稀土钙钛矿纳米材料的可控合成进展

曾志超, 张宏图, 杜亚平*

南开大学材料科学与工程学院/国家新材料研究院, 天津市稀土材料与应用重点实验室, 南开大学稀土与无机功能材料研究中心, 天津 300350

*通讯作者, E-mail: ypd@nankai.edu.cn

收稿日期: 2020-07-15; 接受日期: 2020-08-17; 网络版发表日期: 2020-10-23

国家自然科学基金(编号: 21971117, 21771156)资助项目

摘要 近年来, 钙钛矿纳米材料在能源相关领域得到了迅猛发展, 这得益于其优异的光电、催化等性能。稀土元素因其特殊4f电子构型相关的性质而被当作掺杂剂或组成元素来调控钙钛矿纳米材料的性能, 拓展钙钛矿材料在诸多领域的应用。基于此, 本文对近年来稀土钙钛矿纳米材料的可控合成方法进行了总结, 并以卤化物型和氧化物型稀土钙钛矿的零维、一维、二维和三维纳米材料为实例, 论述了不同形貌纳米材料的制备方案, 并对稀土钙钛矿纳米材料的发展前景给予了展望。

关键词 钙钛矿, 纳米材料, 稀土掺杂, 可控制备

1 引言

钙钛矿(CaTiO_3)自1839年作为一种矿物被发现到现在, 已经发展为包含全有机型钙钛矿、有机无机杂化卤化物型钙钛矿、全无机卤化物型钙钛矿、氧化物型钙钛矿、无机卤氧族型钙钛矿等多种形式的一大类材料, 相关研究涉及材料科学、物理学、工程学、光谱学、能源科学等数十个学科^[1-5]。这些钙钛矿都有着类似 ABX_3 的化学组成, 其中A、B为正离子, X为负离子, 且其晶体结构由相互连接的 BX_6 八面体组成。稀土(rare earth, RE)元素种类丰富(17种元素: Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu)且价态多变, 因此可作为组成元素或掺杂元素来调控钙钛矿材料的光电磁学等物化性能^[6]。为了利用稀土元素调控钙钛矿相关性能, 通常将其引入到氧化物型钙钛矿的A、B位或者卤化物型钙

钛矿的B位。近30年来, 纳米技术的发展和现代表征仪器的进步推动了钙钛矿纳米材料的迅猛发展^[7,8]。与钙钛矿块体材料相比, 钙钛矿纳米材料拥有量子尺寸效应、小尺寸效应、高比表面积及大量缺陷等特点, 这些特点赋予钙钛矿材料丰富多样的性能^[9,10]。在钙钛矿纳米材料中引入稀土元素能改善其性能, 拓宽其在诸多领域的应用^[11,12]。稀土钙钛矿材料纳米化可将钙钛矿材料的优异性能与稀土元素的特殊4f电子构型相关性相结合, 两者协同作用, 得到性能更优异的功能材料。鉴于近几年快速发展的稀土钙钛矿纳米材料受到极高的关注, 本文将结合国内外最新研究进展, 对稀土元素掺杂及稀土基钙钛矿纳米材料可控合成进行了系统总结。

1.1 钙钛矿纳米材料和稀土钙钛矿材料发展概况

在纳米材料发展的萌芽阶段, 钙钛矿纳米材料出

引用格式: Zeng Z, Zhang H, Du Y. Progress of controllable synthesis of rare-earth containing perovskite nano-materials. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1486–1503, doi: 10.1360/SSC-2020-0137

现在日本科学家1987年的专利中^[13,14], 而直到1998年钙钛矿纳米材料的相关研究才被报道. 早期的钙钛矿纳米材料主要应用在氧化物介电陶瓷和磁性材料等领域, 但也有少部分关于气体检测、催化和能源等领域的报道^[14,15]. 由于仪器设备落后, 早期文献中关于纳米材料形貌的可控性描述较少. 在近十几年内, 钙钛矿纳米材料的研究焦点转移到了能源、催化、发光等领域^[10,16,17]. 随着表征手段的进步和设备革新, 人们对钙钛矿纳米材料的结构研究逐步深入, 同时也开发出很多成熟的方法用于不同体系钙钛矿纳米材料的可控制备. 目前可通过设计并实施不同的制备策略来调节钙钛矿材料的纳米结构和预期功能.

稀土钙钛矿材料的报道要早于钙钛矿纳米材料, 1957年, Voss等^[18]报道了稀土基氟化物钙钛矿材料 K_3YF_6 、 Cs_3CeF_6 、 K_3ScF_6 等, 这类材料可用作发光、闪烁体材料, 后来氯化物和溴化物钙钛矿也相继被开发, 直至今日仍被广泛研究^[19]. 氧化物型稀土钙钛矿材料的相关报道较晚, 1961年, Waring等^[20]报道了由 Al_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 等氧化物构成的 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 钙钛矿材料. 1972年, Matthias等^[15]报道了稀土基 $REMnO_3$ 和 $RECoO_3$ 块材经过粉碎后在汽车尾气CO催化处理方面表现出优异的性能, 这是钙钛矿材料在催化领域最早的资料. 由于当时表征手段落后, 科学家们无法详细地研究这类材料的微观形貌信息. 到了20世纪末期, 出现了稀土钙钛矿纳米材料研究的相关文献, 这个时间节点和钙钛矿纳米材料相同^[14,21]. 此后, 关于氧化物型稀土基钙钛矿纳米材料形貌、结构和性能相关的工作被大量报道. 在此过程中, 稀土钙钛矿纳米材料形貌、结构和性能之间的关系也更加明确, 从而可以更高效地对其性能进行改进. 早期的卤化物型稀土钙钛矿材料主要应用于发光领域, 近几年科学家集中于对稀土卤化物型钙钛矿纳米材料的研究, 其应用主要围绕热点领域(钙钛矿光伏、发光等领域)在发展^[5,7].

1.2 稀土钙钛矿纳米材料的发展概况

稀土钙钛矿纳米材料的形貌调控研究起步于2000年前后, 图1记录了其发展过程中的几个重要节点. 2000年, Kumar等^[22]制备出稀土基 $SmFeO_3$ 、 $NdFeO_3$ 、 $LaCoO_3$ 纳米粉末, 并利用这些材料催化氧化NO至 NO_2 . 同年, Xie等^[23]制备出了稀土基 $La_xSr_{1-x}MnO_3$ 纳米晶(nanocrystals, NCs), 并得到了其透射电子显微镜

(transmission electron microscopy, TEM)图像及其选区电子衍射花样(selected area electron diffraction, SAED). 两年后, Weidenkaff等^[24]制备出了稀土基 $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ 纳米片, 为稀土钙钛矿纳米材料家族添加了新成员. 2005年, Li等^[25]成功制备出 $LaNiO_3$ 纳米线(nanowires, NWs), 使稀土钙钛矿纳米材料的形貌调控研究得到进一步发展. 2010年, Xu等^[26]制备出稀土基 $La-FeO_3$ 空心球结构(hollow spheres, HSPs). 在这短短几年内, 氧化物型稀土基钙钛矿由零维(0-dimensional, 0D)纳米材料, 发展至一维(1-dimensional, 1D)、二维(2-dimensional, 2D)和三维(3-dimensional, 3D)纳米材料. 至此, 这些已报道的稀土钙钛矿纳米材料都是单钙钛矿类型. 2012年, Jose等^[27]制备出 Ba_2TmSbO_6 双钙钛矿纳米材料, 此结构丰富了稀土钙钛矿纳米材料的类型. 2016年, Amal等^[28]制备出纳米孔状结构的 $La_{1-x}Ce_xCoO_3$, 再次丰富了稀土钙钛矿纳米材料的形貌种类. 这些氧化物型稀土钙钛矿纳米材料被广泛应用于催化、发光、电磁等领域.

卤化物钙钛矿纳米材料由于其丰富的光电性能, 近年来作为明星材料, 在光伏、发光等领域得到了广泛研究, 并受到了极高的关注. 而将稀土元素引入钙钛矿中是很多研究者努力的目标, 2007年, 我们首次报道了在氟化物钙钛矿材料 $NaMgF_3$ 中掺入稀土离子 Yb^{3+}/Er^{3+} 并得到纳米棒状(nanorods, NRds)形貌, 这是卤化物型稀土掺杂钙钛矿纳米材料的较早报道^[29]. 2017年, Song等^[12,30]将稀土离子(Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+})掺杂到 $CsPbCl_3$ 纳米晶中, 拓宽了 $CsPbCl_3$ 纳米晶的发光光谱范围, 同时也提高了材料的光电转换效率. Yan等^[31]在2018年报道了Yb/Er、Yb/Ho和Yb/Tm掺杂的 $KMnF_3$ 纳米纤维, 并通过直写(direct writing)制备出宏观尺度的稀土钙钛矿纤维, 在稀土钙钛矿纳米材料组装领域具有重要影响. 2019年至今稀土钙钛矿纳米材料发展较快, 将稀土镧离子掺杂到 $CsPbI_3$ 、 $CsPbI_2Br$ 涂层中, 组装成高效、稳定的稀土钙钛矿太阳能电池, 可使电池的稳定性得到极大提升^[32,33]. Lee等^[34]和Yang等^[35]分别制备出稀土基钙钛矿 $CsYbI_3$ 、 $CsEuCl_3$ 纳米晶, 意味着二价稀土离子可以代替二价铅离子作为钙钛矿组成单元, 且在光电功能材料领域有潜在的应用. 此外, 卤化物型双钙钛矿材料的特殊光学性能也吸引着大量科学家去研究, 这类钙钛矿材料($A_2A'BX_6$, $A=Cs, Rb, etc.$, $A'=Na, Ag$,

图1 稀土钙钛矿纳米材料发展的重要阶段及趋势(网络版彩图)

Figure 1 The development stages and trends of rare-earth-containing perovskite nanomaterials (color online).

Li, etc., B=In, Bi, Sb, etc.)结构中的B位三价金属离子特性和稀土离子非常相似, 可被稀土离子原位等价替代, 从而使这类材料发挥出稀土独有的光学性能^[36,37]。

稀土钙钛矿纳米材料的形貌对性能影响巨大, 不同形貌的材料, 其表面暴露的晶面及缺陷不同, 最终影响材料的催化性能。此外, 对于拥有量子效应和尺寸效应的纳米材料, 均匀的形貌和尺寸对于高品质的光学性能也起着决定性作用。从2000年开始, 有大量文献报道了氧化物型稀土钙钛矿纳米材料, 其形貌也较丰富^[22,23]。2012年之后, 氧化物型稀土钙钛矿纳米材料在形貌方面的研究进展比较缓慢, 而功能导向的氧化物型稀土钙钛矿纳米材料发展较快, 这与新能源、新催化等领域的快速发展有关^[8,38]。稀土双钙钛矿材料比单钙钛矿材料的化学组成更丰富, 氧化物型稀土双钙钛矿材料性能及应用在近几年也处于快速发展阶段, 未来对于氧化物型稀土双钙钛矿材料在形貌调控和更丰富性能的探索方面仍有较大的发展空间^[39]。对于卤化物型稀土钙钛矿纳米材料, 其结构、性能及应用方面的研究都比较少, 此领域的研究是未来发展的一个重要方向^[40]。

2 稀土钙钛矿纳米材料分类

根据不同形貌的形成机理和生长过程, 可将稀土钙钛矿纳米材料分为四大类: 0D纳米材料、1D纳米材料、2D纳米材料和3D纳米材料(图2)。不同的合成工艺, 都是利用物理或者化学方法使原料离子化, 生成的离子扩散聚集形成晶核, 晶核在不同环境中经历不同

的生长过程, 最终得到不同形貌的钙钛矿纳米材料^[41]。原料离子化后形成的晶核各晶面在空间自由生长或生长趋势相近, 则会形成0D纳米材料^[12,23,42~45], 如无规则纳米颗粒和纳米立方体等形状; 当晶核在两个维度上受限, 仅在一个维度上择优或取向生长, 则会形成1D纳米材料^[25,31,46~48], 如线状和棒状等形状; 如果晶核生长在一个维度上受限, 沿着另外两个维度择优或取向生长, 则会形成2D纳米材料^[49~52], 如片状和薄膜等形状; 通过控制原料的空间分布, 使空间内原料分布为多孔结构或者分级结构, 则晶核仅在原料的区域生长, 最终会形成3D纳米材料^[28,53~55], 如空心、分级等结构。

相关物理方法包括脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition, PLD)、分子束外延法(molecular beam epitaxy, MBE)和化学气相沉积法(chemical vapors deposition, CVD)等, 通过高能量(高温、高能激光、等离子等)激活原料, 释放出高活性的自由离子, 自由离子在衬底上聚集并沉积, 形核并生长, 最终形成以衬底为模板的2D纳米材料^[21,56,57]。

化学方法比物理方法复杂, 一般通过溶解、氧化及热分解等方式, 使原料释放出自由离子, 自由离子扩散聚集形成晶核, 晶核继续生长, 形成最终的纳米材料^[29,58,59]。化学方法制备的稀土钙钛矿纳米材料形貌比物理方法更丰富多样, 且在溶液中和非溶液中会得到不同的结果。以溶液化学法为例, 如共沉淀法(co-precipitation method, CP)、微乳液法(micro emulsion method, MEM)、溶剂热法(solvothermal method, STH)、热分解(thermal decomposition, TD)及热注射(hot injection, HI)等方法, 稀土钙钛矿纳米材料的形核

图 2 稀土钙钛矿纳米材料的形成过程、形貌分类及制备方法(网络版彩图)

Figure 2 The formation processes, morphologies classification and preparation methods of RE-containing perovskite nanomaterials (color online).

和生长发生在溶液中, 化学分解产生的自由离子通过扩散聚集形成晶核并生长^[30,60-63]. 溶液中的表面活性剂和自由离子与晶核晶面的结合存在竞争关系, 若晶核晶面和表面活性剂结合能量高于晶核晶面与自由离子结合能量, 则晶核会沿着该晶面生长. 且由于晶核有不同的晶体结构, 其暴露出的不同晶面的生长趋势也各不相同. 在溶液中, 由于晶核各晶面所处的化学环境相同, 各晶面的生长趋势比较相近, 最容易形成0D纳米材料, 如无规则的颗粒和立方块; 在某些特定的溶液中, 钙钛矿晶核的晶面优先在1D范围生长, 形成棒状或者线状结构; 也有部分钙钛矿沿着2D方向生长成纳米片.

大多数非溶液化学法制备稀土钙钛矿纳米材料需要多个步骤, 如溶胶凝胶法(sol-gel method, SG)、柠檬酸烧结法(citrate combustion method, CCM)、静电纺丝法(electrospinning technique, EST)、旋涂法(spin coating method, SPC)和聚合物前驱体法(pechini route method, PR)等方法需要混料和烧结两个过程^[25,64-66]. 溶液合成法在原料混合阶段即可发生晶核的形成及晶粒生长, 非溶液法仅在后期的高温煅烧或退火过程中, 有机物和前驱体挥发分解产生自由离子之后, 晶核的形成和生长才会进行. 由于烧结形成的自由离子处于一种半固态环境中, 晶核形成和生长被限域在较小范围内, 最后得到纳米材料. 此过程得到的纳米材料较圆润, 不易形成棱角分明的结构, 这是晶粒熟化所致^[43,67], 即高温下半固态环境中自由离子浓度较低,

处于棱角部位的原子活性较高而不稳定, 倾向于向低能量的平面聚集. 而对于旋涂法, 此过程将原料限制在衬底上的2D空间内, 退火过程中溶剂和有机物逐步挥发, 原料熔化形成的自由离子聚集成核, 晶核的生长被限域在衬底表面上, 最终形成2D薄膜材料^[65,68].

3 稀土钙钛矿纳米材料的可控制备

前面对稀土钙钛矿材料的大致发展进程进行了讨论和分类, 也对各种制备方法做了简单介绍, 但为了明确特定材料的具体制备方法, 仍需要对工艺过程中参数及流程进行更详细的了解. 卤化物型和氧化物型稀土钙钛矿两大类材料的制备工艺差异较大. 大多数氧化物型钙钛矿纳米材料的制备都是通过含氧金属原料的高温分解而得到, 整个过程中对无水无氧操作没有硬性要求. 选择合适的原料, 并控制好反应温度及变温速率等参数, 即可得到理想的材料^[39,54,69]; 而卤化物型钙钛矿纳米材料的制备必须在无水无氧条件下进行, 这是保障卤化物型稀土钙钛矿相态形成的必要条件, 而合适的原料、表面活性剂及制备工艺决定着材料的形貌^[5,29,70]. 以下将依据稀土钙钛矿纳米材料的不同形貌, 详细讨论其可控制备过程.

3.1 稀土钙钛矿0D纳米材料合成

稀土钙钛矿0D纳米材料的长宽高尺度相近, 主要有纳米颗粒和纳米立方体两类形状, 氧化物型稀土钙

钛矿材料呈现无规则的颗粒状, 而卤化物型稀土钙钛矿材料大多呈现立方体形状. 这主要是因为大部分氧化物型钙钛矿材料的形核及生长在半固态条件下进行, 并且形核及生长温度较高, 纳米颗粒经历了Ostwald熟化过程^[26]. 而大部分卤化物型钙钛矿材料在溶液中生长, 反应条件较温和且晶核所处化学环境稳定, 因此晶粒会沿着特定晶面生长, 最终得到有棱有角的纳米立方体^[5,29].

2000年, Xie等^[23]利用甘氨酸和 $M(\text{NO}_3)_x$ ($M=\text{La}, \text{Sr}, \text{Mn}; x=2, 3$)混合得到前驱体, 通过溶液烧结法(solution combustion method, SCM)蒸发掉溶剂, 并除去前驱体中多余的C、N元素, 最终得到 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 钙钛矿纳米晶材料. 这种方法操作比较简单, 不需要繁琐的后续处理过程. 在此之后, 采用类似的方法, 将有机物甘氨酸前驱体换成了其他有机物, 而金属源可使用有机配合物和硝酸盐, 将这几类原料混合后逐步除去溶剂和有机物, 最终得到氧化物型稀土钙钛矿纳米材料. 这种方法后来拓展到SG和PR^[71,72]. 相比于溶液烧结法, 溶胶凝胶法经历了溶胶成胶过程, 金属离子在凝胶的3D网络中分布更均匀, 最终烧结得到的纳米材料尺寸和形貌较均匀, 但其各有利弊, 溶胶凝胶法操作步骤多, 反应过程较溶液烧结法繁琐; 溶液烧结法制备出的氧化物型稀土钙钛矿纳米材料尺寸不均匀, 且其形貌也较难控制. 另外, 溶剂热法也可用来制备氧化物型稀土钙钛矿纳米材料, 通常在碱性溶液中加入前驱体盐, 经过高温高压反应, 最终可得到氧化物型稀土钙钛矿纳米材料. 图3为几类氧化物型稀土钙钛矿纳米材料的形貌图, 可看出这些材料大多呈圆形颗粒, 表面比较圆润^[59,73,74]. 这些材料制备过程较简单, 只需选择合适的前驱体, 控制好后续处理退火工艺参数, 即可得到形貌规整的纳米颗粒^[75~78].

卤化物型稀土钙钛矿纳米材料大多采用热注射法(HI)进行制备, 以油酸(OA)、油胺(OM)及十八烯(ODE)等高沸点溶剂为溶液, 加入 PbX_2 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、 MX_3 ($M=\text{In}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{etc.}$)、 AgX 及稀土盐 REX_3 (或 REX_2)等原料, 加热至110℃左右除去反应体系中的水、氧和低沸点杂质, 再继续加热使原料盐溶解, 然后注入预热的无水无氧油酸铯(Cs-OA)或其他碱金属油酸盐的十八烯溶液, 在较高温度下反应后快速冷却至室温, 即可得到卤化物型稀土钙钛矿纳米晶^[12,70,79].

如图4所示, Song课题组^[12]在2017年报道了在

图3 几种含有稀土钙钛矿0D纳米材料的微观形貌. (a, b) $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Bi}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{FeO}_3$ 纳米颗粒的SEM图像^[70]; (c) 透射电子显微镜下得到的Au/La-SrTiO₃微球^[59]; (d~f) ErCrO_3 、 TmCrO_3 和 LuCrO_3 纳米颗粒的TEM图像^[69].

Figure 3 The morphologies of several RE-containing perovskites 0D nano-materials. (a, b) SEM images of $\text{Bi}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{FeO}_3$ NPs. Reprinted with permission from ref. [70]. Copyright 2016, Royal Society of Chemistry. (c) TEM image of Au/La-SrTiO₃ NSps. Reprinted with permission from ref. [59]. Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d-f) TEM images of ErCrO_3 , TmCrO_3 and LuCrO_3 NPs. Reprinted with permission from ref. [69]. Copyright 2013, Royal Society of Chemistry.

CsPbCl_3 纳米晶结构中掺入稀土离子的工作, 将卤化物型钙钛矿纳米晶材料的光谱范围拓宽至近红外区域, 此工作开辟了热注射法制备卤化物型稀土钙钛矿纳米材料的先河. 紧随其后, 2018年, Dai等^[80]也使用热注射法, 成功制备出 $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CsPbCl}_2\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CsPbClBr}_2:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶. 此后, 大量关于 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$)纳米晶掺杂稀土的工作连续被报道, 极大地丰富了稀土掺杂钙钛矿材料的种类^[81~83].

除了卤化物型单钙钛矿材料, 卤化物型双钙钛矿材料($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$)也是一类重要的钙钛矿材料^[84,85]. 利用热注射法, 将Ag、Bi、Sb、In、RE等元素的前驱体化合物加入到高沸点溶剂ODE、OA、OM中, 在真空环境下加热除去反应体系中的水氧等杂质, 继续加热使原料溶解形成自由离子, 通过热注射法向反应体系中加入Cs-OA, 打破了溶液中自由离子的溶解平衡后, 自由离子聚集形核, 接着晶核生长并最终得到卤化物型双钙钛矿纳米材料^[36,86]. 对于稀土掺杂而言, 仅需在前驱体中加入稀土离子原料即可. 图5为几类热注射法制备的卤化物型稀土双钙钛矿纳米晶的形貌特征, 它们分别为 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ ^[36]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6:\text{Yb}^{3+}$ ^[86]、 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.83}\text{Tb}_{0.17}\text{Cl}_6:\text{Bi}^{3+}$ ^[37]、掺杂不

图 4 稀土掺杂的卤化物型钙钛矿纳米晶的TEM图像. (a) CsPbCl_3 , (b) $\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}^{3+}$, (c) $\text{CsPbCl}_3:\text{Sm}^{3+}$, (d) $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$, (e) $\text{CsPbCl}_3:\text{Tb}^{3+}$, (f) $\text{CsPbCl}_3:\text{Dy}^{3+}$, (g) $\text{CsPbCl}_3:\text{Er}^{3+}$ 和 (h) $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ [12]. (i) $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$, (j) $\text{CsPbCl}_2\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$, (k) $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Eu}^{3+}$, (l) $\text{CsPbClBr}_2:\text{Eu}^{3+}$ 和 (m) $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$. (i~m) 图中标尺为 50 nm [75]

Figure 4 TEM images of the NCs of (a) CsPbCl_3 , (b) $\text{CsPbCl}_3:\text{Ce}^{3+}$, (c) $\text{CsPbCl}_3:\text{Sm}^{3+}$, (d) $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$, (e) $\text{CsPbCl}_3:\text{Tb}^{3+}$, (f) $\text{CsPbCl}_3:\text{Dy}^{3+}$, (g) $\text{CsPbCl}_3:\text{Er}^{3+}$ and (h) $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$. Reprinted with permission from ref. [12]. Copyright 2017, American Chemical Society. TEM images of (i) $\text{CsPbCl}_3:\text{Eu}^{3+}$, (j) $\text{CsPbCl}_2\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$, (k) $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}:\text{Eu}^{3+}$, (l) $\text{CsPbClBr}_2:\text{Eu}^{3+}$ and (m) $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$ NCs. Scale bar: 50 nm. Reprinted with permission from ref. [75]. Copyright 2018, American Chemical Society.

图 5 几类稀土掺杂的卤化物型双钙钛矿纳米晶的TEM图像. (a) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ (6.2%) [36]; (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ (3.1%); (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6:\text{Yb}^{3+}$ (2.9%) [81]; (d) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.83}\text{Tb}_{0.17}\text{Cl}_6:\text{Bi}^{3+}$; (e) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$; (f) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Er}^{3+}$ [82]

Figure 5 TEM images of some RE-doped double halide perovskite NCs. (a) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ (6.2%). Reprinted with permission from ref. [36]. Copyright 2019, American Chemical Society. (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ (3.1%). (c) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6:\text{Yb}^{3+}$ (2.9%). Reprinted with permission from ref. [81]. Copyright 2019, American Chemical Society. (d) $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.83}\text{Tb}_{0.17}\text{Cl}_6:\text{Bi}^{3+}$. Reprinted with permission from ref. [37]. Copyright 2020, John Wiley and Sons. (e) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$, (f) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Er}^{3+}$. Reprinted with permission from ref. [82]. Copyright 2019, American Chemical Society.

同稀土离子的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Er}^{3+}$ [87]. 由图可知, 这些稀土钙钛矿纳米材料形貌规整, 呈现单分散

的立方体颗粒.

此外, 卤化物型稀土基钙钛矿纳米材料也被成功

合成, 如图6所示, 利用热注射法成功制备出形貌均匀且单分散的CsYbI₃及CsEuCl₃纳米晶^[34,35], 这类材料在光电等领域有着潜在的应用. 通过高角环形暗场像(HAADF)及能谱元素分布图(EDS mapping)可以看出, CsEuCl₃纳米晶的各元素分布均匀. 这两例报道是稀土基钙钛矿纳米材料发展的重要里程碑, 为卤化物型稀土基钙钛矿纳米材料的设计和制备提供了有力证据和参考.

表1列出了部分稀土钙钛矿纳米材料的实例, 其中包含氧化物型和卤化物型钙钛矿. 这些钙钛矿掺杂了一些功能性的稀土元素, 如有光学性质的Yb/Er、Eu、Tb等元素, 有催化特性的Ce、Sm、Gd等元素, 以及调控结构的La、Pr等元素, 引入这些稀土离子都能使材料的性能得到显著提升. 这些纳米材料的相关合成方法也多种多样, 包含了热注射法、共沉淀法以及燃烧法等. 相应的钙钛矿纳米材料也具有不同形貌, 如量子点、纳米球、纳米晶、纳米立方体等, 这些可归纳为纳米颗粒和纳米立方体两大类. 并且这些稀土钙钛矿纳米材料的晶粒尺寸从几纳米到几微米不

等, 这也反映了钙钛矿纳米材料在形貌方面的多样性. 通过以上讨论, 我们更加明确地了解到稀土钙钛矿的0D纳米材料的特点及制备过程. 在实际应用中, 可以根据需求, 选择合适的稀土钙钛矿纳米材料制备方案, 对工艺参数进行调整, 最终得到以功能为导向的新型功能材料.

3.2 稀土钙钛矿1D纳米材料合成

稀土钙钛矿1D纳米材料的形貌包括线状、纤维状和棒状. 这类材料的合成方法包括: 静电纺丝法、溶剂热法、共沉淀法、模板法、热分解法等^[25,29,31,64,118]. 但根据材料形核与生长的机理来划分可将这些方法分为两大类: 一类是在溶液中合成, 另一类是在高温环境中的半固体状态下合成. 大部分氧化物型稀土钙钛矿1D纳米材料可在溶液中和高温半固态下合成, 部分1D材料可使用模板法进行合成^[25]. 而对于卤化物稀土钙钛矿1D纳米材料, 则主要使用溶液法合成.

如图7所示, Sun等^[48,119]利用静电纺丝法, 以聚合物、稀土及过渡金属硝酸盐为原料, 通过静电纺丝制备成纤维状的前驱体, 经过高温退火处理后得到了氧化物型稀土钙钛矿纳米纤维材料. 由扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图像可以看出, 纳米纤维直径均匀, 且分散度较好. 从HAADF像可以看出纳米纤维具有多孔结构, 其主体结构由颗粒状纳米晶堆积而成, 由EDS元素分布图可知纳米纤维中各种元素分布较均匀, 证实了静电纺丝法可制备出质量较高的纳米材料. 此外, 还有大量的类似工作被报道^[64].

除了静电纺丝法, 利用溶剂热法也能制备出稀土钙钛矿1D纳米棒材料. Huang等^[118]利用金属硝酸盐作为原料, 氢氧化钾为氧化剂, 在水热釜内160℃下反应10 h, 再经过250和650℃两个阶段的退火处理, 得到了具有高催化活性的LaFe_{0.2}Ni_{0.8}O₃纳米棒状材料. 另外一种方法是氧化铝模板法, 采用这种方法可制备出La-NiO₃纳米纤维, 在除去氧化铝模板后, 可得到稀土钙钛矿纳米纤维^[25], 得到的LaNiO₃纳米纤维直径较均匀、品质较高、长径比较大.

对于卤化物型稀土钙钛矿纳米材料而言, 氯化物和溴化物1D纳米材料较为少见, 而氟化物1D纳米材料报道较多^[29,31]. 通过热分解法和共沉淀法都可制备氟化物1D纳米材料, 以金属三氟乙酸盐为前驱体, 在高

图6 (a, b) CsYbI₃纳米晶的TEM图像及晶格傅里叶变换得到的衍射花样, 纳米晶的粒径分布图^[34]. (c, d) CsEuCl₃纳米晶形貌的TEM图像和HAADF及元素分布图^[35] (网络版彩图)
Figure 6 (a, b) TEM image (SAED image obtained by FFT) and particle size distribution diagram of CsYbI₃ NCs. Reprinted with permission from ref. [34]. Copyright 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c, d) TEM and HAADF (with elements EDS mapping) images of CsEuCl₃ NCs. Reprinted with permission from ref. [35]. Copyright 2020, American Chemical Society (color online).

表 1 部分稀土钙钛矿 0D 纳米材料列举^{a)}Table 1 The list of 0D RE-containing perovskite nano-materials^{a)}

钙钛矿化学式	稀土元素	制备方法	0D 形貌	尺寸	参考文献
CsPbCl ₃	Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb	HI	NCs	6.3 nm	[12]
CsPbCl _{1.5} Br _{1.5} :Yb ³⁺	Yb	HI	QDs	6.9 nm	[30]
CsPbX ₃ (X=Cl, Br, I)	Ce/(Mn, Eu, Sm), Bi/(Eu, Sm)	HI	QDs	7.1~7.4 nm	[88]
CsPb(Cl _{0.7} F _{0.3}) ₃ :La ³⁺	La	HI	QDs	7~8 nm	[89]
CsPbCl ₃ :Yb ³⁺	Yb	HI	NCs	11.2~17.8 nm	[90]
CsPbBr ₃	Ce	HI	QDs, NCs	11~13 nm	[70]
CsPbBr ₃	Yb	HI	QDs,	~12 nm	[91]
KMnF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Tm ³⁺	Yb, Er, Tm	HT	NCbs	250 nm	[92]
KCdF ₃ :2%Yb ³⁺	Yb	STH	NCs	133 nm	[93]
KZnF ₃	Er/Yb	STH	NCs	50~70 nm	[94]
KZnF ₃	Eu, Tb, Eu/Tb, Eu/Tb/Tm	STH	NCs	1.4~2.4 μm	[95]
Cs ₂ AgInCl ₆	Yb	CP	NCs	9~13 nm	[36]
Ba _{0.96} Ca _{0.04} Ti _{0.90} Sn _{0.10} O ₃	Ce	HT	NPt	26.0~30.5 μm	[38]
LaMnO ₃	La	STH	NSps	4 nm	[53]
Ca _{1-x} Eu _x MnO _{3±δ}	Eu	SG	NPDs	48 nm	[75]
CaSnO ₃ :Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺	Eu, Tb, Dy	SPS	NCs	100 nm	[96]
PrFeO ₃	Pr	SG	NPDs	10~100 nm	[97]
La _{1-x} Na _x Fe _{1-y} Mn _y O ₃	La	PR	NCs	22~43 nm	[98]
LaFeO ₃	Ce	SC & CP	NPt	24~31 nm	[99]
MnFeO ₃	Gd	SG	NCs	23~61 nm	[100]
SmFeO ₃	Sm	SG	NPt	240 nm	[101]
YMnO ₃	Y	SG	NPt	50~100 nm	[102]
LaFeO ₃	Eu, Gd, Tb	SG	NPt,	30~115 nm	[103]
RECrO ₃	Er, Tm, Yb, Lu	ST	NPt	3~10 μm	[104]
Ce _{1-x} Eu _x CrO ₃	Ce/Eu	CBs	NPt	50~100 nm	[105]
BiFeO ₃	Ce	SG	NPt	30~50 nm	[106]
GdFeO ₃	Gd	HT	NPt	10~35 nm	[107]
DyFeO ₃	Dy	SG	NPt	26 nm	[108]
Au/Cl, LaFeO ₃	La	SG	NPt	29 nm	[109]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	Gd, Tb, Dy, Ho	SG	NCs	~30 nm	[110]
La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O ₃	La	ME	NCs	30~80 nm	[111]
CoFeO ₃	Nd	SG	NCs	24~39 nm	[112]
La _{0.85} Mg _{0.15} Ba _{0.02} FeO ₃	La	SG	NCs	87 nm	[113]
SrTiO ₃	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Y	ST	NCbs	20 nm	[114]
YAlO ₃ :Eu ³⁺	Y, Eu	SC	NPt	30~45 nm	[115]
LaMnO ₃	La	CP	NCs	40~60 nm	[116]
GdCrO ₃	Gd	HT	NPt	35~40 nm	[117]
CaTiO ₃ :Pr ³⁺	Pr	SG	NCs	24~45 nm	[71]

a) HT, 水热合成法(hydrothermal method); SPS, 固相合成法(solid phase synthesis); SC, 溶液燃烧法; CBs, 烧结法(calcination); QDs, 量子点(quantum dots); NCbs, 纳米立方体(nanocubes); NPt, 纳米颗粒(nanoparticles); NSps, 纳米球(nanospheres); NPDs, 纳米粉末(nanopowders)

图 7 (a, b) LaNiO_3 和 LaNi(Mg)O_3 纳米纤维样品在 700°C 退火后的SEM图像; (c~g) LaNi(Mg)O_3 纳米纤维在TEM下的暗场扫描透射纤维像, 以及其对应的La、Ni、Mg和O的元素分布图^[48] (网络版彩图)

Figure 7 (a, b) SEM images of LaNiO_3 and LaNi(Mg)O_3 nanofibers annealed at 700°C ; (c~g) HADDF images of LaNi(Mg)O_3 nanofibers, the EDS elements mapping of La, Ni, Mg and O. Reprinted with permission from ref. [48]. Copyright 2019, American Chemical Society (color online).

温油相溶液中反应, 三氟乙酸盐先分解出金属离子和氟离子, 金属离子与氟离子结合后形成晶核, 晶核进一步生长形成1D材料; 共沉淀法需要在反应液中加入金属离子和氟离子, 氟离子作为沉淀剂和金属离子聚集形成核并长成纳米材料^[60,63]。图8(a, b)为 NaMgF_3 和 $\text{NaMgF}_3\text{:Yb/Er}$ 棒状纳米材料的微观形貌, 两者都是以三氟乙酸镁(钠, 稀土)盐为前驱体, 经过热分解反应得到的^[29]。图8(c, d)为直径约为100 nm的 $\text{KMnF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 和 $\text{KMnF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 棒状纳米材料, 这4种材料是利用氟化物盐为沉淀剂制得的^[47]。共沉淀法制备的材料形貌较热分解法更难控制, 可看出这4类稀土掺杂的材料形貌差异较大。氟化物作为氟源在共沉淀反应过程中, 其浓度和分散度没有热分解过程均匀, 因此得到的材料形貌较不均匀。而热分解过程中, 氟源在溶液中分散比较均匀, 最终得到形貌较均匀的稀土钙钛矿氟化物1D纳米材料。

稀土钙钛矿1D纳米材料的直径范围可在几纳米至数百纳米之间调控, 此范围覆盖较广, 可满足不同应用对稀土钙钛矿1D纳米材料的需求。特别是利用静电

图 8 (a, b) NaMgF_3 和 $\text{NaMgF}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米棒的TEM图像^[29]; (c, d) $\text{KMnF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 和 $\text{KMnF}_3\text{:Tb}^{3+}$ 纳米棒的SEM图像^[47]

Figure 8 (a, b) TEM images of NaMgF_3 and $\text{NaMgF}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanorods. Reprinted with permission from ref. [29]. Copyright 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c, d) SEM images of $\text{KMnF}_3\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{KMnF}_3\text{:Tb}^{3+}$ nanorods. Reprinted with permission from ref. [47]. Copyright 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

纺丝技术制备的稀土钙钛矿1D纳米材料, 更容易通过调节金属盐浓度和静电纺丝条件来控制材料形貌^[119]。要得到形貌较均匀的氟化物稀土钙钛矿1D纳米材料, 热分解和热注射是比较理想的方案^[29]。对于氯化物和溴化物, 暂时没有理想方法, 由于这类钙钛矿结构属于立方晶系, 金属和阴离子间的结合力较弱, 在溶液中各维度生长趋势相近, 且极易溶于极性溶剂, 很难通过溶液中表面活性剂的变化来控制某一晶粒晶面的择优生长。表2列举了部分稀土钙钛矿1D纳米材料。

3.3 稀土钙钛矿2D纳米材料合成

稀土钙钛矿2D纳米材料是组装器件和材料走向应用的发展趋势, 稀土钙钛矿2D纳米材料大多使用脉冲激光沉积(PLD)和旋涂(SPC)两种方法制备。虽然分子束外延(MBE)也能用来制备薄膜, 但MBE设备昂贵, 制膜的成本高, 限制了其使用。PLD通过高能量激光轰击原料, 使原料表面原子活化并在衬底上沉积形核并生长, 进而得到不同厚度的薄膜材料^[125]。这种方法可精确控制薄膜厚度, 也容易控制化合物元素比例, 得到的薄膜材料厚度较均匀^[126]。SPC法是将含原料的前驱体匀浆滴加到高速旋转的衬底上, 使其均匀平铺^[32]。

表 2 部分稀土钙钛矿 1D 纳米材料列举^{a)}Table 2 The list of some 1D RE-containing perovskite nanomaterials^{a)}

钙钛矿化学式	稀土元素	制备方法	1D 形貌	直径	参考文献
$\text{LaMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	La	EST	NFbs	300 nm	[120]
$\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$	La	SG	NRds	39~41 nm	[118]
$\text{La}_{0.5}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	La	EST	NRds	2~50 nm	[121]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	La	STM	NRds	25 nm	[122]
LaNiO_3	La	EST	NFbs	50 nm	[48]
$\text{Ba}_6\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{18}:\text{Eu}^{3+}$	Eu, Gd	SPS	NWs	50~200 nm	[123]
$\text{RbPbI}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	Er, Yb	TSG	NWs	10~20 μm	[124]

a) STM, 软模板法(soft template method); TSC, 两步煅烧法(two-step calcination); SPS, 固相合成法(solid phase synthesis); TSG, 二步溶液生长法(two-step solution growth methods); NFbs, 纳米纤维(nanofibers)

通过调节滴加匀浆的体积、旋涂机的转速等参数, 可控制前驱体薄膜的厚度, 最终经过退火处理, 即可得到 2D 薄膜材料. 和 PLD 相比, SPC 不能精细地控制薄膜厚度, 但 SPC 对设备要求较低, 制备薄膜过程简单高效, 且成本低廉.

图 9(a) 为 PLD 方法制备的 TbMnO_3 和 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 层状异质结^[125]. 从异质结的侧截面可以看出, 异质结界面接触致密, TbMnO_3 层和 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 层的厚度仅为几个纳米. 图 9(b, c) 分别为 $\text{NdNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{LuNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质界面结构, 从高分辨透射电子显微镜(HRTEM)可看出, 两相界面之间的晶格能较好的匹配, 近乎完美地生长在一起^[52]. 利用 MBE 方法生长的薄膜截面电子显微镜图如图 9(d~g) 所示, 这种方法可在原子层尺度上精确控制薄膜生长, 这是其他方法无法比拟的^[127]. 通过这三种材料能明显看出 PLD 和 MBE 这两类方法在制备薄膜方面的优缺点.

2019 年, Yan 等^[32] 将 $\text{Eu}^{2+/3+}$ 离子引入到 CsPbI_3 涂层薄膜材料中, 成功制备出高效率、高稳定性的钙钛矿太阳能电池, 提出了 $\text{Eu}^{2+/3+}$ 氧化还原离子对在提高钙钛矿结构稳定性方面的机理. 由图 10(a~c) 可以看出, 增加稀土离子的比例能够细化涂层中 CsPbI_3 的晶粒. 此外, Xiang 等^[33] 在 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜中掺杂铕元素, 也同样细化了薄膜中的钙钛矿晶粒, 提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性. 除了铕元素以外, 其他稀土元素也被成功引入到钙钛矿材料薄膜中, 如图 10(d, e) 所示, 从左到右分别为 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{CsPbBr}_3:\text{Sm}^{3+}$ 薄膜, 稀土元素的引入提升了钙钛矿太阳能电池的开路

电压和电流密度, 这也是提升光电器件性能的重要策略^[65].

除了以上几种薄膜制备方法, 也有利用溶胶凝胶法和旋涂法相结合的方法制备氧化物型稀土钙钛矿纳米薄膜. 这种制备薄膜方法先是将原料制成凝胶状, 再利用旋涂, 使原料均匀平铺在衬底上, 快速退火后得到氧化物型稀土钙钛矿薄膜材料^[128]. 这种制备薄膜工艺和旋涂法制备薄膜工艺类似, 如图 3 所示, SG&SPC 和 SPC 得到薄膜的厚度都比较接近, 然而这两类方法对薄膜厚度控制没有 PLD 精准. 旋涂法制备薄膜的厚度很大程度上取决于旋涂工艺, 旋涂后得到的前驱体薄膜越薄, 退火后薄膜厚度就越薄, 但也要保证薄膜的完整性. 而薄膜完整性及薄膜粒度大小与前驱体中金属源的浓度、前驱体的黏度、退火升降温速率及退火温度有关. 高黏度的前驱体会导致薄膜不均匀, 低黏度或低浓度前驱体容易导致薄膜龟裂, 过快的退火工艺也会导致薄膜龟裂, 而且会降低薄膜的机械强度. 因此, 在制备薄膜时应该根据材料种类及应用特点, 合理设计薄膜的制备工艺, 优化薄膜制备工艺中的各项参数.

3.4 稀土钙钛矿 3D 纳米材料合成

除了上述的稀土钙钛矿 0D、1D 和 2D 纳米材料, 稀土钙钛矿 3D 纳米材料也被广泛研究. 这类材料包括空心球材料、多孔结构材料及分级异质结材料^[137]. 可使用有机模板烧蚀法或无机模板刻蚀法制备空心壳和多孔形状的材料, 以有机化合物和部分无机化合物纳米结构为模板, 在其周围填充稀土钙钛矿前驱体, 通

图9 (a) HRTEM下TbMnO₃/Nb:SrTiO₃界面的截面图^[122]. (b) NdNiO₃/SrTiO₃, (c) LuNiO₃/SrTiO₃异质结的高角环形暗场像^[52]. LaNiO₃/La₂CuO₄异质结的高角环形暗场像. (d, f) 4个8层LaNiO₃晶胞/6层La₂CuO₄晶胞异质结的重复结构; (e, g) 16个2层LaNiO₃晶胞/1.5层La₂CuO₄晶胞异质结的重复结构; (e)中的插图为对应红色框的区域放大图, 蓝色阴影为LaNiO₃层^[124] (网络版彩图)

Figure 9 (a) HRTEM image of the interface of TbMnO₃/Nb:SrTiO₃ views from cross section. Reprinted with permission from ref. [122]. Copyright 2013, American Chemical Society. HADDF images of the interfaces of the heterostructure of (b) NdNiO₃/SrTiO₃, (c) LuNiO₃/SrTiO₃. Reprinted with permission from ref. [52]. Copyright 2019, American Chemical Society. HADDF images of LaNiO₃/La₂CuO₄. (d, f) Four repetition of 8 LaNiO₃ cell units and 6 La₂CuO₄ cell units; (e, g) 16 repetition of 2 LaNiO₃ cell units and 1.5 La₂CuO₄ cell units, the enlarged area in (e) corresponding to the red and green square, and LaNiO₃ layers marked with blue shadow. Reprinted from ref. [124]. Open Access, 2018, American Chemical Society (color online).

过高温烧结和酸碱刻蚀除去模板框架, 最终留下有模板形状的壳状或者多孔材料^[73,138]. 这些空壳或者多孔结构材料与块体材料相比, 暴露出更多的表面, 具有更优异的催化和吸附性能. 对于分级异质结材料而言, 通常采用多步合成法或混合一锅法制备. 在分级异质结两相交界面处, 由于原子排布错乱, 可产生大量的空位和杂化, 可提升材料的催化或者其他半导体性能^[139,140].

这些空心壳或多孔结构, 在氧化物型稀土钙钛矿材料中较为常见, 而在卤化物稀土钙钛矿材料中比较少见. 如图11(a, b)所示, Wang等^[54]采用连续模板法制备出三层LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O₃空心壳状纳米材料, 通过调控

Ni元素比例, 调控表面氧缺陷并引起晶格畸变, 再结合空心壳形状的优势, 可得到高活性的氧还原催化剂. Zhang等^[53]通过一锅法, 利用尿素辅助的溶剂热法得到球状前驱体, 经过退火处理, 最终得到空壳状La-MnO₃材料, 空心球直径为~80 nm, 壳厚度为~10 nm. Xu等^[26]通过煅烧柠檬酸前驱体颗粒得到LaFeO₃空心球纳米结构, 如图11(c, d)所示. 这种空心球结构在氮氧化物还原方面表现出优异的催化性能, 其脱硝能力可与贵金属相媲美, 且这种空心球催化剂表现出较高的稳定性. 除了以上空心球状氧化物型稀土钙钛矿材料, Yang等^[55]以有机纳米颗粒为模板制备出空心立方体和空心颗粒形状LaCoO₃纳米材料, 如图11(e, f)所示. 和块体材料相比, 这种空壳状立方体和空壳圆球具有高出块材~5倍的氧还原催化活性.

另外, 利用聚甲基丙烯酸甲酯微球作为模板, 制备出多孔结构La_{1-x}Ce_xCoO₃纳米材料可用作甲烷燃烧催化剂. 图12(a-a2, b-b2)分别是La_{0.1}Ce_{0.9}CoO₃及La_{0.3}Ce_{0.7}CoO₃多孔结构材料的形貌图. 从图中可以看出材料孔直径约为200 nm, 呈现出3D贯通的孔道, 3D框架由厚度为10 nm左右的La_{1-x}Ce_xCoO₃构成^[28]. 随后, La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃孔状结构材料也被报道, 这种多孔材料经过酸腐蚀后, 可得到高性能的催化剂材料(图12(c-c1))^[69]. 这类多孔材料是多形貌钙钛矿材料的重要发展方向, 可利用这种思想构筑更多样的催化材料或吸附分离材料^[141]. 此外, 稀土钙钛矿纳米材料和其他功能材料复合构成异质结也同样丰富了其种类和形貌.

表4列举了稀土钙钛矿3D纳米材料部分实例, 如空心球、多孔结构和异质结. 根据目前已有的报道, 这些稀土钙钛矿纳米材料均为氧化物类型, 对于卤化物体系, 其纳米形貌种类仍比较单一. 因此, 这种氧化物型稀土钙钛矿材料的3D复杂结构可作为卤化物型钙钛矿形貌发展的参考, 启发其他种类稀土钙钛矿材料向更加复杂的3D结构发展.

4 总结与展望

4.1 总结

本文总结了近年来稀土钙钛矿0D、1D、2D和3D纳米材料的可控合成进展, 对不同稀土钙钛矿材料的制备工艺及方法有了较深刻认识. 总结分析了不同稀土钙钛矿纳米材料的特点及制备工艺, 可根据不同目

图 10 稀土钙钛矿薄膜的SEM图像。(a~c) $\text{Eu}^{2+/3+}$ 掺杂 CsPbI_3 钙钛矿薄膜, 图中Eu/Pb的比值分别为0.3%、1.2%和2.4%^[32]。(d, e) 从顶部和截面得到的稀土掺杂钙钛矿薄膜图像, 从左到右依次为 CsPbBr_3 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{CsPbBr}_3:\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{CsPbBr}_3:\text{Sm}^{3+}$ ^[65] (网络版彩图)

Figure 10 SEM images of RE-doped perovskite thin films. (a~c) $\text{Eu}^{2+/3+}$ doped CsPbI_3 , the ratio of Eu/Pb are 0.3%, 1.2% and 2.4%. Reprinted with permission from ref. [32]. Copyright 2019, AAAS. (d, e) Top view and cross section images of CsPbBr_3 , $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$, $\text{CsPbBr}_3:\text{Er}^{3+}$, $\text{CsPbBr}_3:\text{Ho}^{3+}$, $\text{CsPbBr}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{CsPbBr}_3:\text{Sm}^{3+}$. Reprinted with permission from ref. [65]. Copyright 2018, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (color online).

表 3 部分稀土钙钛矿2D纳米材料列举^{a)}

Table 3 The list of some 2D RE-containing perovskite nanomaterials^{a)}

钙钛矿化学式	稀土元素	制备方法	2D形貌	厚度	参考文献
$\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	La/Nd	SG & SPC	NFm	~200 nm	[129]
$\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3\text{-PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	Nd	SG & SPC	NFm	300 nm	[130]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	La	PLD	NFm	25 nm	[131]
$\text{SrBi}_{4.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_4\text{FeO}_{18}$	La	PLD	NFm	80~330 nm	[132]
$\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Y, Gd	PLD	NFm	350 nm	[133]
$\text{La}_{1/3}\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$	La, Eu, Nd	CSD	NFm	~150 nm	[128]
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	La	HT	NSt	—	[134]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sn}_x\text{MnO}_3$	La	SPS	NSt	—	[135]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$	Eu	SPC	NFm	250 nm	[136]

a) SG&SPC, 溶胶凝胶法(sol-gel method)+旋涂法(spin-coating method); CSD, 化学溶液沉积法(chemical solution deposition); SPS, 固相合成法(solid phase synthesis); NFm, 纳米薄膜(nanofilms), NSt, 纳米片晶(nanosheets)

标稀土钙钛矿材料的特点, 筛选合适的工艺来制备。从稀土钙钛矿材料的发展历史来看, 其由最早简单类型的氧化物型单钙钛矿材料发展到氧化物型双钙钛矿材料, 并延伸到卤化物钙钛矿材料领域。伴随着材料类型及形貌的多样化, 其性能及应用也在稳步快速的发展。本文可帮助读者了解不同类型稀土钙钛矿纳米材料在可控合成方面的基础知识, 为选择设计功能化稀土钙钛矿纳米材料制备工艺提供参考。

4.2 结构及形貌展望

氧化物型稀土钙钛矿纳米材料从化学组成到材料形貌可控合成都比较成熟, 现在对这类材料的研究主要集中在以应用为导向的结构和形貌调控。对于氧化物型稀土双钙钛矿纳米材料, 其研究还处于初期阶段, 且集中在发光领域。因此, 在今后的发展中, 氧化物型稀土双钙钛矿纳米材料的催化、电磁等新功能以及性

图 11 (a, b) $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 空心壳层结构的 SEM 和 TEM 图像^[54]; (c, d) LaFeO_3 空心球的 SEM 和 TEM 图像, 插图分别为对应区域的放大图^[26]; (e, f) 空心 LaCoO_3 空心球的 SEM 和 TEM 图像^[55]

Figure 11 (a, b) SEM and TEM image of $\text{LaCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ hollow shell structure. Reprinted with permission from ref. [54]. Copyright 2020, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c, d) SEM and TEM image of LaFeO_3 hollow sphere; the insets are enlarged regions of their corresponding images. Reprinted with permission from ref. [26]. Copyright 2010, American Chemical Society. (e, f) SEM and TEM images of LaCoO_3 hollow sphere. Reprinted with permission from ref. [55]. Copyright 2017, American Chemical Society.

表 4 部分 3D 稀土钙钛矿纳米材料列举

Table 4 The list of some 3D RE-containing perovskite nanomaterials

钙钛矿化学式	稀土元素	制备方法	3D 形貌	尺寸	参考文献
$p\text{-SmFeO}_3/n\text{-ZnO}$	Sm	PR	HST	30~50 nm	[141]
GdFeO_3	Gd	HT	NPo	15~19 nm	[107]
$\text{Pr/Eu:CaTiO}_3\text{-CdSe}$	Pr, Eu	STH	HST	30~40 nm	[142]
$\text{FeLaO}_3\text{-CoS}_2$	La	STH	HST	20~68 nm	[143]
$\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	La	STA	HSPs	~1 μm	[54]
LaFeO_3	La	CCT	HSPs	~50~250 nm	[26]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	La	STM	NPo	15 nm	[69]
LaMnO_3	La	SAE	NPo	20~40 nm	[144]

a) STA, 连续模板法(sequential templating approach); CCT, 烧结法(calcination); SAE, 表面酸刻蚀法(surface acidic etching); HST, 异质结(heterostructure); NPo, 纳米多孔材料(nanoporous)

能和纳米结构之间的关系将成为研究的重点。

对于卤化物型稀土钙钛矿材料, 在单钙钛矿中, 稀土掺杂的研究较为成熟, 而对于卤化物型稀土基钙钛矿材料, 还有较多未知的结构及物性需要继续探索, 如 ARX_3 ($A=\text{Cs, Rb, K, etc.}$; $R=\text{Eu, Sm, Tm, Yb, etc.}$; $X=\text{Cl, Br, I}$) 系列纳米材料, 其光电相关性能报道比较少, 这方面正是卤化物型稀土单钙钛矿纳米材料所空缺的。对于卤化物型双钙钛矿材料而言, 稀土掺杂的新结构近两三年只有部分报道, 而卤化物型稀土基双钙钛矿纳米材料, 几乎没有相关文献报道。特别是对于 $\text{A}_2\text{A}'\text{RX}_6$ ($A=\text{Cs, Rb, etc.}$, $A'=\text{Na, Ag, Li, etc.}$, $R=\text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ 和 Lu) 结构, 从掺杂到稀土基材料开发, 理论上可得到材料的数量和种类是单钙钛矿材料的好几倍, 其新结构和纳米尺度相关新功能的开发仍是一个比较有前景的研究方向。我们目前正在集中精力开发此类卤化物型稀土基钙钛矿纳米材料的新结构和新物化性能。

除此之外, 对于稀土钙钛矿纳米材料的开发, 复杂多结构体系的构造也是一个具有挑战性的方向。将不同结构和物理性质的稀土钙钛矿纳米材料进行修饰、外延生长、有序组装等过程, 得到在纳米尺度上集成的多功能材料, 是开发纳米功能材料的一个重要策略, 将极大地推动纳米功能材料的进步和发展, 使稀土钙钛矿纳米材料的发展迈出更重要一步。

4.3 合成工艺及应用展望

稀土钙钛矿纳米材料的现有制备方法大多和无机纳米材料制备方法类似, 新方法和工艺的进步都是以

图 12 (a, b) $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{CoO}_3$ 及 $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{CoO}_3$ 多孔结构的 SEM 图像, (a1, a2, b1, b2) 为其对应的 TEM 和 HRTEM 图像^[28], (c) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 多孔结构的 SEM 图像, (c1) 为对应的 TEM 图像和 HRTEM 图像^[138] (网络版彩图)

Figure 12 (a, b) SEM images of $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{CoO}_3$ porous structures, respectively. (a1), (a2), (b1) and (b2) are their TEM and HRTEM images. Reprinted with permission from ref. [28]. Copyright 2016, American Chemical Society. (c) SEM image of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ porous structure, (c1) TEM and HRTEM images of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ porous structure. Reprinted with permission from ref. [138]. Copyright 2011, Royal Society of Chemistry (color online).

材料应用为导向的。材料合成方法和工艺要以实用为导向去发展, 需要对目前已有的工艺进行优化并确保制备过程规模化、可重复性好及均匀度高。且制备材料的过程必须满足高效率、绿色经济的要求。开发实用性、高效环保的工艺, 对于稀土纳米功能材料、基础化工等领域的发展也具有重要意义。

氧化物型稀土钙钛矿纳米材料应用较广泛, 涉及催化、电磁、光学等领域, 其研究的热点集中在能源相关的催化领域, 如氧还原反应催化剂、燃料电池电极材料等, 这些应用还处于基础研究阶段, 还需要科

技工作者继续探究并推动其走向实际应用。卤化物型稀土掺杂及稀土基钙钛矿纳米材料的应用主要集中在发光领域, 利用稀土元素调节钙钛矿纳米材料的光谱是光学方向一个重要的研究热点, 但在非线性光学、激光器、微显示、光信息传导和光探测等领域, 更需要去深入探索。此外, 卤化物型稀土钙钛矿纳米材料在催化、磁性、电学等相关领域的研究仍处于空白, 这方面需要交叉领域的科学家去研究。这些领域的研究对于稀土功能材料的发展至关重要, 对于我国稀土产业的发展也有重要的指导意义。

参考文献

- 1 Li W, Wang Z, Deschler F, Gao S, Friend RH, Cheetham AK. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16099
- 2 Liang L, Li L, Wu H, Zhu X. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 325
- 3 Zhu H, Zhang P, Dai S. *ACS Catal*, 2015, 5: 6370–6385
- 4 Zhang Y, Jie W, Chen P, Liu W, Hao J. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707007

- 5 Shamsi J, Urban AS, Imran M, De Trizio L, Manna L. *Chem Rev*, 2019, 119: 3296–3348
- 6 Xu J, Chen X, Xu Y, Du Y, Yan C. *Adv Mater*, 2020, 32: 1806461
- 7 Moure C, Peña O. *Prog Solid State Chem*, 2015, 43: 123–148
- 8 Zhang X, Li L, Sun Z, Luo J. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 517–539
- 9 Yin WJ, Weng B, Ge J, Sun Q, Li Z, Yan Y. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 442–462
- 10 Wei Y, Cheng Z, Lin J. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 310–350
- 11 Dong H, Sun LD, Yan CH. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1608–1634
- 12 Pan G, Bai X, Yang D, Chen X, Jing P, Qu S, Zhang L, Zhou D, Zhu J, Xu W, Dong B, Song H. *Nano Lett*, 2017, 17: 8005–8011
- 13 High capacity computer memory based on perovskite structure-in which superconducting or normal conductive properties are created to match binary code. Japan Patent, JP63268087-A, 1987
- 14 Guo ZB, Du YW, Zhu JS, Huang H, Ding WP, Feng D. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1142–1145
- 15 Voorhoeve RJH, Remeika JP, Freeland PE, Matthias BT. *Science*, 1972, 177: 353–354
- 16 Wei C, Rao RR, Peng J, Huang B, Stephens IEL, Risch M, Xu ZJ, Shao-Horn Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806296
- 17 Vieten J, Bulfin B, Huck P, Horton M, Guban D, Zhu L, Lu Y, Persson KA, Roeb M, Sattler C. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1369–1384
- 18 Bode H, Voss E. *Z Anorg Allg Chem*, 1957, 290: 1–16
- 19 Glodo J, Wang Y, Shawgo R, Brecher C, Hawrami RH, Tower J, Shah KS. In: Parriott C, ed. *Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry*, 2017, 90: 285–290
- 20 Schneider SJ, Roth RS, Waring JL. *J Res Natl Bur Stan Sect A*, 1961, 65A: 345
- 21 Alexe M, Scott JF, Curran C, Zakharov ND, Hesse D, Pignolet A. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1592–1594
- 22 Di Bartolomeo E, Traversa E, Baroncini M, Kotzeva V, Kumar RV. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20: 2691–2699
- 23 Xie PB, Zhang WP, Yan K, Jing L, Zhang W, Xia SD. *J Alloys Compd*, 2000, 311: 90–92
- 24 Weidenkaff A, Ebbinghaus SG, Lippert T. *Chem Mater*, 2002, 14: 1797–1805
- 25 Yang Z, Huang Y, Dong B, Li HL. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 1157–1164
- 26 Li X, Tang C, Ai M, Dong L, Xu Z. *Chem Mater*, 2010, 22: 4879–4889
- 27 Nair VM, Jose R, Anil Kumar GM, Yusoff MM, Wariar PRS. *J Alloys Compd*, 2012, 512: 207–211
- 28 Arandiyan H, Scott J, Wang Y, Dai H, Sun H, Amal R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 2457–2463
- 29 Du YP, Zhang YW, Yan ZG, Sun LD, Gao S, Yan CH. *Chem Asian J*, 2007, 2: 965–974
- 30 Zhou D, Liu D, Pan G, Chen X, Li D, Xu W, Bai X, Song H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1704149
- 31 Shi S, Sun LD, Xue YX, Dong H, Wu K, Guo SC, Wu BT, Yan CH. *Nano Lett*, 2018, 18: 2964–2969
- 32 Wang L, Zhou H, Hu J, Huang B, Sun M, Dong B, Zheng G, Huang Y, Chen Y, Li L, Xu Z, Li N, Liu Z, Chen Q, Sun LD, Yan CH. *Science*, 2019, 363: 265–270
- 33 Xiang W, Wang Z, Kubicki DJ, Tress W, Luo J, Prochowicz D, Akin S, Emsley L, Zhou J, Dietler G, Grätzel M, Hagfeldt A. *Joule*, 2019, 3: 205–214
- 34 Moon BJ, Kim SJ, Lee S, Lee A, Lee H, Lee DS, Kim T, Lee S, Bae S, Lee SH. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901716
- 35 Huang J, Lei T, Siron M, Zhang Y, Yu S, Seeler F, Dehestani A, Quan LN, Schierle-Arndt K, Yang P. *Nano Lett*, 2020, 20: 3734–3739
- 36 Mahor Y, Mir WJ, Nag A. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 15787–15793
- 37 Liu Y, Rong X, Li M, Molokeev MS, Zhao J, Xia Z. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11634–11640
- 38 Zhao TX, Qiu JH, Ma MG, Chen ZH, Li CB, Jia XG. *J Nanosci Nanotechnol*, 2019, 19: 5661–5666
- 39 Chen G, Zhu Y, Chen HM, Hu Z, Hung S, Ma N, Dai J, Lin H, Chen C, Zhou W, Shao Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900883
- 40 Zeng Z, Xu Y, Zhang Z, Gao Z, Luo M, Yin Z, Zhang C, Xu J, Huang B, Luo F, Du Y, Yan C. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1109–1143
- 41 Qiao L, Swihart MT. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 244: 199–266
- 42 Tan R, Zhu Y, Feng J, Ji S, Cao L. *J Alloys Compd*, 2002, 337: 282–288
- 43 Buassi-Monroy OS, Luhrs CC, Chávez-Chávez A, Michel CR. *Mater Lett*, 2004, 58: 716–718
- 44 Yang A, Lin H, Chen D, Yu Y, Wang Y. *Mater Res Bull*, 2014, 49: 193–198
- 45 Song EH, Ding S, Wu M, Ye S, Xiao F, Dong GP, Zhang QY. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4209–4215
- 46 Yang B, Wang Y, Wei T, Pan Y, Zhou E, Yuan Z, Han Y, Li M, Ling X, Yin L, Xie X, Huang L. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1801782

- 47 Zhang F, Mao Y, Park TJ, Wong S. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 103–112
- 48 Bian J, Su R, Yao Y, Wang J, Zhou J, Li F, Wang ZL, Sun C. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 923–931
- 49 Guo K, Zhang R, He T, Kong H, Deng C. *J Rare Earths*, 2016, 34: 1228–1234
- 50 dos Santos-Gómez L, Sanna S, Norby P, Pryds N, Losilla ER, Marrero-López D, Esposito V. *Nanoscale*, 2019, 11: 2916–2924
- 51 Ozawa TC, Fukuda K, Akatsuka K, Ebina Y, Sasaki T. *Chem Mater*, 2007, 19: 6575–6580
- 52 Chang L, Wang L, You L, Yang Z, Abdelsamie A, Zhang Q, Zhou Y, Gu L, Chambers SA, Wang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 16191–16197
- 53 Gao P, Li N, Wang A, Wang X, Zhang T. *Mater Lett*, 2013, 92: 173–176
- 54 Wang H, Qi J, Yang N, Cui W, Wang J, Li Q, Zhang Q, Yu X, Gu L, Li J, Yu R, Huang K, Song S, Feng S, Wang D. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 19691–19695
- 55 Kim J, Chen X, Shih PC, Yang H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10910–10917
- 56 Golalikhani M, Lei Q, Chandrasena RU, Kasaei L, Park H, Bai J, Orgiani P, Ciston J, Sterbinsky GE, Arena DA, Shafer P, Arenholz E, Davidson BA, Millis AJ, Gray AX, Xi XX. *Nat Commun*, 2018, 9: 2206
- 57 Zhang Z, Zhao H, Zhang C, Luo F, Du Y. *InfoMat*, 2020, 2: 466–482
- 58 Hu Q, Li Z, Tan Z, Song H, Ge C, Niu G, Han J, Tang J. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1700864
- 59 Wang G, Wang P, Luo HK, Hor TSA. *Chem Asian J*, 2014, 9: 1854–1859
- 60 Wang J, Wang F, Wang C, Liu Z, Liu X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10369–10372
- 61 Bashir B, Warsi MF, Khan MA, Akhtar MN, Gilani ZA, Shakir I, Wadood A. *Ceram Int*, 2015, 41: 9199–9202
- 62 Saroj SK, Rawat P, Gupta M, Vijaya Prakash G, Nagarajan R. *Eur J Inorg Chem*, 2018, 2018: 4826–4833
- 63 Quan Z, Yang P, Li C, Yang J, Yang D, Jin Y, Lian H, Li H, Lin J. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4018–4025
- 64 Zhang W, Wang H, Guan K, Wei Z, Zhang X, Meng J, Liu X, Meng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 26830–26841
- 65 Duan J, Zhao Y, Yang X, Wang Y, He B, Tang Q. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802346
- 66 Popa M, Kakihana M. *Catal Today*, 2003, 78: 519–527
- 67 Hodges JM, Morse JR, Fenton JL, Ackerman JD, Alameda LT, Schaak RE. *Chem Mater*, 2017, 29: 106–119
- 68 Wangyang P, Gong C, Rao G, Hu K, Wang X, Yan C, Dai L, Wu C, Xiong J. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1701302
- 69 Zhao P, Fang F, Feng N, Chen C, Liu G, Chen L, Zhu Z, Meng J, Wan H, Guan G. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1835–1846
- 70 Yao JS, Ge J, Han BN, Wang KH, Yao HB, Yu HL, Li JH, Zhu BS, Song JZ, Chen C, Zhang Q, Zeng HB, Luo Y, Yu SH. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3626–3634
- 71 Deren PJ, Pązik R, Stręk W, Boutinaud P, Mahiou R. *J Alloys Compd*, 2008, 451: 595–599
- 72 Lemos FCD, Longo E, Leite ER, Melo DMA, Silva AO. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 1542–1548
- 73 Lei S, Liu L, Wang C, Wang C, Guo D, Zeng S, Cheng B, Xiao Y, Zhou L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11982–11991
- 74 Chaturvedi S, Bag R, Sathe V, Kulkarni S, Singh S. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 780–792
- 75 Silveira C, Lopes ME, Nunes MR, Jorge MEM. *Solid State Ion*, 2010, 180: 1702–1709
- 76 Singh DK, Manam J. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2016, 27: 10371–10381
- 77 Anajafi Z, Naseri M, Neri G. *J Elec Materi*, 2019, 48: 6503–6511
- 78 de Azevedo Filho JB, de Araújo JH, Morales MA, Firme CL, de Oliveira JB. *J Magn Magn Mater*, 2019, 471: 177–184
- 79 Cheng Y, Shen C, Shen L, Xiang W, Liang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 21434–21444
- 80 Li Q, Liu Y, Chen P, Hou J, Sun Y, Zhao G, Zhang N, Zou J, Xu J, Fang Y, Dai N. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 29044–29050
- 81 Mir WJ, Mahor Y, Lohar A, Jagadeeswararao M, Das S, Mahamuni S, Nag A. *Chem Mater*, 2018, 30: 8170–8178
- 82 Zhang X, Zhang Y, Zhang X, Yin W, Wang Y, Wang H, Lu M, Li Z, Gu Z, Yu WW. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 10101–10105
- 83 Milstein TJ, Kroupa DM, Gamelin DR. *Nano Lett*, 2018, 18: 3792–3799
- 84 Li Z, Xu Q, Sun Q, Hou Z, Yin WJ. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807280
- 85 Igbari F, Wang Z, Liao L. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803150
- 86 Chen N, Cai T, Li W, Hills-Kimball K, Yang H, Que M, Nagaoka Y, Liu Z, Yang D, Dong A, Xu CY, Zia R, Chen O. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 16855–16863
- 87 Lee W, Hong S, Kim S. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 2665–2672

- 88 Pan G, Bai X, Xu W, Chen X, Zhou D, Zhu J, Shao H, Zhai Y, Dong B, Xu L, Song H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 39040–39048
- 89 Zhai Y, Bai X, Pan G, Zhu J, Shao H, Dong B, Xu L, Song H. *Nanoscale*, 2019, 11: 2484–2491
- 90 Zhou L, Liu T, Zheng J, Yu K, Yang F, Wang N, Zuo Y, Liu Z, Xue C, Li C, Cheng B, Wang Q. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 26825–26834
- 91 Sheng X, Liu Y, Wang Y, Li Y, Wang X, Wang X, Dai Z, Bao J, Xu X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700150
- 92 Wang H, Hong X, Han R, Shi J, Liu Z, Liu S, Wang Y, Gan Y. *Sci Rep*, 2015, 5: 17088
- 93 Wang M, Han B, Deng J, Jiang Y, Zhou M, Lucero M, Wang Y, Chen Y, Yang Z, N'Diaye AT, Wang Q, Xu ZJ, Feng Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5682–5686
- 94 Lai W, Li X, Han L, Liu H, Chen Y, Duan P, Li X. *Int J Photoenergy*, 2015, 2015: 376202
- 95 Di K, Li X, Jing X, Yao S, Yan J. *J Alloys Compd*, 2016, 661: 435–440
- 96 Canimoglu A, Garcia-Guinea J, Karabulut Y, Ayvacikli M, Jorge A, Can N. *Appl Radiat Isotopes*, 2015, 99: 138–145
- 97 Chen Y, Wang D, Qin H, Zhang H, Zhang Z, Zhou G, Gao C, Hu J. *J Rare Earths*, 2019, 37: 80–87
- 98 Rai A, Thakur AK. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3579–3588
- 99 Shikha P, Kang TS, Randhawa BS. *J Alloys Compd*, 2015, 625: 336–345
- 100 Aziz A, Ahmed E, Ali I, Athar M, Ehsan MF, Ashiq MN. *J Elec Materi*, 2015, 44: 4300–4307
- 101 Li W, Shen H, Xu J. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2015, 76: 637–643
- 102 Addabbo T, Bertocci F, Fort A, Gregorkiewitz M, Mugnaini M, Spinicci R, Vignoli V. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 244: 1054–1070
- 103 Pinho SLC, Amaral JS, Wattiaux A, Duttine M, Delville MH, Geraldine CFGC. *Eur J Inorg Chem*, 2018, 2018: 3570–3578
- 104 Wang S, Wu X, Wang T, Zhang J, Zhang C, Yuan L, Cui X, Lu D. *Inorg Chem*, 2019, 58: 2315–2329
- 105 Taheri M, Razavi FS, Kremer RK. *Physica C-Supercond its Appl*, 2018, 553: 8–12
- 106 Arora M, Kumar M. *Ceram Int*, 2015, 41: 5705–5712
- 107 Balamurugan C, Song SJ, Lee DW. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 272: 400–414
- 108 Niu XS, Du WM, Du WP, Jiang K. *Rare Metal Mater Eng*, 2005, 34: 124–127
- 109 Cao E, Wu A, Wang H, Zhang Y, Hao W, Sun L. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 1541–1551
- 110 Veverka P, Kaman O, Knížek K, Novák P, Maryško M, Jiráček Z. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 035803
- 111 Azhar Khan M, Khan K, Mahmood A, Murtaza G, Akhtar MN, Ali I, Shahid M, Shakir I, Farooq Warsi M. *Ceram Int*, 2014, 40: 13211–13216
- 112 Aziz A, Ahmed E, Ashiq MN, Khan MA, Karamat N, Ali I. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2016, 26: 325–333
- 113 Lin Q, Lin J, Yang X, He Y, Wang L, Dong J. *Ceram Int*, 2019, 45: 3333–3340
- 114 Kinemuchi Y, Mimura K, Towata A, Kato K. *J Elec Materi*, 2014, 43: 2011–2016
- 115 Premkumar HB, Nagabhushana H, Sharma SC, Prashantha SC, Nagaswarupa HP, Nagabhushana BM, Chakradhar RPS. *J Alloys Compd*, 2014, 601: 75–84
- 116 Liu J, Jin X, Song W, Wang F, Wang N, Song Y. *Chin J Catal*, 2014, 35: 1173–1188
- 117 Jaiswal A, Das R, Adyanthaya S, Poddar P. *J Nanopart Res*, 2011, 13: 1019–1027
- 118 Wang H, Wang J, Pi Y, Shao Q, Tan Y, Huang X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2316–2320
- 119 Zhang X, Gong Y, Li S, Sun C. *ACS Catal*, 2017, 7: 7737–7747
- 120 Bian J, Li Z, Li N, Sun C. *Inorg Chem*, 2019, 58: 8208–8214
- 121 Hua B, Li M, Zhang YQ, Sun YF, Luo JL. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700666
- 122 Lu F, Wang Y, Jin C, Li F, Yang R, Chen F. *J Power Sources*, 2015, 293: 726–733
- 123 Niu P, Liu X, Xie Z, Zhao W. *J Lumin*, 2018, 198: 34–39
- 124 Arumugam GM, Xu C, Karunakaran SK, Shi Z, Zhu C, Wei M, Feifei Q. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 054104
- 125 Cui Y, Peng H, Wu S, Wang R, Wu T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1213–1217
- 126 Harrington GF, Kalaev D, Yildiz B, Sasaki K, Perry NH, Tuller HL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 34841–34853
- 127 Kaya P, Gregori G, Baiutti F, Yordanov P, Suyolcu YE, Cristiani G, Wrobel F, Benckiser E, Keimer B, van Aken PA, Habermeier HU, Logvenov G, Maier J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22786–22792
- 128 Brunckova H, Medvecký L, Kovalčíková A, Fides M, Mudra E, Durisin J, Skvarla J, Kanuchova M. *Smart Mater Struct*, 2017, 26: 045009
- 129 Yang L, Zheng DY, Guo KX, Zhao WN, Peng ZH, Peng GG, Zhou T. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2018, 29: 18011–18019
- 130 Guo K, Mou Q, He T, Kong H, Zhang R. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2017, 28: 1971–1975

- 131 Chen H, Guo Z, Zhang LA, Li Y, Li F, Zhang Y, Chen Y, Wang X, Yu B, Shi J, Liu J, Yang C, Cheng S, Chen Y, Liu M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 39785–39793
- 132 Venkata Ramana E, Prasad NV, Figueiras F, Lajaunie L, Arenal R, Otero-Irurueta G, Valente MA. *Dalton Trans*, 2019, 48: 13224–13241
- 133 Liu L, Wang W, Yao Y, Wu X, Lu S, Li Y. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 1034–1039
- 134 Yu J, Li C, Li B, Zhu X, Zhang R, Ji L, Tang D, Asiri AM, Sun X, Li Q, Liu S, Luo Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 6401–6404
- 135 Son Lam D, Dung NT, Dang Thanh T, Linh DC, Nan WZ, Yu SC. *Mater Res Express*, 2020, 7: 046101
- 136 Wu X, Li H, Wang K, Sun X, Wang L. *RSC Adv*, 2018, 8: 11095–11101
- 137 Zhao S, Wang Y, Wang L, Jin Y. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 994–1002
- 138 Wang Y, Jin S, Pan G, Li Z, Chen L, Liu G, Xu X. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5702–5711
- 139 Rakibuddin M, Kim H, Ehtisham Khan M. *Appl Surf Sci*, 2018, 452: 400–412
- 140 Xu J, Sun C, Wang Z, Hou Y, Ding Z, Wang S. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18512–18517
- 141 Anajafi Z, Naseri M, Neri G. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 304: 127252
- 142 Lewis CS, Liu H, Han J, Wang L, Yue S, Brennan NA, Wong SS. *Nanoscale*, 2016, 8: 2129–2142
- 143 Li L, Xu J. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 143937
- 144 Wang S, Du S, Tang W, Hoang S, Lu X, Xiao W, Zhang B, Weng J, Schneer E, Guo Y, Ding J, Zhang Z, Gao PX. *ChemCatChem*, 2018, 10: 2184–2189

Progress of controllable synthesis of rare-earth containing perovskite nano-materials

Zhichao Zeng, Hongtu Zhang, Yaping Du*

Tianjin Key Lab for Rare Earth Materials and Applications, Center for Rare Earth and Inorganic Functional Materials, School of Materials Science and Engineering & National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin 300350, China

*Corresponding author (email: ypdu@nankai.edu.cn)

Abstract: Perovskite nano-materials have been rapidly developed in energy-related subjects due to their excellent photoelectric magnetic and catalytic performances in recent years. Rare-earth (RE) elements with special 4f electron configuration related properties have been widely used as dopants or components in perovskite nano-materials to improve their performances and broaden their applications. Based on this, this work summarizes the controllable synthesis of RE containing perovskite nano-materials in last decades and discusses the classical preparation methods of zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional morphologies of perovskite nano-materials. According to the different morphologies of RE-containing halide and oxide nano-perovskites, the feasible synthetic approaches are reviewed. The development of RE-containing perovskite nano-materials is also prospected.

Keywords: perovskites, nano-materials, rare earth doping, controllable synthesis

doi: [10.1360/SSC-2020-0137](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0137)