

文章编号: 1005-5630(2021)06-0032-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2021.06.006

CsPbBr₃ 纳米片-萘之间的高效三线态能量传递

张雨虹, 张德保, 游冠军

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 铯铅卤化物钙钛矿纳米晶是光伏和发光应用领域中理想化的三线态敏化材料, 具有较高的荧光量子产率和量子限域效应。以三层厚度的 CsPbBr₃ 纳米片(NPLs)为三线态给体, 实现了从 NPLs 到 1-萘甲酸(NCA)分子的高效三线态能量传递(TET)。CsPbBr₃ NPLs 采用配体辅助再沉淀方法制备, 其与 NCA 分子结合后, 稳态荧光被大幅淬灭, 荧光寿命从复合前的 6.743 ns 缩短到 0.995 ns, TET 效率达到 85.3%。通过与大尺寸纳米立方体对比发现, 对于 CsPbBr₃-多环芳烃复合体系, 量子限域效应是获得高效 TET 的关键。研究表明, CsPbBr₃ NPLs 作为三线态敏化剂, 可应用在基于 TET 的光子上转换、光催化氧化-还原反应和室温磷光等领域。

关键词: CsPbBr₃; 纳米片; 三线态能量传递

中图分类号: O 433 **文献标志码:** A

High-efficiency triplet energy transfer between CsPbBr₃ nanoplatelets and naphthalene

ZHANG Yuhong, ZHANG Debao, YOU Guanjun

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Lead cesium perovskite nanocrystals have become ideal triplet sensitizers in photovoltaic and luminescent applications due to their high fluorescence quantum yield and quantum confinement effect. In this paper, three-monolayer CsPbBr₃ nanoplatelets (NPLs) were used as triplet donors to achieve efficient triplet energy transfer (TET) from NPLs to 1-naphthalene carboxylic acid (NCA). CsPbBr₃ NPLs were synthesized by ligand-assisted reprecipitation at room temperature. After binding with NCA, the steady-state fluorescence of NPLs was quenched substantially, the fluorescence lifetime was shortened from 6.743 ns to 0.995 ns, and the TET efficiency was as high as 85.3%. Compared with the large nanocubes, the quantum confinement is the key to obtain high-efficiency TET for CsPbBr₃-polycyclic aromatic hydrocarbons (CsPbBr₃-

收稿日期: 2021-03-25

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFF0106304、2016YFF0200306)

作者简介: 张雨虹(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿纳米晶体的合成与光电特性。

E-mail: 337258390@qq.com

通信作者: 游冠军(1979—), 男, 副教授, 研究方向为散射式近场光学显微镜技术、超快与太赫兹光谱技术。

E-mail: youguanjun@126.com

PAHs) complex system. The results indicate that CsPbBr₃ NPLs can be used as triplet sensitizers in the fields of photon upconversion, photocatalytic oxidation-reduction reaction and room temperature phosphorescence based on TET.

Keywords: CsPbBr₃; nanoplatelets; triplet energy transfer

引言

多环芳烃(PAHs)分子的三线态(指电子净自旋为1的激发态)在光子上转换和光化学反应催化等领域极具应用前景^[1]。由于自旋禁阻,处于基态的PAHs分子不能被光直接激发到三线态,因此需要使用三线态光敏剂作为给体,PAHs分子作为受体,通过三线态能量传递(TET)过程实现PAHs分子的三线态敏化^[2-3]。常用的三线态光敏剂多为过渡金属配合物,但这类分子在通过系间窜越弛豫到自身三线态的过程中能量损失较多,不利于高效利用光能。近年来的研究表明,半导体纳米晶体(简称纳米晶,诸如CdSe、PbS等)也可用作PAHs分子的三线态光敏剂,而且具有系间窜越时能量损失非常小的独特优势^[4-9]。

卤化物钙钛矿是新兴的一类光电材料,具有合成成本低、缺陷容忍度高、荧光量子产率高等优点。近期研究发现,钙钛矿材料也可通过TET过程实现PAHs分子的三线态敏化^[10-19]。最近吴凯丰团队报道了小尺寸立方形状的CsPbBr₃纳米晶和萘分子之间的TET过程,实现了约82.8%的转移效率,认为CsPbBr₃纳米立方体的量子限域效应对高效TET具有关键作用^[7]。CsPbBr₃纳米片(NPLs)结构也表现出较高的荧光量子产率和较强的量子限域效应,而且拥有很高的表面体积比,因此有望成为高效的PAHs分子三线态敏化剂,这促使我们对CsPbBr₃NPLs与PAHs组成的复合体系中的TET产生了浓厚的研究兴趣。

本文中,我们采用配体辅助再沉淀方法合成了稳定性好、荧光量子效率高的三层CsPbBr₃NPLs和较大尺寸的纳米立方体(作为参比样品),通过测量荧光发射光谱和荧光寿命的变化,研究了NPLs与1-萘甲酸(NCA)分子之间的TET过程。结果表明NPLs-NCA复合体系中的TET转移效率高达85.3%,说明具有强量子限域效应

的NPLs是高效的PAHs分子三线态敏化剂。

1 样品制备

基于此前的文献报道,我们采用配体辅助再沉淀合成方法,通过改变铯离子和铅离子前驱体的比例来控制CsPbBr₃NPLs的生长维度和尺寸^[20-21]。此外,我们发展了一种后处理方案,改善了纳米晶体的稳定性,提升了发光性能,避免了材料本身的不稳定性对实验结果的影响。

研究中使用的化学试剂和样品制备步骤如下。

1) 化学试剂

碳酸铯(Cs₂CO₃, 99.99%), 溴化铅(PbBr₂, 99%), 油酸(OA, >85%), 油胺(OAm, >50%), 甲苯(TOL, ≥99.5%), 丙酮(Acetone, ≥99.5%), 正己烷(n-hexane, >98%), 溴化铯(CsBr, 99.9%), 氢溴酸(HBr, 48%), 己基膦酸(HPA, 98%), 异丙醇(IPA, ≥99.9%), 正辛酸(OTAc, 99%), 双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB, 98%), 三正辛基氧膦(TOAB, 98%), 1-萘甲酸(NCA, 98%)。

2) 制备前驱溶液

Cs-OA前驱溶液: 10 mL OA加入装有0.1 mmol Cs₂CO₃粉末的试管中,在80 °C的油浴锅中连续搅拌,直至完全溶解。

PbBr₂-OA前驱溶液: 100 μL OA、100 μL OAm, 0.1 mmol的PbBr₂粉末分别加入10 mL TOL中,在100 °C的搅拌台上连续搅拌,直至完全溶解。

Cs-OTAc前驱溶液: 将1 mmol Cs₂CO₃粉末和10 mL OTAc装入20 mL小瓶中,在80 °C的油浴锅中连续搅拌,直至完全溶解。

PbBr₂-TOAB前驱溶液: 将1 mmol的PbBr₂粉末和2 mmol TOAB溶解于10 mL TOL,在80 °C的搅拌台上连续搅拌,直至完全溶解。

3) 制备配体溶液

PbBr₂配体溶液: 将0.1 mmol的PbBr₂粉末

溶于 10 mL 正己烷中, 加入 100 μL 的 OA 和 OAm, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下连续搅拌, 直至完全溶解。

CsBr-HBr 复合溶液: 将 0.1 mmol CsBr 溶于 2 mL HBr 中, 适当加温助溶。

HPA 配体溶液: 将 0.1 mmol HPA 添加到 2 mL 正己烷中, 添加 5 μL IPA 助溶。

4) 制备 CsPbBr₃ NPLs 和纳米立方体(NCs)

合成环境: 室温, 湿度 40%~60%。

CsPbBr₃ NPLs: 150 μL Cs-OA 加入 1.5 mL PbBr₂-OA 前驱液中, 搅拌 5 s, 立即加入 2 mL 丙酮, 持续搅拌 1 min。然后以 8000 r/min 离心 10 min, 收集沉淀, 重新分散在 2 mL 正己烷中, 得到原始的 NPLs。随后加入 300 μL CsBr-HBr 复合溶液, 60 s 后提取上层清液, 室温搅拌下加入 200 μL PbBr₂ 配体溶液, 立即转移到 70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌台搅拌, 并加入 100 μL HPA 配体溶液。5 min 后, 冷水浴停止反应。溶液以 15000 r/min 离心 15 min, 收集上清液, 获得 CsPbBr₃ NPLs。

CsPbBr₃ NCs: 200 μL 的 Cs-OTAc 迅速添加到 2 mL PbBr₂-TOAB 溶液中, 在室温下搅拌 5 min。随后, 添加 500 μL DDAB 溶液, 搅拌 2 min。混合溶液以 8000 r/min 离心 5 min, 取沉淀加入 4 mL 正己烷。之后, 提取 2 mL 溶液加入 7 mL 正己烷进行稀释, 并以 15000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 获得 CsPbBr₃ NCs。

5) CsPbBr₃-NCA 复合物的制备

分别在 CsPbBr₃ NPLs 或者 NCs 溶液中加入 1 mg NCA 粉末, 超声 10 min。随后, 经 0.22 μm 滤纸过滤, 获得目标溶液。

2 表征方法

分别采用场发射透射电子显微镜(Tecnai G2 F20, FEI)和 X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker)对 CsPbBr₃ 纳米晶的形貌和晶相进行表征。采用紫外-可见分光光度计(UV-2600, 岛津仪器)测量 CsPbBr₃ 纳米晶溶液样品的吸收光谱。样品的稳态荧光由汞灯的 365 nm 谱线激发产生, 经显微物镜收集、长波通滤光片滤掉激发光, 然后由消色差透镜耦合到光纤光谱仪(PG2000Pro, 复享光学), 测得样品的荧光光谱。

本文采用时间相关单光子计数方法(Time-

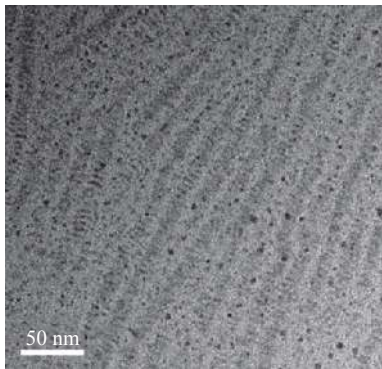
Correlated Single Photon Counting, TCSPC)测量样品的荧光寿命。以脉宽 130 ps 的超连续谱激光(SC-Pro 7, 安扬激光)为光源, 通过窄带带通滤光片选出中心波长 450 nm 的激发光, 样品产生的荧光由透镜收集并耦合进光栅光谱仪(Onmi- λ 3008i, Zolix), 光谱仪的出射波长设置为各样品荧光峰的峰值波长, 然后使用单光子探测器(ID 100, IDQ)和时间相关单光子计数器(quTAG, quTools)测量荧光的寿命。

3 结果与讨论

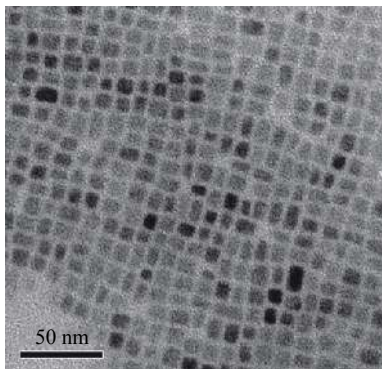
3.1 CsPbBr₃ NPLs 和 NCs 的表征

图 1 所示为透射电子显微镜(TEM)拍摄的 CsPbBr₃ NPLs 和 NCs 形貌。在图 1(a)中可以清晰地观察到大量片层薄片沿衬底呈间隔式排列。NPLs 均匀分布, 厚度约为 2 nm, 无明显的结构破坏现象, 这表明样品一致性较好。图中少量的黑点是由于长时间电子束曝光产生的金属铅纳米颗粒所造成的^[22]。图 1(b)中的纳米晶为明显的方形, 平均尺寸约为 17 nm, 远大于 NPLs 的厚度。两者的形貌与预期一致, 表明成功制备了研究设计的样品。为了进一步确定纳米晶的晶型结构, 对纳米晶样品进行了 X 射线衍射(XRD)表征, 结果如图 1(c)所示。在约 16 $^{\circ}$ 和 31 $^{\circ}$ 处出现两个明显的衍射峰, 与立方相 CsPbBr₃ 的 XRD 参考图谱一致, 这说明本文制备的 NCs 和 NPLs 皆为立方相。

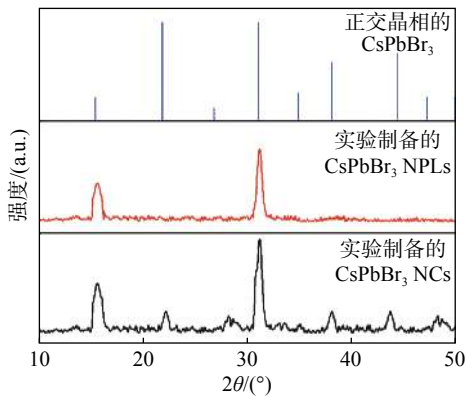
为了对比分析这两种不同形貌、不同尺寸纳米晶体的光学性质, 分别测量了稳态荧光光谱和吸收光谱, 如图 2 所示。图 2(a)中 NPLs 荧光峰中心波长位于 458 nm 左右, 与文献中报道的三层 NPLs 的荧光波长一致^[20], 通过积分球方法测得其荧光量子产率约为 69.9%。NPLs 吸收光谱中呈现出明显的激子吸收峰, 这是由于 NPLs 的强量子限域效应使带边激子的结合能大幅增大, 室温下激子更加稳定。图 2(b)则展示了 NCs 的吸收和荧光光谱, 荧光峰值波长在 518 nm 左右; 和 NPLs 相比, NCs 的激子吸收峰并不明显, 表明其量子限域效应较弱。两者的荧光光谱都具有较窄的半峰全宽, 而且都没有明显的杂



(a) CsPbBr₃ NPLs 的 TEM 图



(b) CsPbBr₃ NCs 的 TEM 图



(c) 正交晶相 CsPbBr₃ 的 XRD 参考图谱、CsPbBr₃ NPLs 和 NCs 样品的 XRD 图谱

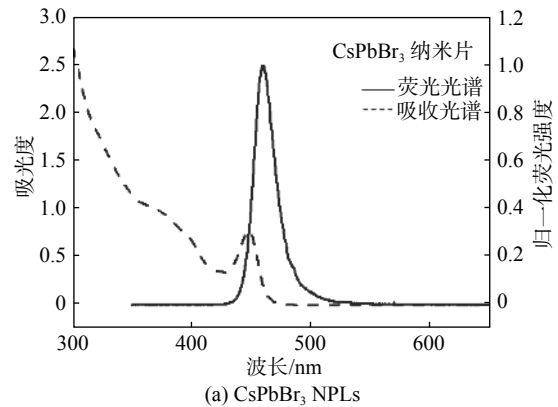
图 1 CsPbBr₃ 纳米晶体的形貌和晶体结构表征

Fig. 1 The morphology and structure characterization of the CsPbBr₃ nanocrystals

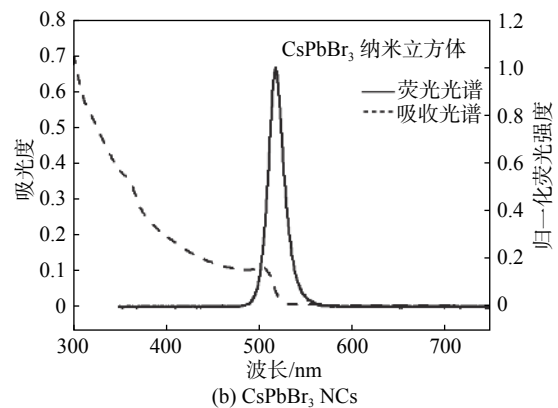
峰, 说明样品的尺寸分布较窄, 因此下文荧光淬灭和寿命对比测量结果能够准确地反映 NPLs 和 NCs 的差异。

3.2 CsPbBr₃-NCA 复合体系中的 TET 现象

本研究中使用 NCA 作为三线态受体分子, 其三线态能量为 2.6 eV^[1]。制备 CsPbBr₃-NCA 复



(a) CsPbBr₃ NPLs



(b) CsPbBr₃ NCs

图 2 CsPbBr₃ 纳米晶体的荧光(实线)和吸收(虚线)光谱

Fig. 2 The fluorescence (solid lines) and absorption (dashed lines) spectra of the CsPbBr₃ nanocrystals

合物时, 采用简单的配体交换方法, 使 NCA 受体分子取代纳米晶体上的部分 OA 或 OAm 配体, NCA 通过羧基固定在纳米晶体表面。CsPbBr₃-NCA 复合物重新分散在正己烷中, 由于 NCA 在正己烷中的溶解度可忽略不计, 因此可认为溶液中的 NCA 分子都结合在纳米晶表面。图 3 展示了 NPLs 和 NCs 结合 NCA 分子前后的吸收光谱和荧光光谱, 可以看到带边吸收峰的位置均无变化。对于 NPLs, 结合 NCA 分子后, 激子吸收峰强度无明显衰减, 说明表面的 NCA 分子不影响 NPLs 中激子的产生。此外, 复合物吸收光谱在 300 nm 附近有一个强吸收带, 来源于纳米晶表面结合的 NCA 分子的吸收。

CsPbBr₃ NPLs 和 NCs 与 NCA 分子结合前后的荧光光谱如图 3 中插图所示。NPLs-NCA 复合物的荧光被显著淬灭, 而 NCs-NCA 复合物的荧光仅略微衰减。CsPbBr₃ NPLs 激子吸收峰波长对应的光子能量约为 2.76 eV, 因此从能量守

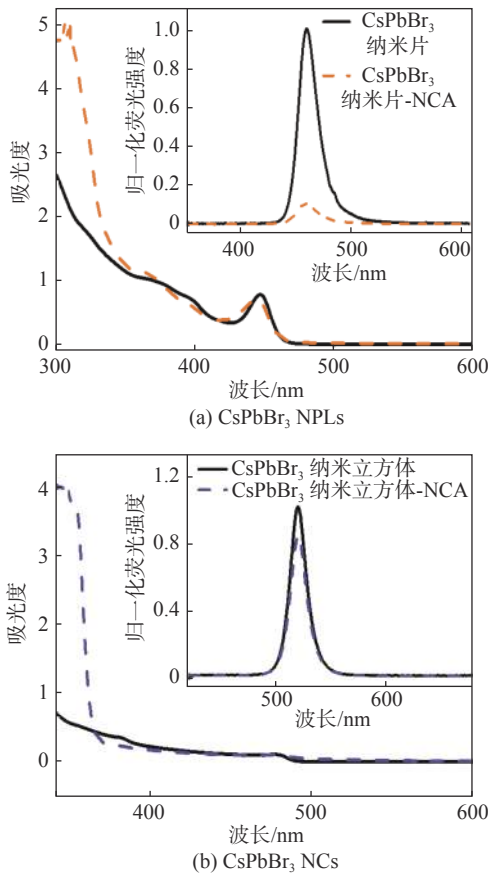


图 3 CsPbBr₃ (黑色实线) 和 CsPbBr₃-NCA 复合物 (彩色虚线) 的吸收光谱和荧光光谱 (插图)

Fig. 3 The absorption and fluorescence (inset) spectra of CsPbBr₃ (black solid lines) and CsPbBr₃-NCA complexes (colored dashed lines)

恒角度, 从 NPLs 的激子态到 NCA 的 TET 过程是允许的。而对于 NCs-NCA, 吸收边对应的光子能量约为 2.46 eV, 略小于 NCA 三线态的能量, 因此不利于能量传递。此外, 由于 NCA 的吸收谱与 CsPbBr₃ NPLs 和 NCs 的荧光峰几乎没有重叠, 因此可以排除 CsPbBr₃ 纳米晶到 NCA 的 Förster 共振能量转移(FRET)机制。基于上述分析, 可以判定 NPLs-NCA 复合物的荧光淬灭现象主要来源于 NPLs 到 NCA 的 TET 过程。

我们采用时间相关单光子计数方法(TCSPC)测量 CsPbBr₃ 纳米晶在结合 NCA 分子前后荧光寿命的变化, 然后基于实验测量结果计算出 TET 效率。测量中, 为了避免多激子效应, 使泵浦光功率密度保持在足够低的水平, 保持单颗粒的平均激子数 $\langle N \rangle \ll 1$ 。如图 4 所示, CsPbBr₃ NCs-NCA 的荧光寿命变化较小, 而 NPLs-NCA

复合物的荧光寿命显著变短, 这与其稳态荧光的大幅淬灭相符。因此, 荧光寿命的变化表明 NPLs 与 NCA 间存在高效率的 TET 过程, 使大部分 NPLs 中的激发态能量无辐射地转移到 NCA 分子的三线态。

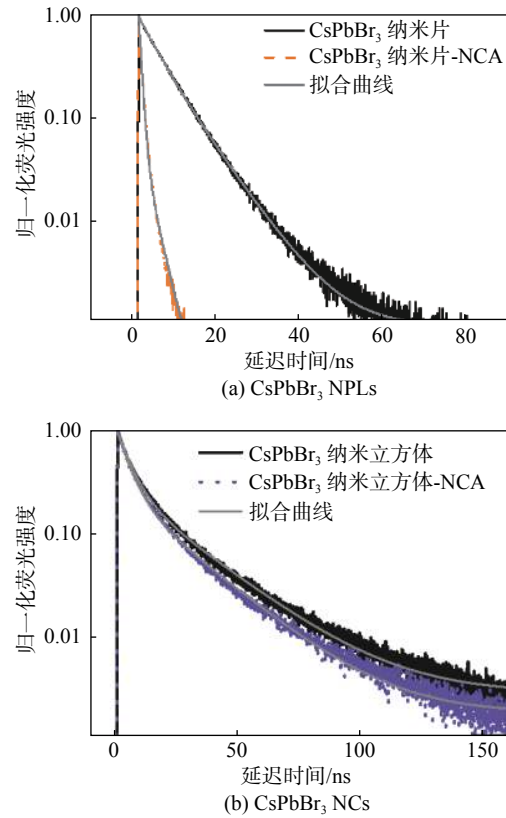


图 4 CsPbBr₃ 纳米晶体经 NCA 处理前(黑色实线)、后(彩色实线)的时间分辨荧光光谱(焦点直径 200 μm, 重复频率 1 MHz 的连续激光激发), 灰色实线为拟合曲线

Fig. 4 The TRPL spectra of CsPbBr₃ (black solid lines) and CsPbBr₃-NCA complexes (colored solid lines) using CW laser (the spot diameter: 200 μm; repetition frequency: 1 MHz). The gray solid line is the fitted curve

如图 4(a)所示, 经 NCA 淬灭后, 瞬态荧光强度在数纳秒内迅速衰减, 且表现出多指数趋势, 因此采用双指数衰减函数来拟合图 4 中的荧光衰减曲线, 以获得样品的有效荧光寿命。双指数衰减函数的拟合公式为

$$I(t) = y_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

式中: τ_1, τ_2 是拟合的寿命; A_1, A_2 是 τ_1, τ_2 所对应的占比; y_0 为拟合函数中的附加初始值。利用拟合参数 (A_1, τ_1, A_2, τ_2) 来计算荧光的有效寿命 τ_{avg} :

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (2)$$

CsPbBr₃ 纳米晶在加入 NCA 后的荧光衰减明显加快。我们根据式(2)计算初始纳米晶(τ_{CsPbBr_3})和加入 NCA 后复合物($\tau_{\text{CsPbBr}_3\text{-NCA}}$)的荧光寿命, 然后计算 TET 速率(k_{TET})和效率(η_{TET}):

$$k_{\text{TET}} = \frac{1}{\tau_{\text{CsPbBr}_3\text{-NCA}}} - \frac{1}{\tau_{\text{CsPbBr}_3}} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{TET}} = \frac{k_{\text{TET}}}{\frac{1}{\tau_{\text{CsPbBr}_3\text{-NCA}}}} \quad (4)$$

对于 CsPbBr₃ NPLs 和 CsPbBr₃ NCs, 其荧光寿命分别为 6.743 ns 和 17.352 ns; 与 NCA 形成复合物后, 荧光寿命分别为 0.995 ns 和 15.361 ns。根据式(3)和式(4), 计算得出 NPLs-NCA 复合体系中 k_{TET} 为 0.857 ns^{-1} , η_{TET} 为 85.3%; NCs-NCA 复合体系中 k_{TET} 为 0.008 ns^{-1} , η_{TET} 为 12.3%。通过以上分析, 我们发现计算出的 η_{TET} 与稳态荧光淬灭程度的测量结果变化趋势相一致, CsPbBr₃-NCA 复合体系的 TET 更容易在强量子限域的纳米晶体中实现。

4 结 论

本文基于 CsPbBr₃ NPLs, 实现了高效的 NCA 三线态敏化, TET 效率达到 85.3%。研究发现与 CsPbBr₃ NCs-NCA 复合体系对比, TET 效率随着纳米晶尺寸的变小而显著提高, 这说明量子限域效应是 CsPbBr₃ 纳米晶-PAHs 复合体系获得高效 TET 的关键。本文研究结果表明 CsPbBr₃ NPLs 作为高效的三线态光敏剂, 可应用在基于 TET 的光子上转换、光催化氧化-还原反应和室温磷光等领域。

参考文献:

- [1] MONTALTI M, CREDI A, PRODI L, et al. Handbook of photochemistry[M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [2] SCHULZE T F, SCHMIDT T W. Photochemical upconversion: present status and prospects for its application to solar energy conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(1): 103 – 125.
- [3] HAN Y Y, LUO X, LAI R C, et al. Visible-light-driven sensitization of naphthalene triplets using quantum-confined CsPbBr₃ nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(7): 1457 – 1463.
- [4] HUANG Z Y, LI X, YIP B D, et al. Nanocrystal size and quantum yield in the upconversion of green to violet light with CdSe and anthracene derivatives[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(21): 7503 – 7507.
- [5] LI X, HUANG Z Y, ZAVALA R, et al. Distance-dependent triplet energy transfer between CdSe nanocrystals and surface bound anthracene[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(11): 1955 – 1959.
- [6] XU Z H, JIN T, HUANG Y M, et al. Direct triplet sensitization of oligothiophene by quantum dots[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(24): 6120 – 6124.
- [7] NIENHAUS L, WU M F, GEVA N, et al. Speed limit for triplet-exciton transfer in solid-state PbS nanocrystal-sensitized photon upconversion[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 7848 – 7857.
- [8] PAPA C M, GARAKYARAGHI S, GRANGER D B, et al. TIPS-pentacene triplet exciton generation on PbS quantum dots results from indirect sensitization[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(22): 5690 – 5696.
- [9] 刘旭燕, 孙超, 韩艳林, 等. 锂离子电池二氧化锡负极材料研究进展 [J]. *上海理工大学学报*, 2018, 40(4): 342 – 350.
- [10] IZAKURA S, GU W T, NISHIKUBO R, et al. Photon upconversion through a cascade process of two-photon absorption in CsPbBr₃ and triplet-triplet annihilation in porphyrin/diphenylanthracene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(26): 14425 – 14433.
- [11] NIENHAUS L, CORREA-BAENA J P, WIEGHOLD S, et al. Triplet-sensitization by lead halide perovskite thin films for near-infrared-to-visible upconversion[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(4): 888 – 895.
- [12] RAIŠYS S, JURŠENAS S, SIMON Y C, et al. Enhancement of triplet-sensitized upconversion in rigid polymers via singlet exciton sink approach[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(33): 6796 – 6802.

(下转第 45 页)