

影响钙钛矿量子点稳定性的因素以及其稳定性的方法

赵珺文

西安石油大学材料与工程学院, 陕西 西安 710065

DOI:10.61369/ME.2026010036

摘 要 : 随着全球能源需求的增长和温室气体的排放, CO₂ 作为主要的温室气体, 其转化技术受到了广泛的关注和讨论。卤化物钙钛矿纳米晶凭借可调带隙, 高吸光系数, 长载流子扩散长度被视为一种极具潜力的理想材料, 但是其结构不稳定, 易受环境影响, 本文介绍了 ABX₃ 型钙钛矿的结构以及其结构不稳定的原因, 总结了目前提高其稳定性的方法, 并对未来钙钛矿的研究方向进行展望。

关 键 词 : 卤化物钙钛矿; 表面包覆; 表面钝化

The Factors Influencing the Stability of Perovskite Quantum Dots and The Methods for Stabilizing Them

Zhao Junwen

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065

Abstract : With the increasing global energy demand and greenhouse gas emissions, CO₂, as a primary greenhouse gas, has drawn widespread attention and discussion regarding its conversion technologies. Halide perovskite nanocrystals are regarded as a highly promising material due to their tunable bandgap, high absorption coefficient, and long carrier diffusion length. However, their structural instability and susceptibility to environmental factors limit practical applications. This article delineates the structure of ABX₃-type perovskites and elucidates the underlying causes of their structural instability. Furthermore, it summarizes current strategies for enhancing their stability and offers perspectives on future research directions in perovskite materials.

Keywords : halide perovskites; surface coating; surface passivation

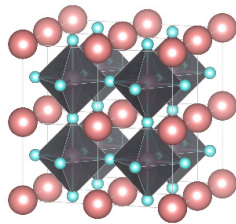
引言

随着全球能源需求的增长和温室气体排放的增加, CO₂ 气体如何通过光催化转化成可被利用的清洁能源受到了大家的广泛关注。然而, 现阶段的光催化 CO₂ 还原技术, 依旧面临光催化剂稳定性不足、量子效率偏低以及选择性调控困难等诸多挑战。^[1] 因此设计开发稳定性强, 高转化率以及良好转化率的光催化剂是我们研究的重要目标。相较于传统光催化剂稳定性差, 载流子迁移率低, 光吸收范围窄等问题,^[2] 卤化物钙钛矿纳米晶 (Halide Perovskite Nanocrystalss, HP NCs) 凭借可调带隙, 高吸光系数, 长载流子扩散长度在光催化领域展现了不容忽视的发展潜能。^[3]

目前研究重点聚焦于以铅卤钙钛矿为代表的金属卤化物,^[4] 基于此本文首先概述了金属卤化物钙钛矿的结构性能, 介绍了提高其稳定性的方法, 对金属卤化物钙钛矿材料未来发展进行展望。

一、金属卤化物钙钛矿的结构

卤化物钙钛矿纳米晶的典型晶体结构为 ABX₃ 型钙钛矿构型。在该结构中, A 位通常由有机阳离子占据; B 位一般为二价金属阳离子 (如 Pb²⁺), X 位则为卤素阴离子 (I⁻, Br⁻, Cl⁻ 等)。这些八面体通过共顶点连接, 在三维空间延展形成钙钛矿晶体的骨架结构, 从而构成高度对称的立方晶系。从结构图中我们可以看出 A 离子的半径过大会导致其他离子无处安置导致结构扭曲, 而 A 离子半径过小会导致钙钛矿基本结构无法成型, 基于此, 人们常用容忍因子 t 来衡量纳米晶结构稳定性。



1.1 卤化物钙钛矿典型晶体结构

容忍因子是衡量钙钛矿晶体结构稳定性的关键因素, 其公式

为其中 r_A, r_X, r_M 分别表示 A 离子, X 离子, M 离子的离子半径。其理想值为 0.813 ~ 1.107,^[1] 据先前研究表明 t 大于 0.9 的时候八面体结构会像立方相倾斜, 当 t 小于 0.8 时, 易形成正交或三方晶系结构。^[1]

二、提高钙钛矿结构稳定性方法

虽然卤化物钙钛矿材料在能效转换方面表现出色, 但是其结构及其不稳定, 容易受到外界环境的影响。为了提高其稳定性, 使其能够更好的在实际中应用生产, 目前我们主要采用表面包覆, 离子掺杂来提高钙钛矿结构的稳定性

(一) 表面包覆

表面包覆是一种提高钙钛矿纳米晶稳定性的方法,^[7] 具体来说就是在钙钛矿表面包覆一层稳定坚固的外壳来提高纳米晶的稳定性。钟海政团队^[8] 聚焦“通过聚合物包覆解决钙钛矿纳米晶稳定性差”的关键问题, 选择聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为包覆材料, 这种方法可有效避免 CsPbBr₃ 遇到高温分解。利用 PVDF 分子链与钙钛矿中的离子相互作用固定钙钛矿量子点, 阻止其在环境中发生离子扩散、团聚或重结晶; 同时利用 PVDF 的致密分子结构物理隔绝水分和氧气来减少外部环境诱导的降解。通过这种方法制备的样品光致发光量子产率 (PLQY) 高达 94.6% ± 1%, 接近理论最大值, 远超传统油酸 / 油胺配体钝化的钙钛矿纳米晶 (通常 PLQY < 80%); 采用多孔氧化铝包覆, 构建复合材料也可以提升钙钛矿纳米晶的稳定性。Bousanti 团队^[9] 采用原子层沉积 (ALD) 技术, 构建 CsPbBr₃ QD/AlO_x 无机纳米复合材料。选用高稳定性 AlO_x 作为保护层, 既解决高分子包覆热稳定性差的问题, 又通过 ALD 技术精准控制薄膜厚度, 在实现高效保护的同时保留材料光学性能。经过复合后的材料, 经过太阳光照射, 水中浸泡, 高温加热后性能无明显变化。稳定性得到了显著提升。陈洪燕课题组^[10] 采用“两步原位生长法”制备高稳定性复合材料。相较于单纯热注射法合成的量子点, 使用 ZIFs 包覆的样品稳定性显著提升, ZIFs 壳层有效隔绝了水氧侵蚀, 避免了 CsPbBr₃ 的降解的问题, 确保材料在复杂环境 (如潮湿、光照) 下仍能保持结构完整与光电性能稳定。相较于纯 CsPbBr₃ 材料, ZIFs 的高比表面积增强了 CO₂ 吸附能力; 二者的协同作用促进了光生载流子的分离与转移, 提高了载流子利用效率, 最终提升了催化反应速率与选择性。

(二) 离子掺杂

根据前文的介绍我们知道提高 CsPbI₃ 的 t 是提升其稳定性最

有效的方法之一。对于全无机 CsPbI₃ 钙钛矿, 增大 A 位阳离子的尺寸和减小 B 位阳离子和 X 卤素阴离子的半径可以调节 t 值进而稳定钙钛矿晶相。^[11]

陈任杰团队^[12] 采用热注入法制备锌离子掺杂溴化铯铅钙钛矿纳米晶体 (CsPbBr₃:Zn²⁺ NCs), Zn 的离子半径与 Pb 相似, 能够以掺杂的形式进入 CsPbBr₃ 的晶格位点从而优化晶格的原子排布, 提高整个钙钛矿晶格的形成能, 抑制空位缺陷产生; 另外掺杂过程优化了纳米晶表面态, 减少非辐射复合中心, 形成的界面结构进一步稳定表面。经过锌掺杂后的纳米晶光致发光量子产率 (PLQY) 高达 91.3%, 半峰全宽仅 15.5 nm, 显示出窄带高亮度发光特性; 环境空气稳定性大幅提升, 解决了纯 CsPbBr₃ 易降解的问题。另外铅的毒性及泄漏问题是限制钙钛矿材料规模化应用的重要因素, 通过掺杂 Zn 可以间接降低铅的泄漏风险, 提升应用安全性稳定性。王的团队^[13] 采用酸沉淀法合成 0D Cs₂Hf (ClBr)₆:Mo⁴⁺ 钙钛矿粉末, 通过调节 Cl⁻ 与 Br⁻ 比例优化晶格环境; 掺杂 Mo⁴⁺ 在钙钛矿晶格中引入新的杂质能级, 构架价带和到导带之间跃迁通道, 弥补纯 Cs₂HfCl₆ 材料的近红外发光缺失; 另外 Mo⁴⁺ 离子可选择性捕获晶格缺陷 (如空位、杂质原子), 促使载流子优先通过辐射跃迁释放能量, 从而提升发光效率; 同时 Br⁻ 部分取代 Cl⁻ 后, 降低晶格对称性, 显著增强辐射跃迁概率, 提升近红外发光强度。

三、未来发展展望

目前, 学界改善 LHP-QDs 稳定性的核心策略主要包括表面包覆、离子掺杂及表面配体钝化三类。本文系统阐述了这三类主流稳定化技术的基本作用原理与现阶段研究进展: 表面包覆通过 PVDF 聚合物或者氧化铝形成防护层, 隔绝外界侵蚀; 离子掺杂将 Zn²⁺、Bi³⁺ 等异质离子引入晶格, 强化晶体结构稳定性; 表面配体钝化通过硫酸根衍生物等配体与量子点表面缺陷配位, 减少非辐射复合中心。尽管上述方法均能不同程度提升稳定性, 但仍存在各自局限, 如配体易解吸、掺杂浓度难以精准调控、包覆层易导致光致发光猝灭等问题亟待解决。未来研究需重点聚焦优化制备工艺以实现降本简化与规模化生产, 深入探究配体作用、离子掺杂的微观作用机理, 同时大力开发低毒或无铅钙钛矿量子点体系以降低 Pb²⁺ 毒性风险, 最终突破商业化应用瓶颈。

参考文献

- [1] Monticelli S, Talbot A, Gotico P, et al. Unlocking full and fast conversion in photocatalytic carbon dioxide reduction for
- [2] 谭灿灿, 周迎梅, 周亚文, 等. 光催化二氧化碳还原催化剂的研究现状 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2025, 45(03): 126-128.
- [3] Wang Z, Mak C H, Feng J, et al. Nanoscale halide perovskites for photocatalytic CO₂ reduction: product selectivity, strategies implemented, and charge-carrier separation [J]. Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability, 2024, 12(32): 36. DOI: 10.1039/D4TA02446J.
- [4] 李鑫, 张太阳, 王甜, 等. 金属卤化物钙钛矿光催化的研究进展 [J]. 化学学报, 2019, 77(11): 1075-1088.
- [5] Formability of ABX₃ (X=F, Cl, Br, I) halide perovskites [J]. Acta Crystallographica, 2010, 64(6): 702-707. DOI: 10.1107/S0108768108032734.
- [6] Kovalenko M V, Protesescu L, Bodnarchuk M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals [J]. Science, 2017, 358(6364): 745. DOI: 10.1126/science.aam7093.
- [7] 何晓雄, 周浩, 何青泉, 等. 表面包覆稳定铅卤化物钙钛矿纳米晶研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1701-1721.
- [8] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, et al. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights [J]. Adv. Mater., 2016, 28(41): 9163-9168.
- [9] LOIUDICE A, SA R I S, OVEISI E, et al. CsPbBr₃ QD / AlO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(36): 10696-10701.
- [10] KONG Z C, LIAO J F, DONG Y J, et al. Core@ shell CsPbBr₃ @ zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. ACS Energy Lett., 2018, 3(11): 2656-2662.
- [11] 张地伟, 吴永真, 朱为宏. 金属离子掺杂提升全无机 CsPbX₃ 钙钛矿太阳能电池稳定性研究进展 [J]. 应用技术学报, 2020, 20(02): 111-117.
- [12] Chen, R.; Xu, Y.; Wang, S.; Xia, C.; Liu, Y.; Yu, B.; Xuan, T.; Li, H., Zinc ions doped cesium lead bromide perovskite nanocrystals with enhanced efficiency and stability for white light-emitting diodes. Journal of Alloys and Compounds 2021.
- [13] Wang, C.; Wang, J.; Wang, D., Efficient near-infrared photoluminescence and thermal stability in Mo⁴⁺ doped lead-free halide perovskites. Optical Materials 2025.