

## BN/CsPbX<sub>3</sub> 复合纳米晶的制备及其白光 LED 应用

董宇辉, 曾书玉, 韩博宁, 薛洁, 宋继中, 曾海波

(南京理工大学 材料科学与工程学院, 纳米光电材料研究所, 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 南京 210094)

**摘要:** 全无机钙钛矿(CsPbX<sub>3</sub>)纳米晶因其出色的光电特性在光电子器件领域具有广泛应用, 然而稳定性依然是制约其发展的瓶颈。本工作结合当前的研究进展, 采用全固态反应, 通过对球磨参数以及反应物配比等多种条件的调控研究, 实现了在空气中可稳定放置 60 d 以上的 BN/CsPbX<sub>3</sub> 复合纳米晶荧光粉, 其发光中心波长可覆盖 417~680 nm 的范围, 发光峰半高宽为 23~47 nm, 展示出极高的色纯度。在出色发光性能基础上, 进一步将其直接应用于白光 LED 照明, 获得了出色、稳定的发光性能。在空气中放置 1 m 后, 其亮度衰减仅为 0.7%, 且连续工作 2 h 后, 衰减程度小于 4%, 展现出优异的工作稳定性。

**关键词:** 无机钙钛矿; 稳定性; 全固态反应; 白光 LED 应用

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## BN/CsPbX<sub>3</sub> Composite Nanocrystals: Synthesis and Applications in White LED

DONG Yu-Hui, ZENG Shu-Yu, HAN Bo-Ning, XUE Jie, SONG Ji-Zhong, ZENG Hai-Bo

(MIT Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, Institute of Optoelectronics & Nanomaterials, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** All inorganic perovskite (CsPbX<sub>3</sub>) nanocrystals has wide applications in the field of optoelectronic devices due to its excellent photoelectric characteristics, however, stability is still the bottleneck restricting its development. Combining with the current research progress, the BN/CsPbX<sub>3</sub> composite nanocrystals phosphors was synthesized *via* all-solid-state reactions. During the process, parameters of ball milling, ratio of reactants and other reaction conditions were optimized, thus the BN/CsPbX<sub>3</sub> composite nanocrystals can be stable in the air for more than 60 days. Its luminescence wavelength can cover the range of 417-680 nm with full width at half maximum of 23-47 nm, showing high color purity, and was further used in white LED with high stability and luminance. After placed in the atmosphere for a month, the attenuation of LED luminance is only about 0.7%, and less than 4% deterioration was observed after continuous work of 2 h, showing great working stability.

**Key words:** all-inorganic perovskite; stability; all-solid-state reaction; white LED applications

收稿日期: 2018-05-02; 收到修改稿日期: 2018-07-24

基金项目: 国家重点研发项目(2016YFB0401701); 国家基础研究计划(2014CB931702); 国家自然科学基金(51572128, 61604074, 21403109, 51672132); NSFC-RGC 项目(5151101197); 江苏省自然科学基金(BK20160827); 中国博士后科学基金(2016M590455); 中央大学基础研究基金(30917011202, 30915012205); 江苏高校优势学科建设工程项目 National Key Research and Development Program of China (2016YFB0401701); National Basic Research Program of China (2014CB931702); National Natural Science Foundation of China (51572128, 61604074, 21403109, 51672132); NSFC-RGC (5151101197); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20160827); China Postdoctoral Science Foundation (2016M590455); Fundamental Research Funds for the Central Universities (30917011202, 30915012205); PAPD of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 董宇辉(1991-), 女, 讲师. E-mail: dong.yuhui@njust.edu.cn

通讯作者: 曾海波, 教授. E-mail: zeng.haibo@njust.edu.cn

近几年, 全无机钙钛矿纳米材料(尤其是 CsPbX<sub>3</sub>, X=Cl, Br 或 I)因其超高的光致发光效率(PL QY)、可调谐的发光波长、超窄的发光峰半高宽(FWHM)等成为发光领域的热点材料<sup>[1-3]</sup>, 被广泛应用于白光照明<sup>[1, 4]</sup>、发光二极管<sup>[5-6]</sup>、太阳能电池<sup>[7-8]</sup>、光电探测器<sup>[9-10]</sup>等光电子器件领域。在白光照明领域, 基于 CsPbX<sub>3</sub> 极高的色纯度和发光效率, 若能实现其荧光粉的大批量制备, 可得到高亮度、广色域的照明光源。目前关于 CsPbX<sub>3</sub> 材料的制备、性质及应用等工作的报道已十分详尽, 然而距离实际应用仍然非常遥远, 制约其发展的瓶颈在于稳定性。由于 CsPbX<sub>3</sub> 自身的离子特性, 其在空气稳定、水稳定、光稳定以及热稳定性方面均面临着严峻挑战<sup>[11]</sup>。当前用于解决稳定性的策略主要是通过在其表面包裹如 Si、SiO<sub>2</sub>、大分子等材料<sup>[12-15]</sup>, 以隔绝外界环境对它的影响, 从而提高稳定性。但是以上方法主要通过溶液法完成包裹, 由于钙钛矿的离子特性, 对溶剂的选择相对困难, 尤其是极性溶剂对其破坏作用较大; 此外溶液法制备容易引入杂质, 需要进行较为复杂的后处理过程, 且会对环境造成污染<sup>[16-17]</sup>。

基于以上考虑, 全固态合成 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶(NCs)是很好的解决方法, 然而目前的报道十分匮乏<sup>[18]</sup>, 且并未解决其稳定性的问题。本研究旨在采用全固态反应制备超稳定 CsPbX<sub>3</sub> NCs, 制备过程无溶剂参与, 亦无需进一步清洗或后处理, 且为一步法的简单反应, 有利于大批量制备。采用具有防水特性的 BN 与 CsPbX<sub>3</sub> NCs 进行复合, 通过一步法的全固态球磨反应制备一系列超稳定的 CsPbX<sub>3</sub> NCs, 通过改变卤素成分可实现 417~680 nm 的发光峰位调控。该方法制备的 CsPbX<sub>3</sub> NCs 荧光粉可在空气中稳定放置 60 d 以上, 并基于合理的多色荧光粉配比, 将其应用于白光 LED 照明领域, 器件表现出优异的发光性及稳定性。

## 1 实验方法

CsPbX<sub>3</sub> NCs 的典型合成: 等摩尔比的 CsX、PbX<sub>2</sub> (Macklin, 1 mmol), 微米级的 h-BN 粉末(XFNANO, NO: XFBN02, 0.1 g), 以及双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB, Aladdin, 0.1 g), 在开放的氛围下将以上原料放入行星球磨机(QM-3MP4)的尼龙球磨罐中, 并配备直径为 3 mm 的 ZrO<sub>2</sub> 球, 球料重量比为 30:1。行星球磨机的转速设置为 500 r/min, 球磨 2~7 h 后获得均匀的 CsPbX<sub>3</sub> NCs。

白光 LED 的构筑: 将 CsPbX<sub>3</sub> NCs 分散于 PMMA 的甲苯溶液中搅拌均匀, 形成 CsPbX<sub>3</sub> NCs/PMMA

的混合溶液, 将混合溶液滴涂在蓝光 LED 芯片(发光中心峰为 460 nm)上, 真空下 60℃ 烘干约 12 h。

测试与表征手段: CsPbX<sub>3</sub> NCs 的结晶质量由 X 射线衍射(XRD, Bruker-AXS D8 Advance)表征。扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析由 FEI Quanta 250F 设备完成。光致发光(PL)光谱通过荧光光谱仪测试(Varian Cary Eclipse)。LED 的器件性能测试通过电源(Keithley 2400)及外量子效率测试系统(C9920-12, Hamamatsu Photonics)进行评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CsPbX<sub>3</sub> NCs 的可控制备

本文采用全固态球磨反应实现 CsPbX<sub>3</sub> NCs 的可控制备, 并在一定程度上解决了其稳定性的关键问题, 其合成示意图如图 1(a)所示。整个合成过程没有惰性气体保护, 未隔绝氧气和水, 该反应模式可以制备大批量的 CsPbX<sub>3</sub> NCs 荧光粉, 与工业化生产兼容性好。图 1(b)为扩大规模制备的碘基红色荧光粉, 在紫外光的照射下, 发出红色的荧光, 粉末并未采取任何后处理。

为了系统地优化球磨条件, 如研磨介质的大小、球料比、球磨转速等, 研究其对 CsPbX<sub>3</sub> NCs 光学性能的影响, 对不同反应条件制备的 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 粉末 PL 光谱进行测试表征(图 S1~S3)。从磨介 ZrO<sub>2</sub> 球的尺寸、球料比以及球磨转速三方面进行了研究, 研究表明, 在相同的测试条件下, 磨介 ZrO<sub>2</sub> 球尺寸为 3 mm、球料比为 30:1 以及转速为 500 r/min 时, CsPbBr<sub>3</sub> NCs 的发光性能最佳, 且发光色纯度最高。

采用全固态球磨方法, 通过调节原料中卤素的比例实现发光波长的调谐。其多色粉末的 PL 光谱见图 2(a), 由图可见, 其发光峰位在 417~680 nm 的范围内可调, 几乎覆盖整个可见光波段。相应的, 其

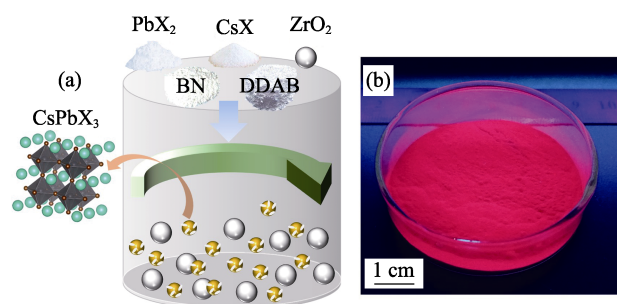


图 1 全固态球磨合成 CsPbX<sub>3</sub> NCs 示意图(a)和紫外光(365 nm)激发下的大产量红色钙钛矿荧光粉末照片(b)

Fig. 1 Scheme of the all-solid-state ball milling procedure for synthesis of CsPbX<sub>3</sub> NCs (a) and optical image of large-scale red emission powder under UV light excitation (365 nm) (b)

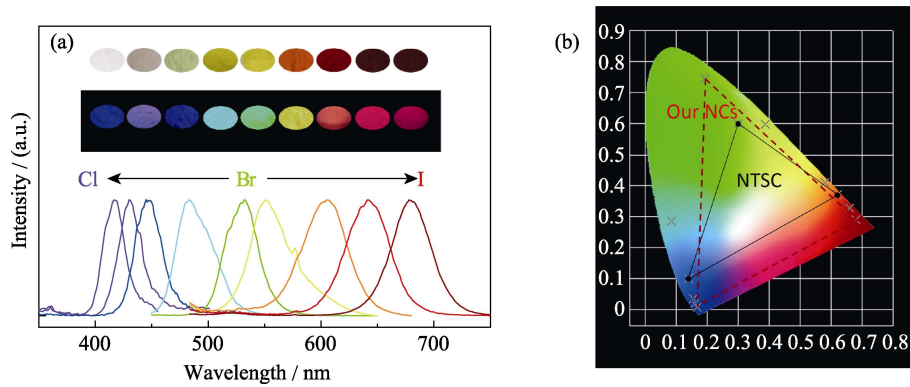


图 2 (a)不同组分  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的 PL 光谱, 内部插图为在正常日光和紫外光(黑色背景)下相应粉末的照片; (b)  $\text{Pe-NCs}$  的色域光谱(内黑线为 NTSC)

Fig. 2 (a) PL emission spectra of  $\text{CsPbX}_3$  NCs powder, the corresponding optical images under normal daylight and UV light (black background) were exhibited inside; (b) Color gamut spectra of perovskite NCs (the inner black line indicating NTSC)

多色粉末的实物图见其插图, 上层为自然光下的  $\text{CsPbX}_3$  NCs, 而下层为 365 nm 紫外光辐照下的照片, 可见该方法对于合成不同组分的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 具有普适性, 不仅如此, 图中  $\text{CsPbX}_3$  NCs 发光谱的半峰宽(FHWM)均在 23~47 nm 的范围(发光性能汇总见表 S1), 展示了出色的发光色纯度。文献报道中有过饱和再结晶、微流体平台以及快速阴离子交换等溶液方法<sup>[1, 17, 19-20]</sup>, 表 S2 中详细对比了这些方法制得的 NCs 性能参数, 研究表明本文报道的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 性能可与之比拟。可见该方法合成的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 具有发光波长可调、高色纯度等优点, 在白光 LED 应用领域有巨大潜力。考虑白光 LED 应用中的关键参数——色域, 对所制备  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的色域进行测试表征, 如图 2(b)所示。其国际标准 NTSC 的色坐标分别为: 蓝色(0.155, 0.07), 绿色(0.31, 0.595), 红(0.63, 0.34), 如图 2(b)中黑色线所示。图中其余各点为球磨法制备的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 色坐标, 由图可知, 本文报道的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 表现出更广的显示色域, 使颜色更鲜艳、还原度更高。其优良的发光性能将推进钙钛矿荧光粉在显示和照明领域的应用。

在成功制备了发光波长可调谐的  $\text{CsPbX}_3$  荧光粉后, 对其微观结构进行了进一步表征研究。图 3 为不同卤素比例  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的 SEM 照片, 分别对应于图 2 的九个典型样品。从图 3(a)~(e), Cl/Br 比例逐渐减小, 原材料中对应的比值依次为 3/0、2.5/1、2/1、1/2 和 0/3; 类似地, 从图 3(f)~(i), Br/I 的比例逐渐减小, 比例依次为 2/1、1/2、1/2.5 和 0/3。由图可知, NCs 的尺寸分布为几十至上百纳米, 且不同组分的  $\text{CsPbX}_3$  NCs 均具有较为均匀的尺寸。这是由于尽管没有溶剂参与反应过程, 但是高速的球磨过程和研磨介质间的作用力提供了一个高温、高压的

环境, 有助于  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的形核与生长<sup>[21-22]</sup>, 结晶质量良好, 并已由 XRD 验证(见图 S4)。以上结果说明全固态的球磨反应是一种普适的、可用于制备高结晶质量、发光波长可调  $\text{Pe-NCs}$  的方法, 将推动钙钛矿在实际产业中的应用。

鉴于  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的空气稳定性至关重要, 将直接影响在器件中的应用, 选取最难实现稳定性的  $\text{CsPbI}_3$  NCs 作为典型代表, 对其在空气中的稳定性进行了测试表征。将  $\text{CsPbI}_3$  粉末放置在开放的大气中, 跟踪记录了 60 d 内的 PL 强度变化如图 4(a)。研究表明,  $\text{CsPbI}_3$  粉末的 PL 强度随着时间的推移衰减缓慢, 在 2 m 后依然保持了初始值(PL QY 为 19.14%)的 80%, 具有出色的稳定性, 打破了  $\text{CsPbI}_3$  荧光粉稳定性差的发展瓶颈。进一步对其结晶性进行同步跟踪监测(图 4(b)), 亦未观察到结晶性的明显变化, 表明在 60 d 的时间里, 钙钛矿  $\text{CsPbI}_3$  NCs 并未发生明显相变过程, 除了标示出的略微过量的 CsI, 所有的峰位几乎保持着  $\text{CsPbI}_3$  正交相, 进一步验证了粉末的稳定性。而图 4(c)为  $\text{CsPbI}_3$  粉末在自然光和紫外光下的实物变化过程。由图可见, 随着时间推移, 在放置 60 d 后, 其发光强度与初始情况相比仅有略微的降低, 即使在潮湿的空气中, 亦表现出优异的空气稳定性, 将打破  $\text{CsPbX}_3$  NCs 的应用限制, 拓宽其适用的范围。

本研究通过复合 BN 粉末制备了高稳定的  $\text{CsPbI}_3$  NCs 粉末, 利用 BN 对钙钛矿进行包裹, 达到隔绝水氧的作用, 其用量将起到至关重要的作用。图 5(a)为不同 BN 用量对粉末发光稳定性的调控。由图可知, 当原料中 BN 的含量过低时,  $\text{CsPbI}_3$  NCs 粉末的发光十分不稳定, 不到 1 d, 荧光便淬灭, 这是由于包裹量过少, 而  $\text{CsPbI}_3$  在暴露的空气中十分不稳定。而当 BN 含量不断增加, 其发光稳

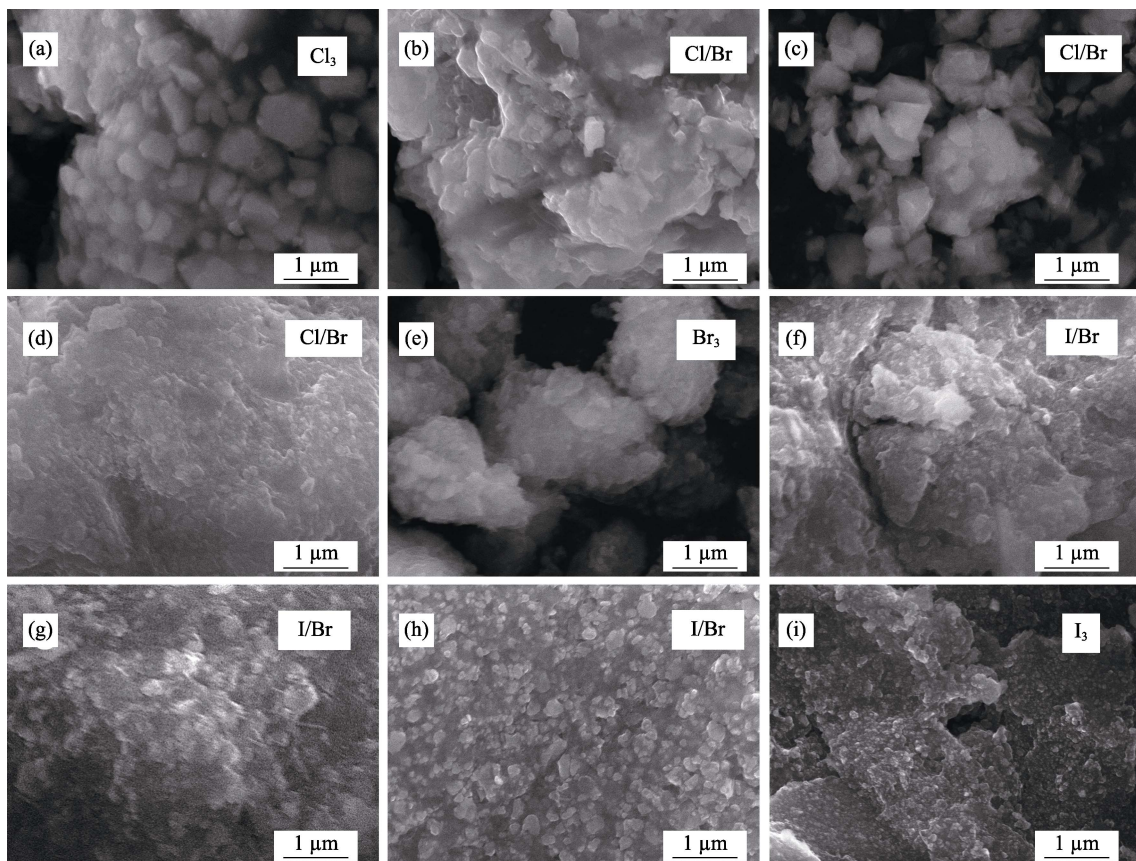


图 3 不同成分 CsPbX<sub>3</sub> NCs 的 SEM 照片表征, (a)~(i) 分别对应图 2 中九个典型样品

Fig. 3 SEM images of CsPbX<sub>3</sub> NCs

(a-e): SEM images of CsPbCl<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> NCs, the content of Br increases from (a) to (e); (f-i): SEM images of CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> NCs, the proportion of Br decreases from (f) to (i)

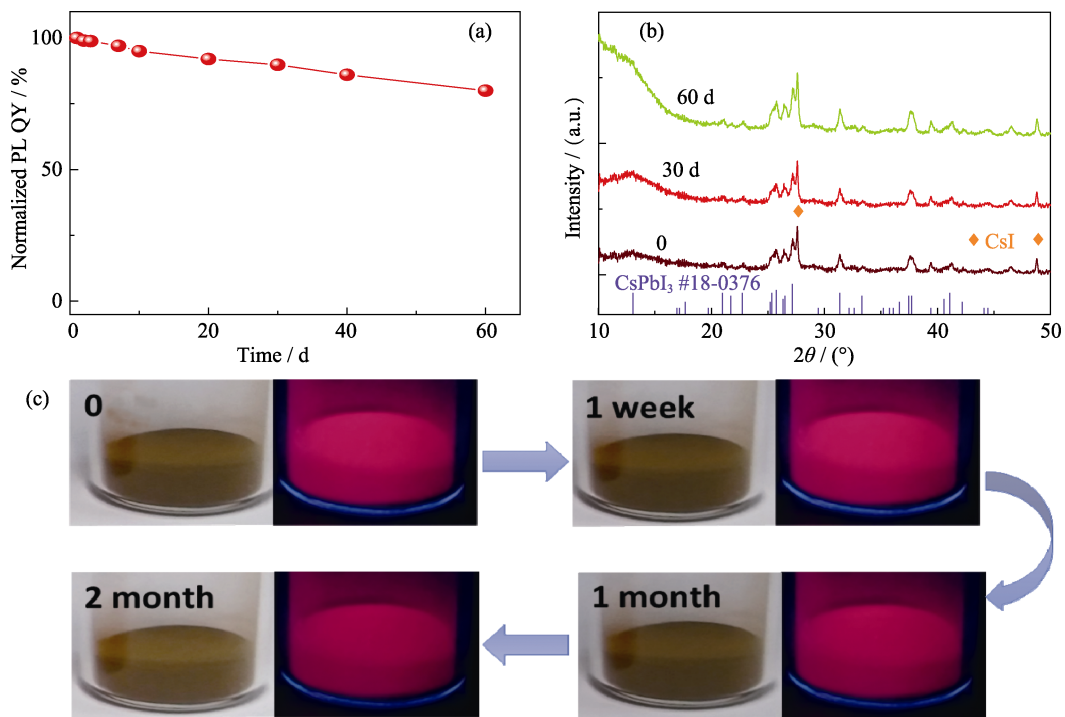
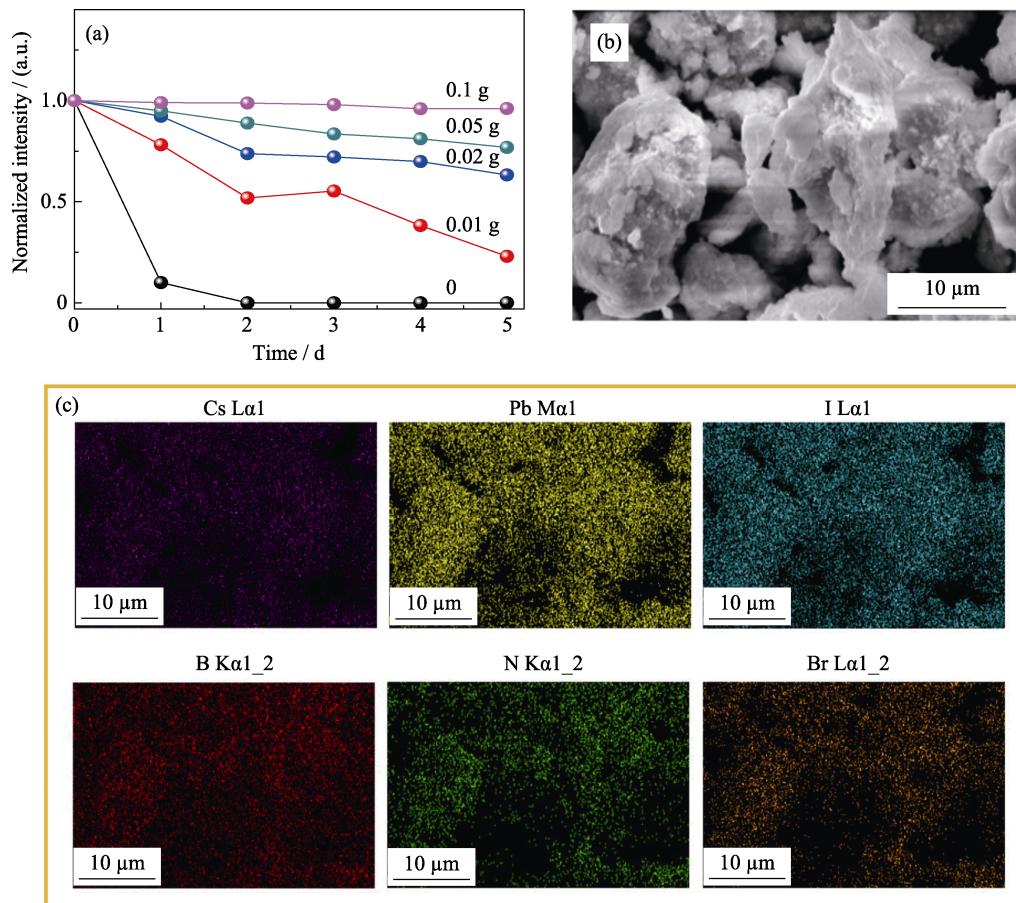


图 4 空气中稳定的 CsPbI<sub>3</sub> NCs 粉末

Fig. 4 The air stability of CsPbI<sub>3</sub> NCs powder

(a) The PL stability exposed in air; (b) X-ray diffraction (XRD) pattern of CsPbI<sub>3</sub> NCs powder; (c) Photographs of the powder samples with time changing under the sunlight (left) and UV light (right)

图 5 CsPbI<sub>3</sub> NCs 的稳定性分析Fig. 5 Analysis of air stability of CsPbI<sub>3</sub> NCs

(a) Stability test of CsPbI<sub>3</sub> NCs powder with different BN quantity; (b) SEM image of CsPbI<sub>3</sub> NCs; (c) Energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping images of (b)

定性得到明显提升。当添加量为 0.1 g 时, 荧光强度 1 w 内均未出现明显衰减, 与图 4 中结果相吻合。然而当进一步增加 BN 用量, 荧光强度将出现显著衰减(图 S5), 这可能是由于过量的 BN 影响了钙钛矿粉末的合成过程, 因此, 本文将 BN 的用量固定为 0.1 g。对于此配比制备的 CsPbI<sub>3</sub> 粉末也采用 SEM 及 EDS 进行了分析, 如图 5(b)和(c)所示。研究表明, 由于无溶剂参与反应过程, 图 5(b)的大范围 SEM 照片中粉末有轻微的团聚, 与图 3 结果相似, 但不影响其性能。其相应的 EDS 元素分析图谱在图 5(c)中呈现, 可知粉末中 B 和 N, 与 Cs、Pb 和 I 的分布几乎完全同步, 说明 BN 在大范围内分布均匀, 球磨反应十分充分。此外, 在元素成分中亦看到了少量的 Br, 这是由于使用的表面活性剂 DDAB 中含有一定量的 Br, 分布也十分均匀。在图 S6 中也进一步得到了验证, 其含量约为 7.67%。

在前文叙述中, 已经制得在敞开的环境中可稳定存在的钙钛矿荧光粉末, 在此基础上, 结合蓝光 LED 芯片, 将其应用于白光 LED 中, 并对元器件的

性能进行表征分析。在构筑白光 LED 时, 绿色的 CsPbBr<sub>3</sub> 粉末与红色钙钛矿粉末(I/Br 的比例为 2.5/1)按照一定比例混合后分散于 PMMA 的甲苯溶液中, 将分散液滴涂于蓝色 LED 芯片上, 封装后即完成器件的组装, 其示意图见图 6(a)。器件发光的颜色可通过改变红/绿 Pe-NCs 粉末的用量实现调控, 图 6(b)为三种典型发光的电致发光光谱, 分别为偏绿白光、白光以及偏红白光。三种光谱均包含红绿蓝三个发光峰, 分别对应着红、绿 Pe-NCs 以及芯片自身的蓝光。其中, 绿光发光峰中心位于 532 nm, 红光为 650 nm, 与图 2 中同组分 CsPbX<sub>3</sub> NCs 的发光峰位完全吻合, 没有偏移, 说明荧光粉的发光性质未发生变化。进一步对白光 LED 的发光进行了表征, 其发光情况如图 6(c)所示, 研究表明, 在 2.5 V (启亮电压)时其发光相对较弱, 随着电压逐步增大, 其发光亮度也随之明显升高, 较高的亮度完全可以满足照明的应用需求。

在实际应用中, 除了发光情况值得考评, 器件工作的稳定性也十分重要。为了检验 CsPbX<sub>3</sub> NCs 基白

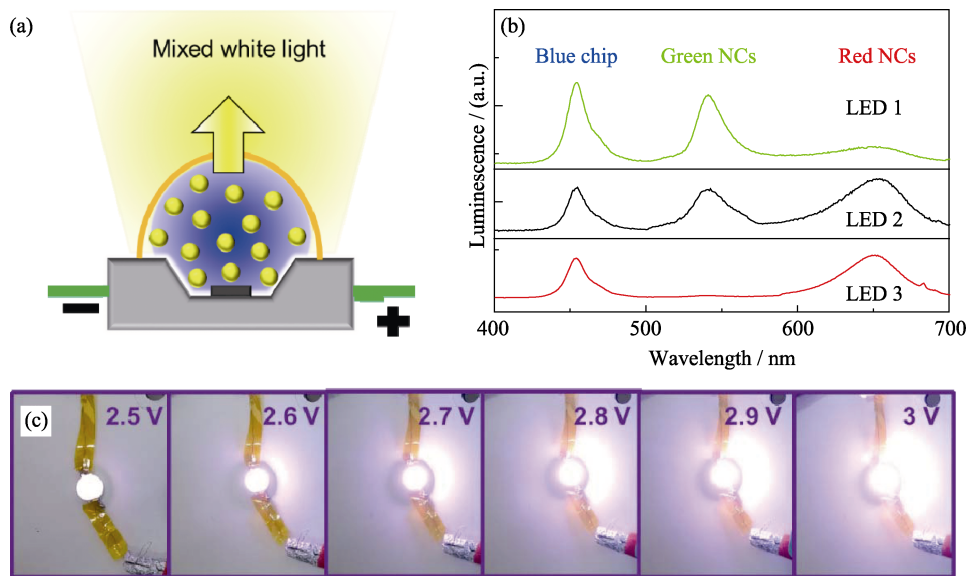


图 6 Pe-NCs 构筑的白光 LED

Fig. 6 Proof-of-concept demonstration of white LED by blending green and red Pe-NCs on a commercial blue LED chip  
(a) Schematically depicts the packing method of white LED; (b) EL spectra of three typical devices exhibiting (1) green-white, (2) white, and (3) red-white; (c) Photographs of the white LED under different operating voltage

光 LED 的稳定性, 在无保护措施的情况下将其暴露于空气中放置一段时间, 并检测期间发光的稳定性变化(图 7(a)). 正如预期, CsPbX<sub>3</sub> NCs 的稳定性表现良好, 器件的发光强度在 30 d 时间内几乎没有衰减, 仅降低了 0.7%, 完全不影响使用。此外, 考虑到生活中照明设备常常需要连续工作, 进一步测试表征了连续工作下的稳定性。在 2.7 V 的工作电压下, 将 LED 连续点亮工作 2 h 后, 重新测试其发光性能。研究表明, 经过长时间的连续工作后, LED 的发光强度仅从  $4.9 \times 10^5 \text{ cd/m}^2$  变为  $4.7 \times 10^5 \text{ cd/m}^2$ , 衰减幅度小于 4%, 不影响正常工作。如此出色的工作稳定性使得钙钛矿荧光粉在显示、照明等领域展现出广阔的前景。下一步工作将致力于进一步提升钙钛矿荧光粉的亮度、稳定性等性能, 推进其在该领域的应用进程。

### 3 结论

本文采用全固态球磨反应实现了全无机钙钛矿复合纳米晶荧光粉的制备。通过调节球磨原料中的卤素比例, 可实现发光中心波长在 417~680 nm 范围的调控。采用具有防水性质的 BN 与 CsPbX<sub>3</sub> 纳米晶进行复合, 获得了可在空气中稳定放置 60 d 以上的钙钛矿荧光粉末。进一步将该荧光粉直接应用于白光 LED 照明领域, 获得了出色、稳定的发光性能。在空气中放置一个月亮度衰减 0.7%, 连续工作 2 h 后, 衰减 <4%, 表现出较高的稳定性, 将为发光照明领域的应用奠定基础。

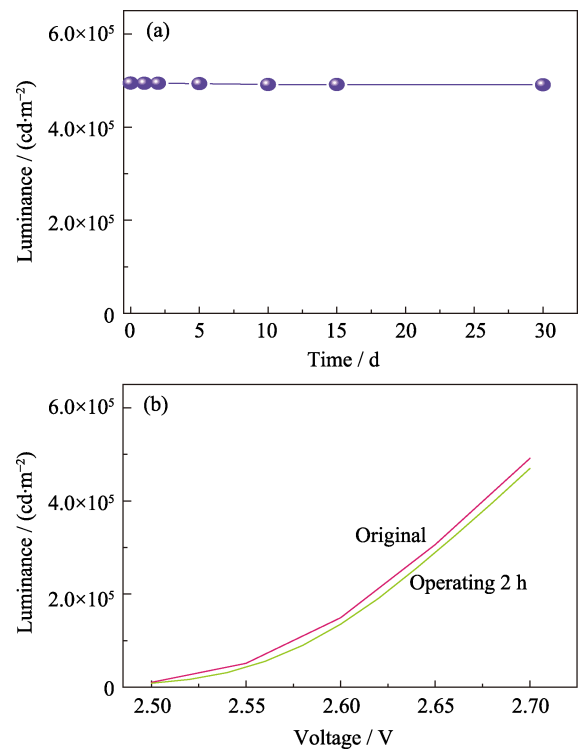


图 7 白光 LED 的稳定性

Fig. 7 The stability of white-light LED

(a) The luminance stability of white-light LED placed in the air measured at the voltage of 2.7 V; (b) The working stability of the white-light LED after continuous operating for 2 h

### 参考文献:

[1] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX<sub>3</sub> quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting

- diodes. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(15)**: 2435–2445.
- [2] LI X M, CAO F, YU D J, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications. *Small*, 2017, **13(9)**: 1603996–1–24.
- [3] LI X M, YU D J, CAO F, *et al.* Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution-recrystallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(32)**: 5903–5912.
- [4] YAO E P, YANG Z, MENG L, *et al.* High-brightness blue and white leds based on inorganic perovskite nanocrystals and their composites. *Advanced Materials*, 2017, **29(23)**: 1606859–1–7.
- [5] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX<sub>3</sub>). *Advanced Materials*, 2015, **27(44)**: 7162–7167.
- [6] LI J H, XU L M, WANG T, *et al.* 50-fold eqe improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> QLEDs via surface ligand density control. *Advanced Materials*, 2017, **29(5)**: 1603885–1–9.
- [7] JIANG W L, ZHOU W, YING J F, *et al.* Thermal stable perovskite solar cells improved by ZnO/graphene oxide as electron transfer layers. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(1)**: 96–100.
- [8] YANG Y, GAO J, CUI J R, *et al.* Research progress of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(11)**: 1131–1138.
- [9] DONG Y H, GU Y, ZOU Y S, *et al.* Improving all-inorganic perovskite photodetectors by preferred orientation and plasmonic effect. *Small*, 2016, **12(40)**: 5622–5632.
- [10] SONG J Z, XU L M, LI J H, *et al.* Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 2016, **28(24)**: 4861–4869.
- [11] WANG Y, LI X M, SONG J Z, *et al.* All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics. *Advanced Materials*, 2015, **27(44)**: 7101–7108.
- [12] LI X M, WANG Y, SUN H D, *et al.* Amino-mediated anchoring perovskite quantum dots for stable and low-threshold random lasing. *Advanced Materials*, 2017, **29(36)**: 1701185–1–9.
- [13] RAJA S N, BEKENSTEIN Y, KOC M A, *et al.* Encapsulation of perovskite nanocrystals into macroscale polymer matrices: enhanced stability and polarization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8(51)**: 35523–35533.
- [14] LI Z, KONG L, HUANG S, *et al.* Highly luminescent and ultrastable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots incorporated into a silica/alumina monolith. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **129(28)**: 8246–8250.
- [15] KOJIMA A, IKEGAMI M, TESHIMA K, *et al.* Highly luminescent lead bromide perovskite nanoparticles synthesized with porous alumina media. *Chemistry Letters*, 2012, **41(4)**: 397–399.
- [16] AKKERMAN Q A, D'INNOCENZO V, ACCORNERO S, *et al.* Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(32)**: 10276–10281.
- [17] LIGNOS I, STAVRAKIS S, NEDELICU G, *et al.* Synthesis of cesium lead halide perovskite nanocrystals in a droplet-based microfluidic platform: fast parametric space mapping. *Nano Letters*, 2016, **16(3)**: 1869–1877.
- [18] ZHU Z Y, YANG Q Q, GAO L F, *et al.* Solvent-free mechano-synthesis of composition-tunable cesium lead halide perovskite quantum dots. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, **8(7)**: 1610–1614.
- [19] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett.*, 2015, **15(6)**: 3692–3696.
- [20] NEDELICU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.* Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.*, 2015, **15(8)**: 5635–5640.
- [21] JODLOWSKI AD, YEPEZ A, LUQUE R, *et al.* Benign-by-design solventless mechanochemical synthesis of three-, two-, and one-dimensional hybrid perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **55(48)**: 14972–14977.
- [22] MANUKYAN K V, YEGHISHYAN A V, MOSKOVSKIKH D O, *et al.* Mechanochemical synthesis of methylammonium lead iodide perovskite. *Journal of Materials Science*, 2016, **51(19)**: 9123–9130.

Supporting information:

## BN/CsPbX<sub>3</sub> 复合纳米晶制备及其白光 LED 应用

董宇辉, 曾书玉, 韩博宁, 薛洁, 宋继中, 曾海波

(南京理工大学 材料科学与工程学院, 纳米光电材料研究所, 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 南京 210094)

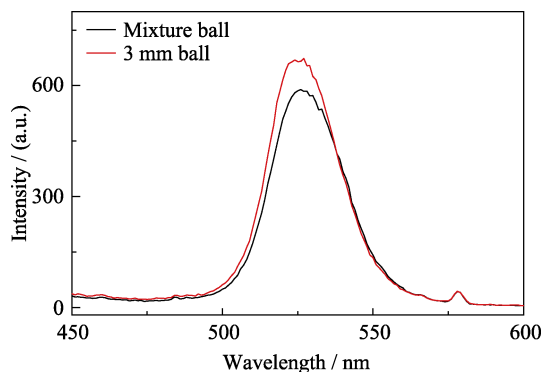
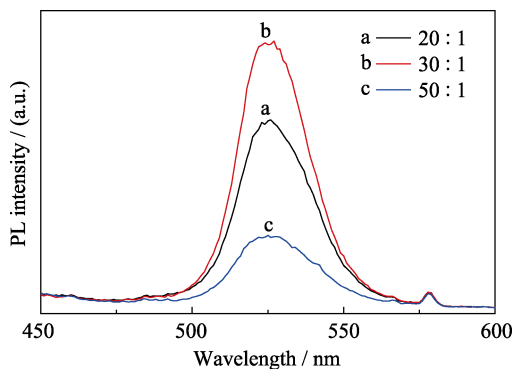
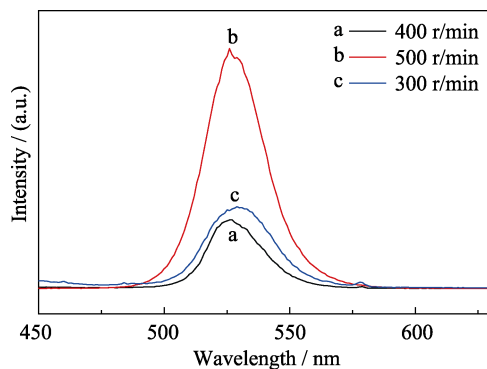
图 S1 不同比例磨球制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶粉末的 PL 光谱Fig. S1 PL intensity of CsPbBr<sub>3</sub> NCs powder with different size of grind medium under the same test condition图 S2 不同球料比制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶粉末的 PL 光谱强度Fig. S2 PL intensity of CsPbBr<sub>3</sub> NCs powder with different ball-to-powder ratio under the same condition图 S3 不同球磨转速下制备 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶粉末的 PL 光谱强度Fig. S3 PL spectra of CsPbBr<sub>3</sub> NCs powder with various rotation speed of the planetary mill



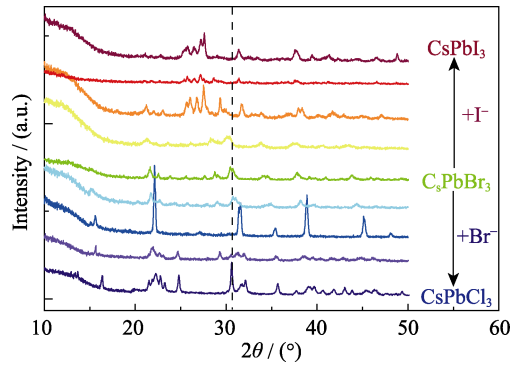
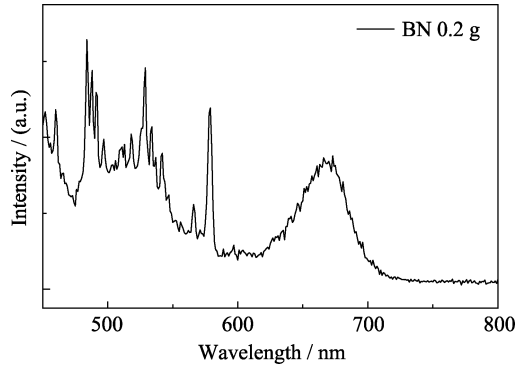
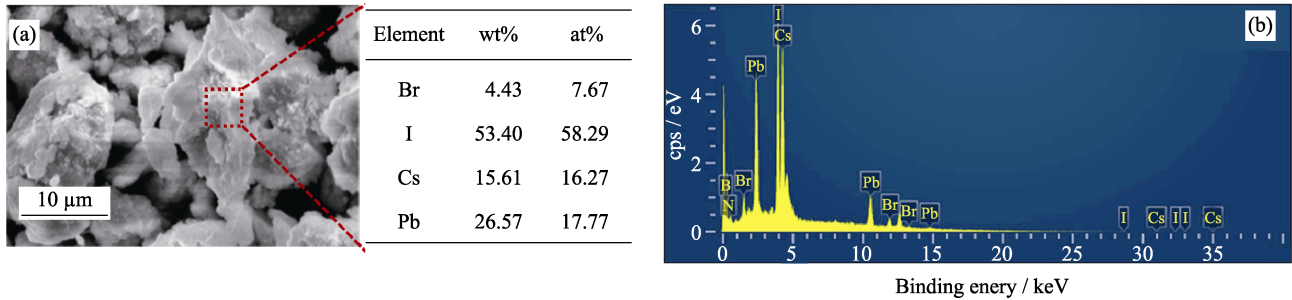
表 S1 不同卤素配比的 CsPbX<sub>3</sub> 发光性能汇总

Table S1 Comprehensive comparisons for the representative perovskite NCs

CsPbX <sub>3</sub>	Emission peak/nm	FWHM/nm	CsPbX <sub>3</sub>	Emission peak/nm	FWHM/nm
CsPbCl <sub>3</sub>	417	23	CsPbI <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	551	41
CsPbCl <sub>2.14</sub> Br <sub>0.86</sub>	430	23	CsPbI <sub>2</sub> Br	605	47
CsPbCl <sub>2</sub> Br	447	27	CsPbI <sub>2.14</sub> Br <sub>0.86</sub>	642	46
CsPbClBr <sub>2</sub>	483	38	CsPbI <sub>3</sub>	680	40
CsPbBr <sub>3</sub>	532	33			

表 S2 本文 CsPbX<sub>3</sub> 与典型溶液法制备的发光性能对比Table S2 Comparison of FWHM of CsPbX<sub>3</sub> with typical solution synthesis

Sample	Synthetic methods	FWHM/nm	Color/nm	Ref.
CsPbX <sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)	All-solid-state ball milling	23–47	417–680	This work
CsPbX <sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)	Supersaturated recrystallization	12–39	400–650	[1]
CsPbX <sub>3</sub> (CsPb(Br/Cl) <sub>3</sub> -CsPbI <sub>3</sub> )	Droplet-based microfluidic platform	20–45	470–690	[2]
CsPbX <sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)	Fast Anion-Exchange	12–40	410–700	[3]

图 S4 不同卤素配比的 CsPbX<sub>3</sub> 粉末 XRD 谱图Fig. S4 The X-Ray diffraction spectra of CsPbX<sub>3</sub> NCs powder with various halogen ratios图 S5 BN 用量为 0.2 g 时 CsPbI<sub>3</sub> 粉末的 PL 光谱Fig. S5 The PL spectrum of CsPbI<sub>3</sub> powder adding amount of 0.2 g of BN图 S6 CsPbI<sub>3</sub> 粉末的 SEM 照片和元素比例(a)以及 EDS 能谱(b)Fig. S6 EDS information of CsPbI<sub>3</sub> NCs powder(a) SEM image with corresponding atomic percentage information; (b) EDS spectrum of CsPbI<sub>3</sub> NCs

**References:**

- [1] LI X, WU Y, ZHANG S, *et al.* CsPbX<sub>3</sub> quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Adv Funct. Mater.*, 2016, **26(15)**: 2435–2445.
- [2] LIGNOS I, STAVRAKIS S, NEDELCU G, *et al.* Synthesis of cesium lead halide perovskite nanocrystals in a droplet-based microfluidic platform: fast parametric space mapping. *Nano Lett.*, 2016, **16(3)**: 1869–1877.
- [3] NEDELCU G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.* Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.*, 2015, **15(8)**: 5635–5640.