
这种纯无机钙钛矿“骨子锰”

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/10221.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

这种纯无机钙钛矿“骨子锰”。目前在光伏领域以及钙钛矿LED中使用的金属卤化物钙钛矿大多是铅基材料，因其光吸收系数极高、载流子迁移率高、传输距离长等卓越的光电性质而广受光伏材料研究人员的青睐。

然而铅作为一种重金属，进入人体后会影影响人体神经系统，心血管系统，骨骼系统等。同时，为了进一步增加光吸收效率，这类钙钛矿太阳能电池多采用有机-无机混合的材料，而在应用中有机材料的湿度、温度稳定性都不如纯无机材料。

是否能设计一种无铅的纯无机材料，既具有铅基卤化物钙钛矿优越的光电性质，又没有铅的毒性，稳定性又优于同类的有机材料呢？

近日，中山大学化学学院教授匡代彬的课题组在Cell姊妹刊《物质》上发表论文，构建了一种全无机双金属 $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ 钙钛矿单晶，这种锰基材料通过铋离子对锰离子的敏化，实现了25.7%的发光量子效率（PLQY）。

新型钙钛矿骨子锰

钙钛矿优越的光电性能是靠B位阳离子与卤素阴离子之间的轨道杂化实现的。如果要替代掉有毒的铅，尝试与铅类似但毒性较低的B位金属元素是可行的思路。

我们课题组在非铅材料研究方面做了很多尝试，之前报道的纯铟（In）基钙钛矿有较大的Stokes位移，可以减少自吸收，从而得到较高的发光量子效率。匡代彬告诉《中国科学报》，这次一方面是想尝试以前没人做过双金属钙钛矿，另一方面是想做出高稳定性的纯无机材料。

二价锰离子是一种很优异的发光中心，有大Stokes位移，高发光量子效率，通过调控其配位数和晶体场环境，可以对发光光谱进行调节，通常四配位为绿光发射，六配位为黄到红光发射。

此前在相关应用中，锰主要是作为铅基钙钛矿的掺杂剂，这类体系已经取得了很大的进展，证明了钙钛矿宿主中的光生激子可以有效地转移到 Mn^{2+} 掺杂剂中产生强的橙光发射。然而，掺杂量对发光性能的影响很大，作为杂质的 Mn^{2+} 离子在钙钛矿晶体结构中的不确定分布以及多种有机配体的存在，使得对这类体系中电子相互作用的深入研究比较困难。

能不能试试让锰作为钙钛矿结构中的骨架金属呢？

文章第一作者、中山大学化学学院博士生魏俊华告诉记者，尽管二价锰离子是一种很好的发光中心，但锰在具有对称中心的八面体中，同时存在宇称禁阻和自旋禁阻跃迁，难以形成光生激子，因此锰基卤化物材料通常消光系数和发光效率都很低。

那么，如何才能增强锰离子的发光效率以及锰基钙钛矿的光电性能呢？

三层结构下锰、铋的光电协同效应

其中一种策略是引入光敏剂。匡代彬团队通过查阅文献，发现锰和铋的组合还没有尝试过。

起初，我们主要是通过室温下盐酸中一锅法合成材料，但结果发现锰铋钙钛矿微晶的发光效率较低，仅有7.8%。魏俊华说道，通常认为单晶拥有更高的结晶性和更少的缺陷密度，因此，我们通过水热法生长锰铋钙钛矿单晶，使得材料的发光效率提升至25.7%。

通过单晶X射线衍射解析晶体结构，他们发现锰铋钙钛矿形成了紧挨着的 $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ - $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ - $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ 三层八面体结构。

为什么在这种结构下，锰的发光效率提高了呢？

原来， $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ 八面体在紫外区有强的吸收，铋离子可以有效敏化锰离子，从而使得锰中心的发光效率提升。

我们的理论计算结果也显示，锰和铋的原子轨道很好地杂化，有利于铋与锰之间进行高效的能量转移。魏俊华告诉《中国科学报》，另外，文献报道的大多数金属卤化物钙钛矿材料的发光强度会随着温度升高而猝灭，我们惊奇地发现锰铋钙钛矿材料的发光强度随着温度升高反而逐渐增强，呈现热激活的趋势，因此室温下能得到较优异的发光性能，实际应用中可操作性会更强。且单晶热分解温度高达480 °C，空气中放置90天后（相对湿度~60%），物相上没有发生变化，表现出了较好的结构稳定性。

通过锰合金化构建体相异金属钙钛矿将会非常有意义，异金属化合物中的不同金属可能对其光电特性产生协同效应。匡代彬说。

医用X射线显身手

考虑到其中铋元素对X射线的高消光系数，匡代彬团队将这次新合成的材料应用到医学X射线成像领域。

在中山大学校医院的协助下，利用锰铋钙钛矿材料制作的成像膜，在医用X射线的照射下，可以透过外面包裹的塑料外壳，呈现出物体的内部结构。

医学应用需要钙钛矿材料对X射线非常敏感，以实现高成像分辨率。目前高端医学X射线成像材料主要需要从国外进口，有时候会碰到国外限制出口的问题，即便能购买也往往价格不菲。匡代彬说。

另外，他们将锰铋钙钛矿单晶与商业化蓝光和绿光荧光粉进行混合得到白光荧光粉，再将所得的白光粉与紫外光芯片进行组装得到白光LED，在照明领域也表现出了巨大潜力。

匡代彬说道：金属卤化物钙钛矿材料由于具有高的缺陷容忍，制备成本低廉，可以通过低温下溶液法进行制备，是新型发光材料的优选。

这次的研究初步揭示了锰铋钙钛矿材料在医学X射线成像和照明显示中的应用潜力，接下来匡代彬认为，需要通过合成工艺和材料组分的调控，进一步制备具有低缺陷密度、更高发光效率、更大晶体尺寸的单晶材料，深入探究材料的发光机理，并探究规模化制备技术等，为未来的商业应用打实基础。（来源：中国科学报池涵）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.05.018>

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。
作者：匡代彬等 来源：《物质》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发