢复被猝灭的 $\text{CsPbBr}_3@$ HZIF-8 的发射, 实现三聚氰胺的探测^[35]。

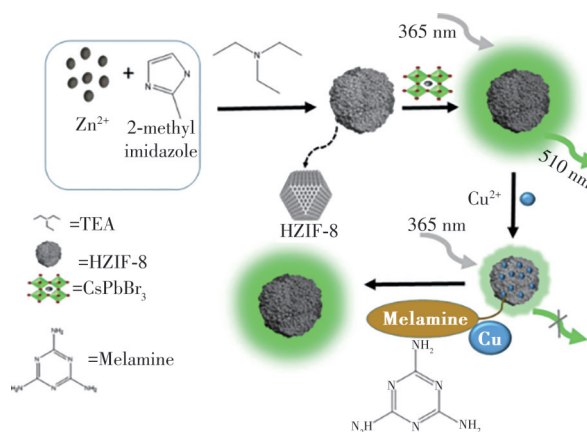


图 7 $\text{CsPbBr}_3/\text{HZIF-8}$ MOF 纳米复合材料的传感机理

Fig.7 Sensing mechanism of $\text{CsPbBr}_3/\text{HZIF-8}$ MOF nano-composites

未来, PeMOF 在传感器领域的发展方向将更为广泛。一是基于 PeMOF 独特的物理特性, 可以兼容其他未涉及的探测领域, 涵盖水体探测、气体探测、有机物组分探测等。此外, 进一步开发具有双发射波长比的传感器和探测物相互竞争原理的传感器, 有望实现更加广泛、灵敏的 PeMOF 类型探测^[74]。

4.4 发光二极管

发光二极管(LED)是一种常见的光电子器件, 可以高效地将电能转化为光能, 具有发光效率高、热损失少和使用寿命长等优点, 被认为是一种节能环保的照明技术。近年来, 钙钛矿量子点凭借大激子激活能、高电荷迁移率和发射量子产率高、颜色广泛可调等优异光物理特性, 被认为是一种热门光电材料, 并被用于发光器件的研发。然而, 钙钛矿在电场或照明等外部应力下较差的稳定性以及较短的运行寿命等问题, 阻碍了钙钛矿量子点在光电子学领域的进一步发展。为此, 目前主流的研究思路之一就是将其掺入 MOFs 基质中, 实现稳定的光发射特性。

目前, 使用 PeMOF 制作 LED 的方法主要有两类。一种是典型的间接转换类型, 其中 PeMOF 层涂覆在高能的蓝色或紫光 LED 上, 从而将光子降

频转换为可见光。另一种是直接转换类型,对于该型 LED, PeMOF 层通常被直接用作有源发射层,接受来自电极的电子/空穴注入^[75]。

间接转换型 LED 具有转换简单、操作性强等优点。为此,2021 年, Cuan 等合成了一种多级多孔的微孔-介孔 UiO-66($\text{CsPbX}_3@HP\text{-UiO-66}$),并将其置于潮湿空气中 4 d 和连续紫外光照射 2 h,均表现出较高的光致发光强度。随后,他们拓展将这种 PeMOF 涂覆在商用 GaInN 蓝色 LED 上,成功制备了性能优于其他钙钛矿材料的白光 LED (WLED)。如图 8 所示,用 $\text{CsPbX}_3@UiO-66$ 所制备的 WLED 的色域覆盖了 125% 的美国国家电视系统委员会 (NTSC) 标准色域和 93% 的国际电信联盟 (ITU) Rec. 2020 标准色域^[41],显示出 WLED 具有极广的色域与优异的色彩效果。

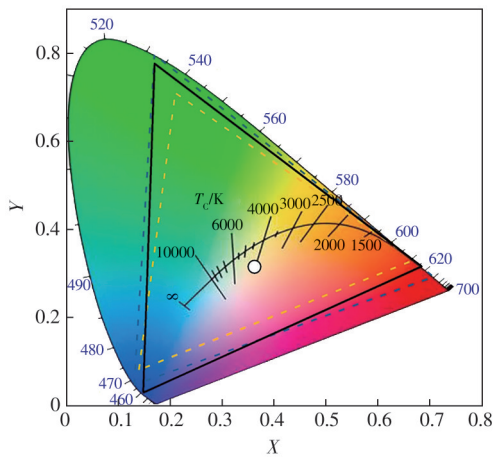


图 8 $\text{CsPbX}_3@UiO-66$ (黑色实线) 与 NTSC (黄色虚线)、Rec.2020 (蓝色虚线) 标准色域比较

Fig.8 Color gamut of $\text{CsPbX}_3@UiO-66$ (black solid) compared to the NTSC TV standard (yellow dash) and Rec. 2020 (blue dash)

直接转换型 LED 是将 PeMOF 作为 LED 中的发射层。最近, Tsai 等首次报道了用于直接转换电致发光的 PeMOF 薄膜 LED 的制备。MOFs 薄膜中生长的 $\text{CsPb}(\text{BrCl})_{1.5}$ 纳米晶体被证明可以实现明亮且稳定的蓝色 LED。采用 $\text{CsPbX}_3@MOF$ 薄膜作为发射层,深蓝色 LED 和天蓝色 LED 分别在 452 nm 和 476 nm 处发射。更重要的是,当以 4.2 V 偏压驱动时,该器件可以在 2.23 h 内保持其原始电致发光 (T_{50}) 的 50%,相比于单纯的钙钛矿 LED 具有更优越的发光稳定性^[76]。

总体而言, PeMOF 在 LED 应用中具有极大的潜力,虽然目前发展仍处于起步阶段,但通过在新

的 MOFs 结构中组装各种不同类型的钙钛矿,可能实现多种新奇物理特性。

4.5 荧光防伪与信息加密

防伪技术在现代经济生活领域中应用广泛,目前常见的防伪材料包括全息图像、金属膜、二维码、油墨防伪材料等。然而,传统的防伪材料具有一定的时效性,在一定时间可能出现仿冒、复制和模仿。因此,为了提高安全级别,仍需不断开发新型的、具有更高级别的防伪技术。

卤化物钙钛矿材料作为新一类优异的发光材料,具有发光光谱可控、发光强度大和发光稳定等优点,广受防伪技术领域关注。同时,它们独特的光学特性,包括由光、热、溶剂和机械条件刺激响应的荧光发射,可以实现多种防伪模式,提高信息安全性^[77]。其中, MOFs 的封装效应、可调性等性质,使得 PeMOF 复合材料在防伪加密领域比单独使用卤化物钙钛矿更具前景。此外, MOFs 中存在的金属离子具有渗透钙钛矿结构的能力,从而改变发光特性。2017 年, Zhang 等通过简单混合制备的 MAPbBr_3 纳米晶@Pb-MOF 首次应用于防伪材料。 MAPbBr_3 纳米晶@Pb-MOF 在 527 nm 处表现出绿色发射峰。同时, MAPbBr_3 纳米晶可以通过甲醇等极性溶剂浸渍破坏配体,从而能够猝灭钙钛矿纳米晶的发光。这有利于实现发光信号的可逆开关过程,用于多种信息加密和解密过程。然而, MAPbBr_3 纳米晶@Pb-MOF 的光致发光发射与激发波长无关,且因散射在环境光下表现为肉眼可见的白色,具有一定的局限性^[20]。为此,2018 年, Zhang 等进一步通过原位生长两步法合成制备了光致发光发射与激发波长相关的 $\text{MAPbBr}_3@Eu\text{-MOF}$ 。如图 9 所示,在 254 nm 和 365 nm 的紫外光激发下, $\text{MAPbBr}_3@Eu\text{-MOF}$ 分别呈现出红色和绿色发光。此外,在 25~200 °C 的温度范围内,随着温度的升高,总发光强度减小,呈现出温度依赖性。基于此,该材料可以实现可控的淬灭和两种颜色之间的可逆切换,表明其在防伪应用中大有前景^[47]。

4.6 辐射防护与监测

PeMOF 的另一个热门应用领域为辐射防护与监测。随着 5G 等新型通讯技术的发展,大量无线网络基站、高频传输设备的广泛应用,电磁波污染愈发成为人类不可忽视的一类环境污染问题^[78]。MOFs 材料通过处理可以衍生为具有不同

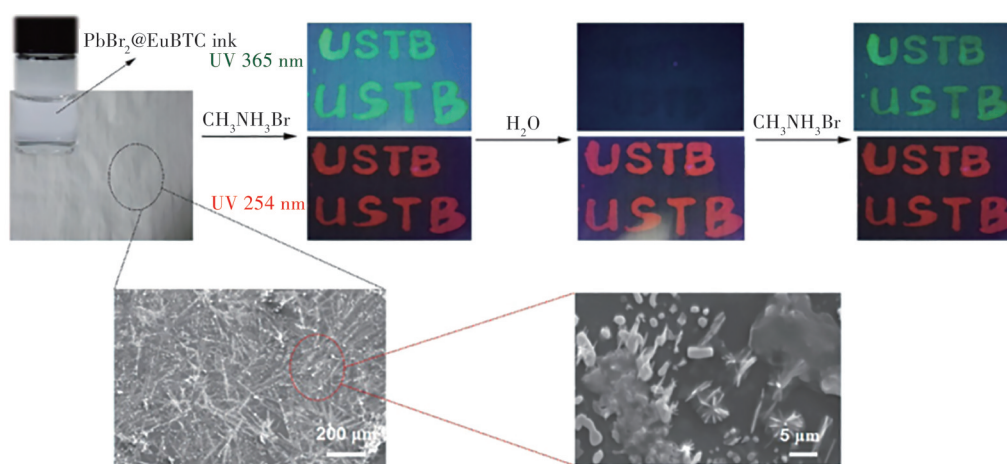


图9 在不同阶段和不同激发波长下 USTB 图案的可逆荧光切换

Fig.9 Reversible fluorescence switching of USTB patterns at different stages and different excitation wavelengths

化学状态的晶体或非晶态的金属和含碳复合物。这些衍生物具有可调的半导体性、磁性和导电性等物理性质,兼具成熟的作用机理,已经成为前景广阔的电磁辐射材料(MAM)的候选材料之一。同时,钙钛矿本身有较好的导电性和较强的极性,兼具特殊的晶体结构,可以用作良好的组装材料。为此,2020年,Miao等首次制备出一种双金属-有机框架衍生的钙钛矿电磁波吸收复合材料,他们通过一锅法合成了LaCo-bi-MOF ($\text{LaCo}(2,5\text{-pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{nH}_2\text{O}$),结合大气压下煅烧工艺使得LaCo-bi-MOFs的结构坍塌,并转化为均匀的纳米复合材料 $\text{LaCoO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 。该复合材料中 LaCoO_3 表面氧化态的空位结构为增强电子极化损耗提供了电子传输通道。在最优的热解温度($650\text{ }^\circ\text{C}$)基础上,所得到的 $\text{LaCoO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ -650在 $10.4\sim 16.3\text{ GHz}$ 范围内具有 5.9 GHz 的较宽带宽,优于所有的纯 ABO_3 型钙钛矿吸波材料^[79]。

而对于辐射探测,钙钛矿已被证实是一种极具潜力的辐射探测材料。钙钛矿闪烁体的光产率主要取决于激子结合能大小,即将激子分解成自由电子和空穴所需的能量。通常,较大的激子结合能有利于提高闪烁体的发光强度。在钙钛矿量子点中,可以通过扩大有机配体比例来减小钙钛矿量子点的结构尺寸以达到提高激子结合能和增加光产率的作用^[80]。遗憾的是,基于MOFs和钙钛矿复合的PeMOF目前尚未见研究。结合现有的研究成果,如果能以恰当的合成策略将MOFs基与钙钛矿相结合,可能可以调节激子结合能大小,拓展实现与柔性基质更好的结合效果,以及获得更高的辐射能量能力。目前,PeMOF在MAM与

闪烁体辐射探测两方面均已取得了初步的研究进展,但尚未得到进一步的持续跟进。

5 总结与展望

本综述系统总结了现有PeMOF的合成、性能和应用。围绕PeMOF的瓶中造船法和船外造船法两种制备策略,介绍了其在稳定性提升、性能优化、发光特性可调控、可控生长制备模板等方面的性能表现。在此基础上,总结了PeMOF在太阳能电池、光催化、传感器、发光二极管、荧光防伪与信息加密和辐射防护与检测等领域取得的突破性进展工作。

尽管该领域发展迅速,但仍有许多挑战和未解决的问题。这些挑战可以总结如下:(1)MOFs的孔隙结构与钙钛矿纳米粒子的尺寸和几何形状不匹配,限制了复合材料的性能,这仍然是PeMOF发展的主要障碍之一。基于现有的两种合成策略,亟需开发更多新颖的合成方法,以推动该领域的进步。例如,需探讨如何避免在船外造船合成过程中引入过多极性溶剂,从而改善复合物的稳定性等。(2)大多数钙钛矿材料中含有有毒金属铅(Pb),在实际应用中可能导致环境污染问题。尽管无铅钙钛矿复合材料的制备和应用受到越来越多的关注,但该领域仍需更多研究投入。例如,CsSnBr₃作为一种新兴的无铅钙钛矿,其在PeMOF制备及多领域应用中的潜力亟待深入挖掘。(3)当前,大量研究工作集中于光伏电池、光催化、LED、信息安全和传感器等领域。然而,除了本综述中提到的辐射监测和闪烁体外,许多其他领域仍需深入研究。例如,近年来,手性杂化有

机-无机钙钛矿(HOIP)已成为手性电子学、自旋电子学和铁电体的有前途的材料。然而,与低维手性HOIP相比,理论上性能更为优异的三维(3D)手性HOIP由于稳定性等问题进展缓慢。将3D手性HOIP与MOF结合,有望解决该瓶颈问题,从而促进手性光电器件的发展。(4)近年来,对PeMOF的功能已经有了一定的探索,但是在实际应用过程中,MOF的独特优势尚未得到充分利用。同时,目前缺乏对金属离子引入后,MOF进行表面修饰以提高PeMOF性能的研究。关于复合材料在许多领域中独特性能的机制也尚未完全阐明,例如PeMOF在HER过程中的作用尚未得到解释,这也极大地限制了其进一步研究。因此,MOFs的更多潜在作用和验证工作有待开展。期望未来有更多的研究团队探索复合材料晶体结构、合成方法等与性能之间的关系,以更好地推动PeMOF的发展。(5)如何通过对MOF与钙钛矿

的理性筛选,实现PeMOF性能的协同增强,已成为该领域发展的重要方向。近年来,机器学习技术逐渐成为材料筛选的重要工具。利用机器学习预测PeMOF结构和性能,有望加速高性能PeMOF的发现,并为其理性设计提供科学指导,从而推动该领域的进一步发展。

总的来说,PeMOF既有广阔的前景,也有许多需要解决的挑战。但是,随着跨学科领域的进一步发展和探索,具有良好稳定性、独特功能和广泛应用的PeMOF将逐渐出现在各个重要的应用领域。期望未来有更多的研究团队探索复合材料晶体结构、合成方法等与性能之间的关系,以更好地推动PeMOF的发展。

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.20240176>.

参 考 文 献:

- [1] CHENG Z Y, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering [J]. *CrystEngComm*, 2010, 12(10): 2646-2662.
- [2] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie [J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477-485.
- [3] YIN W J, WENG B C, GE J, *et al.* Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(2): 442-462.
- [4] AKKERMAN Q A, MANNA L. What defines a halide perovskite? [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 604-610.
- [5] RONG Y G, HU Y, MEI A Y, *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells [J]. *Science*, 2018, 361(6408): eaat8235.
- [6] ZHOU H C J, KITAGAWA S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(16): 5415-5418.
- [7] 何睿夫,周非凡,屈军乐,等. 金属有机框架材料在有机钙钛矿太阳能电池中的应用进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1722-1738.
HE R F, ZHOU F F, QU J L, *et al.* Research progress of metal-organic frameworks in organic perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1722-1738. (in Chinese)
- [8] TAJIK S, BEITOLLAHI H, NEJAD F G, *et al.* Performance of metal-organic frameworks in the electrochemical sensing of environmental pollutants [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(13): 8195-8220.
- [9] SUN J K, XU Q. Functional materials derived from open framework templates/precursors: synthesis and applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(7): 2071-2100.
- [10] CONG S Z, YUAN Y, WANG J X, *et al.* Highly water-permeable metal-organic framework MOF-303 membranes for desalination [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(48): 20055-20058.
- [11] WU H L, TANG Y, CUI Y J, *et al.* Multi-luminescent center integrated metal-organic frameworks for high-performance white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(3): 1047-1054.
- [12] SALEEM M, AHMAD F, FATIMA M, *et al.* Exploring new frontiers in supercapacitor electrodes through MOF advancements [J]. *J. Energy Storage*, 2024, 76: 109822.
- [13] YADAV S K, GRANDHI G K, DUBAL D P, *et al.* Metal halide perovskite@metal-organic framework hybrids: synthesis, design, properties, and applications [J]. *Small*, 2020, 16(47): 2004891.
- [14] LI Q, ZHANG Y F, ZHANG G X, *et al.* Recent advances in the development of perovskite@metal-organic frameworks

- composites [J]. *Natl. Sci. Open*, 2023, 2(3): 20220065.
- [15] ZHANG C Y, LI W B, LI L. Metal halide perovskite nanocrystals in metal-organic framework host: not merely enhanced stability [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(14): 7564-7577.
- [16] CHEN Z, GU Z G, FU W Q, *et al.* A confined fabrication of perovskite quantum dots in oriented MOF thin film [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(42): 28737-28742.
- [17] ZHANG D W, XU Y, LIU Q L, *et al.* Encapsulation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite quantum dots in MOF-5 microcrystals as a stable platform for temperature and aqueous heavy metal ion detection [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(8): 4613-4619.
- [18] 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]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(9): 2270-2277.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] REN J J, LI T R, ZHOU X P, *et al.* Encapsulating all-inorganic perovskite quantum dots into mesoporous metal organic frameworks with significantly enhanced stability for optoelectronic applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 358: 30-39.
- [22] HOU J W, CHEN P, SHUKLA A, *et al.* Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses [J]. *Science*, 2021, 374(6567): 621-625.
- [23] 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.
- [24] LIU J Q, ZHAO Y Y, LI X L, *et al.* Dual-emissive CsPbBr_3 @Eu-BTC composite for self-calibrating temperature sensing application [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(1): 454-459.
- [25] CHANG T H, KUNG C W, CHEN H W, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells incorporating metal-organic framework nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7229-7235.
- [26] HE H J, CUI Y J, LI B, *et al.* Confinement of perovskite-QDs within a single MOF crystal for significantly enhanced multiphoton excited luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(6): 1806897.
- [27] AHMED S, MOHANTA D, BARUAH K, *et al.* CsPbBr_3 perovskite quantum dot decorated ZIF-8 MOF: a selective dual recognition fluorometric visual probe for 4-nitroaniline and rhodamine blue [J]. *Anal. Methods*, 2023, 15(46): 6394-6403.
- [28] 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.
- [29] CHENG R L, DEBROYE E, HOFKENS J, *et al.* Efficient photocatalytic CO_2 reduction with MIL-100(Fe)- CsPbBr_3 composites [J]. *Catalysts*, 2020, 10(11): 1352.
- [30] LI N, ZHAI X P, YAN W K, *et al.* Boosting cascade electron transfer for highly efficient CO_2 photoreduction [J]. *Sol. RRL*, 2021, 5(11): 2100558.
- [31] ZHOU C, XU F F, WANG W, *et al.* Simple synthesis of dual-emission CsPbBr_3 @EuBTC composite for latent fingerprints and optical anti-counterfeiting applications [J]. *Mater. Today Commun.*, 2022, 33: 104493.
- [32] GUO C W, YANG W X, ZHAO J R, *et al.* Ln-MOFs with *in-situ* exsolved perovskite as ratiometric fluorescent for H_2O and Cu^{2+} : spacial charge transfer and detection mechanism [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2024, 418: 136333.
- [33] ZHAO J R, YANG J R, XU L, *et al.* The space-charge region at CsPbBr_3 NC@Pb-MOF p-n junction by self-sacrificing MOFs to selective detect $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or Fe^{3+} [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2024, 410: 135658.
- [34] LIU T, HE J, LU Z W, *et al.* A visual electrochemiluminescence molecularly imprinted sensor with Ag^+ @ UiO-66-NH_2 decorated CsPbBr_3 perovskite based on smartphone for point-of-care detection of nitrofurazone [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 429: 132462.
- [35] AHMED S, LAHKAR S, DOLEY S, *et al.* A hierarchically porous MOF confined CsPbBr_3 quantum dots: fluorescence switching probe for detecting Cu (II) and melamine in food samples [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2023, 443: 114821.
- [36] HOU Y W, MENG F F, HE J T, *et al.* Hierarchically porous CsPbBr_3 @HZIF-8 heterojunctions for high-performance

- photocatalytic degradation of antibiotics in high-salinity wastewater [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(39): 13570-13578.
- [37] DONG Q Z, HUANG X Y, HUANG C. In-situ growth of inorganic perovskite quantum dots in MOF-5: significantly enhanced luminous intensity and stability [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2023, 25(8): 166.
- [38] LI Y L, LI H J, XU Z Q. A multi-stimuli-responsive CsPbBr₃@PL-MOF functional anti-counterfeiting material [J]. *New J. Chem.*, 2023, 47(2): 947-951.
- [39] AHMED S, LAHKAR S, SAIKIA P, *et al.* Stable and highly luminescent CsPbX₃ (X= Br, Br/Cl) perovskite quantum dot embedded into Zinc (II) imidazole-4, 5-dicarboxylate metal organic framework as a luminescent probe for metal ion detection [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2023, 295: 127093.
- [40] REN J J, MEIJERINK A, ZHOU X P, *et al.* In situ embedding synthesis of CsPbBr₃@Ce-MOF@SiO₂ nanocomposites for high efficiency light-emitting diodes: suppressing reabsorption losses through the waveguiding effect [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(2): 3176-3188.
- [41] CUAN J, ZHANG D N, XING W Z, *et al.* Confining CsPbX₃ perovskites in a hierarchically porous MOF as efficient and stable phosphors for white LED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 425: 131556.
- [42] AI B H, LUO M S, KHAN I. Effective malachite green degradation over the noble metal-doped and MOF-coupled CsSnBr₃ nanocomposite catalyst [J]. *Processes*, 2023, 11(5): 1398.
- [43] 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 CO₂ reduction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(28): 9491-9495.
- [44] LI N, ZHAI X P, MA B, *et al.* Highly selective photocatalytic CO₂ reduction *via* a lead-free perovskite/MOF catalyst [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11(8): 4020-4029.
- [45] LI Z S, LI J G, AO X, *et al.* Conductive metal-organic frameworks endow high-efficient oxygen evolution of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite oxide nanofibers [J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 334: 135638.
- [46] SHI L X, WANG J, ZHOU L, *et al.* Facile *in-situ* preparation of MAPbBr₃@UiO-66 composites for information encryption and decryption [J]. *J. Solid State Chem.*, 2020, 282: 121062.
- [47] ZHANG D W, ZHOU W, LIU Q L, *et al.* CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals encapsulated in lanthanide metal-organic frameworks as a photoluminescence converter for anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(33): 27875-27884.
- [48] WANG H P, QIAN X R, AN X H. Introducing lanthanide metal-organic framework and perovskite onto pulp fibers for fluorescent anti-counterfeiting and encryption [J]. *Cellulose*, 2022, 29(2): 1115-1127.
- [49] GAO Z G, ZHANG J Q, ZHANG S J, *et al.* Cationic etching of ZIF-67 derived LaCoO₃/Co₃O₄ as high-efficiency electromagnetic absorbents [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 421: 127829.
- [50] HE X, XIONG Z Q, LEI C W, *et al.* Excellent microwave absorption performance of LaFeO₃/Fe₃O₄/C perovskite composites with optimized structure and impedance matching [J]. *Carbon*, 2023, 213: 118200.
- [51] LEI C W, YU S H, WU Y H, *et al.* Controllable synthesis of CeFeO₃/Fe+2Fe₂+3O₄/C composites with improved microwave absorption performances [J]. *Carbon*, 2024, 222: 118972.
- [52] XIONG W, ZHAO C, WU W Y, *et al.* Dual-mode luminous lead-free Cs₃Cu₂Cl₅ perovskite embedded in UiO-66-NDC nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(17): 15937-15944.
- [53] WANG H C, BAO Z, TSAI H Y, *et al.* Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes [J]. *Small*, 2018, 14(1): 1702433.
- [54] YU X Y, MI J R, QIN Q P, *et al.* Radiochromic semiconductive MOFs with high sensitivity and fast photochromic responses for dual-mode X-ray direct detection [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(11): 3316-3322.
- [55] LAHA S, RAMBABU D, BHATTACHARYYA S, *et al.* Modulating hierarchical micro/mesoporosity by a mixed solvent approach in Al-MOF: stabilization of MAPbBr₃ quantum dots [J]. *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(64): 14671-14678.
- [56] 赵雪帆, 朱云飞, 孟凡斌, 等. 非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 817-832.
ZHAO X F, ZHU Y F, MENG F B, *et al.* Progress of lead-free perovskite photovoltaic materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 817-832. (in Chinese)
- [57] 赵电龙, 李天姝, 徐巧玲, 等. 卤化物钙钛矿光伏材料的优化设计研究进展 [J]. *中国光学*, 2019, 12(5): 964-992.

- ZHAO D L, LI T S, XU Q L, *et al.* Recent research progress on optimal design of halide perovskite photovoltaic materials [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(5): 964-992. (in Chinese)
- [58] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [59] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [60] 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.
- [61] ZHOU X S, QIU L L, FAN R Q, *et al.* Heterojunction incorporating perovskite and microporous metal-organic framework nanocrystals for efficient and stable solar cells [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2020, 12(1): 80.
- [62] SHEN D L, PANG A Y, LI Y F, *et al.* Metal-organic frameworks at interfaces of hybrid perovskite solar cells for enhanced photovoltaic properties [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(10): 1253-1256.
- [63] LEE C C, CHEN C I, LIAO Y T, *et al.* Enhancing efficiency and stability of photovoltaic cells by using perovskite/Zr-MOF heterojunction including bilayer and hybrid structures [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(5): 1801715.
- [64] HOU J W, WANG Z L, CHEN P, *et al.* Inter-marriage of halide perovskites and metal-organic framework crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(44): 19434-19449.
- [65] 黄兴, 祝文强, 李珍珍. CsPbBr₃ 钙钛矿的光催化 CO₂ 还原研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 1841-1856. HUANG X, ZHU W Q, LI Z Z. Research progress of photocatalytic CO₂ reduction based on CsPbBr₃ perovskite [J]. *Acta Mater. Compos. Sinica*, 2023, 40(4): 1841-1856. (in Chinese)
- [66] XIAO M, HAO M M, LYU M, *et al.* Surface ligands stabilized lead halide perovskite quantum dot photocatalyst for visible light-driven hydrogen generation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(48): 1905683.
- [67] 周然锋, 彭茂民, 刘丽, 等. 金属卤化物 CH₃NH₃PbBr₃ 钙钛矿量子点快速检测新烟碱类农药 [J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 688-698. ZHOU R F, PENG M M, LIU L, *et al.* Rapid detection of neonicotinoids by metal halide CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 688-698. (in Chinese)
- [68] HUANG G B, GUO Z Y, YE T X, *et al.* Colorimetric determination of chloridion in domestic water based on the wavelength shift of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals *via* halide exchange [J]. *J. Anal. Test.*, 2021, 5(1): 3-10.
- [69] WANG H B, LI Q, NIU X M, *et al.* Tetraphenylporphyrin-modified perovskite nanocrystals enable ratiometric fluorescent determination of sulfide ion in water samples [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56(27): 15029-15039.
- [70] JAN Q, NABI S, AHMAD SOFI F, *et al.* CsPbBr₃ perovskite nanoplatelets: excellent probes for spectrofluorimetric sensing of chloride and arsenite [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 270: 120749.
- [71] CHAN K K, YAP S H K, GIOVANNI D, *et al.* Water-stable perovskite quantum dots-based FRET nanosensor for the detection of rhodamine 6G in water, food, and biological samples [J]. *Microchem. J.*, 2022, 180: 107624.
- [72] YANG M, YAN Y J, LIU E Z, *et al.* Temperature-dependent Cs₃PbBr₆/CsPbBr₃ perovskite composite for sensing 2,4-dinitrophenylhydrazine [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2023, 160: 112135.
- [73] THE HUY B, THANGADURAI D T, SHARIPOV M, *et al.* Recent advances in turn off-on fluorescence sensing strategies for sensitive biochemical analysis: A mechanistic approach [J]. *Microchem. J.*, 2022, 179: 107511.
- [74] XIANG X X, OUYANG H, LI J Z, *et al.* Humidity-sensitive CsPbBr₃ perovskite based photoluminescent sensor for detecting water content in herbal medicines [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2021, 346: 130547.
- [75] NIE W Y, TSAI H. Perovskite nanocrystals stabilized in metal-organic frameworks for light emission devices [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(37): 19518-19533.
- [76] TSAI H, HUANG H H, WATT J, *et al.* Cesium lead halide perovskite nanocrystals assembled in metal-organic frameworks for stable blue light emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(14): 2105850.
- [77] DUBEY C, SHRUTI, SINGH S K, *et al.* Halide perovskite nanocrystals and lanthanide complex-based bi-luminescent security ink for multilevel static-dynamic anticounterfeiting [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 155: 111977.
- [78] LIU W, LIU L, JI G B, *et al.* Composition design and structural characterization of MOF-derived composites with controllable electromagnetic properties [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 5(9): 7961-7971.
- [79] MIAO P, YANG J Y, LIU Y K, *et al.* Emerging perovskite electromagnetic wave absorbers from Bi-metal-organic

frameworks [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(7): 4818-4826.

- [80] WANG Y M, LI M, CHAI Z F, *et al.* Perovskite scintillators for improved X-ray detection and imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(38): e202304638.



季雨荷(2002-),女,江苏泰州人,在读本科生,主要从事 MOF 钙钛矿复合材料辐射探测性能的研究。

E-mail: 2030509002@stu.suda.edu.cn



李凯(1991-),男,安徽阜阳人,博士,副研究员,2019年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事 镧系钒系光电功能材料等相关研究。

E-mail: kaili@suda.edu.cn



陈琪(2002-),男,江苏苏州人,在读本科生,主要从事 MOF 钙钛矿复合材料合成与表征的研究。

E-mail: heartbrc@gmail.com