

CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶分散液の耐熱性にリガンドが与える影響Influence of Ligand on Thermal Stability of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystal Dispersions

慶大理工, °佐藤 大地, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Daichi Sato, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶 (NCs) は、高蛍光量子収率かつ高色純度の緑色蛍光を示すことから、LED やディスプレイなど様々な応用が期待されている。実用化に向けて解決すべき課題のひとつとして、耐熱性の改善がある。本研究では、液相法で合成した NCs の表面に吸着するオレイン酸 (OA) を、デカン酸 (DA) またはパーフルオロデカン酸 (PFDA) に交換して、リガンドが耐熱性に及ぼす影響を探究した。

【実験方法】Cs₂CO₃ と PbO を溶解させた OA 溶液にトルエンを混合し、さらに室温でトルエン、臭化テトラオクチルアンモニウムおよび OA の混合溶液を素早く加えて CsPbBr₃ NCs を得た。遠心分離で回収した NCs をトルエンに分散させて OA-NCs を得た。OA-NCs に DA または PFDA のトルエン溶液を添加してその添加リガンド濃度を 0.06 mmol L⁻¹ に調整し、それぞれ DA-NCs または PFDA-NCs を得た。各分散液試料を 100 °C で 4 h 加熱し、特性の変化を評価した。

【結果および考察】Fig. 1 に示すように、OA-NCs および DA-NCs を加熱すると粒子が成長した。一方、PFDA-NCs では粒子成長は見られなかった。Fig. 2 に加熱時間に対して UV-vis 吸収スペクトルから求めたバンドギャップ (E_g) の変化を示す。OA-NCs と DA-NCs の E_g は加熱で減少した。粒子径の増大に伴い、量子サイズ効果が弱まり、 E_g が減少したと考えられる。一方、PFDA-NC は加熱前の E_g をほぼ維持した。これは、加熱しても PFDA-NCs が粒子成長しなかったためである。Fig. 3 に加熱時間に対する蛍光 (PL) 強度の変化を示す。ここでの PL 強度は初期強度を 100% に規格化した。OA-NCs および DA-NCs の PL 強度は、4 h の加熱でそれぞれ 12.9% および 21.2% まで低下した。一方、PFDA-NCs の PL 強度は 92.1% を維持した。以上の結果から、PFDA を添加することで CsPbBr₃ NCs の耐熱性が大きく改善した。この原因は、PFDA の高い吸着能にあると推察される。加熱下では NCs 表面からリガンドの脱離が促進され、露出した結晶表面で粒子同士が接合したり、溶解・再析出が起きたりすることで、結晶が成長すると考えられる。この時、量子サイズ効果の消失、表面欠陥の形成、粒子の凝集などが起きることで、蛍光量子収率が低下する。カルボン酸リガンドは、脱プロトン化したカルボキシ基が粒子表面の金属カチオンに配位することで吸着すると考えられる。したがって、脱プロトン化した状態が安定であるほど吸着能が高いと言える。OA、DA および PFDA の pK_a は、それぞれ 9.85、4.9 および 2.58 である。パーフルオロアルキル基は電子求引性が強いいため PFDA の酸性度は高く、カルボキシ基が脱プロトン化した状態で比較的安定である。そのために PFDA は OA や DA よりも粒子表面に吸着しやすく、かつ脱離しにくいことから、CsPbBr₃ NCs の耐熱性が改善したと推察される。

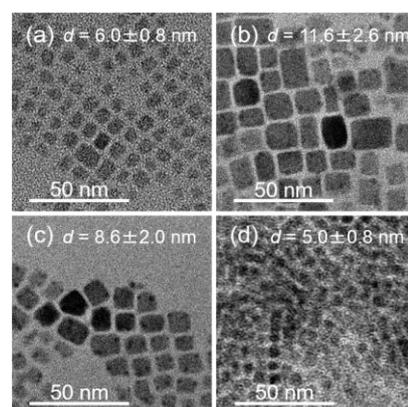


Fig. 1 TEM images of CsPbBr₃ NCs (a) before and (b–d) after heating at 100 °C for 4 h. (a,b) OA-NCs (c) DA-NCs, and (d) PFDA-NCs.

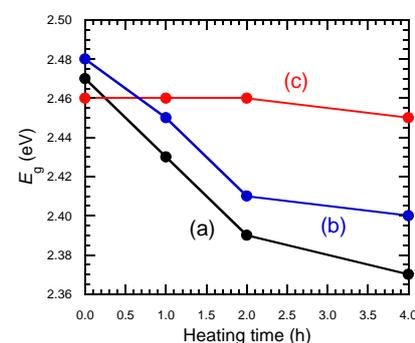


Fig. 2 Changes in E_g of (a) OA-NCs, (b) DA-NCs, and (c) PFDA-NCs during heating at 100 °C.

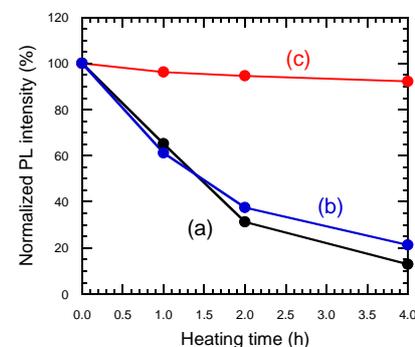


Fig. 3 Changes in normalized PL intensity of (a) OA-NCs, (b) DA-NCs, and (c) PFDA-NCs during heating at 100 °C.