

ラングミュアー膜における鉛系層状ペロブスカイト構造の形成条件

(佐賀大院工) ○塚本枝理・高椋利幸・成田貴行・江良正直・大石祐司

【緒言】水面上単分子膜の圧縮により有機-無機層状ペロブスカイト構造が形成されることが報告されている。また、水相にハロゲン塩を添加することにより、極めて濃度の低い鉛水溶液上で層状ペロブスカイト構造が形成されることも報告されている。本研究では、種々のハロゲン塩と濃度の水相、また、種々の pH 溶液及びそれらを含む鉛水溶液上での脂肪族アンモニウム臭化物単分子膜の表面圧-表面積(π -A)曲線及び反射スペクトル測定に基づき、水相へのハロゲン塩添加及び水相 pH がペロブスカイト形成に及ぼす影響を検討した。

【実験】293 K において、NaCl, NaBr, NaI の水溶液、HBr あるいは HClO₄ を用いて pH を調整した水溶液、及びそれらに臭化鉛を添加した水溶液上に docosyl ammonium bromide(DAB)のクロロホルム/DFM(=9:1)溶液を展開し単分子膜を調製した。一時間放置後に圧縮し、 π -A 曲線と反射スペクトルを同時に測定した。

【結果と考察】異なるハロゲン塩水溶液上での DAB 単分子膜の A_{10} (π -A 曲線で表面圧が 0 mN/m から離れる表面積)は、ハロゲン塩濃度の増大にともない増加、すなわち膜が膨張した。純水上で DAB 分子の親水部はアンモニウムイオンであると仮定すると、ハロゲン塩添加による膜膨張は水相中の陰イオンが DAB 分子に配位し、それらの静電反発により生じたと考えられる。また、水和エネルギーが低いハロゲン種ほど膜をより膨張させた。これは陰イオンの静電気力が水和分子によって遮蔽されず膜膨張を抑制しなかったためと考えられる。以上のハロゲン種及び濃度依存性から、ペロブスカイト構造形成においては DAB 単分子膜が膨張し、その原因は、水相中の 1 価の陰イオンが DAB 分子の親水基に配位することによる静電反発であることが明らかとなった。図 1 は、HBr を用いて pH=2.6 に調整した臭化鉛水溶液(1.0×10^{-3} M)上で測定した DAB 単分子膜の π -A 曲線と反射スペクトルである。 π -A 曲線上の表面圧変化が緩やかになる表面積約 $0.25 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ 、表面圧約 52 mN/m で、ペロブスカイト形成に起因する約 390 nm の励起子吸収ピークが観測された。一方、HClO₄ を用いて pH=2.6 に調整した水相上では、HBr の場合と同様に膜の膨張は観測されたが該当する反射ピークは観測されずペロブスカイト構造の形成が確認されなかった。これは、HBr の場合には水相の Br⁻ イオン総量が 4.5×10^{-3} M であるのに対し、HClO₄ の場合には Br⁻ イオン総量が臭化鉛のみの 2.0×10^{-3} M と少なく、PbBr₄²⁻ 錯体形成に必要なハロゲンイオン量に達していないためと考えられる。以上より、DAB 単分子膜を用いた鉛系層状ペロブスカイト構造の形成に対しては、適量のハロゲンイオンが必須であることが示唆された。

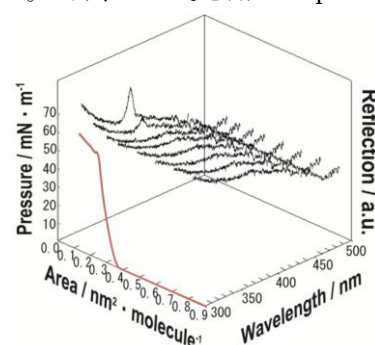


図 1. PbBr₂ 水相上 DAB 単分子膜の π -A 曲線と反射スペクトル。

Formation Condition for Lead-based Layered Perovskite Structure in Langmuir Film

E. TSUKAMOTO, T. TAKAMUKU, T. NARITA, M. ERA, Y. OISHI (Saga Univ., tkpk.ery@gmail.com)

Formation behavior of lead-based perovskite by compression of docosyl ammonium bromide monolayer on aqueous solutions of halogen salts and of lead with halogen salts was investigated on the basis of π -A isotherm and reflection spectrum measurements. It became clear that an electrostatic repulsion of monovalent anions coordinating to hydrophilic groups of amphiphiles in subphase caused the monolayer expansion to be the suitable monolayer structure for perovskite formation.