

高空气及热稳定性 CsPbBr₃ @ SiO₂ 复合量子点的制备

卢秀瑾, 张青红*, 王宏志, 李耀刚, 侯成义
(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 三溴铅酸铯量子点 (CsPbBr₃ QDs) 由于具有高的荧光量子产率与窄的半高峰宽, 其荧光波长可以覆盖整个可见光区。然而, 目前大多数有机无机卤素钙钛矿量子点的水氧及热稳定性较差, 通过改进的 Stöber 法直接在预先合成的 13 nm CsPbBr₃ QDs 表面包覆了一层无定型 SiO₂ 层, 成功制备了 SiO₂ 包覆的 CsPbBr₃ QDs (CsPbBr₃@SiO₂)。SiO₂ 包膜后形成了颗粒较大的聚集体, 量子点在颗粒内被保护且均匀分散, 其形状类似火龙果且量子产率高达 80.9%。CsPbBr₃@SiO₂ 在升温至 80℃ 后还能保持 90.7% 的 PL 强度, 在紫外灯下持续照射 120 h 后, 保持了 95.1% 的 PL 强度。CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点在水和乙醇气氛下均稳定, 有利于制造白光发光二极管器件。

关键词: 钙钛矿量子点; CsPbBr₃; SiO₂ 包覆; 荧光量子产率

中图分类号: TN304

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0156-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.034

Synthesis of CsPbBr₃@SiO₂ composite quantum dots with high air and temperature stability

LU Xiu-jin, ZHANG Qing-hong*, WANG Hong-zhi, LI Yao-gang, HOU Cheng-yi
(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Due to high fluorescence quantum yield and narrow half-peak width, cesium lead tribromide (CsPbBr₃) perovskites quantum dots (QDs) has the fluorescence wavelengths covering the entire visible region. However, most of the organic-inorganic halide perovskite quantum dots have poor stabilities to water, oxygen and heat, which is an urgent problem to be solved. Thus, SiO₂-coated CsPbBr₃ QDs (CsPbBr₃@SiO₂) is prepared by modifying the surface of pre-synthesized 13 nm CsPbBr₃ QDs with an amorphous SiO₂ layer through the modified Stöber method. After being coated by SiO₂, a large aggregate of particles is formed, and the quantum dots are protected and uniformly dispersed inside the particles. The structure of CsPbBr₃@SiO₂ composite quantum dots is similar with a pitahaya and the final quantum yield is as high as 80.9%. CsPbBr₃@SiO₂ can maintain 90.7% of PL strength after heating to 80℃, and even maintains 95.1% of PL strength after 120 hours of continuous exposure to UV light. In addition, CsPbBr₃@SiO₂ composite quantum dots are stable in water and ethanol atmospheres, which facilitates the fabrication of white light-emitting diode devices.

Key words: perovskite quantum dots; CsPbBr₃; SiO₂-coated; fluorescence quantum yield

有机无机卤素钙钛矿量子点原料易得、发光性能优异, 近年来广受关注, 最近报道的全无机铯铅卤化物钙钛矿 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 量子点不再含有有机铵离子, 稳定性有所改善, 更具应用前景。CsPbX₃ 量子点具有高的荧光量子产率 (PLQY)、稳定的荧光寿命、窄的 PL 峰, 可通过卤化物阴离子交换和量子尺寸效应调控其发射波长, 可在整个可见光范围内调节^[1-4]。2015 年曾海波等^[5]室温合成全无机钙钛矿量子点材料以来, 钙钛矿量子点材料的发展日新月异, 使得其研究有了突破性的进展。

然而, 钙钛矿量子点中的铯离子、卤素离子均为

水溶性离子, 晶体结构极易受破坏。因此, 大多数钙钛矿量子点的水、氧及热稳定性和紫外光稳定性较差^[6], 钙钛矿型量子点多只能分散在弱极性溶剂中, 而在极性较强的溶剂中会沉淀或分解^[7-9]。另外, 多数钙钛矿量子点含有重金属元素^[10], 暴露的铅离子毒性较强、生物相容性较弱也是亟待解决的一个问题。因此, 如何提高钙钛矿量子点材料的稳定性成为钙钛矿量子点材料研究的主要方向。

在提高量子点稳定性的方法中, 构建核壳结构的量子点、将结构不稳定的量子点保护在一层惰性壳层中已用于改善 CdSe、CH₃NH₃PbX₃ 量子点的稳定性并有显著效果^[11-14]。SiO₂ 为惰性无机材料, 稳

收稿日期: 2018-12-27; 修回日期: 2019-08-05

作者简介: 卢秀瑾 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿量子点的稳定性, m18217596893@163.com; 张青红 (1966-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为新型薄膜太阳能电池、光催化材料、有机/无机杂化材料, 通讯联系人, zhangqh@dhu.edu.cn。

定性及生物安全性较好, SiO₂ 包膜一方面可使量子点间不再发生紧密接触, 有效避免了因纳米晶团聚而导致的荧光淬灭; 另一方面, 氧化硅层有效隔绝了量子点与水、氧或极性溶剂等物质的直接接触, 有望提高材料的稳定性。此外, 氧化硅包覆还能有效抑制量子点晶体结构因受热造成的相转变及性能劣化, 从而提高其热稳定性。因此, 在钙钛矿量子点外层包覆一层惰性二氧化硅能够有效提高其稳定性。

笔者从合成二氧化硅微球的文献当中受到启发, 在溶液法制备 CsPbBr₃ 量子点的基础上, 通过改进的 Stöber 法^[15], 以无水的甲苯作为溶剂, 在碱性条件下对全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 量子点进行氧化硅包覆, 包覆过程中即使添加少量水或者乙醇, 量子点也不会被破坏, 成功合成了高空气及热稳定性的 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点。

1 实验

1.1 试剂

溴化铯 (CsBr, 99.9%)、溴化铅 (PbBr₂, 98%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%), 上海阿拉丁试剂公司生产; 甲苯 (99.9%)、油酸 (OA, 分析纯)、油胺 (OAm, 分析纯)、正硅酸四乙酯 (分析纯)、丙酮、氨水, 国药集团生产; 所有试剂均未进行二次提纯处理。

1.2 样品的制备

1.2.1 CsPbBr₃ 量子点的制备

将 0.04 mmol CsBr 与 0.04 mmol PbBr₂ 加入到 10 mL DMF 中, 同时加入 0.5 mL OAm 与 1.0 mL OA 作为表面配体, 制成前驱体溶液。取出 1.0 mL 已制好的前驱体溶液, 在剧烈搅拌下迅速加入到 10 mL 甲苯中, 制得绿色透明 CsPbBr₃ 量子点胶体。

1.2.2 氧化硅复合量子点的制备

首先在制得的 CsPbBr₃ 量子点胶体中加入 0.8 mL 浓氨水, 在另一只烧瓶中加入甲苯 2.5 mL 和 TEOS 1.6 mL, 分别常温密封高速搅拌 10 min。随后, 将 TEOS 和甲苯混合物迅速加入至上述含量子点的烧瓶, 室温反应 3.5 h。将所得产物于 8 000 r/min 转速离心 5 min, 上层清液丢弃, 保留底部沉淀, 并用甲苯离心 (8 000 r/min) 洗涤 3 次, 40℃ 真空干燥 16 h 即得。

1.3 样品的表征

利用日本 Rigaku 生产的 D/max-2550V 型 X 射线衍射仪以 10°/min 的扫速测试样品在 10~60° 范

围内的 X 射线衍射图 (XRD)。利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100F 型透射电子显微镜在 200 kV 的加速电压下测试样品的透射电子显微镜图片 (TEM)。利用美国 PTI 公司生产的 QM/TM 40 荧光光谱仪测量样品的激发、光致发光和荧光衰减光谱。

2 结果与分析

2.1 晶相和形貌分析

通过透射电子显微镜 (TEM) 表征所制备的复合量子点粉末, 结果如图 1 所示。

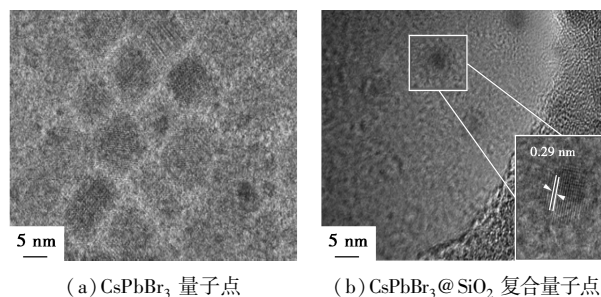


图 1 CsPbBr₃ 量子点和 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的 TEM 图

图 1 CsPbBr₃ 量子点和 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的 TEM 图

从图 1(a) 中可以看出, 所合成的 CsPbBr₃ 量子点为立方晶, 平均晶粒尺寸约为 13.2 nm。由图 1(b) 可以看出, CsPbBr₃ 量子点均匀地分散在氧化硅球内部, 呈现类似火龙果结构和形状, 碱性条件下, TEOS 可在甲苯中水解-缩聚, 并将量子点包裹在氧化硅球的内部。以 TEOS 为硅源合成 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的包覆过程如图 2 所示, TEOS 分子进入溶剂后在范德华力的作用下吸附在 CsPbBr₃ 量子点表面, 在碱及水的作用下, TEOS 中的烷氧基硅烷基团开始水解, 得到的硅醇基团进一步缩合形成二氧化硅壳包裹整个颗粒, 先形成的包裹粒为晶种诱导 SiO₂ 继续包膜, 最终形成大的颗粒。

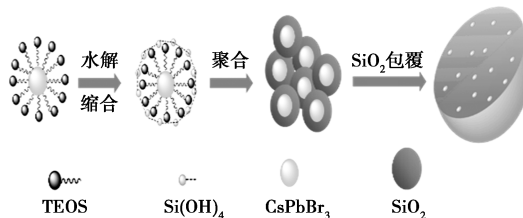
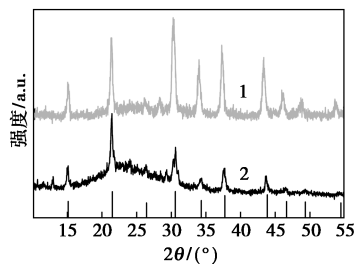


图 2 以 TEOS 为硅源合成 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的反应机理

将所得 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点与 CsPbBr₃ 量子点进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 2 条谱线均与立方相 CsPbBr₃ 晶体的标准衍射图谱 (PDF 卡片号: 54-0752) 的重要衍射峰一

致,表明所合成的 CsPbBr₃ 量子点为立方相钙钛矿结构,且被包覆过程中晶体结构未被破坏。但其衍射峰变宽,且图中 20~30° 有 1 个向上隆起的馒头峰,这是氧化硅的特征峰^[16],说明在合成过程中氧化硅成功包覆,且包覆后的量子点晶体尺寸较未包覆的更小一些。



1—CsPbBr₃; 2—CsPbBr₃@SiO₂

图 3 CsPbBr₃ 量子点和 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的 XRD 图

2.2 复合量子点的 FT-IR 表征

CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点粉末的红外光谱如图 4 所示。

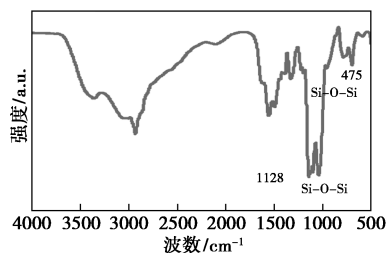
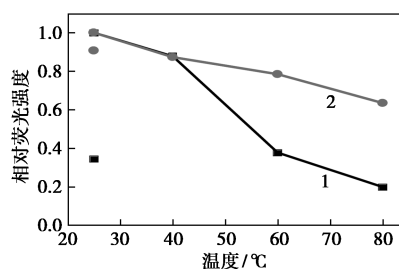


图 4 CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点的红外吸收光谱图

由图 4 中可以看出,2 800~3 000 cm⁻¹ 处的振动峰是材料中残留的有机配体分子长链中亚甲基(-CH₂)的对称伸缩振动和 C-H 不对称伸缩振动产生的^[17],在 3 200~3 570 cm⁻¹ 范围有较宽的振动峰,这是由于亲水性 SiO₂ 吸附少量水,水分子中 H-O 的伸缩振动引起^[18]。1 100 cm⁻¹ 处与 475 cm⁻¹ 处有明显的振动峰,证明有 Si-O-Si 存在,CsPbBr₃ 量子点表面形成了硅氧网状结构。

2.3 复合量子点的稳定性分析

CsPbBr₃ 量子点和氧化硅复合量子点均为室温(20℃)合成,其中复合量子点的量子产率高达 80.9%。将所得样品分别加热至 40、60、80℃ 时保温 15 min 后,测试其在 365 nm 激发光下的发射光谱,比较了峰值随温度的变化情况,结果如图 5 所示(图中孤点为材料再次冷却到室温(20℃)时的发射光谱峰值)。

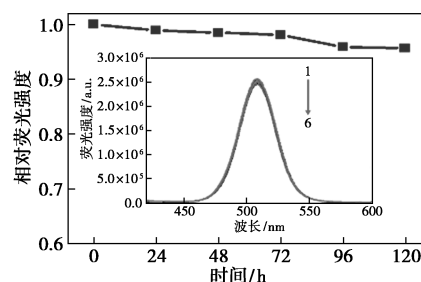


1—CsPbBr₃; 2—CsPbBr₃@SiO₂

图 5 CsPbBr₃ 量子点和复合量子点的荧光稳定性

由图 5 中可以看出,由于氧化硅的包膜作用,CsPbBr₃@SiO₂ 复合量子点与纯 CsPbBr₃ 量子点相比有更出色的热稳定性,同样加热到 80℃ 后再冷却到室温,复合量子点的 PL 强度还能保持为原来的 90.7%,而未进行氧化硅包覆的 CsPbBr₃ 量子点 PL 强度降为原来的 34.5%,这主要是由于 SiO₂ 保护了量子点受热过程中因水解导致的性能劣化。

为了研究复合量子点的光稳定性,在 UV 灯下(365 nm、6 W)连续照射 CsPbBr₃ QD@SiO₂ 粉末,结果如图 6 所示。



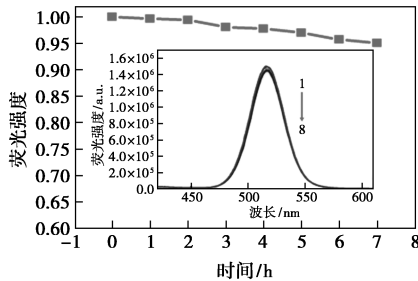
1—0 h; 2—24 h; 3—48 h; 4—72 h; 5—96 h; 6—120 h

图 6 复合量子点粉末的光稳定性(插图为 PL 谱图)

由图 6 可以看出,24 h 后没有观察到明显的 PL 强度降低,即使经 120 h 照射后,仍能保持 95.7% 的初始 PL 强度。近几年来,有研究表明光照会诱导 QD 生长,这种晶粒生长机制需要晶粒中的化学键振幅更大、更为活跃^[19-20]。但是,由于激子结合能降低和缺陷增加,较大的尺寸通常导致相对较低的 PL 量子效率。然而,对于二氧化硅内部的 CsPbBr₃ QD, SiO₂ 阻隔了晶粒的融合长大。本体系中, SiO₂ 质量分数较高,其存在完全抑制了 CsPbBr₃ QD 之间的紧密接触和再生长。因此, CsPbBr₃ QD@SiO₂ 复合材料显示出优异的光稳定性,而没有观察到 PL 峰红移和明显的 PL 强度下降。

CsPbBr₃ 量子点是离子晶体,在极性溶剂中容

易受到质子攻击而导致八面体结构被破坏。为了测试该材料在极性溶剂中的稳定性,将氧化硅包覆后的量子点材料分散在乙醇中,每隔1 h测试1次其发射光谱的荧光强度,结果如图7所示。



1—0 h; 2—1 h; 3—2 h; 4—3 h; ; 5—4 h; 6—5 h; 7—6 h; 8—7 h

图7 复合量子点粉末分散在乙醇中长时间的稳定性(插图为PL谱图)

由图7可以看出,7 h后,PL强度仍保持为原来的95.1%,说明量子点被氧化硅包覆后,氧化硅层隔绝了纳米晶与乙醇的接触,成功提高了材料在极性溶剂中的稳定性。此外,未检测到PL峰红移,表明量子点在二氧化硅内部具有高的尺寸稳定性,没有明显长大。

2.4 复合量子点的荧光寿命表征

材料的荧光寿命测试结果如图8所示。

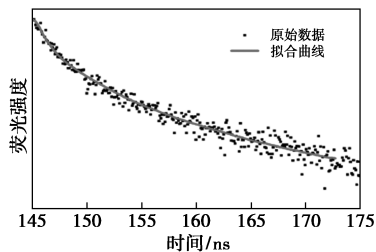


图8 复合量子点的荧光寿命图

通过对荧光衰减光谱进行线性拟合发现,荧光衰减过程呈现双指数函数变化,使用指数方程(1)拟合衰减曲线,对应得到一长一短两个荧光寿命,分别对应于电子-空穴对的辐射复合和表面态相关的非辐射复合:

$$f(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) + K \quad (1)$$

其中: A_i 为衰减幅度; τ_i 为衰减时间; K 为基线偏移的常数。

平均荧光寿命的计算式为^[21]:

$$\tau_{ave} = (\sum A_i \tau_i^2) / (\sum A_i \tau_i) \quad (2)$$

由图8中可以看出,CsPbBr₃@SiO₂复合量子点的荧光寿命为5.59 ns,相比纯CsPbBr₃量子点下降

了将近60%。因为荧光寿命是激子从基态跃迁到激发态上,再以辐射跃迁的形式发出荧光回到基态之前在激发态停留的时间,由于包覆后激子受环境影响在体系中与氧化硅分子碰撞,通过非辐射过程失去其电子的激发能量,从而降低激发态寿命。

3 结论

采用改进的Stöber法,以TEOS为硅源,将室温合成的CsPbBr₃量子点进行了氧化硅包覆,制备出具有高稳定性的火龙果型氧化硅复合量子点。该复合量子点荧光寿命为5.59 ns,发光峰位置在506 nm,半峰宽为22 nm,能够发出强烈绿色荧光,量子产率可达80.9%。CsPbBr₃@SiO₂复合量子点拥有良好的光、热稳定性,同时在极性溶剂和水、氧存在的条件下仍能保持优异的发光特性。分散于乙醇中7 h后仍能保持95.1%的初始荧光强度,且发光峰位置、形状均未发生改变。因此,具有优异的荧光特性和高的稳定性,CsPbBr₃@SiO₂复合量子点材料为高性能显示和照明技术带来了希望。

参考文献

- [1] Smock S R, Williams T J, Brutchey R L. Quantifying the thermodynamics of ligand binding to CsPbBr₃ quantum dots[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(36): 11885–11889.
- [2] Li C, Zang Z, Chen W, *et al.* Highly pure green light emission of perovskite CsPbBr₃ quantum dots and their application for green light-emitting diodes[J]. *Optics Express*, 2016, 24(13): 15071–15078.
- [3] Li Z, Kong L, Huang S, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr₃ perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(28): 8246–8250.
- [4] Wei K, Xu Z, Chen R, *et al.* Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite CsPbBr₃ quantum dots[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(16): 3821–3824.
- [5] Li X, Wu Y, Zhang S, *et al.* CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2435–2445.
- [6] Deng W, Fang H, Jin X, *et al.* Organic-inorganic hybrid perovskite quantum dots for light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(18): 4831–4841.
- [7] Park Y S, Guo S, Makarov N S, *et al.* Room temperature single-photon emission from individual perovskite quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 10386–10393.

(下转第164页)

- 2014, 478: 107–116.
- [9] Xu N, Gong J, Huang Z. Review on the production methods and fundamental combustion characteristics of furan derivatives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 1189–1211.
- [10] 刘迎新, 曾茂, 楼炯涛, 等. 5-羟甲基糠醛选择性加氢制备 2,5-二甲基呋喃研究进展 [J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(2): 255–265.
- [11] 张颖, 贾闻达, 傅尧. 多相催化 5-羟甲基糠醛转化为 2,5-二甲基呋喃的研究进展 [J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(4): 1–12.
- [12] Hu L, Tang X, Xu J X, *et al.* Selective transformation of 5-hydroxymethylfurfural into the liquid fuel 2,5-dimethylfuran over carbon-supported ruthenium [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(8): 3056–3064.
- [13] Mitra J, Zhou X Y, Rauchfuss T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: Decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 307–313.
- [14] Luo J, Arroyo-Ramirez L, Wei J F, *et al.* Comparison of HMF hydrodeoxygenation over different metal catalysts in a continuous flow reactor [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 508: 86–93.
- [15] Chen M Y, Chen C B, Zada B, *et al.* Perovskite type oxide-supported Ni catalysts for the production of 2,5-dimethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(13): 3858–3866.
- [16] Nishimura S, Ikeda N, Ebitani K. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2014, 232: 89–98.
- [17] Luo J, Yun H, Mironenko A V, *et al.* Mechanisms for high selectivity in the hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural over Pt Co nanocrystals [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(7): 4095–4104.
- [18] Yang P, Xia Q, Liu X, *et al.* High-yield production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over carbon supported Ni-Co bimetallic catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 1015–1020.
- [19] 王新雷, 马奎, 郭丽红, 等. 蒸氨法制备铜硅催化剂的二甲醚水蒸气重整制氢性能 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(8): 1699–1708.
- [20] 杜泽宇, 朱明, 包喆宇, 等. 硅源对蒸氨法制备 Cu/SiO₂ 催化剂催化甲醇裂解制氢的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 692–699.
- [21] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257(1): 172–180.
- [22] 吴静, 申延明, 王坤院, 等. CuO–CaO/SiO₂ 超细催化剂结构及糠醛加氢反应性能的研究 [J]. *分子催化*, 2003, 17(5): 321–325.
- [23] Zhu Y F, Kong X, Cao D B, *et al.* Rising calcination temperature enhances the performance of Cu catalysts: Contributions of support [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3675–3681.
- [24] Srivastava S, Jadeja G C, Parikh J. Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(4): 699–709.
- [25] Zhu Y F, Kong X, Zheng H Y, *et al.* Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(8): 4208–4217. ■
-
- (上接第 159 页)
- [8] Zhang M, Tian Z Q, Zhu D L, *et al.* Stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 9496–9500.
- [9] Huang H, Susha A S, Kershaw S V, *et al.* Control of emission color of high quantum yield CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots by precipitation temperature [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 581–583.
- [10] Liu H, Wu Z, Shao J, *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ perovskite quantum dots with high Mn substitution ratio [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2239–2247.
- [11] 王石泉, 李娟, 徐铸德, 等. 硒化镉量子点的二氧化硅包覆 [J]. *胶体与聚合物*, 2007, 25(1): 23–24.
- [12] Yang M, Peng H, Zeng F, *et al.* In situ silica coating-directed synthesis of orthorhombic methylammonium lead bromide perovskite quantum dots with high stability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 509: 32–38.
- [13] Liu X, Shou D, Chen C, *et al.* Core-shell structured polypyrrole/mesoporous SiO₂ nanocomposite capped with graphene quantum dots as gatekeeper for irradiation-controlled release of methotrexate [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 81: 206–212.
- [14] Huang S, Li Z, Kong L, *et al.* Enhancing the stability of CH₃NH₃PbBr₃ quantum dots by embedding in silica spheres derived from TMOS in “Waterless” toluene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5749.
- [15] Sun C, Zhang Y, Ruan C, *et al.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10088–10094.
- [16] Ding N, Zhou D, Sun X, *et al.* Highly stable and water-soluble monodisperse CsPbX₃/SiO₂ nanocomposites for white-LED and cells imaging [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(34): 345703.
- [17] Ma Y, Li Y, Ma S, *et al.* Highly bright water-soluble silica coated quantum dots with excellent stability [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(31): 5043–5051.
- [18] An M, Cui J, He Q, *et al.* Down-/up-conversion luminescence nanocomposites for dual-modal cell imaging [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(9): 1333–1339.
- [19] Chen J, Liu D, Al-Marri M J, *et al.* Photo-stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for optoelectronic application [J]. *Science China Materials*, 2016, 59(9): 719–727.
- [20] Wang Y, Li X, Sreejith S, *et al.* Photon driven transformation of cesium lead halide perovskites from few-monolayer nanoplatelets to bulk phase [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(48): 10637–10643.
- [21] Ren X, Yang D, Yang Z, *et al.* Solution-processed NbSnO₂ electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2421–2429. ■