

ペロブスカイト型量子ドットとレドックスクラスターを用いた光エネルギー貯蔵

熊本大学自然科学研究 博士前期課程3年(助成時)

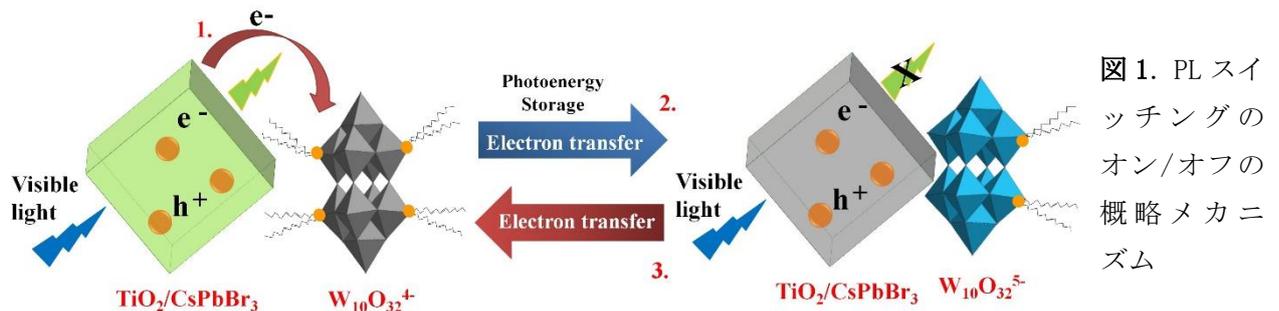
Sepuluh Nopember Institute of Technology - Indonesia 研究所 研究員(現在)

Azzah Dyah Pramata

● 研究の目的

近年の著しい技術開発を維持するには高水準でのエネルギー供給が求められている。このエネルギー供給の実現に向けて近年、高効率エネルギー貯蔵の需要が高まっている。これにより近年、より安価で高効率な新しいエネルギー貯蔵材料の開発が急速に進んでいる。我々は再生可能エネルギーの普及促進のための支援システムとして、エネルギー供給の一連の流れを担うエネルギー貯蔵を開発することで貢献する。ペロブスカイト型ナノ結晶(CsPbBr₃ NCs)のフォトルミネッセンス(PL)発光は、ポリオキソ酸(POM)として知られている遷移金属酸化物クラスターとの相互作用によってON状態及びOFF状態に制御できる。この時、CsPbBr₃ NCsは光捕捉剤として働き、光吸収によって電子を励起させる。POMはこの励起電子を可逆的に授受することでPOM⁴⁺、POM⁵⁻の形をとることで光エネルギー貯蔵を実現している。この研究では、テトラキス(テトラブチルアンモニウム)デカタングステン酸塩(TABDT)の種類のPOMを使用しています。TABDTは、可逆的に青色に還元され得る。CsPbBr₃ NCsのPL強度のオンおよびオフを切り替える能力は、一般に光メモリ効果と呼ばれる。本研究の目的はこの反応メカニズムを詳細に分析、実証し、最終的に光エネルギー貯蔵装置に応用することである。この光メモリ効果の周期的反応は、式(1)～(3)で表される。

1. CsPbBr₃/TiO₂ → CsPbBr₃/TiO₂ (e⁻ + h⁺)
2. CsPbBr₃/TiO₂ (e⁻) + POM → CsPbBr₃/TiO₂ + POM⁴⁺
3. CsPbBr₃/TiO₂ + POM⁵⁻ → CsPbBr₃/TiO₂ (e⁻) + POM



● 研究実施項目とその内容

CsPbBr₃/TiO₂ NCsは、リガンド支援再沈殿法(LARP法)に従って調製した。H₂OにCsBr(0.3 mmol)を溶かしたものと、DMF(にPbBr₂(0.3 mmol)を溶かしたものを混合し、前駆体溶液とした。これにヘキサン(10 mL)、オレイン酸(2 mL)、アセトン(0.25 mL)を混合し、10分間の攪拌した後にさらにアセトンを加えた。CsPbBr₃/TiO₂を調製する場合のみ、この溶液にチタンテトライソプロポキシド(20 μL)を添加した。TABDTを以下のように合成した。臭化テトラブチルアンモ

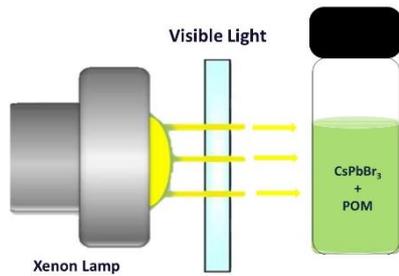


図 2. $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ と POM 系の光記憶効果

ニウム (0.7 mmol) およびタングステン酸ナトリウム二水和物 (1.5 mmol) を H_2O に溶解した。塩酸を 90°C の溶液に加えて pH を 2 に調整した。その後、溶液を混合し、30 分間攪拌した。水で数回洗浄した後、固体沈殿物を 120°C で 3 時間オープン中で乾燥させた。 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NCs および POM の光メモリ効果は、ジクロロベンゼン (2 mL) 中 0.005 mM $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NCs およびアセトニトリル (1 mL) 中 0.00015 POM, 図 2 に示す装置を用いて調査した。電子捕捉剤としてエタノールを用いてホール形成を促進した。アルゴン

ガスで置換することにより、溶媒中の酸素を除去した。光源は、470 nm のカットフィルタを備えた 150 W のキセノンランプを用いた。溶液の可視光および酸素への交互暴露により、それぞれ 12 分間、周期的な特性を確認した。

● 研究の成果 (結果)

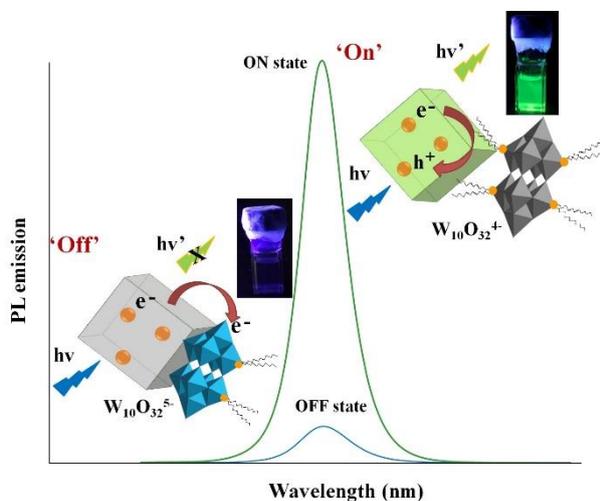


図 3. $\text{Bu}_4\text{N}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ と結合した $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QD を使用した可逆的オン/オフ PL スwitchング

合成された $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QD は、520 nm でのシャープなフォトルミネッセンス (PL) 放射、18 nm の FWHM、54% の良好な量子収率、2.42 eV のバンドギャップなどの優れた光学特性を示した。また、水とポリオキソメタレート (POM) に対する安定性も向上した。半導体材料の一つとして、 TiO_2 シェルは、ナノ結晶を効率的に保護するだけでなく、電荷キャリア移動を容易にした。 $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QD を $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ の POM と結合して、QD からの PL 発光を変調した。

$\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QD を光アンテナとして使用した光誘起電子移動 (PET) により、POM が

可視光照射下で 1 電子還元型 ($\text{POM}^{\cdot-}$) に還元されることがわかった。これには、効率的な PL 消光が伴った。正に帯電した QD と負に帯電した $\text{POM}^{\cdot-}$ の間の魅力的な静電相互作用が PL 消光を加速したことが示唆されている。 $\text{POM}^{\cdot-}$ 後に観測される UV-Vis 吸収スペクトルにおけるある波長の点での増加がうまく低減された。 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NCs の減衰時間は、減衰時間が電子-正孔対再結合プロセスに起因するので、短くなることも確認され、 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NC から $\text{POM}^{\cdot-}$ への電子移動を確認する証拠の一つである。 $\text{POM}^{\cdot-}$ による $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NCs の PL スwitchングメカニズムは、図 3 に示す電子挙動の概念に従って仮定されている。可視光の暴露は、価電子帯 (VB) から伝導帯 (CB) への電子励起を進行させる。この作用により、 $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ NCs に電子-正孔対が生成される。励起された電子は移動して $\text{POM}^{\cdot-}$ を減少させる。 $\text{POM}^{\cdot-}$ は一時的に電子を青色 $\text{POM}^{\cdot-}$ の還元形態で貯蔵する。これには、効率的な PL 消光が伴った。発光は、 $\text{POM}^{\cdot-}$ を $\text{POM}^{\cdot-}$ に変換する酸素の導入により回復した。電子の交互の充放電過程は、PL 発光強度スペクトルの緑色発光断続的および衝撃的变化の目視によっておそらく確認することができる。 $\text{POM}^{\cdot-}$ と組み合わせたペロブスカイト QD を使用して、可視光の照射と空気の導入を交互に行った場合の可逆的な放出の切り替え (消光と回復) が実証された。