

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14706

研究課題名（和文）高効率発光・水分散可能なハロゲン化金属ペロブスカイトナノ結晶の表面デザイン

研究課題名（英文）Effective surface design for highly-luminescent and water-dispersible metal halide perovskite nanocrystals

研究代表者

齋藤 典生 (Saito, Norio)

山梨大学・大学院総合研究部・助教

研究者番号：20822456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：ハロゲン化鉛ペロブスカイトCsPbBr₃ナノ結晶の表面に、カチオン性多鎖多親水型配位子を修飾し、分子構造と分散・発光特性の関係や、極性溶媒に対する安定性を明らかにした。多鎖多親水型配位子は、既存の配位子であるジメチルジドデシルアンモニウムBrと同等の発光特性と分散安定性を示し、耐水性試験では既存配位子を大幅に上回る安定性を発揮した。安定性向上の要因として、多鎖多親水型配位子の表面吸着構造や、水と配位子を介した特徴的な結晶相変化を明らかにした。さらに、ペロブスカイトナノ結晶の表面保護と親水化を両立する新しい表面修飾法として、水中油滴型エマルションを介した表面改質プロセスを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイトナノ結晶は、その特徴的な光電子特性から次世代の機能性材料と期待されているものの、化学安定性の低さが課題である。本研究を通じて、ペロブスカイトナノ結晶の表面状態の制御に基づき、その分散安定性、発光特性や化学耐久性を大幅に向上できること、水やアルコールなどの極性溶媒中でも安定分散し、光電子特性を長時間維持できることを明らかにした。本研究で培った手法は、発光デバイスや太陽電池、触媒開発などに適用することができ、ペロブスカイトナノ結晶の新たな応用展開を拓くと期待される。今後はこれらの応用にに向けた検討を行い、環境エネルギー問題の解決に資する革新的な材料創出に関する研究を展開する。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to synthesize lead halide perovskite CsPbBr₃ nanocrystals (NCs) passivated with a cationic oligomeric ligand and to clarify the relationship between its molecular structure, dispersion and emission properties, and stability against polar solvents. The oligomeric ligands exhibited luminescence properties and dispersion stability comparable to those of the existing ligand such as dimethyldidodecylammonium bromide and significantly higher water-durability than the existing ligands. The surface adsorption structure of the oligomeric ligand and the characteristic water- and ligand-mediated crystalline phase change were identified as the factors responsible for the improved water-durability. Furthermore, a new surface modification process via oil-in-water emulsions was developed as a new surface modification method for both surface protection and hydrophilization of the perovskite NCs.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ペロブスカイト ナノ結晶 ハロゲン化物 配位子 耐水性 発光

1. 研究開始当初の背景

コロイド状ナノ結晶は、無機半導体からなる直径数～数 10 nm のナノ粒子を核とし、その周囲を有機アルキル基で被覆して安定化させた、光電子機能性材料である。代表的なコロイド状ナノ結晶として、CdSe や InP など II-VI、III-V 族化合物半導体が知られる。一方、2014 年の Schmidt らによるハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶に関する報告以降[1]、従来の半導体設計を超えた次世代材料としてペロブスカイトナノ結晶の注目度が飛躍的に高まっている。

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、従来の化合物半導体よりもイオン性が強いいため、格子間イオンやハロゲン空孔等のイオン性欠陥が結晶表面や粒界に生じ易く、欠陥準位のキャリアトラップで励起状態が失活する。また、結晶表面に水や DMF 等の溶媒分子が吸着すると、分解反応で発光特性が大幅に低下する。このため、ペロブスカイトナノ結晶の光電子機能を引き出すには、ナノ結晶表面を保護する配位子の分子設計や表面化学状態の制御が極めて重要である。

しかしながら、現在の論文等で常用される配位子は、市販の界面活性剤か、CdSe 等で実績のある組成に限られ、ペロブスカイトナノ結晶の表面保護を目的とした分子設計がなされていない。実際、エレクトロルミネセンス (EL) やナノ蛍光体への応用では、遠心分離で過剰な配位子や不純物を除去する洗浄工程が必須だが、洗浄工程で配位子がナノ結晶表面から脱離し、発光量子収率や化学安定性が劣化する課題が指摘されている[2]。

そこで申請者は、複数の配位子がスパーサーと呼ばれる連結基で繋がった多鎖多親水基型 (オリゴメリック型) 構造の界面活性剤に着目した。オリゴメリック型界面活性剤 (図 1) は、(1) 優れた物質吸着能、(2) 電荷状態が pH に依存しない、(3) 疎水性相互作用が強く低濃度で分子会合や単分子膜形成する、(4) 多価イオンと相互作用する、などの特性を有しており、ナノ結晶の表面保護に必要な要件を都合よく満たしている。また、連結数やスパーサー長で配位子の吸着特性や分子サイズを調整でき、従来配位子と比べてテーラーメイドな構造制御が可能である。アルキル鎖長、吸着基の数やその分布を制御することで、ナノ結晶の化学耐久性や発光性能を向上できると期待し、本研究を構想した。

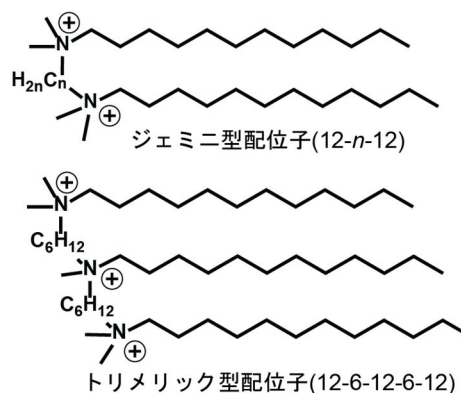


図1. カチオン性オリゴメリック型配位子の分子構造

2. 研究の目的

本研究は、二鎖二親水基型 (ジェミニ型) や三鎖三親水基型 (トリメリック型) などのオリゴメリック型構造を有するカチオン性界面活性剤を配位子として修飾したペロブスカイトナノ結晶を合成する。配位子の分子構造 (スパーサー長、連結数、アルキル鎖長) を制御して、配位子が強固に吸着したナノ結晶表面を作製し、その詳細な化学構造を解明する。表面保護能を改善したペロブスカイトナノ結晶の応用先として、通常であればナノ結晶が分解するエタノールや水など高極性溶媒への安定分散を実現し、水性ナノ蛍光インクや発光デバイスなどの応用展開に向けた高発光量子収率・高安定性なナノ結晶表面を創成することを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に示すカチオン性ジェミニ型配位子 (12-*n*-12; スパーサー長 $n = 3-7$) またはオリゴメリック型配位子 (12-6-12-6-12) を合成し、配位子交換反応を用いて CsPbBr₃ ナノ結晶表面への修飾を行った。合成したナノ結晶の微細構造、光学特性、表面化学状態を、各種分析手法を用いて評価し、既存配位子の特性と比較した。また、アルコールや水などの極性溶媒におけるナノ結晶の分散性や発光強度の時間変化を測定し、溶媒に対する耐久性試験を実施した。さらに応用的な取り組みとして、合成したナノ結晶表面に乳化工程を用いた親水化処理を施し、水中への安定分散や発光の安定化が可能か検証を行った。

4. 研究成果

【分散特性】 既報のホットインジェクション法を用いて CsPbBr₃ ナノ結晶を合成し、次いで配位子交換法を用いて 12-*n*-12 や 12-6-12-6-12 を CsPbBr₃ ナノ結晶表面に修飾した。合成したナノ結晶の微細構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、いずれのサンプルも平均粒径 12~13 nm のキュービック形状であった。トルエン溶媒における CsPbBr₃ ナノ結晶の安定性を観察したところ、 $n = 3, 4$ はほぼ分散性を示さず、大気中で 1 ヶ月放置すると発光が緑色から青緑色に変化した。これは、時間経過で 12-*n*-12 がナノ結晶表面から脱離し、ナノ結晶の一部が分解

して粒径が縮小したためと考えられる。一方、 $n = 5-7$ の組成は、いずれも1ヶ月以上トルエン中に安定分散し、発光色の経時変化もほとんど確認されなかった。分散性を示したサンプルについて、動的光散乱法 (DLS) を用いて評価したところ、 $n = 5$ では粒径 24 nm と 220 nm にピークを有する二峰性の粒径分布であったのに対して、 $n = 6, 7$ では粒径 15 nm のみにピークを有する単峰性の分布を示し、 CsPbBr_3 ナノ結晶を単分散化できることを確認した。

【発光特性】 CsPbBr_3 ナノ結晶の発光 (PL) スペクトルを評価したところ、波長 516 nm に半値全幅 20 nm の緑色発光が得られた (図 2)。12- n -12 修飾 CsPbBr_3 ナノ結晶の洗浄工程後の発光量子収率 (Φ_{PL}) は、約 $\Phi_{\text{PL}} = 60\%$ であり (図 2)、高性能配位子として知られるジドシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) と同様な発光性能を有することが分かった。

【化学耐久性】耐水性を評価するため、 CsPbBr_3 ナノ結晶トルエン分散液 2.0 ml に超純水 0.5 ml を添加し、攪拌又は未攪拌時の発光強度の経時変化を観察した。その結果、既存のオレイン酸-オレイルアミン (OA-OAm) や DDAB 修飾ナノ結晶は、攪拌開始から 30 分程度で発光が完全消失したのに対し、12- n -12 ($n = 6, 7$) や 12-6-12-6-12 修飾ナノ結晶は、2 時間経過後も緑色発光を維持した (図 3)。この結果から、オリゴメリック型配位子を修飾することで、 CsPbBr_3 ナノ結晶の耐水性を向上できることが示唆された。

【配位子構造とナノ結晶の安定性に関する考察】 CsPbBr_3 ナノ結晶の硬 X 線光電子分光スペクトル (HAXPES) を測定し、光電子分光のピーク面積から元素比 Cs:Pb:Br を算出した結果 (表 1)、オリゴメリック型配位子修飾ナノ結晶は、化学量論比よりも CsBr リッチであることが示唆された。配位子交換に伴いナノ結晶組成が変化する要因を調査するため、配位子交換に用いる 12-6-12 や 12-6-12-6-12 濃度を 0.025 M から 0.1 M に増加させたところ、ナノ結晶が分散した緑色溶液が白色の懸濁液に変化した。懸濁液の遠心分離で得られた固体の X 線回折 (XRD) の結果、 Cs_4PbBr_6 が結晶化しており、オリゴメリック型配位子の (過剰) 添加で CsPbBr_3 から Cs_4PbBr_6 へ結晶構造が変化することが分かった。本現象は、DDAB や OA-OAm では確認できず、オリゴメリック型配位子特有の現象であることが示唆された。配位子交換時の上澄み溶液の紫外可視分光 (UV-vis) 測定から、オリゴメリック型配位子添加によって、345 nm を中心とする $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ 由来の吸収が増大することが明らかとなった。オリゴメリック型配位子が、 CsPbBr_3 ナノ結晶を溶解させると同時に、溶解した鉛イオンを多価の臭化物鉛錯アニオンとして安定化させ、 Cs_4PbBr_6 の結晶化に繋がったと推察される。過剰配位子添加で形成した Cs_4PbBr_6 の白色懸濁液に水を添加すると、溶液色が緑色に変化した。XRD 測定から CsPbBr_3 の結晶化が確認でき、水を介して Cs_4PbBr_6 から CsPbBr_3 へ再度結晶構造が変化することが分かった。以上の結果から、オリゴメリック配位子と水の存在下で、 CsPbBr_3 と Cs_4PbBr_6 の間で可逆的に結晶相が変化することが示唆された。この結晶相変化のサイクルがオリゴメリック型配位子修飾 CsPbBr_3 ナノ結晶の耐水性が大幅に改善される要因の一つと推察している。

【表面の親水化処理】ペロブスカイトナノ結晶の応用として、乳化工程を利用してナノ結晶表面に親水性を付加し、水性の蛍光ナノインクの作製を試みた。具体的には、ヘキサン溶媒に分散した Cs_4PbBr_6 ナノ結晶をコハク酸オクチルスルホン酸ナトリウム (AOT) 水溶液に添加し、強攪拌で乳化させたところ、溶液色が白色から緑色に変化し、O/W エマルションが形成できた。O/W エマルションを凍結乾燥し、顕微鏡観察すると、 CsPbBr_3 特有のキューブ形状を確認できた。得られたサンプルを 1-ブタノールなどのアルコール溶媒や超純水に添加すると安定に分散することを確認できた。発光強度の経時変化を測定したところ、水中分散 2.5 h 後も 20% の発光強度を維持し、未処理の CsPbBr_3 ナノ結晶と比較して水中の発光安定性が大幅に向上できることが分かった。AOT 修飾 CsPbBr_3 ナノ結晶が水中に安定分散する機構として、AOT が二分子膜状にナノ結晶表面を被覆し、親水性向上と表面保護を両立していると推察している。

【まとめと今後の展望】ペロブスカイトナノ結晶の表面状態制御に基づき、分散安定性・発光特性や化学耐久性を大幅に向上できること、水やアルコールなどの極性溶媒中でも安定分散し、光学特性を長時間維持できることを示した。本研究で培った手法は、発光デバイスや太陽電池、触媒などの応用に適していると考えられ、今後はこれらの応用に向けた検討を行う。

参考文献

[1] *J. Am. Chem. Soc.*, 136, p850, 2014; [2] *ACS Energy Lett.*, 4, p63, 2019.

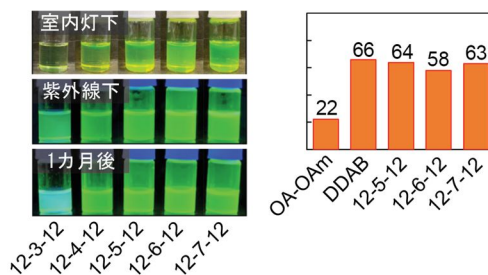


図2. 12- n -12修飾 CsPbBr_3 ナノ結晶の外観と発光量子収率

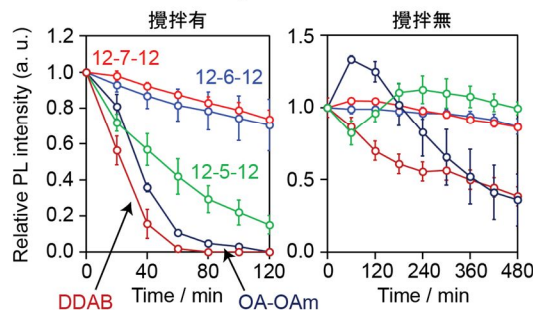


図3. CsPbBr_3 ナノ結晶の耐水性試験結果

表1. HAXPESで算出した CsPbBr_3 ナノ結晶の元素比率

Ligand	Cs	Pb	Br	O (COOH)
OA-OAm	1.12	1.0	3.24	0.44
DDAB	1.06	1.0	2.71	1.14
12-6-12	1.41	1.0	3.95	1.45
12-6-12-6-12	1.19	1.0	3.49	1.01

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Katsuki Onodera, Norio Saito, Yukishige Kondo	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis and optical/electronic properties of imitation-copper crystals based on low-molecular azobenzene derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem Letters	6. 最初と最後の頁 485-488
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio Saito, Akihiro Urayama, Motoki Ikezawa, Yukishige Kondo	4. 巻 9
2. 論文標題 Water-durable cesium lead halide perovskite nanocrystals passivated with a cationic gemini surfactant	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2101836 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202101836	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio Saito, Daiki Nishiyama, Yoshitaka Matsushita, Yoshiki Wada, Stephane Cordier, Takeo Ohsawa, Fabien Grasset, Naoki Ohashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Reentrant structural and optical properties of organic-inorganic hybrid metal cluster compound ((n-C4H9)4N)2[Mo6Bri8Bra6]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 465-470
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CE01033F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Norio Saito, Daichi Noda, Yucheng Shang, Shota Yamada, Motohiro Tagaya	4. 巻 2
2. 論文標題 Fluorescence and biological stabilization of phosphorus-functionalized mesoporous silica nanospheres modified with a bis(8-hydroxyquinoline) zinc complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 6278-6282
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1MA00636C	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 Yanni Zhou, Norio Saito, Wanyu Shi, Yadong Chai, Yuri Kurakami, Motohiro Tagaya	4. 巻 59
2. 論文標題 Alq3分子間相互作用の制御による新たな光物性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 材料の科学と工学	6. 最初と最後の頁 18-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤典生	4. 巻 46
2. 論文標題 結晶化学を用いた八面体型メタルクラスター化合物の光学機能化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid & Interface Communication	6. 最初と最後の頁 23-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤典生	4. 巻 94
2. 論文標題 光応答性ハイブリッド界面活性剤の合成と溶液物性の探索	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 196-201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤典生, 近藤行成	4. 巻 424
2. 論文標題 光・電気刺激に応答する分子集合体	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 理大科学フォーラム	6. 最初と最後の頁 3-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Norio Saito, Yoshitaka Matsushita, Yoshiki Wada, Pierric Lemoine, Stephane Cordier, Takeo Ohsawa, Fabien Grasset, Naoki Ohashi
2. 発表標題 Crystallographic and optical studies on impurity-reduced octahedral molybdenum cluster compounds
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤典生
2. 発表標題 油化学的手法を用いたハロゲン化金属ペロブスカイトナノ結晶の耐水性向上と水への安定分散
3. 学会等名 第41回電子材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦山章紘, 齋藤典生, 近藤行成
2. 発表標題 ジェミニ型界面活性剤を修飾したCsPbBr ₃ ナノ結晶の発光特性と化学耐久性
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦山章紘, 齋藤典生, 近藤行成
2. 発表標題 ジェミニ型界面活性剤修飾CsPbBr ₃ ナノ結晶の発光特性と耐水性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------