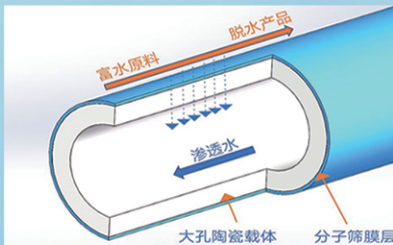
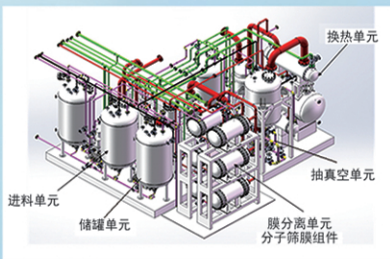




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



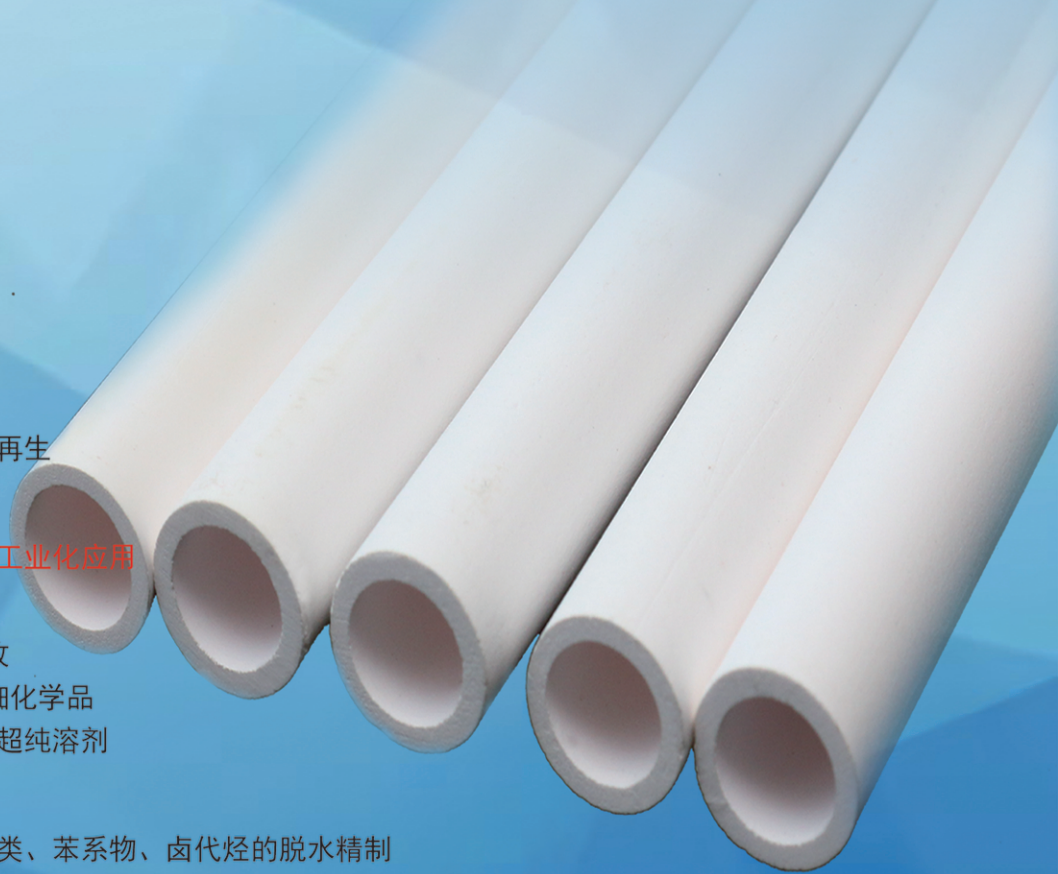
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



## 卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的研究进展

范倩倩<sup>1,2</sup>, 刘 蜜<sup>1,2</sup>, 李星瑶<sup>1,2</sup>, 马建中<sup>1,2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 卤系钙钛矿纳米晶因其带隙可调、光吸收能力强、载流子迁移率高等特性而被广泛应用于太阳能电池、光催化还原、发光二极管等领域, 环境中水分、氧气、光照等因素会使其稳定性变差, 这严重制约了其商业化应用。因此, 如何提高钙钛矿纳米晶的稳定性已成为近年来的研究热点。利用多孔材料孔道结构对卤系钙钛矿纳米晶进行封装包覆, 以此来隔绝外界环境, 减少结构塌陷, 是提高其稳定性的有效方法。该文介绍了卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的结构及特性; 总结了金属有机框架材料、共价有机框架材料、介孔 SiO<sub>2</sub> 包覆钙钛矿纳米晶的制备方法, 如物理共混法、原位生长法、化学键作用法; 综述了卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料在光催化 CO<sub>2</sub> 还原、LED 发光二极管、荧光防伪及其他方面的应用进展; 最后, 指出了卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料研究存在的问题, 提出了进一步研究的方向。

**关键词:** 卤系钙钛矿纳米晶; 多孔纳米材料; 包覆结构; 光催化; 发光二极管; 荧光防伪; 应用中图分类号: TB383.1; TB383.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0298-08

## Research progress on halide perovskite nanocrystals@porous materials

FAN Qianqian<sup>1,2</sup>, LIU Mi<sup>1,2</sup>, LI Xingyao<sup>1,2</sup>, MA Jianzhong<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Halogenated perovskite nanocrystals have been widely used in solar cells, photocatalytic reduction, light-emitting diodes and other fields because of their adjustable band gap, strong light absorption capacity, and high carrier mobility. However, environmental factors such as water, oxygen and light make their stability poor, which seriously restricts their commercial application. Therefore, how to improve the stability of perovskite has become a research hotspot in recent years. The encapsulation of halide perovskite nanocrystals in porous material is considered an effective method for stability improvement. In this review, the structure and properties of halogenated perovskite nanocrystalline@porous materials were introduced. The preparation methods, such as physical blending method, *in situ* growth method and chemical bonding method, of metal-organic frame materials, covalent organic frame materials and mesoporous SiO<sub>2</sub> coated perovskite nanocrystals were then summarized. The application progress of halogenated perovskite nanocrystalline@porous materials in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, LED light-emitting diode, fluorescence anti-counterfeiting and other fields was further reviewed. Finally, the existing problems and the future research directions of halogenated perovskite nanocrystalline@porous materials were discussed.

**Key words:** halide perovskite nanocrystals; porous nanomaterials; encapsulation structure; photocatalysis; light emitting diodes; fluorescence anti-counterfeiting; application

收稿日期: 2024-08-31; 定用日期: 2024-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240669

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22378255); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目 (20230469)

作者简介: 范倩倩 (1991—), 女, 副教授, E-mail: fqleather@163.com. 联系人: 马建中 (1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn.

近年来, 卤系钙钛矿纳米晶具有强光吸收能力, 高荧光量子产率、高载流子迁移率及带隙可调等特性<sup>[1-5]</sup>, 已在太阳能电池<sup>[6-8]</sup>、发光二极管<sup>[9-11]</sup>、光催化还原<sup>[12-14]</sup>等领域展现出广阔的前景。然而, 卤系钙钛矿纳米晶分解能较低, 导致离子易扩散分解为不同次元相; 此外, 其缺陷在特定的条件下可发生缺陷重构, 较高的缺陷容忍度也使其光致发光效率 (PLQY) 以及稳定性较差, 这严重制约了其商业化应用<sup>[15-16]</sup>。

目前, 主要通过离子掺杂<sup>[17-19]</sup>、配体修饰<sup>[20-22]</sup>、表面钝化<sup>[23-24]</sup>等手段对卤系钙钛矿进行改性, 从而提高其稳定性和光学性能。研究发现, 通过离子掺杂改性后, 卤系钙钛矿稳定性提升幅度相对有限, 选用的掺杂离子定向精确进入钙钛矿晶格内仍具有挑战<sup>[25]</sup>; 配体修饰或表面钝化后的卤系钙钛矿表面配体或改性剂与纳米晶结合相对较弱, 长期稳定性无法保证<sup>[26]</sup>。因此, 稳定性高、与外来物质兼容性好的多孔材料, 如金属有机框架材料 (MOFs)、共价有机框架材料 (COFs)、介孔 SiO<sub>2</sub> 等受到了广泛关注。利用这类材料的多孔结构对卤系钙钛矿纳米晶进行封装包覆, 成为有效提高其稳定性的方法<sup>[27-29]</sup>。

本课题组前期围绕无铅卤系钙钛矿纳米晶的制备及稳定性提升方面展开了一系列研究, 并将其成功应用在光催化降解污染物及皮革鞣制等领域<sup>[30-32]</sup>。基于前期工作, 通过广泛的文献调研, 本文拟简述卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的结构与性质; 总结卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的制备方法; 介绍其在光催化 CO<sub>2</sub> 还原、发光二极管等领域的研究进展; 最后, 针对卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料现阶段研究存在的问题及未来发展方向进行总结及展望。

## 1 卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的结构及特性

卤系钙钛矿纳米晶典型结构为 ABX<sub>3</sub>, 其中, A 为一价阳离子, 如 Cs<sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>等; B 为二价阳离子, 如 Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Ge<sup>2+</sup>等; X 为卤族元素离子, 如 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等<sup>[33]</sup>。现已开发出具有“B<sup>+</sup>+B<sup>3+</sup>”混合 B 位阳离子的卤系双钙钛矿, 例如: Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub>、Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> 等<sup>[34-35]</sup>。ABX<sub>3</sub> 钙钛矿的典型结构如图 1 所示<sup>[36]</sup>, 其中, [BX<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> 八面体结构由二价阳离子及周围的 6 个卤族元素离子包围配位形成, 相邻八面体之间的空腔被一价阳离子所占据。通过共享顶点作为连接点, 角共用的[BX<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> 八面体延伸形成三维钙钛矿网络骨架结构。

Goldschmidt 容差因子是衡量 ABX<sub>3</sub> 钙钛矿立方结构稳定性的关键参数<sup>[37]</sup>, 其计算公式见式 (1):

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

式中:  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_X$  分别代表 A、B 和 X 的半径。一般而言, 当  $t$  取值在 0.813~1.107 之外时, 其结构处于不稳定状态, 并伴随着晶格畸变的发生。 $t$  取值越接近 1, 离子半径越吻合, 当  $t=0.9\sim 1.0$  时, 会形成理想立方结构的钙钛矿<sup>[38]</sup>。

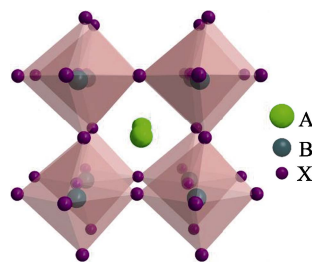


图 1 ABX<sub>3</sub> 钙钛矿结构示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of ABX<sub>3</sub> perovskite structure<sup>[36]</sup>

影响卤系钙钛矿纳米晶稳定性的因素主要有以下两方面: (1) 有机配体主要通过离子键吸附在卤系钙钛矿表面, 且极易发生脱附, 导致卤系钙钛矿结构不稳定<sup>[16]</sup>; (2) 卤系钙钛矿具有强离子键合与低晶格能的特性, 其在大多数极性溶剂中容易被破坏, 并且外界环境条件, 如水分、氧气、光照、温度等改变也会导致钙钛矿的晶格畸变, 从而使其发生团聚、相变、分解 (图 2)<sup>[39]</sup>。

因此, 利用有机或无机材料对卤系钙钛矿进行包覆, 将其与外界环境隔离, 可提高其耐光、热、水等稳定性。在众多的包覆材料中, 多孔材料因其规则的孔隙结构、大的比表面积、优异的稳定性等被广泛关注。

多孔材料是由相互贯通或封闭的孔洞构成的网络结构材料, 孔洞的边界或表面由支柱或平板构成<sup>[40]</sup>。按照多孔材料的元素组成成分可以划分为无机多孔材料和有机多孔材料; 基于孔径大小可分为 3 类: 微孔材料 (孔径 < 2 nm)、介孔材料 (孔径为 2~50 nm)、大孔材料 (孔径 > 50 nm)<sup>[41]</sup>。多孔材料如多孔 SiO<sub>2</sub>、MOFs、COFs、氢键有机框架 (HOFs) 以及多孔聚合物等因其规则的孔隙结构、可调节的尺寸及大比表面积引起了科研人员的广泛关注, 已被广泛应用在客体分子 (气体、金属离子) 吸附及分离<sup>[42-43]</sup>、能量储存与转换<sup>[44-45]</sup>、催化<sup>[46-47]</sup>、传感<sup>[48]</sup>、药物递送<sup>[49-50]</sup>等诸多领域。多孔材料的多孔通道可用于捕获和递送药物、能量储存以及不同材料的封装及释放。基于此, 利用多孔材料丰富的孔道对卤系钙钛矿纳米晶进行包覆, 可用于提高其稳定性并赋予其他功能。

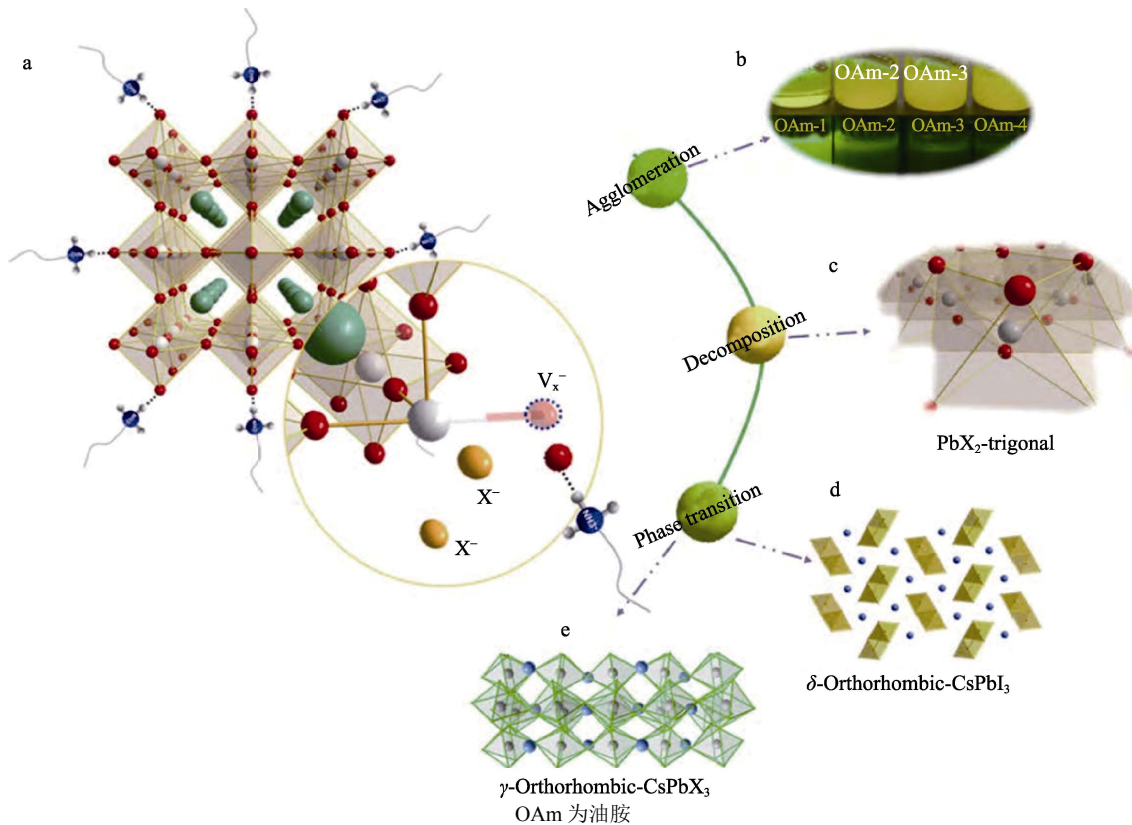


图 2 CsPbX<sub>3</sub> 晶体结构不稳定性机理示意图 (a); 团聚 (b)、分解 (c)、相变 (非钙钛矿相) (d) 和相转变 (钙钛矿相) (e) 示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of instability mechanism of CsPbX<sub>3</sub> crystal structure (a); Schematic diagrams of reunion (b), decomposition (c), phase transition (non perovskite phase) (d) and phase transition (perovskite phase) (e)<sup>[39]</sup>

目前, MOFs、COFs、多孔 SiO<sub>2</sub> 等已用于负载卤系钙钛矿纳米晶<sup>[51-60]</sup>。多孔材料丰富的孔道可以给钙钛矿纳米晶提供良好的庇护场所, 减少因外界环境改变而造成的结构塌陷。此外, 利用 MOFs、COFs 和多孔 SiO<sub>2</sub> 等多孔材料对卤系钙钛矿进行封装, 不仅使钙钛矿稳定性增强, 制得的复合材料还具有系列新功能, 如异相催化、气体储存等, 进一步拓宽了卤系钙钛矿的应用领域。

## 2 卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的制备方法

卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的制备方法主要有物理共混法、原位生长法、化学键作用法, 下面将一一详细介绍。

### 2.1 物理共混法

物理共混法是先分别合成卤系钙钛矿纳米晶和多孔材料, 然后采用研磨、超声或搅拌等方式将两者复合。该法操作简单且高效, 是一种绿色、环境友好的制备方法。WANG 等<sup>[51]</sup>采用简单的机械搅拌法将 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点与介孔 SiO<sub>2</sub> 在己烷中搅拌, 经过清洗和干燥处理得到 CsPbBr<sub>3</sub>@介孔 SiO<sub>2</sub> 复合材料 (MP-CsPbBr<sub>3</sub> PQDs), 其中, PQDs 为钙钛矿量子点 (图 3a)。CsPbBr<sub>3</sub>@介孔 SiO<sub>2</sub> 复合材料的热稳定性比 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点有较大的提高, 在 100 °C

下仍能保持 40% 的初始光致发光 (PL) 强度。BHATTACHARYYA 等<sup>[52]</sup>以 5,5'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]双(氧基)二羟基二烷基乙酸酯 (L) 为模板剂, 将阴离子金属有机框架 (AMOF-1) 浸泡在硝酸铅溶液中 1 周, 得到了 Pb<sup>II</sup>@AMOF-1; 然后, 通过机械研磨将 CsX (X=Cl、Br 和 I) 与 Pb<sup>II</sup>@AMOF-1 复合, 制备了 CsPbX<sub>3</sub>@AMOF-1 (图 3b), 其表现出优异的光电性质和高稳定性, 在多种溶剂中浸泡 2 周其荧光强度几乎不发生变化。MEI 等<sup>[53]</sup>将 ZIF-8 加入到 CsPbX<sub>3</sub>/正己烷中, 通过机械搅拌的方式合成了 CsPbX<sub>3</sub>/ZIF-8 复合材料, 与 CsPbX<sub>3</sub> 相比, 制备的复合材料具有更优异的光学性能和显著增强的稳定性。通过物理共混法制备上述复合材料时, 若钙钛矿纳米晶的粒径较大, 而多孔材料的孔径相对较小, 仅靠外部机械作用, 钙钛矿纳米晶难以进入到多孔材料的孔道内, 此时复合多为简单的混合。为实现更好的包覆效果, 可通过添加模板剂适当增大多孔材料的孔径<sup>[54]</sup>。例如: REN 等<sup>[55]</sup>首先以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 1,3,5-三甲基苯 (TMB) 为模板剂, 将金属有机框架 (MOF-5) 晶体的孔扩展为介孔; 用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤后, 将 CsPbX<sub>3</sub> 与介孔 MOF-5 晶体在溶液中进行物理混合, 制备了 CsPbX<sub>3</sub>/MOF-5 复合材料 (图 4)。

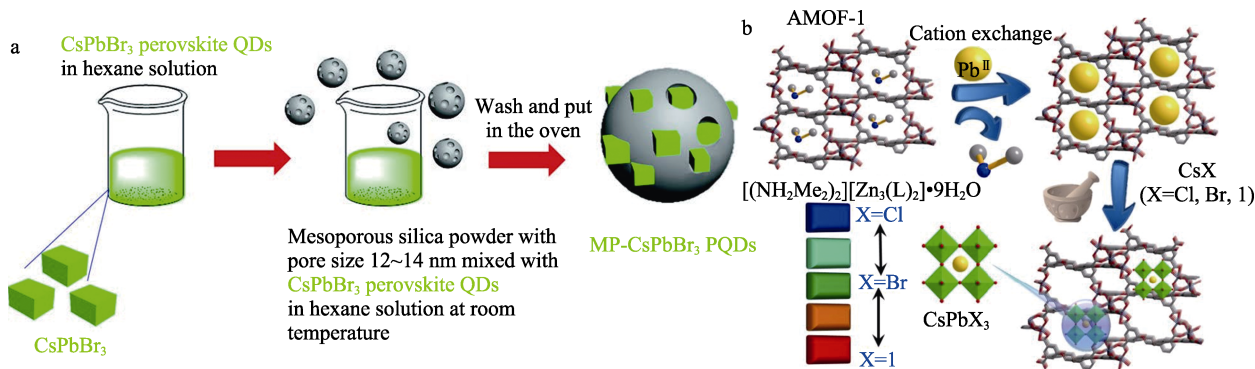


图 3 物理共混法制备 CsPbBr<sub>3</sub>@介孔 SiO<sub>2</sub> 复合材料 (a)<sup>[51]</sup> 及 CsPbX<sub>3</sub>@AMOF-1 复合材料 (b)<sup>[52]</sup> 的示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of preparation of CsPbBr<sub>3</sub>@mesoporous SiO<sub>2</sub> composite material (a)<sup>[51]</sup> and CsPbX<sub>3</sub>@AMOF-1 (b)<sup>[52]</sup> by physical blending method

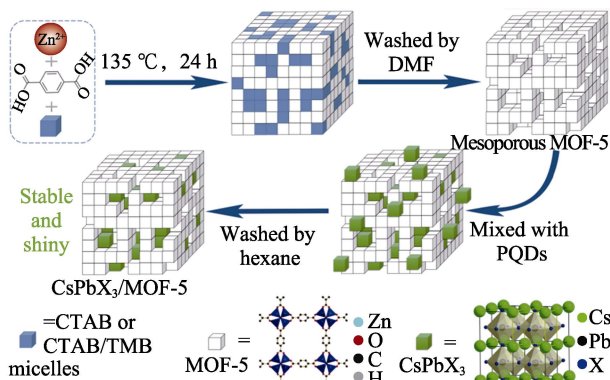


图 4 介孔 MOF-5 晶体和 CsPbX<sub>3</sub>/MOF-5 复合材料的合成示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of mesoporous MOF-5 crystals and CsPbX<sub>3</sub>/MOF-5 composites<sup>[55]</sup>

结果表明, 复合材料在保持优异光致发光性能的同时, 具有更好的稳定性 (热稳定性、光稳定性、长期稳定性和抗阴离子交换性能)。

## 2.2 原位生长法

除了物理共混法外, 也可在多孔材料的孔道内原位生长钙钛矿纳米晶或者在钙钛矿纳米晶的表面生长多孔材料的方式获得复合材料。原位生长法可使钙钛矿纳米晶与多孔材料的结合更紧密, 多孔材料能包覆不同尺寸的钙钛矿。CUAN 等<sup>[56]</sup>将钙钛矿前驱体溶液浸渍在层状多孔 UiO-66 (HP-UiO-66) 模板中, 使得钙钛矿在 HP-UiO-66 的孔道内原位生长, 制备了 CsPbX<sub>3</sub>@HP-UiO-66 复合材料 (图 5a), 制得的复合材料对环境湿度、紫外光照射等具有良好的耐受性。ZHU 等<sup>[57]</sup>首先以 1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪 (TAPT) 和 2,5-二甲氧基苯甲醛 (DMTA) 为原料合成了具有疏水结构的 COF 材料; 随后, 以甲基溴化铵 (MABr) 和异丙醇 (IPA) 为原料, 采用原位生长法在 COF 孔道内合成环境友好的 MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> 纳米晶, 制备了 MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>-COFs 纳米复合材料 (图 5b), 该复合材料表现出较好的耐水、热、空气稳定性。KUMAR 等<sup>[58]</sup>首先合成了不影响钙钛矿荧光性质的

溴化乙铵 (EB) 共价有机框架材料 (EB-COF : Cl); 然后, 将卤化物前体盐溶解在二甲基亚砜 (DMSO) 中, 制备了钙钛矿前驱体溶液; 随后, 加入到含有油酸和 EB-COF : Cl 的异丙醇中以形成 Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub>@COF 复合材料, 结果表明, 在 COF 的保护下, Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub> 在室温下保存时间 >1 年, 并且在 100 °C 下, 可保持其原始状态长达 100 h。

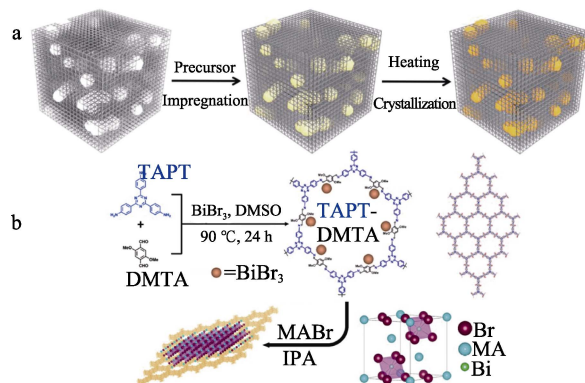


图 5 CsPbX<sub>3</sub>@HP-UiO-66 复合材料 (a)<sup>[56]</sup> 及 MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>-COF 复合材料 (b)<sup>[57]</sup> 的原位生长法制备示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of preparation (a) of CsPbX<sub>3</sub>@HP-UiO-66 composites (a)<sup>[56]</sup> and MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>-COF composites (b)<sup>[57]</sup> by *in situ* growth method

此外, 可通过在预合成的钙钛矿的表面生长多孔材料来实现包覆结构, 该法可将不同尺寸的钙钛矿纳米晶均包覆在孔道内, 避免因多孔材料的尺寸限制导致包覆率低的问题。MOLLICK 等<sup>[59]</sup>采用孔封装溶剂定向 (PSD) 法将 ZIF-8 的前驱体 [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2-甲基咪唑] 以及钙钛矿的前驱体溶液 [PbBr<sub>2</sub>、甲基溴化铵 (MABr) 和辛基溴化铵 (OABr) 共同加入到甲醇和 DMF] 中反应, 制备了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>@ZIF-8 复合材料 (HBP@MOF, 图 6)。ZIF-8 对钙钛矿的包覆作用减缓了氧气的侵蚀, 制得的复合材料对一系列极性与非极性溶剂 (如丙酮、DMSO、DMF 及 H<sub>2</sub>O 等) 均有良好的稳定性, 而纯钙钛矿在这些溶剂中会快速降解; 此外, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>@ZIF-8 在紫外光

照射下或 140 °C 下放置 20 d, 其荧光强度仍>90%, 表明其具有出色的光、热稳定性。

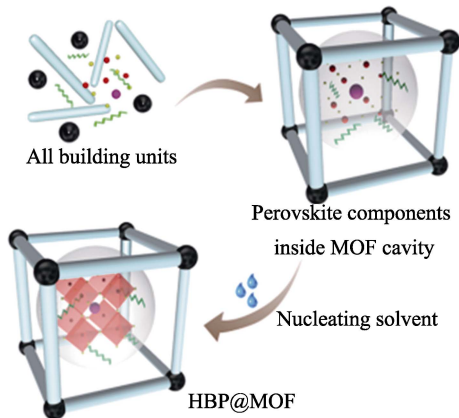


图 6 孔包埋溶剂定向法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ZIF-8$  示意图<sup>[59]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3@ZIF-8$  by hole embedding solvent orientation method<sup>[59]</sup>

### 2.3 化学键作用法

化学键作用法是指利用钙钛矿纳米晶和多孔材

料之间的正负电荷作用力、离子键、共价键等, 使钙钛矿纳米晶锚定在多孔材料的孔道内, 从而制备复合材料。该法相较于物理共混法制备的复合材料更加稳定。LI 等<sup>[60]</sup>采用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷 (MTPMS) 对 PQDs 进行表面疏水改性, 进而采用 Pb—S 键合方法, 将 PQDs 嵌入到水稳定的  $\text{SiO}_2$  纳米球中, 制得的耐水性  $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$  纳米球可以在水中保持长达 6 周的荧光 (图 7a), 表明制得的复合材料具有较好的稳定性。MENG 等<sup>[61]</sup>以 2,5-二乙烯基对苯二甲醛 (DVA) 和 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TPB) 为原料, 合成了 COF-V 纳米材料, 在其表面引入硫醇基团, 得到了 COF-SH 纳米材料, 硫醇基团与  $\text{CsPbX}_3$  具有很强的化学相互作用, 从而将  $\text{CsPbX}_3$  紧密地锚定在 COF-SH 的孔道中, 制得的  $\text{CsPbX}_3@COF-SH$  表现出良好的环境稳定性和热稳定性 (图 7b)。WAN 等<sup>[62]</sup>首先合成了氨基化改性的 MOF 材料  $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$ , 氨基化改性使  $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$  具有更大的负电性, 而  $\text{CsPbBr}_3$  表现出正电性,  $\text{UiO-66}(\text{NH}_2)$  与  $\text{CsPbBr}_3$  之间存在强的相互作用。

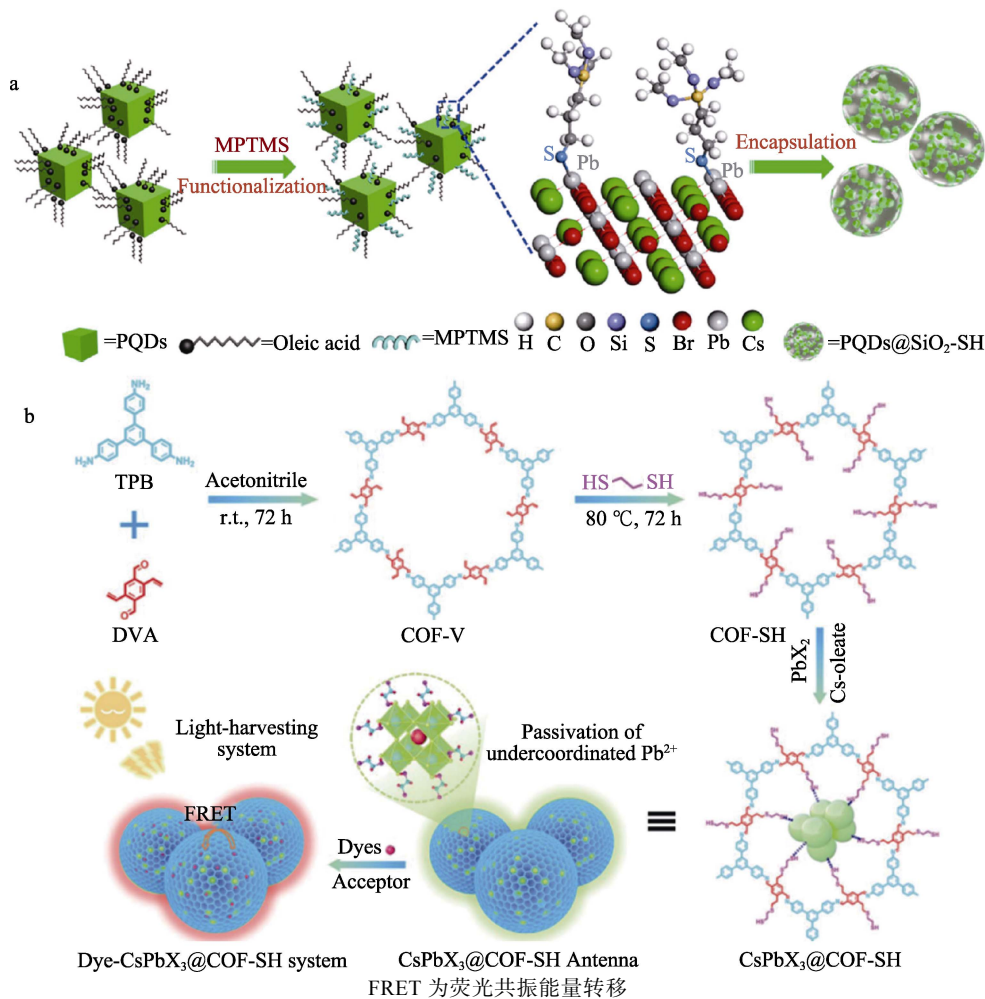


图 7 化学键合法制备  $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$  纳米球 (a)<sup>[60]</sup>及  $\text{CsPbX}_3@COF-SH$  纳米材料 (b)<sup>[61]</sup>的示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of preparation of  $\text{CsPbBr}_3@SiO_2$  nanospheres (a)<sup>[60]</sup> and  $\text{CsPbX}_3@COF-SH$  nanomaterials (b)<sup>[61]</sup> by chemical bonding method

这种化学作用比物理吸附强得多, 从而促进了 CsPbBr<sub>3</sub>/UiO-66(NH<sub>2</sub>) 纳米复合材料的形成, 制得的复合材料的稳定性和 CO<sub>2</sub> 还原性能比 CsPbBr<sub>3</sub> 明显提升。

### 3 卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料的应用

#### 3.1 光催化 CO<sub>2</sub> 还原

利用高效催化剂将 CO<sub>2</sub> 光催化还原至高附加值的化学原料或燃料是解决人类面临的能源枯竭与温室效应问题的重要方案之一。卤系钙钛矿纳米晶具有突出的光学性能, 是用于光催化 CO<sub>2</sub> 还原的新一代理想材料。然而, 卤系钙钛矿结构及性能易受环境因素影响, 这限制了其进一步应用。卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料具有良好的应用稳定性, 并且调控钙钛矿与多孔材料种类、结构等能够提升复合材料的光催化活性。KONG 等<sup>[63]</sup>合成了 CsPbBr<sub>3</sub>@ZIF-8 和 CsPbBr<sub>3</sub>@ZIF-67, 这 2 种复合材料表现出显著提高的光生电荷分离效率、CO<sub>2</sub> 捕获能力和增强的水稳定性, 两种材料 CO<sub>2</sub> 还原反应的主要产物为 CO 和 CH<sub>4</sub>; 其电子消耗速率分别为 15.498 和 29.630 μmol/(g·h), 分别是单独 CsPbBr<sub>3</sub> 的 1.39 倍和 2.66 倍; 此外, 复合材料的催化速率在 6 次循环过后基本不变, 表明其具有良好的循环稳定性。WU 等<sup>[64]</sup>将碘铅甲胺 (MAPbI<sub>3</sub>) PQDs 封装在不同铁含量 ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 的铁卟啉金属有机框架 [PCN-221(Fe<sub>x</sub>)] 的孔径中, 合成 MAPbI<sub>3</sub>@PCN-221(Fe<sub>x</sub>), 被封装的 MAPbI<sub>3</sub> 量子点中的光致电子能够快速转移到 Fe 催化位点, 实现钙钛矿量子点与 Fe-MOF 之间的电荷高效分离。其中, MAPbI<sub>3</sub>@PCN-221(Fe<sub>0.2</sub>) 具有更高的光催化 CO<sub>2</sub> 还原活性和循环稳定性, 可将 CO<sub>2</sub> 还原为 CO 和 CH<sub>4</sub>, 比单独的 MAPbI<sub>3</sub> 和 PCN-221(Fe<sub>0.2</sub>) 的光催化活性高 38 倍。

#### 3.2 LED 发光二极管

卤系钙钛矿纳米晶由于其优异的光电特性, 如高的光致发光量子产率、高载流子迁移率和高光吸收系数使其成为 LED 领域的最佳候选者, 然而, 卤系钙钛矿纳米晶存在的一些缺点限制了其商业化应用, 如对环境敏感和稳定性差、离子迁移等。为解决上述问题, WANG 等<sup>[51]</sup>采用孔径为 12~15 nm 的介孔 SiO<sub>2</sub> 包封绿色 CsPbBr<sub>3</sub> PQDs, 然后将其与红色 PQDs 混合制备 LED 器件, 结果表明, LED 空间的色域重叠约为 113%, 高于先前设计的常规磷光体 LED (约 86%) 和 Cd-QD LED (约 104%)。ZHANG 等<sup>[65]</sup>将制备的 CsPbBr<sub>3</sub>@UiO-67 复合材料用于制造白光 LED 器件。LED 明显呈现出具有 4082 K 的相关色温和蓝色、绿色和红色的 3 个窄发射的暖光, 并且表现出 138% 的颜色系统 (RGB) 标准宽色域。

SHI 等<sup>[66]</sup>将介孔 SiO<sub>2</sub> 作为壳包覆钙钛矿纳米晶, 制备了 CsPbX<sub>3</sub>@MSNs 复合材料, SiO<sub>2</sub> 作为保护层减少了 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶 (NCs) 之间碰撞引起的阴离子交换, 解决了传统钙钛矿 LED 因阴离子交换导致的光学性能低的问题。将 CsPbX<sub>3</sub>@MSNs 用作固体发光层构建白色 LED 器件, 色温达到 6838 K, 发光效率为 8.9 lm/W, 表明制造的发光二极管具有良好的发光稳定性和光电性能。

#### 3.3 荧光防伪

发展简便、高效、低成本、独具匠心的先进发光防伪技术, 在遏制和阻止仿冒行为方面发挥着不可或缺的关键作用。卤系钙钛矿纳米晶具有优良的光电特性, 在防伪方面具有很大的应用潜力。YU 等<sup>[67]</sup>通过 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶负载到介孔 SiO<sub>2</sub> 纳米球 (MSNs) 基质中, 制备的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs@MSNs 的绿色荧光可通过去除或暴露于湿气的方式进行“打开/关闭”。由于其水致变色性能, 制备的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs@MSNs 显示出良好的防伪应用潜力。将 CsPbBr<sub>3</sub> NCs@MSNs 粉末直接填充到激光打印机的墨盒中, 可以很容易地打印出设计的图案或字符, 图案可以通过潮湿处理 (信息加密) 隐藏, 并通过蒸发 (信息解密) 恢复。但卤化铅钙钛矿的一个挑战是重金属铅的毒性, 对人类健康和环境造成巨大的威胁。WANG 等<sup>[68]</sup>用 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子包覆低毒性的铜基钙钛矿 Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 纳米晶, 制备了 Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料, 该复合材料具有优异的发光转变特性, 可用作防伪材料。当用水处理时, 制备的蓝色图案可以转换为黄色, 在干燥后, 图案可以最终恢复为蓝色。这种转变过程可以持续循环, 而 PL 强度没有明显变化, 表明该复合材料将可以充当具有更高安全性的生态友好型防伪材料。

#### 3.4 其他方面

除了上述应用领域之外, 也有将卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料应用于人体健康监测、污染物降解、电催化等领域。GAO 等<sup>[69]</sup>合成了具有较高环境稳定性的 CsPbBr<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 复合材料, 检测发现, 其对水和氧气刺激表现出较好的稳定性, 对环境 pH 较为敏感, 且对葡萄糖具有良好的选择性和灵敏度, 检测限可达 18.5 μmol/L, 将其应用于人血清中葡萄糖的检测, 取得了令人满意的结果。KOUR 等<sup>[70]</sup>将钙钛矿纳米晶分散在 COF 的孔道内, 制备出具有可见光催化活性的 CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>@EBCOF: Br 纳米复合材料 (EBCOF: Br 为溴阳离子型共价有机骨架材料), 其对水介质中的甲基橙的降解速率约为 0.245 min<sup>-1</sup>。

### 4 结束语与展望

通过多孔材料对卤系钙钛矿纳米晶进行封装可

有效提高其稳定性和相关性能。目前,在光催化、光电、信息防伪等领域已得到广泛应用,受到了国内外学者的高度关注。但关于多孔材料封装卤系钙钛矿纳米晶的研究仍存在一些问题,今后仍需在以下 3 个方面开展系统研究:

(1) 探明卤系钙钛矿纳米晶与多孔材料之间界面相互作用关系。目前,人们对卤系钙钛矿纳米晶与多孔材料之间的界面相互作用关系以及两种材料复合机理研究仍然较少。卤系钙钛矿纳米晶与多孔材料之间界面作用的系统揭示对分析复合过程中材料的结合机制及应用性能十分重要。在今后的研究中,可结合动力学模拟等手段,建立系列卤系钙钛矿纳米晶与多孔材料之间的相互作用模型,用于指导该类复合材料的制备及结构设计。

(2) 丰富卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料微结构表征方式。目前,有关钙钛矿纳米晶在多孔材料中的形貌、分布等分析方法相对较少,不能精确判断钙钛矿是分布在多孔材料的孔道内部还是材料外围。主要原因在于,钙钛矿晶体的尺寸相对较大,多孔材料对其包覆结构难以被阐明,后续可考虑荧光标记等其他方式,明晰其包覆结构,为建立复合材料的构效关系奠定基础。

(3) 揭示卤系钙钛矿纳米晶@多孔材料中钙钛矿的释放机制。目前的研究主要集中在多孔材料包覆钙钛矿纳米晶上,而对于其后续纳米晶的释放行为研究较少。如何封装钙钛矿以及在特定条件下释放对于拓展此类复合材料的应用具有重要作用。未来研究可通过开发系列功能化、智能化的多孔材料(如响应外部刺激 pH、光或温度等),调控卤系钙钛矿表面配体等来实现卤系钙钛矿纳米晶的可控释放。

#### 参考文献:

- OTERO-MARTÍNEZ C, YE J Z, SUNG J Y, *et al.* Colloidal metal-halide perovskite nanoplatelets: Thickness-controlled synthesis, properties, and application in light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2107105.
- LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 10-21.
- BERCEGOL A, ORY D, SUCHET D, *et al.* Quantitative optical assessment of photonic and electronic properties in halide perovskite[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1586.
- LAAMARI M E, CHEKNANE A, BENGHIA A, *et al.* Optimized opto-electronic and mechanical properties of orthorhombic methylammonium lead halides (MAPbX<sub>3</sub>) (X=I, Br and Cl) for photovoltaic applications[J]. *Solar Energy*, 2019, 182: 9-15.
- CHEN Y K, JING H R, LING F L, *et al.* Tuning the electronic structures of all-inorganic lead halide perovskite CsPbI<sub>3</sub> via heterovalent doping: A first-principles investigation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 722: 90-95.
- LEI Y S, LI Y H, LU C F, *et al.* Perovskite superlattices with efficient carrier dynamics[J]. *Nature*, 2022, 608(7922): 317-323.
- WU C C, LI H J, YAN Y K, *et al.* Highly-Stable organo-lead halide perovskites synthesized through green self-assembly process[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(6): 1800052.
- WU T, WANG P, ZHENG L D, *et al.* Perovskite crystallization and hot carrier dynamics manipulation enables efficient and stable perovskite solar cells with 25.32% efficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(24): 2400078.
- SHEN P Y, TANG Z B, FAN J P, *et al.* Highly efficient pure-red quasi-2D perovskite light-emitting diodes enabled by propylammonium chloride passivator[J]. *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(17): 2303237.
- ZHANG C Y, ONO L K, QI Y B. Color/spectral stability of mixed halide perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(27): 2314762.
- LUO J J, YANG L B, TAN Z F, *et al.* Efficient blue light emitting diodes based on europium halide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2101903.
- SINGH M, NAMA J, PAUL T, *et al.* Photoelectrochemically induced CO<sub>2</sub> reduction using halide-tunable lead-free perovskites[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(6): 3566-3578.
- SUBHA N, RAVI SANKAR A, NAVANEETHAKRISHNAN S, *et al.* Perovskite-based Z-scheme photocatalytic system for hydrogen production[J]. *Catalysis Communications*, 2024, 187: 106903.
- AKINOGLU E M, HOOGEVEEN D A, CAO C, *et al.* Prospects of Z-scheme photocatalytic systems based on metal halide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 7860-7878.
- KONG L M, ZHANG X Y, ZHANG C X, *et al.* Stability of perovskite light-emitting diodes: Existing issues and mitigation strategies related to both material and device aspects[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(43): 2205217.
- 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 CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(20): 4988-4994.
- KUBICKI D J, PROCHOWICZ D, HOFSTETTER A, *et al.* Speciation of lanthanide metal ion dopants in microcrystalline all-inorganic halide perovskite CsPbCl<sub>3</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(14): 9554-9563.
- AHMAD F, LASSOUED M S, CHEN W P, *et al.* Effect of Mn<sup>2+</sup> doping on the photoluminescence of hybrid one-dimensional lead halide post-perovskites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(24): 31067-31075.
- CHEN Y B, YANG H W, SONG J, *et al.* An effective Fe(II) doping strategy for stable and highly photoluminescent CsPbBr<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(13): 5147-5154.
- YANG Q, ZHANG X Y, WANG S N, *et al.* The addition of fluorine atoms and alkyl chains to aromatic ligand dipole for enhancing stability and photoelectronic properties of formamidinium perovskite surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 659: 159925.
- ZHAO R Y, SABATINI R P, ZHU T, *et al.* Rigid conjugated diamine templates for stable dion-jacobson-type two-dimensional perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(47): 19901-19908.
- SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, *et al.* Quantum dot-induced phase stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
- YE Q, ZHANG J, GUO P F, *et al.* Wet-chemical synthesis of surface-passivated halide perovskite microwires for improved optoelectronic performance and stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(50): 43850-43856.
- ZHANG Z, WANG L, KUMAR B A, *et al.* Enhanced efficiency and stability in Sn-based perovskite solar cells by trimethylsilyl halide surface passivation[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 604-611.
- ZHANG Y, ZHAO T, CHEN G. Recent progress in lanthanide ions doped inorganic metal halide perovskites[J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(2): 237-250.
- RAHMAN S U, SONG Y H, YAO H B. Modification strategies of lead halide perovskite nanocrystals for efficient and stable LEDs[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(55): 6988-6998.
- HOU J, WANG Z, CHEN P, *et al.* Inter marriage of halide perovskites and metal-organic framework crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19434-19449.

- [28] TRINH C K, AHMAD Z. SiO<sub>2</sub>-coated lead halide perovskites core-shell and their applications: A mini-review[J]. Royal Society Open Science, 2024, 11(1): 230892.
- [29] MOHAMED M G, LEE C C, EL-MAHDY A F M, *et al.* Exploitation of two-dimensional conjugated covalent organic frameworks based on tetraphenylethylene with bicarbazole and pyrene units and applications in perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(22): 11448-11459.
- [30] FAN Q Q, WEI S Y, MA J Z, *et al.* Water-driven boost in the visible light photocatalytic performance of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite nanocrystals[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(28): 14923-14932.
- [31] FAN Q Q, BIESOLD-MCGEE G V, MA J Z, *et al.* Lead-free halide perovskite nanocrystals: Crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 1030-1046.
- [32] LYU B, GUO X, GAO D G, *et al.* Highly-stable tin-based perovskite nanocrystals produced by passivation and coating of gelatin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123967.
- [33] DU Y P (杜一平). Preparation and properties of organo-inorganic hybridized chalcogenide crystals[D]. Beijing: Beijing University of Technology (北京工业大学), 2019.
- [34] LIU Z Y, YANG H J, WANG J Y, *et al.* Synthesis of lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X=Cl, Br, I) double perovskite nanoplatelets and their application in CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction[J]. Nano Letters, 2021, 21(4): 1620-1627.
- [35] LOCARDI F, CIRIGNANO M, BARANOV D, *et al.* Colloidal synthesis of double perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> and Mn-doped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(40): 12989-12995.
- [36] LI C (李迟). Crystalline porous materials to improve the stability of chalcogenide solar cells[D]. Fuzhou: Fujian Normal University (福建师范大学), 2022.
- [37] KIM G W, PETROZZA A. Defect tolerance and intolerance in metal-halide perovskites[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(37): 2001959.
- [38] 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.
- [39] YANG D D (杨丹丹), LI X M (李晓明), MENG C F (孟翠芳), *et al.* Progress on the stability of CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2020, 35(10): 1088-1098.
- [40] BENNETT T D, COUDERT F X, JAMES S L, *et al.* The changing state of porous materials[J]. Nature Materials, 2021, 20(9): 1179-1187.
- [41] ZHANG C H (张财华), LI G J (李桂娟), WANG J H (王家海). Advances in the application of functionalized monoporous and porous materials for the detection of heavy metal ions[J]. Analytical Chemistry (分析化学), 2014, 42(4): 607-615.
- [42] OUYANG D X, ZHUO Y T, HU L, *et al.* Research on the adsorption behavior of heavy metal ions by porous material prepared with silicate tailings[J]. Minerals, 2019, 9(5): 291.
- [43] GUO Y X, JIA Z Q, SHI Q, *et al.* Zr(IV)-based coordination porous materials for adsorption of copper(II) from water[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 285: 215-222.
- [44] ZHENG Y, KHAN N A, NI X, *et al.* Emerging covalent triazine framework-based nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion[J]. Chemical Communications, 2023, 59(42): 6314-6334.
- [45] SON J Y, CHOE S, JANG Y J, *et al.* Waste paper-derived porous carbon via microwave-assisted activation for energy storage and water purification[J]. Chemosphere, 2024, 355: 141798.
- [46] WANG X L, LAN P C, WANG S, *et al.* Beyond confined catalysis in porous materials[J]. National Science Review, 2020, 7(6): 994-995.
- [47] CHEN Y Z, ZHANG R, JIAO L, *et al.* Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 362: 1-23.
- [48] BRUTSCHY M, SCHNEIDER M W, MASTALERZ M, *et al.* Porous organic cage compounds as highly potent affinity materials for sensing by quartz crystal microbalances[J]. Advanced Materials, 2012, 24(45): 6049-6052.
- [49] SALERNO A, VERDOLOTTI L, RAUCCI M G, *et al.* Hybrid gelatin-based porous materials with a tunable multiscale morphology for tissue engineering and drug delivery[J]. European Polymer Journal, 2018, 99: 230-239.
- [50] LI S R, HUO F Y, WANG H Q, *et al.* Recent advances in porous nanomaterials-based drug delivery systems for cancer immunotherapy [J]. Journal of Nanobiotechnology, 2022, 20(1): 277.
- [51] WANG H C, LIN S Y, TANG A C, *et al.* Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(28): 7924-7929.
- [52] BHATTACHARYYA S, RAMBABU D, MAJI T K. Mechanochemical synthesis of a processable halide perovskite quantum dot-MOF composite by post-synthetic metalation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(37): 21106-21111.
- [53] MEI S L, YANG B B, WEI X, *et al.* Facile synthesis and optical properties of CsPbX<sub>3</sub>/ZIF-8 composites for wide-color-gamut display [J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 832.
- [54] 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]. Journal of Nanoparticle Research, 2023, 25(8): 166.
- [55] REN J, LI T, ZHOU X, *et al.* Encapsulating all-inorganic perovskite quantum dots into mesoporous metal organic frameworks with significantly enhanced stability for optoelectronic applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 30-39.
- [56] CUAN J, ZHANG D N, XING W Z, *et al.* Confining CsPbX<sub>3</sub> perovskites in a hierarchically porous MOF as efficient and stable phosphors for white LED[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 131556.
- [57] ZHU Y F, LIU Y F, AI Q, *et al.* *In Situ* synthesis of lead-free halide perovskite-COF nanocomposites as photocatalysts for photoinduced polymerization in both organic and aqueous phases[J]. ACS Materials Letters, 2022, 4(3): 464-471.
- [58] KUMAR A, RAY D, GHOSH S, *et al.* Boosting the stability of lead-free halide double perovskite through encapsulation in COF[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 168: 112810.
- [59] 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 Applied Nano Materials, 2019, 2(3): 1333-1340.
- [60] LI S Q, LEI D Y, REN W, *et al.* Water-resistant perovskite nanodots enable robust two-photon lasing in aqueous environment[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1192.
- [61] MENG G P, ZHEN L P, SUN S H, *et al.* Confining perovskite quantum dots in the pores of a covalent-organic framework: Quantum confinement and passivation-enhanced light-harvesting and photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(43): 24365-24373.
- [62] WAN S P, OU M, ZHONG Q, *et al.* Perovskite-type CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots/Uio-66(NH<sub>2</sub>) nanojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1287-1295.
- [63] KONG Z C, LIAO J F, DONG Y J, *et al.* Core@shell CsPbBr<sub>3</sub>@zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(11): 2656-2662.
- [64] 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<sub>2</sub> reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(28): 9491-9495.
- [65] ZHANG D W, ZHAO J, LIU Q L, *et al.* Synthesis and luminescence properties of CsPbX<sub>3</sub>@Uio-67 composites toward stable photoluminescence converters[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(2): 1690-1696.
- [66] SHI W B, ZHANG X, MATRAS-POSTOLEK K, *et al.* Mesoporous silica-coated CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals with high stability and ion-exchange resistance for bright white-emitting displays[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(9): 9391-9400.