

シリカ被覆 CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶包埋コンポジット膜の光安定性Photostability of Composite Films Embedding Silica-Coated CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals

慶大理工 ○多喜 和弘, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Kazuhiro Taki, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: isoibe@applc.keio.ac.jp

【目的】CsPbBr₃ ナノ結晶(NCs)は優れた緑色蛍光を示すが、安定性の低さが問題である。この NCs をエチレン酢酸ビニル共重合(EVA)樹脂中に包埋して NCs@EVA コンポジット膜を作製すると、耐水性や耐熱性が大きく改善することが報告されている。本研究ではさらに光安定性の改善を目指し、NCs を光に対して安定なシリカで被覆した NCs/SiO₂ を作製し、これを EVA 樹脂に包埋した NCs/SiO₂@EVA コンポジット膜の光安定性を評価した。

【実験方法】オレイン酸(OA)に Cs₂CO₃ と PbO を加えて加熱して溶解させた後、120 °C で 30 min 加熱して脱水し、トルエンを加えることで前駆体溶液を調製した。室温に冷えた前駆体溶液を室温で攪拌しながらトルエンに加えた後に、OA、トルエン、テトラオクチルアンモニウムブロミドの混合溶液をインジェクションした。10 s 後にアセトンを加えて遠心分離して沈降物を回収した。これをトルエンに分散させて NCs 分散液を得た。シリカ被覆する場合は、NCs 分散液にオルトケイ酸テトラメチルを加え 1 d 攪拌した。さらに酢酸エチルを加えて遠心分離を行い、得られた沈降物をトルエンに分散させて NCs/SiO₂ 分散液を作製した。これらの分散液に OA、オレイルアミン、EVA を混合してシャーレに滴下し、室温で乾燥させて NCs@EVA 膜(試料 A)と NCs/SiO₂@EVA 膜(試料 B)を得た。膜に青色平面 LED (468 nm, 48.5 W m⁻²) を 7 d 照射し、さらにその後室温の暗所で 30 d 保管して、それぞれの蛍光強度の変化を評価した。

【結果および考察】Fig. 1 に NCs と NCs/SiO₂ の TEM 像を示す。NCs/SiO₂ ではシリカ被覆された NCs が観察された。Fig. 2 に試料 A, B の白色光下および 365 nm UV 光下の外観を示す。どちらも緑色蛍光を示し、絶対蛍光量子収率はそれぞれ 85.1% および 83.7% であった。Fig. 3 に試料に青色 LED を 7 d 連続照射し、さらに室温暗所保管した間の蛍光強度の変化を示す。試料 A および B の蛍光強度はいずれも光照射 7 d 後に初期強度の約 38% まで低下した。この間、試料 B が試料 A に比べて若干高い蛍光強度を維持した時間帯が見られた。その後、暗所保管中に試料 A の蛍光強度は 28.3% まで低下した。これより、樹脂を透過した大気中の酸素や水分により NCs は不可逆的に劣化したと考えられる。一方、試料 B の蛍光強度は 57.4% まで自己回復した。筆者らは、自己回復が粉末試料ホルダーへ密閉した CsPbBr₃ NCs で起こることを報告した[1]。したがって、NCs を被覆したシリカが酸素や水の分子の侵入を妨げ不可逆的な劣化が抑制されたために、自己回復が引き起こされたと推察される。この自己回復のメカニズムとしては、光照射により粒子表面から脱離したリガンドが、暗所保管中に再吸着したことが考えられる。

【引用文献】[1] 城所宏次, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-235-5 (2018).

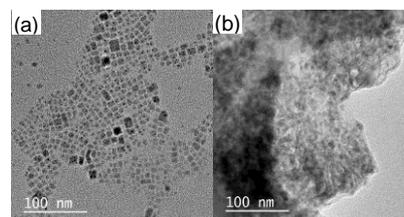


Fig. 1 TEM images of (a) as-prepared NCs and (b) NCs/SiO₂.

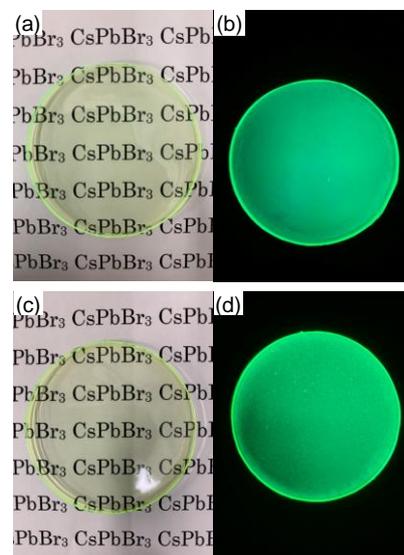


Fig. 2 Photographs of (a,b) sample A and (c,d) sample B under (a,c) white light and (b,d) 365 nm UV

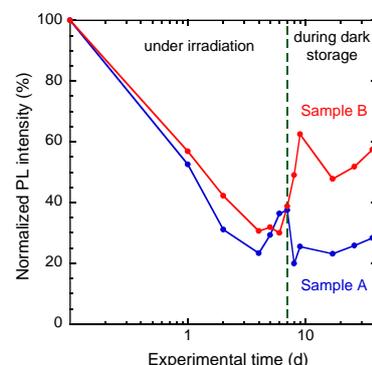


Fig. 3 Change in PL intensities of samples A and B during the irradiation for 7 d and subsequent dark storage. $\lambda_{ex} = 468$ nm.