

CsPbBr₃@TiO₂ 核壳结构纳米复合材料 用作水稳高效可见光催化剂

肖翔, 郭少柯, 丁成, 张志洁, 黄海瑞, 徐家跃

(上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418)

摘要: CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在水中的不稳定性一直是限制其应用的关键因素。本工作采用钛酸四丁酯水解结合煅烧的方法在 CsPbBr₃ 表面包覆 TiO₂ 保护层, 制备了一种具有良好水稳定性和光催化活性的 CsPbBr₃@TiO₂ 核壳结构纳米复合材料。所合成的 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点尺寸约为 8 nm, 包覆层为不完全结晶的 TiO₂, 其厚度约为 20 nm。采用在可见光下降解水中有机污染物罗丹明 B 表征了 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的光催化性能。结果表明, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的光催化性能远优于纯 TiO₂ 和 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点。光电流测试结果表明, CsPbBr₃ 和 TiO₂ 形成的异质结构能够促进光生载流子的分离, 从而提升 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料光催化性能。更重要的是, TiO₂ 可以作为 CsPbBr₃ 的保护层将 CsPbBr₃ 和水分隔开来, 使得 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料具有很好的水稳定性。经过光催化降解污染物之后, 回收的 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的形貌、发光和光催化性能保持不变。

关键词: CsPbBr₃@TiO₂; 纳米复合材料; 光催化; 电荷分离

中图分类号: O643 文献标志码: A

CsPbBr₃@TiO₂ Core-shell Structure Nanocomposite as Water Stable and Efficient Visible-light-driven Photocatalyst

XIAO Xiang, GUO Shaoke, DING Cheng, ZHANG Zhijie, HUANG Hairui, XU Jiayue

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The inherent poor stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots (QDs) is the main impediment restricting their applications. In this work, a CsPbBr₃@TiO₂ core-shell structure nanocomposite with high water stability and efficient photocatalytic activity was fabricated through the hydrolysis of tetrabutyl titanate, followed by calcination. The as-prepared CsPbBr₃ QDs have a size of *ca.* 8 nm, encapsulated by incompletely crystallized TiO₂ protective layer with a thickness of *ca.* 20 nm. The photocatalytic performance of the CsPbBr₃@TiO₂ nanocomposite was investigated by degradation of Rhodamine B (RhB) in water under visible light irradiation. The result shows that the CsPbBr₃@TiO₂ nanocomposite exhibits much more enhanced photocatalytic activity than pure TiO₂ and CsPbBr₃ perovskite quantum dots. The photocurrent test results showed that the formation of the CsPbBr₃@TiO₂ heterostructure can promote the separation of photogenerated carriers, which led to the improvement of photocatalytic performance of the composite material. More importantly, TiO₂ can act as a protective layer

收稿日期: 2020-06-30; 收到修改稿日期: 2020-08-27; 网络出版日期: 2020-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(51972213) National Natural Science Foundation of China (51972213)

作者简介: 肖翔(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18856267707@163.com

XIAO Xiang(1995-), male, Master candidate. E-mail: 18856267707@163.com

通信作者: 张志洁, 副教授. E-mail: zjzhang@sit.edu.cn; 徐家跃, 教授. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

ZHANG Zhijie, associate professor. E-mail: zjzhang@sit.edu.cn; XU Jiayue, professor. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

to separate CsPbBr₃ from water, which brings about the high water stability of the CsPbBr₃@TiO₂ nanocomposite. After photocatalytic degradation of pollutants, the recovered CsPbBr₃@TiO₂ nanocomposite retained its original morphology, luminescent and photocatalytic properties.

Key words: CsPbBr₃@TiO₂; nanocomposite; photocatalysis; charge separation

全无机钙钛矿量子点 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 具有吸收系数高、发光效率高、发光在整个可见光范围内可调和发射谱线窄等优异性能, 引起了广泛关注。作为新型发光材料, 钙钛矿量子点在发光二极管、太阳能电池、光探测和激光等领域具有广阔的应用前景, 是近年来光电材料的研究热点^[1-4]。然而, 它的离子结构特殊, 造成其稳定性很差, 从而限制了实际应用。其中, 水和氧气是影响钙钛矿量子点环境稳定性的关键因素。当这类材料暴露在空气中时, 与水和氧气的接触会使其发生快速分解而破坏离子结构。因此, 稳定性问题限制了该材料在水相中的应用, 如光催化、光电催化以及生物检测等^[5-7]。因此, 开发具有水稳定性的钙钛矿量子点, 对于进一步拓展全无机钙钛矿量子点在水环境中的应用具有十分重要的意义。

近年来, 研究者采取了大量措施来解决 CsPbX₃ 钙钛矿量子点的稳定性问题, 包括引入防水配位基进行表面钝化、掺杂其他离子以及采用无机或者有机保护层进行包覆等^[8-12]。表面钝化和离子掺杂虽然可以在一定程度上提高 CsPbX₃ 钙钛矿量子点的稳定性, 但是这两种方法都有其局限性, 例如, 配位基在 CsPbX₃ 表面和溶液之间存在动态配体交换过程, 在高湿度、极性溶剂或者高温条件下会严重破坏 CsPbX₃ 的结构; 而离子掺杂并没有改变 CsPbX₃ 的初始晶体结构, 致使其稳定性提高有限。与前两种方法不同, 包覆是在 CsPbX₃ 的表面引入具有较高机械强度和不透气的有机或者无机化合物保护层。这些保护层通过包覆 CsPbX₃ 钙钛矿量子点, 有效防止 CsPbX₃ 与水、氧气等接触。并且包覆还可以防止 CsPbX₃ 钙钛矿量子点在溶液中的团聚, 使其保持稳定。因此, 包覆是提高 CsPbX₃ 钙钛矿量子点稳定性最有效和最直接的方法。

迄今为止, 大量材料被用做 CsPbX₃ 钙钛矿量子点的包覆材料, 包括无机氧化物材料(如 SiO₂^[13]、Al₂O₃^[14]、SnO₂^[15]等)和有机高分子材料(如环氧树脂^[16]、聚苯乙烯^[17]、聚甲基丙烯酸甲酯^[17]、聚偏氟乙烯^[18]等)。用这些材料对 CsPbX₃ 钙钛矿量子点进行包覆, 大幅度提高了 CsPbX₃ 钙钛矿量子点的湿度与空气稳定性。但是由于包覆所使用的有机或者

无机包覆层均为不导电的绝缘材料, 导致包覆以后的材料电荷传输性能下降, 不利于其在光电或者催化领域的实际应用。因此, 急需开发出兼具高稳定性和高电荷传输特性的钙钛矿量子点材料, 以实现其在光电及相关领域的应用。

Li 等^[19]采用 TiO₂ 对 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点进行包覆, 大幅提升了 CsPbBr₃ 在水中的稳定性, 并利用 TiO₂ 壳层的导电性提升了 CsPbBr₃/TiO₂ 复合材料的电荷分离效率。在此基础上, 为了拓展 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在液相光催化领域的应用, 本工作制备了 CsPbBr₃@TiO₂ 核壳结构纳米复合材料, 并研究了该材料降解水中有机污染物罗丹明 B 的光催化性能和稳定性。

1 实验方法

1.1 实验试剂

碳酸铯(Cs₂CO₃, 99.9%), 油酸(C₁₈H₃₄O₂, >90%); 十八烯(C₁₈H₃₆, >90%), 油胺(C₈H₁₉N, >90%), 溴化铅(PbBr₂, 99.999%), 丙酮(CH₃COCH₃, 99.5%), 甲苯(C₇H₈, 99.5%), 钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, 99%)。以上化学试剂均购于上海泰坦集团。

1.2 材料的制备

1.2.1 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的制备

参考文献[20]的制备方法, 采用热注入法合成 CsPbBr₃ 量子点。在氩气环境中, 将 0.8 g Cs₂CO₃, 2.5 mL 油酸和 30 mL 十八烯的混合物放入 100 mL 的四颈烧瓶中脱气, 在 130 °C 下保温 1 h。然后将反应温度升至 150 °C 再保温 0.5 h, 直到所有的 Cs₂CO₃ 与油酸反应, 经自然冷却至室温后, 得到 Cs 前驱体。将十八烯(10 mL), 油酸(1 mL)、油胺(1 mL)和溴化铅(0.36 mmol)混合, 在 130 °C 氩气气氛中脱气 1 h。等到溴化铅完全溶解之后, 将温度升至 160 °C 再保温 10 min。然后将 1 mL Cs 前驱体迅速注入上述热混合物中, 并在 5 s 后用冰浴停止反应, 得到 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点。通过添加过量丙酮使 CsPbBr₃ 纳米晶沉淀, 并进行离心分离, 用甲苯和丙酮的混合溶液洗涤产物。最后, 将产物分散在甲

苯中以供进一步使用。

1.2.2 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的制备

参考文献[19]方法制备 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料。将 20 μL 钛酸四丁酯溶解在 1 mL 甲苯中, 在磁力搅拌下, 再将其滴加至 10 mL 浓度为 1 mg/mL 的 CsPbBr₃ 量子点的甲苯溶液中。在温度为 25 °C, 湿度为 30% 的手套袋中搅拌 3 h, 离心分离得到产物, 并在 80 °C 下真空干燥 12 h。将所得的粉末放入管式炉中, 在氩气保护气氛下升温至 300 °C 并煅烧 5 h。自然冷却至室温, 得到 TiO₂ 包覆 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点材料。

1.3 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2200PC, 铜靶电压 40 kV, 电流 40 mA)测试样品的物相。采用透射电子显微镜(TEM, FEI tecnaiG2F30, 200 kV)表征样品的显微结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)对样品进行成分标定及元素化学状态分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iN10)研究材料的分子结构和化学键。采用电化学工作站(CHI 650E, 上海辰华)测试样品的光电流。采用三电极系统测试光电流, 以涂敷样品的 FTO 玻璃做工作电极, 饱和甘汞电极做参比电极, 铂丝做对电极。电解质为 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液, 光源为 500 W 的氙灯。

1.4 材料的光催化性能表征

称量 0.05 g 的催化剂, 将其超声分散于 50 mL 罗丹明 B 溶液(10⁻⁵ mol/L)中, 得到的悬浮液在避光条件下搅拌 0.5 h 以达到吸附平衡, 然后将其置于 500 W 氙灯(采用 420 nm 滤波片滤去紫外光)下进行可见光照射。每隔 10 min 取样一次, 对所取溶液离心分离后, 用紫外-可见分光光度计(PE Lambda 900)测试罗丹明 B 溶液在最大吸收波长 552 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱。由图可知, CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在 2θ=15.2°, 21.5°, 26.3°, 30.7°, 34.5°, 37.6°和 43.7°处均出现了明显的特征峰, 分别对应 CsPbBr₃ 量子点的(100), (110), (111), (200), (210), (211)和(202)晶面。所有的 XRD 特征峰对应单斜相 CsPbBr₃ 的标准卡(JCPDS 18-0364), 说明制备的 CsPbBr₃ 量子点具有单斜相结构。相比于纯 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱没有明显的变化, 只是在 2θ=25.1°处出现了锐钛矿相 TiO₂ 的最强衍射峰, 说明在包覆过程中 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的相结构没有遭到破坏。另一方面, TiO₂ 只检测到 2θ=25.1°处的最强衍射峰, 可能是由于 TiO₂ 结晶不完全, 含有非晶态的 TiO₂。

2.2 TEM 分析

图 2(a,b)分别为 CsPbBr₃ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 的 TEM 照片。由图 2(a)可知, 合成的 CsPbBr₃ 钙钛

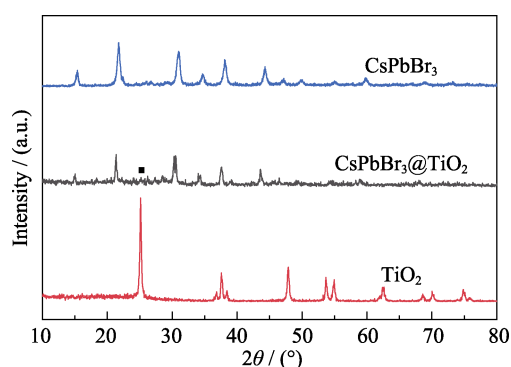


图 1 CsPbBr₃、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CsPbBr₃, TiO₂ and CsPbBr₃@TiO₂

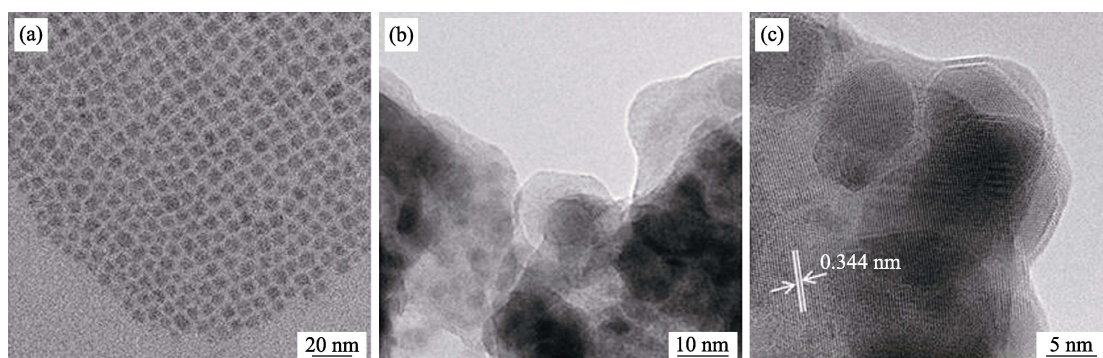


图 2 CsPbBr₃(a)和 CsPbBr₃@TiO₂(b)的 TEM 照片; (c)CsPbBr₃@TiO₂ 的高分辨 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of CsPbBr₃ (a) and CsPbBr₃@TiO₂ (b), and (c) HRTEM image of CsPbBr₃@TiO₂

矿量子点呈立方体形状, 尺寸集中在 8 nm 左右, 分布均匀, 表现出良好的单分散性。图 2(b)中的黑色阴影部分为内层 CsPbBr₃ 量子点, 黑色区域周围的灰色阴影区域为 TiO₂ 壳层, 表明 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点被 TiO₂ 壳层包覆, 形成了 CsPbBr₃@TiO₂ 核壳结构纳米复合材料。图 2(c)为 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的高分辨 TEM 照片, 其中 0.344 nm 的晶面间距对应于锐钛矿相 TiO₂ 的(101)晶面, 说明 TiO₂ 包覆层为锐钛矿相。

2.3 傅里叶变换红外光谱分析

图 3 是 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的傅里叶变换红外光谱图, 可以看出, 样品在 3443.0 cm⁻¹ 处都表现出明显的吸收信号, 对应于表面羟基的伸缩振动模式。CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在 2922.0 和 2857.3 cm⁻¹ 处有两个吸收峰, 归属于-CH₃的反对称拉伸模式。CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的红外光谱中, 1637.6 和 1393.7 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于表面羟基的伸缩振动, 1113.6 和 620.5 cm⁻¹ 处的吸收峰则来自于 Ti-O 键的不对称振动模式^[21-22]。另外, 可以看出 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料和纯 TiO₂ 的红外光谱基本一致, 说明 TiO₂ 包覆在 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的外面, 导致无法探测到内层 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的吸收峰。

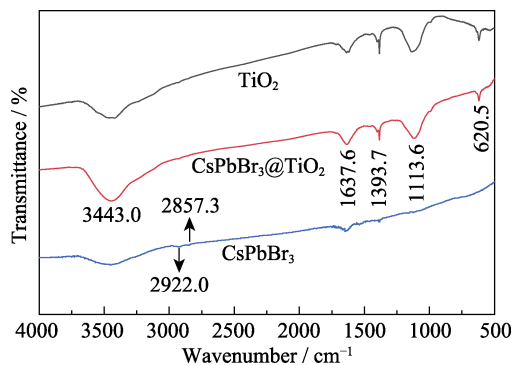


图 3 CsPbBr₃、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of CsPbBr₃, TiO₂ and CsPbBr₃@TiO₂

2.4 XPS 分析

采用 XPS 分析 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的表面化学组成及元素化合价态。图 4(a)为 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的 XPS 全谱图, 从图中可以观察到 Cs3d、Pb4f、Br3d、Ti2p、O1s 和 C1s 的特征峰, 表明 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料中含有 Cs、Pb、Br、Ti 和 O 等元素。图 4(b,c)分别为 Ti2p 和 O1s 的高分辨分峰拟合谱, 从图 4(b)中可以看出, Ti2p 由两个峰组成, 其中 458.3 和 464.3 eV 处的特征峰分别对应于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的峰; 从图 4(c)中可以看出, O1s 可以被拟合两个峰, 其中 529.7 和 531.1 eV 的特征峰分别对应于 Ti-O 和 O-H 两种结合状态^[23]。XPS 的测试结果进一步证实所得的复合材料由 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点和 TiO₂ 两种材料组成。

2.5 光催化性能表征

通过在可见光下降解模拟污染物罗丹明 B 表征 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的光催化性能, 结果如图 5(a)所示, 可以看出, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料作为光催化剂的条件下, 随着光照时间的延长, 罗丹明 B 逐渐被降解, 光照 60 min 时降解完全。而在单 CsPbBr₃ 或 TiO₂ 的作用下, 罗丹明 B 几乎没有降解。这是因为 TiO₂ 在可见光下没有响应, 导致其可见光催化性能较差。而 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点由于在水中结构不稳定, 导致其在水中很快发生分解而失去光催化活性。而在包覆 TiO₂ 之后, TiO₂ 可以作为保护层将 CsPbBr₃ 和水分隔开来, 从而防止 CsPbBr₃ 分解。从图 5(b)可以看出, 经过光催化降解实验之后, 回收的 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料保持了原有的核壳结构, 说明包覆 TiO₂ 确实能够保持 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在水中的结构稳定性。为了进一步证实 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料在水中的稳定性, 对光催化降解实验前后材料的 PL 谱进行了测试, 结果如图 5(c)所示, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的 PL 谱在光催化降解实验前后没有明显的变化。除此之外, 循环实验表明, 经过三次循环测试, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料降解罗

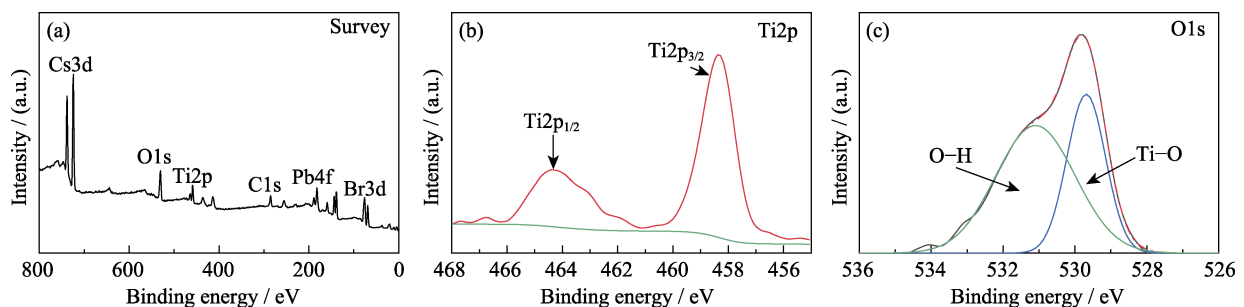


图 4 (a)CsPbBr₃@TiO₂ 的 XPS 全谱图; (b)Ti2p 和(c)O1s 的 XPS 高分辨分峰拟合谱

Fig. 4 Survey XPS spectrum of CsPbBr₃@TiO₂ (a), and high resolution XPS spectra of Ti2p (b) and O1s (c)

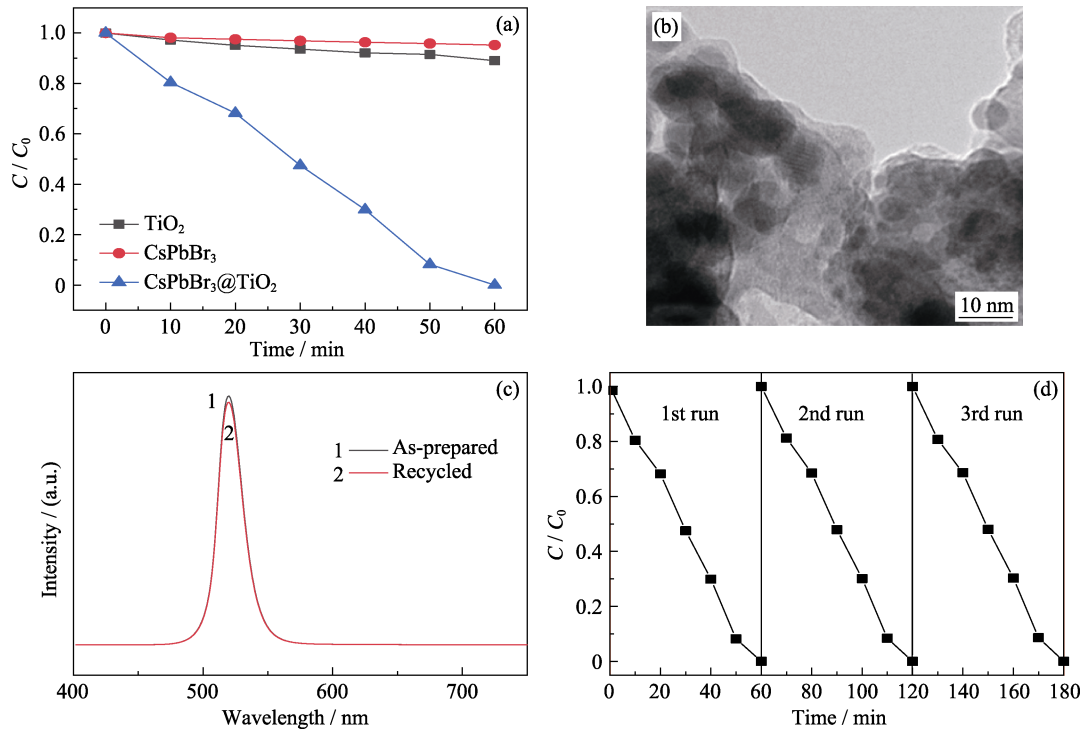


图 5 (a) CsPbBr₃、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 在可见光下降解罗丹明 B 的光催化性能比较; (b)降解实验后回收的 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的 TEM 照片; (c)降解实验前后 CsPbBr₃@TiO₂ 的 PL 光谱对比图; (d) CsPbBr₃@TiO₂ 降解罗丹明 B 的循环实验

Fig. 5 (a) Comparison of photocatalytic activities of CsPbBr₃, TiO₂ and CsPbBr₃@TiO₂ for degradation of Rhodamine B under visible light irradiation; (b) TEM image of recycled CsPbBr₃@TiO₂ after the degradation experiment; (c) Comparison of PL spectra of CsPbBr₃@TiO₂ before and after the degradation experiment; (d) Cycle runs of the photocatalytic degradation of RhB over CsPbBr₃@TiO₂

丹明 B 的光催化性能没有明显的下降(图 5(d)), 证明该材料具有较高的水稳定性。

2.6 光催化反应机理

光电流可以直接反映光催化剂的载流子分离效率, 而载流子的分离效率和材料的光催化性能密切相关^[24]。为了研究 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的光催化性能提升机理, 测试了样品的光电流, 结果如图 6(a)所示。可以看出, 包覆 TiO₂ 之后, CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的光电流有了大幅提升, 分别为纯 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点和 TiO₂ 的 6 倍和 1.5 倍左右,

说明 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点与 TiO₂ 复合能够有效提升材料的载流子分离效率。在实际光催化的过程中, 载流子的分离效率是影响光催化性能的关键因素, 它直接影响光催化剂的最终效率, 而构建异质结可以有效提高载流子的分离效率。在各种形式的异质结中, II 型异质结和直接型 Z-scheme 是两种最典型的提高载流子分离效率的方式^[25-26]。II 型异质结和直接型 Z-scheme 都是由两种半导体材料组成, 其中 II 型异质结由于两种半导体材料的能级位错可以促进光生载流子在界面间的电荷转移, 从而有利于

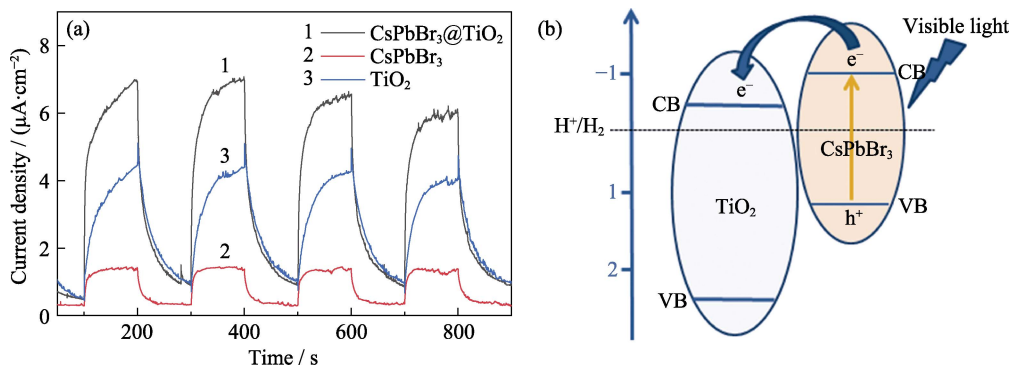


图 6 (a)CsPbBr₃、TiO₂ 和 CsPbBr₃@TiO₂ 的光电流; (b)CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的光催化机理示意图

Fig. 6 (a) Photocurrent responses of CsPbBr₃, TiO₂ and CsPbBr₃@TiO₂, and (b) Photocatalytic mechanism of CsPbBr₃@TiO₂ composite

载流子的分离。根据文献可知, CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的价带和导带位置分别为 1.5 和 -1.0 eV^[27], 而 TiO₂ 的价带和导带位置分别为 2.7 和 -0.5 eV^[28]。因此, CsPbBr₃ 钙钛矿量子点的导带位置高于 TiO₂, 而其价带位置也在 TiO₂ 的价带位置之上。两者的能级交错形成 II 型异质结。在可见光的激发下, 钙钛矿量子点产生的光生电子可以转移到 TiO₂ 的导带上, 抑制 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点中光生载流子的复合, 促进光生载流子的分离(如图 6(b)所示), 从而提升光催化性能。

3 结论

利用钛酸四丁酯的水解并煅烧, 成功地在 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点表面包覆 TiO₂ 壳层, 制备了 CsPbBr₃@TiO₂ 核壳结构纳米复合材料。TiO₂ 作为保护层, 大幅提升了 CsPbBr₃ 钙钛矿量子点在水中的结构稳定性。经过光催化降解罗丹明 B 之后, CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的形貌、发光和光催化性能没有发生明显的变化。并且, TiO₂ 包覆还提高了 CsPbBr₃@TiO₂ 复合材料的载流子分离效率, 从而提升了材料的光催化性能。本研究为使用卤化物钙钛矿量子点作为可见光催化剂提供了新的思路。

参考文献:

- [1] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345**(6196): 542–546.
- [2] LÜ W Z, LI L, XU M C, *et al.* Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation. *Advanced Materials*, 2019, **31**(28): 1900682.
- [3] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ 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.
- [4] LIUY, LI F S, LI Q Q, *et al.* Emissions at perovskite quantum dot/film interface with halide anion exchange. *ACS Photonics*, 2018, **5**(11): 4504–4512.
- [5] PARK S, CHANG W J, LEE C W, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation from hydriodic acid using methylammonium lead iodide in dynamic equilibrium with aqueous solution. *Nature Energy*, 2016, **2**(1): 16185.
- [6] HA S T, SU R, XING J, *et al.* Metal halide perovskite nanomaterials: synthesis and applications. *Chemical Science*, 2017, **8**(4): 2522–2536.
- [7] LI X, CAO F, YU D, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications. *Small*, 2017, **13**(9): 1603996.
- [8] AKKERMAN Q A, RAINO G, KOVALENKO M V, *et al.* Genesis challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nature Materials*, 2018, **17**(5): 394.
- [9] BAI S, YUAN Z, GAO F, *et al.* Colloidal metal halide perovskite nanocrystals: synthesis characterization and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(18): 3898–3904.
- [10] ATOURKI L, VEGA E, MAN B, *et al.* Role of the chemical substitution on the structural and luminescence properties of the mixed halide perovskite thin MAPb_{1-x}Br_x (0 ≤ x ≤ 1) films. *Applied Surface Science*, 2016, **371**: 112–117.
- [11] OTTO T, MULLER M, MUNDRAP, *et al.* Colloidal nanocrystals embedded in macrocrystals: robustness, photostability, and color purity. *Nano Letters*, 2012, **12**(10): 5348–5354.
- [12] HANSKE C, HILL E H, VILA-LIARTE D, *et al.* Solvent-assisted self-assembly of gold nanorods into hierarchically organized plasmonic mesostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(12): 11763–11771.
- [13] SHAO H, BAI X, PAN G, *et al.* Highly efficient and stable blue-emitting CsPbBr₃@SiO₂ nanospheres through low temperature synthesis for nanoprinting and wled. *Nanotechnology*, 2018, **29**(28): 285706.
- [14] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.* CsPbBr₃ QD/AIO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water light and heat. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(53): 10696–10701.
- [15] LIAO J F, XU Y F, WANG X D, *et al.* CsPbBr₃ nanocrystal/MO₂ (M=Si, Ti, Sn) composites: insight into charge-carrier dynamics and photoelectrochemical applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(49): 42301–42309.
- [16] LIU S, HE M, DI X, *et al.* CsPbX₃ nanocrystals films coated on YAG: Ce³⁺ pig for warm white lighting source. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 823–830.
- [17] XIN Y, ZHAO H, ZHANG J, *et al.* Highly stable and luminescent perovskite-polymer composites from a convenient and universal strategy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(5): 4971–4980.
- [18] ZHOU Q, BAI Z, LU W G, *et al.* In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights. *Advanced Materials*, 2016, **28**(41): 9163–9168.
- [19] LI Z J, HOFMAN E, LI J, *et al.* Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(1): 1704288.
- [20] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3692–3696.
- [21] FANG X X. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(12): 7055–7063.
- [22] GUO W, LIN Z, WANG X, *et al.* Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO₂ by hydrolysis of titanium alkoxides. *Microelectronic Engineering*, 2003, **66**(1-4): 95–101.
- [23] YANG J, WANG Y, LI W, *et al.* Amorphous TiO₂ shells: a vital elastic buffering layer on silicon nanoparticles for high-performance and safe lithium storage. *Advanced Materials*, 2017, **29**(48): 1700523.
- [24] KIM H G, BORSE P H, CHOI W Y, *et al.* Photocatalytic nanodiodes for visible light photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(29): 4585–4589.
- [25] ZHOU D, ZHI C, QIAN Y, *et al.* In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photocatalyst with enhanced visible-light-induced properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **157**: 399–405.
- [26] ZHOU J, CHEN W, SUN C, *et al.* Oxidative polyoxometalates modified graphitic carbon nitride for visible-light CO₂ reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(13): 11689–11695.
- [27] DONG Y, QIAO T, KIM D, *et al.* Precise control of quantum confinement in cesium lead halide perovskite quantum dots via thermodynamic equilibrium. *Nano Letters*, 2018, **18**(6): 3716–3722.
- [28] LEE S, LEE K, KIM W D, *et al.* Thin amorphous TiO₂ shell on CdSe nanocrystal quantum dots enhances photocatalysis of hydrogen evolution from water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(41): 23627–23634.