

有機・無機ペロブスカイトナノ粒子の LCST 現象に起因する 温度応答発光特性

Thermoresponsive Emission via LCST Behavior of Organic-Inorganic Perovskite Nanoparticles

阪大院工¹, JST さきがけ² ○(M1) 西久保 綾佑¹, 藤内 謙光¹, 久木 一朗¹, 佐伯 昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, JST-PRESTO² Ryosuke Nishikubo¹, Norimitsu Tohnai¹,

Ichiro Hisaki¹, and Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ を組成式に持つ鉛ハライド・ペロブスカイトは、高い光電変換効率や成膜性、原料の安さなどから、次世代の太陽電池や発光ダイオード材料として注目されている。しかし、空気中の水との反応で共結晶を形成して劣化する問題があり、他の極性分子とも共結晶相を形成することが報告されている^{[1][2]}。今回我々は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイトナノ粒子分散液に、ごく少量のメチルアミン (CH_3NH_2) を加えることで、可逆な下限臨界完溶温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) 特性を示すことを見出した^[3]。この溶液は低温では無色透明であるが、昇温によってナノ粒子 (黄色) が再生成し、その散乱によって吸光度が大きく増加する (Figure 1)。それに伴い、UV 光照射下での発光が青色 (430 nm) から緑色 (525 nm) へと急激に変化する特性が現れた。単結晶 XRD やコントロール実験の結果、ナノ粒子作成時に用いたオレイン酸とメチルアミンが特異な LCST 現象の鍵であることが分かった (Figure 2)。この 3 準位モデルでは、ペロブスカイトナノ粒子にメチルアミンを加えたことで新たな共結晶が現れ(ii)、次いでそれがオレイン酸の界面活性剤としての働きにより溶解することで無色透明な溶液となる(i)。これを昇温すると共結晶が析出し(ii)、さらに昇温することでナノ粒子が形成される(iii)。吸光度の昇温カーブも、この 3 準位モデルによってうまく説明できる (Figure 1)。当日は、温度応答機構についての詳細に加え、系の組成コントロールによる曇点や蛍光量子収率の変化等について議論する。

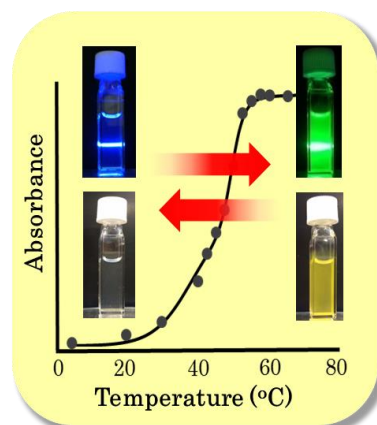


Figure 1. Evolution of the 700 nm absorption upon increasing temperature. The inset pictures show the emission excited by 375 nm laser (upper) and photos under room light (lower). The left and right are at 20 and 60 °C, respectively.

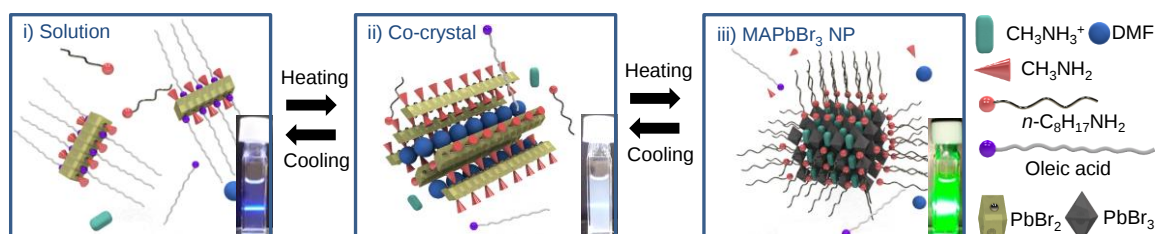


Figure 2. Mechanistic illustration of LCST behavior based on three-state model.

[1] Y. Rong,; Z. Tang, Y. Zhao, X. Zhong, Y. Yao, et al, *Nanoscale*, **2015**, 7, 10595

[2] Y. Zhao, K. Zhu, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1605

[3] R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, A. Saeki, *Manuscript submitted*.