

CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的合成、性能及其白光 LEDs 应用

瞿牡静¹, 张淑兰¹, 朱梦梦^{1,2}, 丁浩杰¹, 段嘉欣¹,
代恒龙¹, 周国红³, 李会利^{1,2}

(1. 华东师范大学 物理与电子科学学院, 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200241; 2. 华东师范大学重庆研究院 精密光学重庆市重点实验室, 重庆 401120; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201899)

摘要: 全无机钙钛矿(CsPbX₃, X = Cl, Br, I)纳米晶因其卓越的光电性能被广泛应用于光电子器件领域, 但稳定性问题仍然是制约其商业化发展的主要因素之一。基于此, 本研究以提高 CsPbBr₃ 纳米晶的稳定性和固态发光性能为研究目标, 选用具有优异疏水性能的多孔 MIL-53(Al)金属有机框架(MOFs)作为封装基质, 通过热注射工艺在 MIL-53(Al)孔道内原位限域生长 CsPbBr₃ 纳米晶, 成功制备了优异发光性能和稳定性的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉。MIL-53 通过包含的苯环和有机配体与 CsPbBr₃ 纳米晶螯合, 将其稳固地锚定在孔道内, 既保护了 CsPbBr₃ 纳米晶免受外界环境的影响, 又有效防止了纳米晶之间的聚集, 从而避免了固态荧光猝灭。此外, MIL-53 中的 COO⁻官能团与 CsPbBr₃ 纳米晶表面未配对的 Pb²⁺结合, 钝化了其表面的缺陷, 抑制了载流子的非辐射复合。MIL-53 包含的苯环及有机长链又赋予了纳米复合荧光粉出色的疏水性能。这些因素的协同作用显著提升了 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的光学性能和水稳定性, 其荧光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)为 75.4%, 是固态 CsPbBr₃ 纳米晶粉体(33.2%)的 2.3 倍。将 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉完全浸泡在水中 10 h, 其荧光强度仍能维持初始值的 75.6%。最后, 将绿光发射的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉应用于白光发光二极管(Light Emitting Diodes, LEDs)器件, 实现了 126% NTSC 和 85% Rec. 2020 的宽色域覆盖面积, 表明其在显示器件领域具有优异的应用前景。

关键词: 全无机钙钛矿; 金属有机框架; CsPbBr₃@MIL-53; 稳定性; 白光 LEDs

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-1035-09

CsPbBr₃@MIL-53 Nanocomposite Phosphors: Synthesis, Properties and Applications in White LEDs

QU Mujing¹, ZHANG Shulan¹, ZHU Mengmeng^{1,2}, DING Haojie¹, DUAN Jiaxin¹,
DAI Henglong¹, ZHOU Guohong³, LI Huili^{1,2}

(1. Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Precision Optics, Chongqing Institute of East China Normal University, Chongqing 401120, China; 3. Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

收稿日期: 2024-03-22; 收到修改稿日期: 2024-04-30; 网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(12274136); 重庆市自然科学基金(33606015)

National Natural Science Foundation of China (12274136); Chongqing Municipal Natural Science Foundation (33606015)

作者简介: 瞿牡静(2000—), 女, 硕士研究生. E-mail: mjing2021@163.com

QU Mujing (2000—), female, Master candidate. E-mail: mjing2021@163.com

通信作者: 李会利, 教授. E-mail: hlli@phy.ecnu.edu.cn; 周国红, 研究员. E-mail: sic_zhough@mail.sic.ac.cn

LI Huili, professor. E-mail: hlli@phy.ecnu.edu.cn; ZHOU Guohong, professor. E-mail: sic_zhough@mail.sic.ac.cn

Abstract: The all-inorganic CsPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) perovskite nanocrystals have been widely applied in optoelectronic devices due to their excellent optoelectronic properties. However, their poor stability remains one of the main factors restricting their commercial development. This research focuses on improving the stability and solid-state luminescence performance of CsPbBr_3 nanocrystals. The porous MIL-53 (Al) metal-organic frameworks (MOFs) with outstanding hydrophobic properties was chosen as the encapsulation matrix. CsPbBr_3 nanocrystals were grown *in situ* within the MIL-53 (Al) channels by using a thermal injection process to successfully synthesize $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ nanocomposite phosphors with outstanding solid-state luminescence performance and high stability. MIL-53 chelates with CsPbBr_3 nanocrystals through benzene rings and organic ligands, firmly anchoring nanocrystals in the pores. This not only protects the CsPbBr_3 nanocrystals from external environmental influences but also effectively prevents aggregation between nanocrystals, thereby avoiding quenching of solid-state fluorescence. Additionally, the COO^- functional groups in MIL-53 bind with the unpaired Pb^{2+} on the surface of CsPbBr_3 nanocrystals, passivating the surface defects and suppressing non-radiative carrier recombination. Furthermore, the contained benzene rings and organic long chains endow the nanocomposite phosphors with excellent hydrophobic properties. The synergistic effect of these factors significantly enhances the optical performance and water stability of $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ nanocomposite phosphors. As a result, photoluminescence quantum yield (PLQY) of $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ nanocomposite phosphors reaches 75.4%, which is 2.3 times of that of solid-state CsPbBr_3 nanocrystal powders (33.2%). Even after being completely immersed in water for 10 h, its fluorescence intensity can still maintain 75.6% of the initial value. Finally, the green-emitting $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ nanocomposite phosphors were applied to white LED devices, achieving a wide-color-gamut coverage area of 126% NTSC and 85% Rec. 2020, which demonstrates its application prospects in wide-color-gamut display devices.

Key words: all-inorganic perovskite; metal-organic framework; $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$; stability; white LEDs

全无机钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) 纳米晶 (Nanocrystals, NCs) 作为新一代光电半导体材料, 具有卓越的光学特性, 如超高的荧光量子效率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)、可调节的带隙、窄的半峰宽 (FWHM) 和较高的缺陷容忍度, 可广泛应用于发光二极管 (LEDs)、背光源显示以及钙钛矿太阳能电池领域^[1-5]。然而, 由于其固有的离子性质和低的形成能, 钙钛矿纳米晶对极性溶剂以及外界环境如光、氧、热等极为敏感^[6-9], 相对较差的稳定性严重阻碍了其商业化应用的进程。通常, 均匀分散在甲苯、乙酸乙酯、环己烷等非极性有机溶液中的钙钛矿纳米晶表现出优异的发光性能, 将其由溶液转变为固态时, 纳米晶会发生严重的聚集, 导致荧光猝灭^[10-11]。因此, 提高全无机钙钛矿纳米晶的稳定性, 同时降低或消除固态聚集荧光猝灭是目前 CsPbX_3 纳米晶研究亟需解决的关键问题之一。

目前的文献报道表明, 采用功能性多孔框架作为封装基质, 在纳米晶表面包裹一层耐水、耐光、耐热的材料, 既能有效保护纳米晶, 杜绝其与外界环境的接触, 又可以通过多孔结构固定纳米晶, 阻止其相互之间的团聚^[12-14]。该策略在提高钙钛矿纳

米晶稳定性的同时, 又可以解决固态聚集荧光猝灭的问题, 一举两得。金属有机框架 (Metal-organic Frameworks, MOFs) 是一种由金属离子、金属团簇和有机配体通过配位键的自组装形成的多孔框架材料。通过改变金属与有机配体的种类可以实现 MOFs 孔径大小的可控调节^[15-21]。此外, MOFs 材料包含给电子/吸电子基团, 这些基团可以改变电子云密度, 钝化纳米晶的表面缺陷, 进而提高其光学性能。结合其包含出色疏水性能的有机长链结构, 几种因素的共同作用使 MOFs 成为纳米晶最佳的包覆材料之一。

基于此, 本研究选择 MIL-53(Al) MOFs 作为封装基质, 结合热注射工艺, 成功制备了 $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ 纳米复合荧光粉。与其他 MOFs 材料相比, MIL-53(Al) 最显著的特点是其具有结构转换能力和巨大的柔韧性^[22-24]。为了增大 MIL-53(Al) 的孔径, 在合成 MIL-53(Al) 过程中添加了月桂酸作为调节剂^[25]。MIL-53 的多孔框架结构在有效阻止纳米晶颗粒之间聚集的同时, 包含的 COO^- 通过与 CsPbBr_3 纳米晶表面未配对的 Pb^{2+} 结合钝化了其表面缺陷, 得到的 $\text{CsPbBr}_3@\text{MIL-53}$ 纳米

复合荧光粉具有十分优异的发光性能, PLQY 从纯固态 CsPbBr₃ 纳米晶的 33.2% 提升至 75.4%。MIL-53 包含的苯环及有机长链又赋予了纳米复合荧光粉出色的疏水性能, 将其浸泡在水中 10 h, 荧光强度仍能维持初始值的 75.6%, 远高于纯 CsPbBr₃ 粉体。最后, 将绿光发射的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉应用于白光 LED 器件, 实现了 126% NTSC 和 85% Rec. 2020 的宽色域覆盖面积。

1 实验方法

1.1 实验原料

本实验中使用的 PbBr₂(99.9%), Al(NO₃)₃·9H₂O (99.99%), 对苯二甲酸(99%), 月桂酸(99%)和盐酸(37%)试剂购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。Cs₂CO₃(99.9%), 油酸(OA, 99%), 油胺(OAm, 90%), 1-十八烯(ODE, 90%), 乙酸乙酯(99.8%)和甲苯(99.8%)购于上海阿达玛斯试剂有限公司。N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)购于上海 Greagent 通用试剂有限公司。乙醇(99.7%)购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

MIL-53(Al) 的合成: 将 2.1 mmol 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 30 mmol 的月桂酸分别在 30 mL DMF 中完全溶解, 随后加入 1.9 mmol 的对苯二甲酸, 超声混匀。将混合溶液移至 50 mL 反应釜中, 在 160 °C 反应 3 d 后, 用 20 mL DMF 将反应产物洗涤三次, 以去除 MIL-53 中的月桂酸。随后, 将产物置于 80 mL DMF 和 0.1 mL HCl 的混合溶液中, 在 100 °C 反应 24 h, 进一步去除孔隙内残余的月桂酸。最后, 用 DMF 和乙醇溶液清洗两次, 并在 100 °C 真空干燥, 即可得到目标产物^[25]。合成示意图如图 1 所示。

油酸铯前驱体(Cs-OA)的合成: 准确称量 0.192 g 的 Cs₂CO₃ 置于三颈烧瓶内, 随后依次加入 10 mL

ODE 和 1.58 mL OA。先将烧瓶抽真空, 再通入氮气保护, 120 °C 下反应 1 h 后, 再将温度升至 160 °C 反应 5 h, 即可得到淡黄色透明状的 Cs-OA 前驱体。

固态 CsPbBr₃ 纳米晶的制备: 准确称量 0.2 g 的 PbBr₂, 置于 50 mL 三颈烧瓶中, 随后依次加入 20 mL ODE、2 mL OA 以及 2 mL OAm。先将装置抽真空, 再通入氮气, 高速搅拌的同时, 将温度缓慢升至 120 °C。待体系反应 1 h 后, 将温度继续升至 160 °C, 保温 5 min。接着, 迅速注入 0.8 mL Cs-OA, 反应 10 s 后, 将三颈烧瓶迅速置于冰浴中。待反应体系温度降至室温后, 得到粗的 CsPbBr₃ 纳米晶产物。最后, 用 4 mL 甲苯和乙酸乙酯混合溶液将纳米晶洗涤三次, 50 °C 下真空干燥 3 h, 即可得到固态 CsPbBr₃ 纳米晶。

CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的制备: 首先将 0.1~0.6 g MIL-53、0.2 g PbBr₂、20 mL ODE、2 mL OA 以及 2 mL OAm 加入到三颈烧瓶中, 反应装置抽真空后通入氮气保护; 将温度升至 120 °C 反应 1 h, 形成 Pb@MIL-53 络合物。然后再将反应体系温度升至 160 °C, 保温 5 min。接着, 将 0.8 mL Cs-OA 迅速注入反应体系中, 反应 10 s 后, 迅速对烧瓶进行冰浴, 使其降至室温。最后, 用 4 mL 甲苯和乙酸乙酯混合溶液洗涤反应产物 3 次, 自然干燥后即可得到淡黄色的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉, 如图 2 所示。

1.3 性能测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker 公司, D8 Advance)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, FEI 公司, Nova Nano SEM 200)、透射电子显微镜(TEM, JEOL 公司, JEM-2100)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)分别对样品的物相、微观结构、形貌及化学元素组成进行表征。采用稳态荧光光谱仪(Edinburgh FLS 980)及其积分球附件系统测试纳米晶及其复合材料的发射光谱和激发光谱、瞬

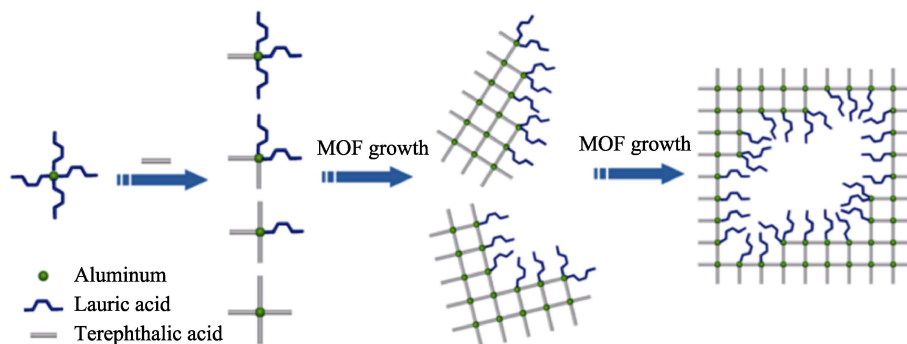
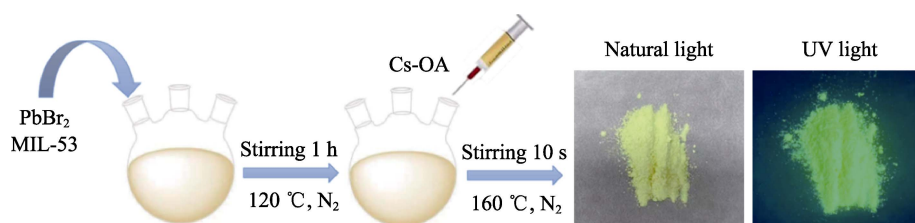


图 1 介孔 MIL-53(Al)的合成示意图^[25]

Fig. 1 Synthesis schematic of mesoporous MIL-53 (Al)^[25]

图 2 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的合成示意图Fig. 2 Schematic diagram of synthesis for CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors

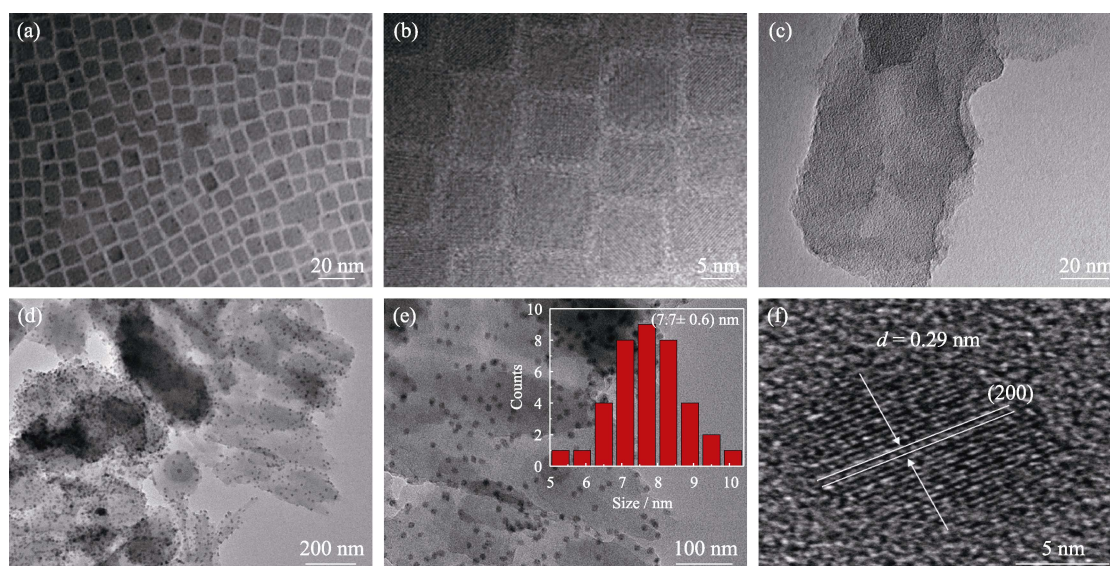
态荧光光谱(TRPL)及 PLQY。采用氮气吸附仪(QUANTACHROME/American Canta, EVO)表征 MOFs 及其复合材料的孔径大小和比表面积(BET)。采用水接触角仪(Sweden, Theta Flex Biolin)表征样品的疏水性。首先,将样品在 15 MPa 压力下制成薄片,然后将水滴垂直滴在样品片上,最后用超高速相机记录液滴在基片表面的浸润状态和扩散速率,相机记录的最大速率为 3009 张/秒,分辨率为 1984×1264。使用河南予华实验仪器有限公司的 ZF-20D 型、光源为 254/365 nm 的箱式紫外灯,对 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉、分散液进行紫外光照射,拍摄其荧光照片。采用 ZWL-600 积分球系统测试分析封装的白光 LED 器件性能参数(显色指数、光谱、色坐标、色温、效率等)。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与形貌

使用热注射工艺合成的 CsPbBr₃ 纳米晶的微观

形貌如图 3(a, b)所示,其尺寸约 10 nm,而常规 MOFs 材料的平均孔径为 1 nm 左右,两者尺寸不匹配。为了实现 CsPbBr₃ 纳米晶在 MOFs 孔道内的原位合成,本课题组在前人工作的基础上优化实验方案,引入月桂酸作为调节剂,成功合成了平均孔径为 12.5 nm 的 MIL-53(Al)(图 3(c)),具体的孔径尺寸计算来自于下文的氮气吸附-脱附等温曲线。月桂酸有双重作用:一方面,羧酸与金属铝离子配位形成金属团簇;另一方面,烷基链会产生结构缺陷,从而形成额外的孔隙空间^[25]。改变调节剂的烷基链长度、调节剂浓度及合成温度,可以系统调控 MIL-53 的孔径大小。将合成后孔径 12.5 nm 左右的 MIL-53 与热注射工艺结合,成功制备 CsPbBr₃@MIL-53 荧光粉。值得注意的是,该荧光粉没有发生显著的聚集荧光猝灭现象。这主要归因于 MIL-53 的介孔孔道为 CsPbBr₃ 纳米晶的原位成核和长大提供了空间,框架结构有效阻止了钙钛矿纳米晶之间的聚集,进而成功解决了聚集引起的荧光猝灭问题。图 3(d~f)给出了 CsPbBr₃@MIL-53 的微观结构,可以清晰地

图 3 CsPbBr₃ 纳米晶、MIL-53 MOFs 和 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的(a, c, d, e)TEM 和(b, f)HRTEM 照片Fig. 3 (a, c, d, e) TEM and (b, f) HRTEM images of CsPbBr₃ NCs, MIL-53 MOFs and CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors

(a, b) CsPbBr₃ NCs; (c) MIL-53 MOFs; (d-f) CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors with the inserted histogram in the figure (e) showing the statistical results of the particle size distribution of CsPbBr₃ NCs in the composite phosphors

看到很多小颗粒负载在 MIL-53 的框架上。局部放大后发现这些小颗粒是高度结晶的, 晶面间距为 0.29 nm, 对应于 CsPbBr₃ 纳米晶的(200)晶面, 证明 CsPbBr₃ 纳米晶成功负载在 MIL-53 的框架中。统计了 TEM 中 30 个钙钛矿晶粒, 并计算了它们的平均粒径为 7.7 nm(图 3(e)插图)。

为了验证 CsPbBr₃ 纳米晶是分散在 MIL-53 的孔径内部还是吸附在其表面, 并探究 MIL-53 与 CsPbBr₃ 纳米晶之间的具体结合方式, 对 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉进行了水洗处理(取 0.5 g CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉, 在 20 mL 去离子水中搅拌 10 min, 离心干燥后进行 XRD 表征), 并比较了水洗处理前后的 XRD 结果, 如图 4 所示。XRD 结果显示, 在 $2\theta=21.4^\circ$ 、 26.6° 、 34.4° 、 37.8° 和 43.9° 处的衍射峰归属于立方相 CsPbBr₃ 纳米晶(标准卡片 JCPDS NO.54-0752), 而在 $2\theta=9.3^\circ$ 、 10.1° 、 15.4° 、 18.4° 和 21.1° 处的衍射峰来自 MIL-53 结构^[26]。水洗处理后, CsPbBr₃@MIL-53 中仍然存在 CsPbBr₃ 纳米晶和 MIL-53 材料的本征衍射峰, 证

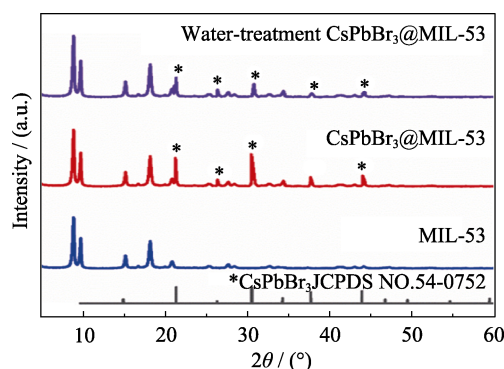


图 4 MIL-53 和水洗处理前后 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of MIL-53 and CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors before and after water treatment

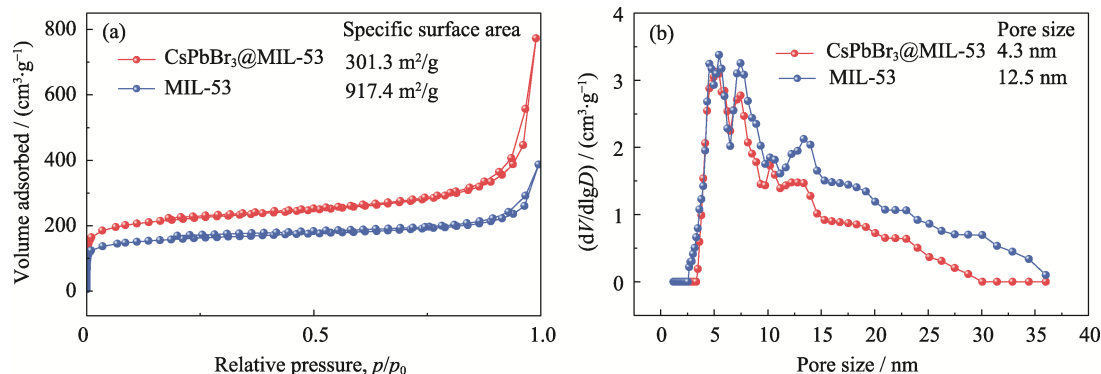


图 5 MIL-53 和 CsPbBr₃@MIL-53 的 BET 比表面积测试

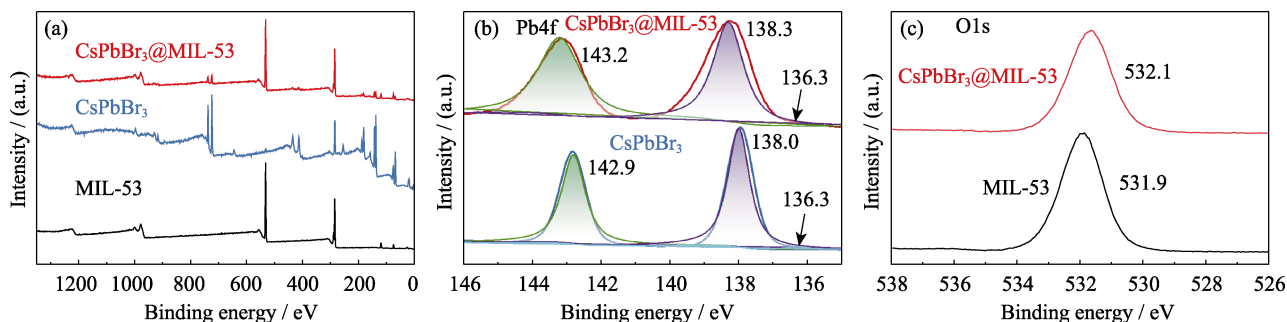
Fig. 5 BET specific surface area testing of MIL-53 and CsPbBr₃@MIL-53

(a) N₂ adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution; Colorful figures are available on website

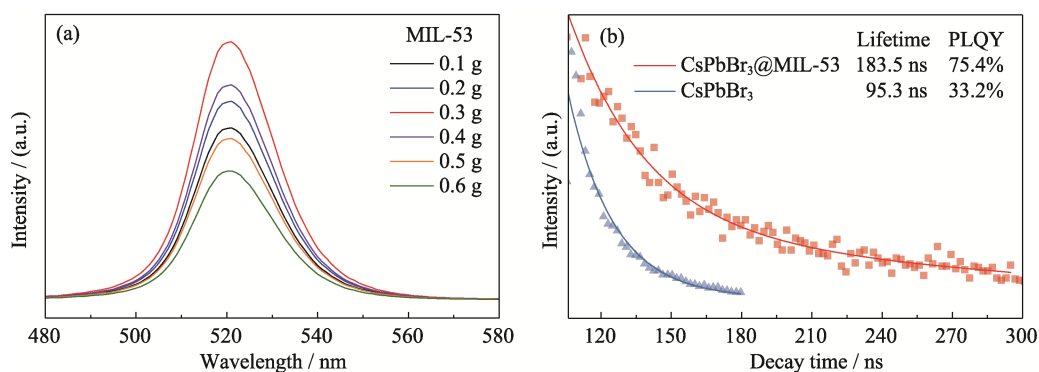
明 CsPbBr₃ 纳米晶是分散在 MIL-53 材料的孔道内部, 而不是简单吸附在其表面, 且二者之间键合十分牢固。

利用氮气吸附-脱附等温曲线对反应前后 MIL-53 的比表面积及孔径大小进行对比分析, 结果如图 5 所示。两种材料的氮气吸附-脱附等温曲线均为典型的 H4 类型回滞环模式, 这可能与它们分层的孔隙率有关^[27-31]。在相对压力 0.3~0.8 范围内, 吸附量缓慢增加, 表明存在介孔结构。而在 >0.9 的高相对压力下, 吸附量急剧增加, 说明存在较大的孔隙^[32]。通过计算得到的多孔材料平均孔径和比表面积如图 5 中标注所示。MIL-53 的平均孔径为 12.5 nm, 而 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的平均孔径仅为 4.3 nm, 复合后的比表面积也相应从 917.4 m²/g 下降到 301.3 m²/g。孔径和比表面积的降低, 表明 CsPbBr₃ 纳米晶进入了 MIL-53 的孔道内, 且主要位于 10 nm 以上的较大孔内(图 5(b))。

进一步利用 XPS 分析 MIL-53 材料与 CsPbBr₃ 纳米晶之间的键合方式, 结果如图 6 所示。在 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉中分别检测到 CsPbBr₃ 纳米晶的 Cs、Pb 和 Br 特征峰, 以及 MIL-53 中的 C、O 特征峰, 表明二者同时存在。将 Pb4f 能谱局部放大(图 6(b)), 可以发现, 在 CsPbBr₃ 纳米晶中, 138.0 和 142.9 eV 处的较高结合能来自于 Pb-Br 键, 而在 136.3 eV 处较低结合能则归因于 Pb-OA 键^[33-34]。在 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉中, Pb-Br 键的位置均向高结合能方向偏移, 分别位于 143.2 和 138.3 eV, 而 Pb-OA 键峰位没有发生变化, 但是强度降低, 说明 MIL-53 材料中的 COO⁻ 部分取代了 OA, 与表面未成键的 Pb²⁺ 离子结合^[35]。同时, 与 MIL-53 相比, 纳米复合荧光粉中 O1s 的结合能从 531.9 eV 正位移至 532.1 eV (图 6(c)), 这可能是因为部分 COO-Al 键转换为 COO-Pb 键^[32-34]。Pb 的

图 6 MIL-53、CsPbBr₃ 及 CsPbBr₃@MIL-53 的 XPS 谱图Fig. 6 XPS spectra of MIL-53, CsPbBr₃ and CsPbBr₃@MIL-53

(a) Total spectra; (b) Pb4f high-resolution spectra; (c) O1s high-resolution spectra

图 7 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的光学性能Fig. 7 Optical properties of CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors(a) Emission spectra of CsPbBr₃@MIL-53 with different weights of MIL-53; (b) Time-resolved photoluminescence (TRPL) curves and PLQYs of the optimized sample as well as CsPbBr₃ NCs; Colorful figures are available on website

金属性明显大于 Al 元素, 而 COO⁻又具有比 Br⁻更强的电负性, 因此 COO-Pb 键具有更强的结合力。采用 MIL-53 包覆 CsPbBr₃ 纳米晶后, Pb4f 和 O1s 结合能得到了增强, 进一步表明 CsPbBr₃ 纳米晶进入到 MIL-53 孔道中, 并通过较强的化学键结合锚定在孔内。

2.2 光学性能

为了得到最佳发光性能的纳米复合荧光粉, 优化了实验工艺参数。在保持 CsPbBr₃ 为 5 mmol 的情况下, 加入不同质量的 MIL-53 到反应体系中, 得到了相应的纳米复合荧光粉, 其荧光性能如图 7 所示。随着 MIL-53 加入量从 0.1 g 增加到 0.6 g, 纳米复合荧光粉的荧光强度先增大后减小, 当 MIL-53 的加入量为 0.3 g 时, 纳米复合荧光粉的荧光强度达到最大值。此时纳米复合荧光粉的发射峰位于 520 nm 处, FWHM 为 22 nm。随着 MIL-53 加入量继续增大, 纳米复合荧光粉的荧光强度逐渐降低, 这是因为此时复合材料中起发光作用的 CsPbBr₃ 纳米晶相对含量降低。图 7(b) 为 MIL-53 包覆前后 CsPbBr₃ 纳米晶的荧光衰减曲线。经计算, CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉和 CsPbBr₃ 纳米晶的平均荧光寿命分别为

183.5 和 95.3 ns。CsPbBr₃@MIL-53 的荧光寿命明显长于固态 CsPbBr₃ 纳米晶, 意味着多孔 MIL-53 框架的复合钝化了纳米晶的表面缺陷, 降低了载流子的非辐射复合几率。因此, 包覆前后 CsPbBr₃ 纳米晶的 PLQY 从 33.2% 提升至 75.4%。这得益于 COO⁻与纳米晶表面未配对的 Pb²⁺发生化学作用, 钝化了表面 Pb²⁺离子有关的缺陷, 抑制了载流子在缺陷处的非辐射复合, 最终获得了优异光学性能的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉。

2.3 热、水稳定性

发光材料的热稳定性对于高功率 LED 的应用具有十分重要的意义, 这是因为 LED 设备在工作时会产热, 高温将影响发光材料的光输出和色纯度。因此, 发光材料的抗热猝灭能力是评价其性能优劣的一个重要参数。图 8(a, b) 给出了不同温度下 CsPbBr₃ 纳米晶和 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的发射(PL)光谱。随着温度升高, 由热振动引起的非辐射跃迁概率增加, 荧光强度逐渐减小。与纯的 CsPbBr₃ 纳米晶相比, CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的荧光强度随着温度升高而降低的趋势相对平缓(图 8(c))。当温度升高至 373 K 时, 其荧光强度

仍保持初始强度的 12.2%, 而 CsPbBr₃ 纳米晶则仅有 2.4%。尽管有所提升, 但采用 MIL-53 框架包覆后, 纳米复合荧光粉的热稳定性仍不尽如人意。这是由于在合成 MOFs 的过程中会包含部分结晶水, 温度升高, 结晶水挥发^[36], 与孔道内的纳米晶接触, 致其分解。此外, 高温条件下, 钙钛矿表面包覆的有机配体也会失去, 使其发生不可逆的荧光猝灭。图 8(e)给出了 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉浸泡在水中(自然光下)不同时间后发光光谱的变化, 观测其耐水稳定性。随着浸泡时间延长, CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的荧光强度缓慢降低。在水中浸泡 10 h 后, 其荧光强度仍能保持初始强度的 75.6%(图 8(f))。相比之下, 将固态 CsPbBr₃

纳米晶浸泡在水中仅 1 h, 已监测不到荧光(图 8(d))。为进一步明晰 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉水稳定性提升的原因, 对其进行水的接触角测试, 结果约为 118.3°, 表明纳米复合荧光粉具有较强的疏水性能, 主要归因于 MIL-53 框架所包含的苯环及有机配体长链疏水官能团。

2.4 器件应用

为了开发 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉在白光 LED 器件上的潜在应用, 本研究将蓝色 InGaN 芯片、绿色 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉及红色 K₂SiF₆:Mn⁴⁺ (KSF)商用荧光粉封装成 LED 器件。图 9(a)为封装的白光 LED 在 2.6 V、35.0 mA 电流驱动下的电致发光(EL)光谱。其由三个发射峰组成,

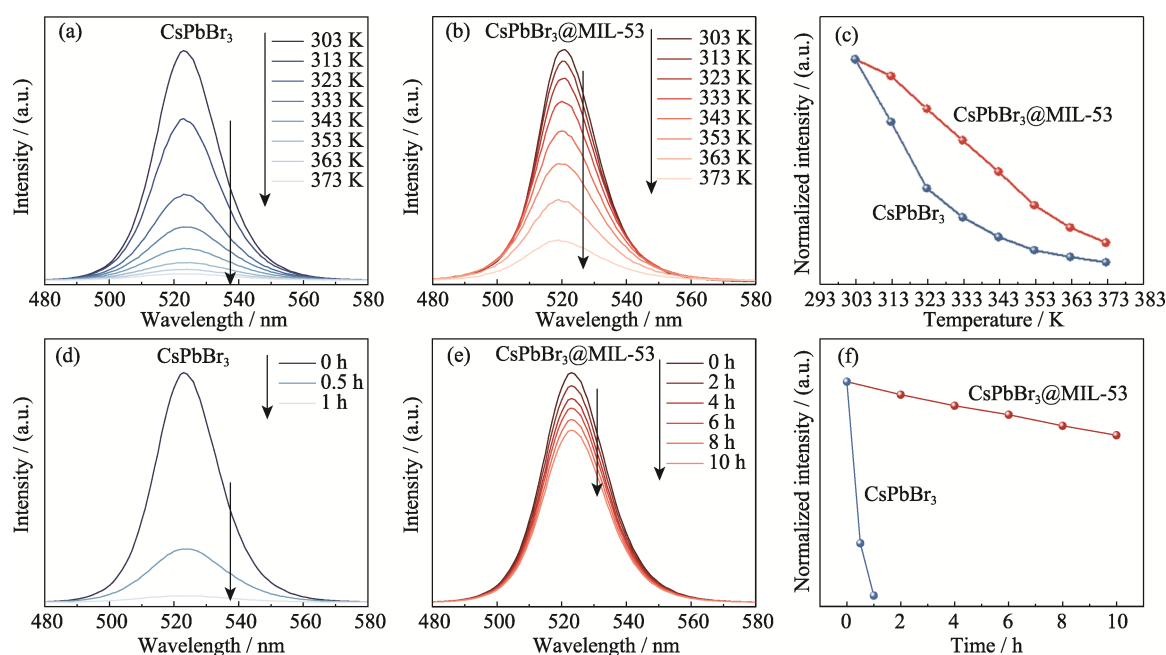


图 8 CsPbBr₃ 纳米晶和 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉的热、水稳定性测试

Fig. 8 Thermal- and water-stability of CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors and CsPbBr₃ NCs
(a, b) Temperature-dependent PL spectra (λ_{ex} =365 nm); (c) Normalized temperature-dependent PL spectra; (d, e) PL spectra of samples immersed in water for different periods; (f) Normalized time-dependent PL spectra

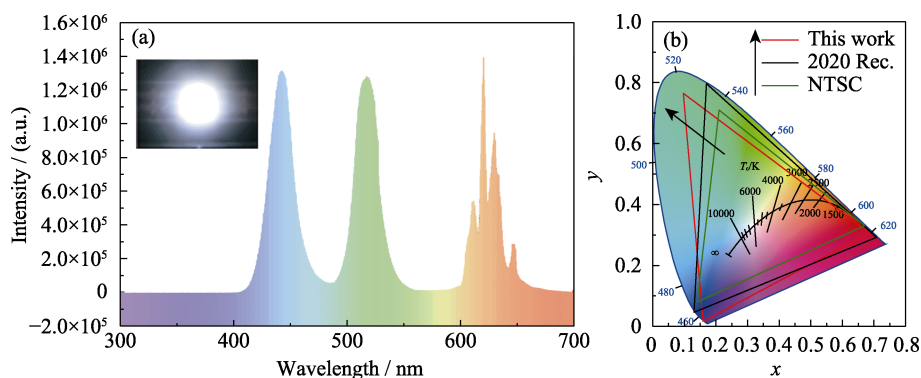


图 9 基于 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉封装的白光 LED 器件性能

Fig. 9 Properties of white LED device fabricated by using green CsPbBr₃@MIL-53 nanocomposite phosphors
(a) EL spectrum of white LED driven by 2.6 V and 35.0 mA with inset photo showing the lighted white LED device;
(b) Color gamut coverage of the white LED in comparison with NTSC and Rec. 2020 standard

分别来自于蓝色 InGaN 芯片 (450 nm)、CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉 (520 nm) 和 KSF 荧光粉 (620 nm), 对应的色坐标依次为 (0.686, 0.306)、(0.097, 0.765) 和 (0.159, 0.016)。组成的白光 LED 的 CIE 色坐标为 (0.338, 0.328), 与国际标准白光 (0.33, 0.33) 非常接近。将 RGB 三基色坐标与国家电视标准委员会 (NTSC)、Rec. 2020 标准生成一个三角形区域, 该区域覆盖面积为 126% NTSC 和 85% Rec. 2020 (图 9(b)), 表明合成的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉在宽色域显示领域具有潜在的应用价值。

3 结论

本研究选用含有 COO⁻ 和苯环官能团的多孔 MIL-53 作为包覆材料, 结合热注射工艺在 MIL-53 孔道内原位限域生长, 制备了高质量、高结晶性的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉。与纯固态 CsPbBr₃ 相比, 复合荧光粉表现出十分优异的发光性能, PLQY 从 CsPbBr₃ 纳米晶荧光粉的 33.2% 提升至 75.4%。由于 MIL-53 结构中包含的苯环及有机配体长链具有疏水性能, 结合其框架孔道有效包覆 CsPbBr₃ 纳米晶, 赋予了 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉优异的水稳定性。将其浸泡在水中 10 h, 荧光强度仍能维持初始值的 75.6%, 远高于纯的 CsPbBr₃ 纳米晶粉体 (浸泡在水中 1 h, 其荧光性能完全丧失)。最后, 使用绿光发射的 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉封装的白光 LED 器件, 实现了 126% NTSC 和 85% Rec. 2020 的宽色域覆盖面积, 表明 CsPbBr₃@MIL-53 纳米复合荧光粉在宽色域显示器件领域具有优异的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG M, LI Y, DU K, *et al.* One-step conversion of CsPbBr₃ into Cs₄PbBr₆/CsPbBr₃@Ta₂O₅ core-shell microcrystals with enhanced stability and photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9**(4): 1228.
- [2] KIM H, BAE S R, LEE T H, *et al.* Enhanced optical properties and stability of CsPbBr₃ nanocrystals through nickel doping. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(28): 2102770.
- [3] CAO Y, SHAO Y, ZHANG J, *et al.* The photothermal stability study of silica-coated CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, **311**: 123086.
- [4] XIE Q, WU D, WANG X, *et al.* Branched capping ligands improve the stability of cesium lead halide (CsPbBr₃) perovskite quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(36): 11251.
- [5] ZHU M, BAI J, CHEN R, *et al.* Synthesis and properties of B-Site doped all-Inorganic perovskite quantum dots. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, **38**(12): 1541.
- [6] TAN J, MIN X, WANG X, *et al.* The study of preparation, structure and performance of sodium-rich anti-perovskite Na₃SX (X=B, I) sodium ion solid electrolyte. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, **36**(6): 65.
- [7] KIM M, KIM J H, KIM M, *et al.* Enhanced photoluminescence quantum efficiency and stability of water assisted CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, **88**: 84.
- [8] YANG W, GAO F, QIU Y, *et al.* CsPbBr₃-quantum-dots/polystyrene@silica hybrid microsphere structures with significantly improved stability for white LEDs. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7**(13): 1900546.
- [9] XIAO H, FU J, WEI X, *et al.* Photoelectron-extractive and ambient-stable CsPbBr₃@SnO₂ nanocrystals for high-performance photodetection. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, **16**(11): 2200276.
- [10] LIU K, ZHAO J, PAN G, *et al.* Highly efficient and stable red perovskite quantum dots through encapsulation and sensitization of porous CaF₂:Ce,Tb nanoarchitectures. *Nanoscale*, 2022, **14**(11): 4263.
- [11] DAR A A, USMAN M, ZHANG W, *et al.* Synergistic degradation of 2,4,4'-trihydroxybenzophenone using carbon quantum dots, ferrate, and visible light irradiation: insights into electron generation/consumption mechanism. *ACS ES&T Engineering*, 2022, **2**(10): 1942.
- [12] ZHU M, HU S, LI H. Research progress on stability of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals enhanced by encapsulation in porous frame structure. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2023, **36**(1): 52.
- [13] ZHU M, LIU Y, DING H, *et al.* Space-confined growth of CsPbBr₃ nanocrystals in mesoporous KIT-6 and application in LEDs. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(12): 7503.
- [14] XU Y, CAO M, XIA C, *et al.* Research progress on the stability of all-inorganic CsPbX₃ perovskites nanocrystals. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2019, **32**(1): 69.
- [15] XIONG Q, CHEN Y, YANG D, *et al.* Constructing strategies for hierarchically porous MOFs with different pore sizes and applications in adsorption and catalysis. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, **6**(20): 2944.
- [16] LU Y, LIU C, MEI C, *et al.* Recent advances in metal organic framework and cellulose nanomaterial composites. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, **461**: 214496.
- [17] JIAO L, SEOW J Y R, SKINNER W S, *et al.* Metal-organic frameworks: structures and functional applications. *Materials Today*, 2019, **27**: 43.
- [18] YUAN S, ZOU L, QIN J S, *et al.* Construction of hierarchically porous metal-organic frameworks through linker labilization. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15356.
- [19] YAO Y, ZHAO X, CHANG G, *et al.* Hierarchically porous metal-organic frameworks: synthetic strategies and applications. *Small Structures*, 2023, **4**(1): 2200187.
- [20] ZHANG W, TAHERI-LEDARI R, SAEIDIRAD M, *et al.* Regulation of porosity in MOFs: a review on tunable scaffolds and related effects and advances in different applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**(6): 108836.
- [21] LI B, WEN H, YU Y, *et al.* Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation. *Materials Today Nano*, 2018, **2**: 21.
- [22] RAMSAHYE N A, MAURIN G, BOURRELLY S, *et al.* Charge distribution in metal organic framework materials: transferability to a preliminary molecular simulation study of the CO₂ adsorption in the MIL-53 (Al) system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**(9): 1059.

- [23] FINSY V, MA L, ALAERTS L, *et al.* Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **120**(3): 221.
- [24] CHEN K, SINGH R, GUO J, *et al.* Electrical regulation of CO₂ adsorption in the metal-organic framework MIL-53. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(11): 13904.
- [25] CAI G, JIANG H. A modulator-induced defect-formation strategy to hierarchically porous metal-organic frameworks with high stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(2): 563.
- [26] KHUDOZHITKOV A E, ARZUMANOV S S, TOKTAREV A V, *et al.* Dissecting the effects of water guest adsorption and framework breathing on the AlO₄(OH)₂ centres of metal-organic framework MIL-53 (Al) by solid state NMR and structural analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, **23**(34): 18925.
- [27] MONSON P A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **160**: 47.
- [28] CYCHOSZ K A, THOMMES M. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering*, 2018, **4**(4): 559.
- [29] THOMMES M, SCHLUMBERGER C. Characterization of nanoporous materials. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2021, **12**(1): 137.
- [30] CYCHOSZ K A, GUILLET-NICOLAS R, GARCÍA-MARTÍNEZ J, *et al.* Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(2): 389.
- [31] SCHLUMBERGER C, THOMMES M. Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry—a tutorial review. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, **8**(4): 2002181.
- [32] XUAN T, HUANG J, LIU H, *et al.* Super-hydrophobic cesium lead halide perovskite quantum dot-polymer composites with high stability and luminescent efficiency for wide color gamut white light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(3): 1042.
- [33] LI M, ZHANG X, MATRAS-POSTOLEK K, *et al.* An anion-driven Sn²⁺ exchange reaction in CsPbBr₃ nanocrystals towards tunable and high photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(20): 5506.
- [34] PEDERSON L R. Two-dimensional chemical-state plot for lead using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1982, **28**(2): 203.
- [35] LI M, ZHANG X, YANG P. Controlling the growth of a SiO₂ coating on hydrophobic CsPbBr₃ nanocrystals towards aqueous transfer and high luminescence. *Nanoscale*, 2021, **13**(6): 3860.
- [36] IMANIPOOR J, MOHAMMADI M, DINARI M, *et al.* Adsorption and desorption of amoxicillin antibiotic from water matrices using an effective and recyclable MIL-53(Al) metal-organic framework adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, **66**(1): 389.