

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15131

研究課題名（和文）完全無機ペロブスカイトナノ結晶蛍光体の光劣化と自己回復機能の探究

研究課題名（英文）Investigation of Photodegradation and Self-Recovery of All-Inorganic Perovskite Nanocrystal Phosphors

研究代表者

磯 由樹 (Iso, Yoshiki)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・講師

研究者番号：00769705

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：合成したCsPbBr<sub>3</sub> ナノ結晶(NCs)の臭化物イオンに対して塩化物・ヨウ化物イオンを一部置換固溶し、ハロゲン組成の異なるNCsの励起光照射中とその後の暗所保管中の蛍光特性の変化を評価した。励起光の照射でいずれも黒色化し、その後の暗所保管中に元の試料色に戻った。しかし、蛍光特性の変化の挙動にはハロゲン組成ごとに違いがあった。ハロゲン組成が結晶表面と表面リガンドとの相互作用や結晶の安定性に影響したと考えられる。また、表面リガンドの種類による影響を調べるため、CsPbBr<sub>3</sub> NCsにパーフルオロデカン酸を修飾した。この修飾で励起光による一時的な光活性化現象が起きたが、自己回復が起きにくくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、先行研究においてCsPbBr<sub>3</sub> NCsで見られた光劣化後の自己回復が、他のハロゲン組成でも起きることを明らかにした。自己回復が起きる蛍光色の多様化により応用範囲の拡大が期待できる。また、表面リガンドの種類が自己回復現象に影響することが明らかにされた。先行研究ではCsPbBr<sub>3</sub> NCsの蛍光特性が完全に自己回復するには数か月を要し非常にゆっくりと進行したが、回復の程度や速度は改善する余地があると言える。また、励起光照射中に光活性化現象による蛍光強度の増大も起きることが示された。今後は自己回復能力の改善や発光効率の改善などを目的とした適切な表面リガンドの選定を行うことが必要である。

研究成果の概要（英文）：This work evaluated the changes in photoluminescence (PL) properties of nanocrystals (NCs) with different halogen compositions during excitation light irradiation and subsequent dark storage by partially substituting chloride and iodide ions for bromide ions in the synthesized CsPbBr<sub>3</sub> NCs. All of the prepared NCs turned black upon irradiation with excitation light and returned to the original sample colors during subsequent storage in the dark. However, the behavior of the change in PL properties was different for each halogen composition. The halogen composition affected the interaction between the crystal surface and the surface ligands and the stability of the crystal structure. To investigate the effect of the type of surface ligand, CsPbBr<sub>3</sub> NCs were modified with perfluorodecanoic acid. This modification caused a temporary photoactivation phenomenon by excitation light. However, it was less likely to cause self-recovery.

研究分野：蛍光ナノ材料

キーワード：蛍光体 ナノ結晶 ハロゲン化セシウム鉛ペロブスカイト 光劣化 自己回復 表面リガンド 有機無機複合材料 ナノコンポジット

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I)ペロブスカイトナノ結晶 (NCs) が優れた蛍光体として注目されている[1]。この材料は極めて狭い発光ピークに起因する色純度の高い蛍光を示し、かつその蛍光量子収率 (PLQY) は 80–90% に及ぶなど非常に高い。また、ハロゲンの組成によりバンドギャップが変化するため、その組成比で吸収・蛍光波長を制御できる特徴がある。これを利用することで青・緑・赤色などの蛍光色を自在に得られるため、多様な応用が期待できる。しかし、CsPbX<sub>3</sub> NCs が抱える問題のひとつに励起光による劣化がある。液相法で合成される CsPbX<sub>3</sub> NCs は、オレイン酸やオレイルアミンなどが表面リガンドとして吸着している。しかし、励起光照射により生成した励起子の影響により表面リガンドの脱離が起きる。このような表面吸着物の光誘起脱離に伴い表面欠陥が生成すると、非放射緩和確率が増大して蛍光特性が劣化する。CsPbX<sub>3</sub> NCs の耐光性の改善が必要とされる中、研究代表者らは光劣化した CsPbBr<sub>3</sub> NCs の蛍光特性が特定の条件下においてほぼ完全に自己回復する現象を初めて報告した[2]。これは光誘起脱離した表面リガンドが再吸着して起こることがわかった。本現象はハロゲン組成の異なる CsPbX<sub>3</sub> NCs でも起こると予想される。また、表面リガンドは種類によって吸着能力が異なることから、光劣化と自己回復の挙動も変化する可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、先行研究の CsPbBr<sub>3</sub> NCs の光劣化と自己回復現象をさらに探究するため、異なるハロゲン組成の CsPbX<sub>3</sub> NCs の励起光照射およびその後の暗所保管中の蛍光特性の変化を評価した。さらに、オレイン酸よりも吸着能力の高いパーフルオロデカン酸 (PFDA) で NCs 表面を修飾し、異なる表面リガンドを用いることによる光劣化と自己回復の挙動の変化を評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1) ハロゲン化オレイルアンモニウム溶液およびオレイン酸セシウム溶液の調整

オレイルアミン (OLA) に HCl または HI の水溶液を加え、エバポレーションで水を除去した。Ar ガスでパブリングし、塩化オレイルアンモニウム溶液 (OLA-HCl) およびヨウ化オレイルアンモニウム溶液 (OLA-HI) を得た。室温の Ar 雰囲気下で保管し、使用の際は析出物を完全に溶解するため 80 °C に熱してから室温のトルエン 5 mL と混合した。次に、炭酸セシウムとオレイン酸 (OA) を 1-オクタデセン (ODE) に加えて、真空下で加熱脱気した。その後 Ar ガスを導入して 150 °C で炭酸セシウムを完全に溶解し、オレイン酸セシウム溶液を調製した。この溶液は室温大気下で保管し、使用の際には析出物を完全に溶解するため 100 °C に加熱した。

#### (2) CsPbBr<sub>3</sub> NCs の合成とハロゲン組成の調整

臭化鉛(II)を ODE に加えて、攪拌しながら真空下で 120 °C に加熱した。その後 Ar ガスを導入し、OA および OLA を加えた。臭化鉛(II)が完全に溶解した後 180 °C に昇温し、先に調製した 100 °C のオレイン酸セシウム溶液を注射器で素早くインジェクションした。これを氷浴中で素早く冷却し反応を終了させた。*tert*-ブタノールを加えて凝集した CsPbBr<sub>3</sub> NCs を遠心分離し、さらに真空乾燥してペースト状の固体試料を回収した。イオン交換法でハロゲン組成を調整する場合は、氷浴で冷却をした後に室温で攪拌し、先に調製した OLA-HX のトルエン溶液をインジェクションした。イオン交換を終えたら *tert*-ブタノールを加えて遠心分離し、真空乾燥してペースト状の固体試料を得た。なお、OLA-HX の使用量でハロゲンの組成比を制御し、CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub> NCs および CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> NCs を作製した。

#### (3) PFDA を吸着させた CsPbBr<sub>3</sub> NCs (PFDA-NCs) の作製

トルエンに PFDA を溶解して PFDA 溶液を調整した。反応液の氷浴での冷却後に PFDA 溶液を加えて攪拌し、PFDA を吸着させた。その後 *tert*-ブタノールを加えて遠心分離し、真空乾燥して PFDA-NCs の粉体試料を得た。なお、得られた PFDA-NCs は、用いた PFDA 溶液の濃度により 3 mM または 0.3 mM として表記して区別する。また、この試料と比較する場合に限り、(2) で作製した CsPbBr<sub>3</sub> NCs は OA-NCs と呼ぶこととする。

#### (4) ナノコンポジット膜の作製

PFDA-NCs は回収量が少なかったため、OA-NCs や PFDA-NCs をエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) 樹脂に分散したナノコンポジット膜を作製した。OA、OLA および ODE を添加したトルエンに顆粒状の EVA 樹脂を加え攪拌した。得られた樹脂溶液に Ar ガスでパブリングをし、OA-NCs または PFDA-NCs の固体試料を加えて、超音波照射と攪拌で分散させた。これをシャーレに入れて室温大気下で乾燥させ、OA-NCs@EVA 膜および PFDA-NCs@EVA 膜を作製した。得られた各膜試料は正方形に切断し、Fig. 1 のように同じ大きさのソーダガラス基板を 2 枚用いて空気の層が入り込まないように密着させながら挟み込み、周囲をアルミテープで固定した。

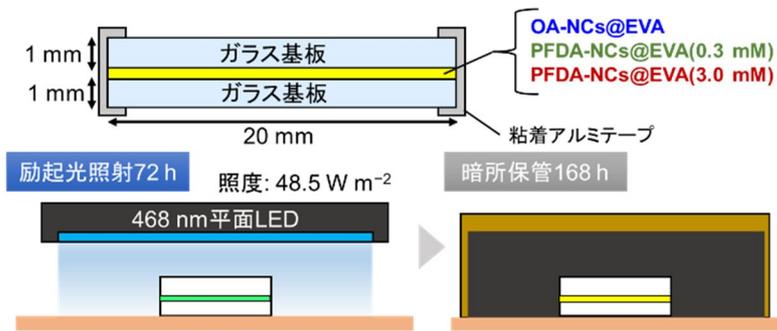


Fig. 1 ナノコンポジット膜に関する実験方法.

#### 4. 研究成果

##### (1) ハロゲン組成による光劣化と自己回復への影響

CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>、CsPbBr<sub>3</sub> および CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> の NCs 試料は、X線回折法からいずれも目的とする立方晶であった。ハロゲン組成によりバンドギャップが異なるため、試料色に変化が見られた。これらの固体試料を専用の試料ホルダーに充填して石英ガラス板で密閉して検体とした。468 nm 平面青色 LED を 48.5 W m<sup>-2</sup> で 72 h 照射し、その後は暗所で保管して蛍光特性の変化を測定した。Fig. 2 のように、いずれの試料も光照射で黒色化した。その後の暗所保管中には元の色へ戻り、自己回復が起きた。赤外吸収スペクトルの変化から、いずれの NCs も光照射中には表面リガンドが光誘起脱離することで欠陥が生成し、その後の暗所保管中に再吸着したことが示唆された。表面欠陥の生成と減少が蛍光特性に影響したと推察される。また、PLQY の変化を比較した。CsPbBr<sub>3</sub> NCs では、PLQY が光照射中に単調減少し、暗所保管中に単調増大した。Cl<sup>-</sup> を置換固溶すると、光照射中に PLQY が一時的に増大した後に減少した。暗所保管中には初期値以上まで回復した。これは Cl<sup>-</sup> の高い電気陰性度に起因し、光照射中の表面配位子の吸着状態の最適化（光活性化）による影響が強く現れたと考えられる。一方、I<sup>-</sup> を置換固溶すると、光照射中に PLQY は単調減少した。しかし、暗所保管中の自己回復の程度はわずかであった。I<sup>-</sup> の置換固溶で立方晶としての安定性が低下し、非発光性の直方相への転移による不可逆な劣化が起こった可能性がある。

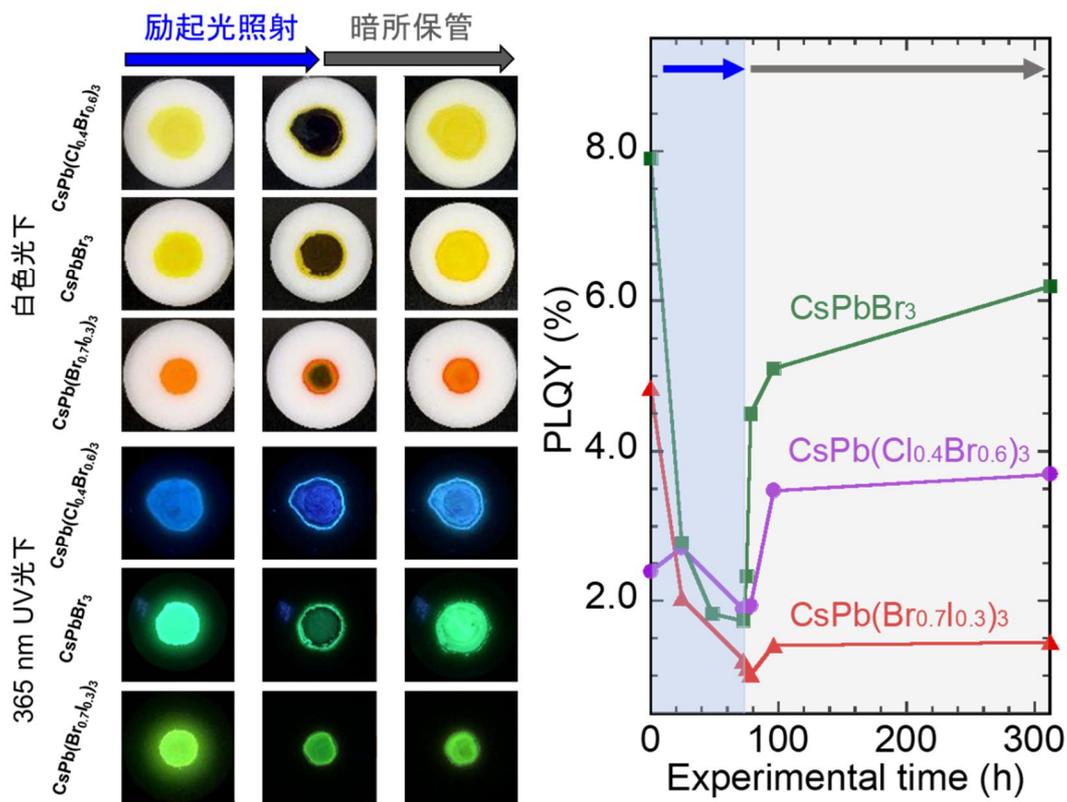


Fig. 2 ハロゲン組成の異なる NCs 試料の励起光照射および暗所保管による外観と PLQY の変化.

## (2) 表面リガンドの種類による光劣化と自己回復への影響

2枚のガラス基板で挟み込んだ OA-NCs または PFDA-NCs のナノコンポジット膜を検体として Fig. 1 のように 72 h の光照射および 168 h の暗所保管をし、蛍光特性の変化を評価した。OA-NCs のナノコンポジット膜試料に光照射すると黒色化し、その後の暗所保管中に元の色に戻った。表面リガンドの光誘起脱離でカラーセンターとなる表面欠陥が生成し、表面リガンドの再吸着が起きたことを示唆する。OA-NCs 膜の蛍光強度は光照射中に低下し、暗所保管中に回復が起きた。一方、PFDA-NCs 膜では光照射中に一時的な蛍光強度の増大が見られた。この蛍光強度の増大は、加える PFDA 量が多いほど顕著に現れた。光照射中の蛍光強度の増大は PFDA の吸着状態の最適化に起因する光活性化現象と考えられ、次第に光誘起脱離が支配的になり消光が起きたと推察される。一方、暗所保管中の自己回復は PFDA 量が多いほど見られなくなった。この結果より、脱離した PFDA は NCs に再吸着しにくく自己回復機能が低下すると考えられる。以上のように、CsPbBr<sub>3</sub> NCs へ吸着させる表面リガンドの種類は、励起光照射中およびその後の暗所保管中の蛍光特性の変化に影響を与えることが示された。なお、暗所保管中に自己回復を起こした試料でも、次第に蛍光強度の低下が始まった。EVA 樹脂中に残存する酸素が NCs を酸化することによる自然劣化が起きた可能性がある。大気による CsPbBr<sub>3</sub> NCs の酸化は不可逆的な現象であり、自己回復を阻害し蛍光特性を劣化させる要因となることがわかっている[2]。

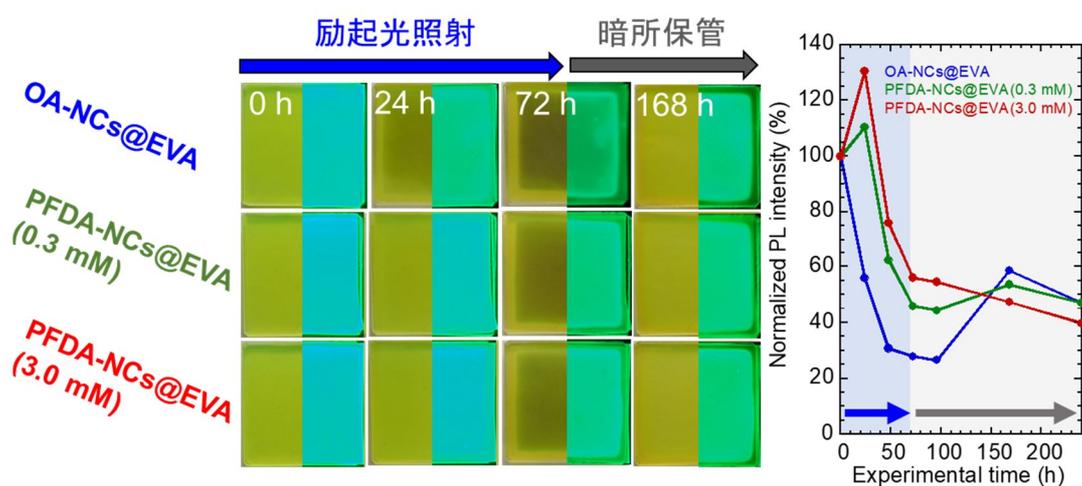


Fig. 3 ナノコンポジット膜の励起光照射および暗所保管中の外観と蛍光強度の変化。蛍光強度は初期値を 100% に規格化した。

## < 引用文献 >

- [1] Y. Iso, T. Isobe, "Synthesis, Luminescent Properties, and Stabilities of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**(1), R3040-R3045 (2018).
- [2] K. Kidokoro, Y. Iso, T. Isobe, "Complete Self-Recovery of Photoluminescence of Photodegraded Cesium Lead Bromide Quantum Dots", *J. Mater. Chem. C*, **7**(28), 8546-8550 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kano Kensho, Iso Yoshiki, Isobe Tetsuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Effects of Perfluorodecanoic Acid on the Photostability and Self-Recovery of Cesium Lead Bromide Nanocrystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 56003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2162-8777/acd214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Iso Yoshiki, Eri Momoko, Hiroyoshi Risako, Kano Kensho, Isobe Tetsuhiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Improving the thermal resistance of fluorescent CsPb(Br,I)3 perovskite quantum dots by surface modification with perfluorodecanoic acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Royal Society Open Science	6. 最初と最後の頁 220475
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1098/rsos.220475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Enomoto Ikumi, Iso Yoshiki, Isobe Tetsuhiko	4. 巻 10
2. 論文標題 Implications of Gas-Barrier Properties in Realizing the Self-Recovery of Photodegraded CsPbBr3 Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 102 ~ 107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1TC05077J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Miyashita Kiyonori, Kidokoro Koji, Iso Yoshiki, Isobe Tetsuhiko	4. 巻 4
2. 論文標題 Effects of Halide Composition on the Self-Recovery of Photodegraded Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Implications for Photoluminescence Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 12600 ~ 12608
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c03119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 磯部徹彦, 磯由樹
2. 発表標題 量子ドット蛍光体の発展と展望
3. 学会等名 第385回蛍光体同学会講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯由樹, 磯部徹彦
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイト量子ドットの表面エンジニアリング：表面修飾剤によるナノ蛍光体の特性向上を目指して
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎本郁弥, 磯由樹, 磯部徹彦
2. 発表標題 ガスバリア性ポリマーによるCsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトナノ結晶の自己回復機能の発現
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮下聖規, 磯由樹, 磯部徹彦
2. 発表標題 ハロゲン交換によるCsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトナノ結晶の光劣化と自己回復への影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎本郁弥, 磯由樹, 磯部徹彦
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトナノ結晶膜の自己回復機能の探究
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

慶應義塾大学理工学部応用化学科機能材料デザイン研究室 <a href="https://www.applc.keio.ac.jp/~isobe/">https://www.applc.keio.ac.jp/~isobe/</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------