(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-36021
(P2023-36021A)
(43)公開日　令和5年3月13日(2023.3.13)

(51)国際特許分類　FI
C01G 21/00 (2006.01)　C01G 21/00

審査請求　有　請求項の数　11　OL　（全21頁）

(21)出願番号　特願2022-137003(P2022-137003)
(22)出願日　令和4年8月30日(2022.8.30)
(31)優先権主張番号　10-2021-0116319
(32)優先日　令和3年9月1日(2021.9.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(71)出願人　314000442
高麗大学校産学協力団
KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION
大韓民国 02841 ソウル ソンブククアナムロ 145
145, Anam-ro Seongbuk-gu Seoul 02841, Republic of Korea
(74)代理人　110000383
弁理士法人エビス国際特許事務所
(72)発明者　呉 昇柱
大韓民国、04587、ソウル、ジュングーグ、チェオングーロ、64、104
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　カチオン効果を用いた無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法

(57)【要約】
【課題】常温で$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の光学的バンドエネルギーを調節すると同時に、光学安定性を向上させることができる、カチオン効果ベースのアニオン交換法を提供する。
【解決手段】欠陥（Defect）が形成された第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成し、ハロゲン塩と極性溶媒とを混合した溶液を準備し、第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を溶液に添加して、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成し、ハロゲン塩のC－X’間の結合よりも、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のAB－X_3間の結合がさらに強いので、第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオンXがハロゲン塩のアニオンX’で置換されることを特徴とする、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法である。
【選択図】図１２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
欠陥（Ｄｅｆｅｃｔ）が形成された下記化学式１の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップと、
下記化学式２のハロゲン塩と極性溶媒とを混合した溶液を準備するステップと、
前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を前記溶液に添加して、下記化学式３の第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップとを含み、
前記ハロゲン塩のＣ－Ｘ’間の結合よりも、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＡＢ－Ｘ’$_3$間の結合がさらに強いので、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオンＸが前記ハロゲン塩のアニオンＸ’で置換されることを特徴とする、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
ABX_3 （化学式１）
ＣＸ’ （化学式２）
ABX'_3 （化学式３）
（前記化学式１～３において、Ａは、Ｃｓ又はCH_3NH、Ｂは、Ｐｂ又はＳｎであり、Ｘ及びＸ’はハロゲンアニオンであり、前記Ｃは、Cs^+、Na^+、K^+、NH_4^+及びTBA^+から選択されたいずれか１つであり、前記ＸとＸ’は互いに異なる。）
【請求項２】
前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップにおいて、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の欠陥に前記ハロゲン塩のカチオンが付着されて核形成点（ｎｕｃｌｅａｔｉｏｎ ｓｉｔｅ）となることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項３】
前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は、結晶粒度（ｇｒａｉｎ ｓｉｚｅ）が１０ｎｍ～２０ｎｍであることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項４】
前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップは、１０℃～３０℃で行われることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項５】
化学式１の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は$CsPbBr_3$であることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項６】
前記ハロゲン塩は、ＮａＩまたはNH_4Clであることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項７】
前記ハロゲン塩の濃度は１０ｍＭ～１００ｍＭであることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項８】
前記極性溶媒はＩＰＡであることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項９】
前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子はコロイド安定性を示し、前記極性溶媒中で前記ナノ粒子の表面のリガンドの分布が６０％～９０％維持されることを特徴とする、請求項１に記載の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法。
【請求項１０】
請求項１によってアニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子において、
前記アニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子が$CsPbI_3$である

、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子。
【請求項１１】
請求項１によってアニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子において、
前記アニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子が$CsPbCl_3$である、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
〔関連出願との相互参照〕
本出願は、２０２１年０９月０１日付の韓国特許出願第１０－２０２１－０１１６３１９号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。
【０００２】
本発明は、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法に関し、詳細には、カチオン効果及びＨＳＡＢ理論を活用した無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
最近は、無機ハライドペロブスカイトナノ粒子が非常に脚光を浴びている。その中でABX_3、例えば、$CsPbX_3$（Ｘは、Ｃｌ、ＢｒまたはＩ）組成のペロブスカイトナノ粒子は、直接遷移（ｄｉｒｅｃｔ　ｂａｎｄｇａｐ）を有する立方体（ｃｕｂｉｃ　ｐｈａｓｅ）であるので、光学的物性（発光強度、Ｐｈｏｔｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ（ＰＬ）　ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ）及び量子効率（ｑｕａｎｔｕｍ　ｙｉｅｌｄｓ）が良く、ペロブスカイトの組成によって容易に光学的バンドエネルギーを調整できるという利点がある。このような特徴を中心として、ハライド組成に応じて、４００ｎｍから８００ｎｍまでの可視光領域の光を放出することができる。これは、つまり、ＬＥＤｓ（ｌｉｇｈｔ－ｅｍｉｔｔｉｎｇ　ｄｉｏｄｅｓ）、光検出器（ＰＤｓ、ｐｈｏｔｏｄｅｔｅｃｔｏｒｓ）、カラーフィルタ（ｃｏｌｏｒ－ｆｉｌｔｅｒｓ）などに使用され、様々な光学及び光電素子の作製に使用することが容易であるということを意味する。実際に$CsPbX_3$ペロブスカイトナノ粒子をベースとしてＬＥＤｓ、ＰＤｓ、太陽電池、発光トランジスタなどを作製する研究が活発に進められている。
【０００４】
$CsPbX_3$ペロブスカイトのハライド組成のためには、大きく２つの方法があるところ、第１に、合成のための前駆体（ｐｒｅｃｕｒｓｏｒ）の組成を異ならせてバンドギャップが調節された$CsPbX_3$ペロブスカイトナノ粒子を合成する方法があり、第２に、合成後にハライドを処理する後続工程を用いる方法がある。
【０００５】
前駆体の組成を異ならせて作製する方式は構造的安定性の問題が台頭するが、$CsPbBr_3$とは異なって、$CsPbCl_3$及び$CsPbI_3$ペロブスカイトナノ粒子は、常温で立方型（ｃｕｂｉｃ）構造を維持しにくいため、光学的物性が望まない物性に容易に変化することがある。２つの物質は、格子不整合（ｌａｔｔｉｃｅ　ｍｉｓｍａｔｃｈ）により応力が発生するようになって再配列が起こる。これは、立方型構造から、光学的物性を示さない単斜晶系（ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ）、正方晶系（ｔｅｔｒａｇｏｎａｌ）、そして、ペロブスカイトではない構造（ｎｏｎ－ｐｅｒｏｖｓｋｉｔｅ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）への自発的な変化を伴う。
【０００６】
後続工程を通じてバンドギャップの調節を行う方法のうち、代表的な戦略にはアニオン交換法（ａｎｉｏｎ　ｅｘｃｈａｎｇｅ）がある。この方式は、合成した$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の立方型構造は維持させ、ハライド組成のみを変更する方式であ

る。この方式を通じて作製されたＣｓＰｂＣｌ$_3$及びＣｓＰｂＩ$_3$は立方型構造が変更されないので、放出される光の色のみが異なるまま、高い効率を示す。しかし、アニオンが交換されたペロブスカイトは、酸化安定性及びコロイド安定性が、合成直後のＣｓＰｂＸ$_3$ペロブスカイトよりも相対的に低いため、依然として効果的なアニオン交換法が求められている。

【０００７】

アニオン交換のために、多くの研究陣は様々な方法を試みている。ハライド溶液の分散液は、ペロブスカイトナノ粒子の構造を変形させやすいため、溶液との接触を減少させることができる気相置換法や、ＣｓＰｂＸ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を高分子構造に嵌め込んで安定性を大きく向上させた後、ハライド溶液を入れる方式などが存在する。しかし、このような方式は、反応に長い時間が要求されたり、高い温度での加熱などを必要としたりするため、ＣｓＰｂＸ$_3$ペロブスカイトナノ粒子の構造の維持及び高い光学的物性を有する素子を作製するには効果的ではない。

【０００８】

本研究陣は、上述した問題を解決するために、常温でＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子の光学的バンドエネルギーを調節すると同時に、光学安定性を向上させることができる、カチオン効果ベースのアニオン交換法を開発した。ハロゲンイオンの場合、ペロブスカイトナノ粒子のＸ－ｓｉｔｅにあるＢｒイオンと交換されてバンドギャップを調節し、アルカリ金属イオン（Cs^+、Na^+、K^+など）及びアンモニウム（NH_4^+）イオンは、ペロブスカイトナノ粒子の表面にくっついて表面欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）を減少させることができる。それだけでなく、カチオン－アニオンの組み合わせに応じて、ハロゲンイオンをペロブスカイトナノ粒子に提供できる程度が変わるようになるが、本研究では、これを最適化して、アニオン交換及び安定性の向上に適したカチオン－アニオン対を提示した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】韓国登録特許公報第１０－１９８６６４１号、“ハロゲン化物ペロブスカイトナノ結晶のアニオン交換方法”

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明の一目的は、既存の光学的バンドギャップの調節のためのアニオン交換法において要求される苛酷な条件（Ｈａｒｓｈ　ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ）及び長い工程時間による問題点を解決することにある。

【００１１】

本発明の他の目的は、光学的安定性、及び常温で効果的にアニオン交換を行う方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明の実施例に係る無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法は、下記化学式１による欠陥（Ｄｅｆｅｃｔ）が形成された第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップと、下記化学式２によるハロゲン塩と極性溶媒とを混合した溶液を準備するステップと、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を前記溶液に添加して、下記化学式３による第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップとを含み、前記ハロゲン塩のＣ－Ｘ’間の結合よりも、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＡＢ－Ｘ’$_3$間の結合がさらに強いので、第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオンＸが前記ハロゲン塩のアニオンＸ’で置換されることを特徴とする。

【００１３】

ABX_3　（化学式１）

ＣＸ’　（化学式２）
ＡＢＸ’$_3$　（化学式３）
（前記化学式１～３において、Ａは、Ｃｓ又はCH_3NH、Ｂは、Ｐｂ又はＳｎであり、Ｘ及びＸ’はハロゲンアニオンであり、前記Ｃは、Ｃｓ$^+$、Na^+、K^+、NH_4^+及びＴＢＡ$^+$から選択されたいずれか１つであり、前記ＸとＸ’は互いに異なる。）

【００１４】
一実施形態によれば、前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップにおいて、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の欠陥に前記ハロゲン塩のカチオンが付着されて核形成点（ｎｕｃｌｅａｔｉｏｎ　ｓｉｔｅ）となり得る。

【００１５】
一実施形態によれば、前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は、結晶粒度（ｇｒａｉｎ　ｓｉｚｅ）が１０ｎｍ～２０ｎｍであってもよい。

【００１６】
一実施形態によれば、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップは、１０℃～３０℃で行われてもよい。

【００１７】
一実施形態によれば、前記ＡＢＸ$_3$の組成の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子はＣｓＰｂＢｒ$_3$であってもよい。

【００１８】
一実施形態によれば、前記ハロゲン塩は、ＮａＩまたはNH_4Clであってもよい。

【００１９】
一実施形態によれば、前記ハロゲン塩の濃度は１０ｍＭ～１００ｍＭであってもよい。

【００２０】
一実施形態によれば、前記極性溶媒はＩＰＡであってもよい。

【００２１】
一実施形態によれば、前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子はコロイド安定性を示し、前記極性溶媒中で前記ナノ粒子の表面のリガンドの分布が６０％～９０％維持されてもよい。

【００２２】
本発明の実施例に係るアニオンが交換されたペロブスカイトナノ粒子において、前記アニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は$CsPbI_3$である。

【００２３】
本発明の実施例に係るアニオンが交換されたペロブスカイトナノ粒子において、前記アニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は$CsPbCl_3$である。

【発明の効果】

【００２４】
本発明によれば、無機ハライドペロブスカイトベースの光及び光電素子の性能を向上させることができる。

【００２５】
本発明によれば、ペロブスカイトベースの光及び光電素子の作製に必要なコストを大幅に節減することができる。

【００２６】
本発明によれば、ペロブスカイトナノ粒子のコロイド安定性が維持されるので、溶液工程を通じた薄い薄膜型及び大面積の素子を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２７】
【図１Ａ】$CsPbX_3$ペロブスカイトのハロゲン組成の変化による発光色特性を示す写真である。
【図１Ｂ】$CsPbX_3$ペロブスカイトの立方体構造の模型である。
【図１Ｃ】$CsPbX_3$ペロブスカイトを活用した写真である。

【図２】実施例１によるリガンドを用いた再結晶化法（ｌｉｇａｎｄ－ａｓｓｉｓｔｅｄｒｅ－ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ　ｍｅｔｈｏｄ）を用いた第１無機ハライドペロブスカイト$CsPbBr_3$の合成方法を図で示したものである。
【図３】ハロゲン塩のカチオン及びアニオンに対してｓｏｆｔ／ｈａｒｄの程度を比較した図である。
【図４】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の時間の経過による相対的な発光強度を示したグラフである。
【図５Ａ】アニオン交換前の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子、及びアニオンが交換された第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＸ線回折パターン（ＸＲＤ）を示したグラフである。
【図５Ｂ】アニオン交換前の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子、及びアニオンが交換された第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＸ線回折パターン（ＸＲＤ）を示したグラフである。
【図６Ａ】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＣｌアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の吸収スペクトルである。
【図６Ｂ】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＣｌアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の光発光スペクトルを示したグラフである。
【図７Ａ】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＩアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の吸収スペクトルである。
【図７Ｂ】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＩアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の光発光スペクトルを示したグラフである。
【図８】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の光発光（Ｐｈｏｔｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ）を測定したグラフである。
【図９Ａ】各ハロゲン塩を濃度別に加えた場合の光発光スペクトルである。
【図９Ｂ】各ハロゲン塩を濃度別に加えた場合の光発光スペクトルである。
【図１０】$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子に加えられたハロゲン塩のカチオンが欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）に作用する原理を示した図である。
【図１１】実施例に係る無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の透過電子顕微鏡写真である。
【図１２】容器内で$CsPbBr_3$及びアニオン交換が起こった$CsPbBr_3$が光発光する写真である。
【図１３Ａ】ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルである。
【図１３Ｂ】ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルである。
【図１３Ｃ】ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルである。
【図１３Ｄ】ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルである。
【発明を実施するための形態】
【００２８】
以下、添付の図面及び添付の図面に記載された内容を参照して、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明が実施例によって制限又は限定されるものではない。
【００２９】
本明細書で使用された用語は、実施例を説明するためのものであり、本発明を制限しようとするものではない。本明細書において、単数形は、文句で特に言及しない限り、複数形も含む。明細書で使用される「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」及び／又は「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」は、言及された構成要素、段階、動作及び／又は素子は、一つ以上の他の構成要素、段階、動作及び／又は素子の存在又は追加を排除しない。
【００３０】
本明細書で使用される「実施例」、「例」、「側面」、「例示」などは、記述された任意の態様（ａｓｐｅｃｔ）又は設計が他の態様又は設計よりも良好であるか、または利点

があるものと解釈すべきものではない。
【００３１】
また、「又は」という用語は、排他的論理和「ｅｘｃｌｕｓｉｖｅ　ｏｒ」よりは、包含的な論理和「ｉｎｃｌｕｓｉｖｅ　ｏｒ」を意味する。すなわち、特に言及しない限り、または文脈から明らかでない限り、「ｘがａ又はｂを用いる」という表現は、包含的な自然順列（ｎａｔｕｒａｌ　ｉｎｃｌｕｓｉｖｅ　ｐｅｒｍｕｔａｔｉｏｎｓ）のいずれか一つを意味する。
【００３２】
また、本明細書及び特許請求の範囲で使用される単数表現（「ａ」又は「ａｎ」）は、特に言及しない限り、または単数形態に関するものであることが文脈から明らかでない限り、一般的に「一つ以上」を意味するものと解釈しなければならない。
【００３３】
「欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）」は、原子の周期的な配列からなるペロブスカイト結晶において原子配列の周期性が崩れる部分を意味する。
【００３４】
本発明のアニオン交換において、「交換」と「置換」は同じ意味で使用される。
【００３５】
以下、添付の図面を参照して、本発明を詳細に説明する。
【００３６】
図１Ａは、Ｊｏｕｌｅ，２０１８，２（１０），２１０５－２１１６から引用し、図１Ｃは、Ｎａｔｕｒｅ　Ｎａｎｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１４，９，６８７－６９２から引用した。
【００３７】
ペロブスカイトは、光学分野で脚光を浴びている物質であって、バンドギャップの調整を通じて、図１Ａのように様々な可視光領域の光を発光する。
【００３８】
図１Ｂを参照すると、無機ハライドペロブスカイト$CsPbX_3$（Ｘ＝Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）は、立方型の構造を有し、八面体の外部の球はＣｓ、八面体の内部の球はＰｂ、八面体の各頂点の球はＸを示す。
【００３９】
無機ハライドペロブスカイト$CsPbX_3$は、図１Ｃ（左側：赤色で発光、右側：緑色で発光）のように、ＬＥＤ、そして太陽電池などに適用可能である。$CsPbX_3$は、高発光量子収率（ＰＬＱＹ）、高いイオン移動性（Ｉｏｎ　ｍｏｂｉｌｉｔｙ）及び立方構造（Ｃｕｂｉｃ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）により、直接遷移（Ｄｉｒｅｃｔ　ｂａｎｄｇａｐ）を有するという利点がある。すなわち、直接遷移により非放射性再結合（ｎｏｎ－ｒａｄｉａｔｉｖｅ　ｒｅｃｏｍｂｉｎａｔｉｏｎ）が発生しないので、$CsPbX_3$は高い発光効率を示す。しかし、赤色を発する$CsPbI_3$及び青色を発する$CsPbCl_3$は、既存の高温注入法（ｈｏｔ－ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ）で合成時に熱力学的に立方構造を有さず、このような構造的な問題により、常温で間接遷移（Ｉｎｄｉｒｅｃｔ　ｂａｎｄｇａｐ）及び電子損失（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｌｏｓｓ）が生じる。これにより、発光効率が低くなる。
【００４０】
アニオンが交換された無機ハライドペロブスカイトナノ粒子$CsPbCl_3$及び$CsPbI_3$は、光検出器（ｐｈｏｔｏｄｅｔｅｃｔｏｒ）に利用され得る。併せて、安定性が確保された$CsPbI_3$ペロブスカイトは、多層構造を有するので、様々な物質の処理に耐えなければならないＬＥＤ、太陽電池（ｓｏｌａｒ　ｃｅｌｌ）にも利用可能である。
【００４１】
したがって、アニオン交換法を通じたバンドギャップ調節方法が必要である。アニオン交換法を用いる場合、$CsPbBr_3$の直接遷移を維持し、全可視光範囲をカバーすることができ、ハライドの比率を容易に調節することができる。アニオン交換は、一般的に溶

液状態で発生する。このとき、交換のターゲットとなるハライド溶質をイオン化させるために極性溶媒を使用し、ペロブスカイトナノ粒子は不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）されなければならない。

【００４２】

一方、無機ペロブスカイトは、物質自体の欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）による素子の性能が減少する問題があるため、高性能のペロブスカイト太陽電池を製造するためには欠陥制御が必須である。既存に知られているアニオン交換方法は、極性溶媒によって欠陥が発生するため、安定性に問題がある。欠陥を制御するためにドーピングのような付加的な過程が必要であるため、工程が長くなり、非効率的である。アニオン交換と同時に欠陥制御を図るために、本発明では、ハード－ソフト酸－塩基理論（Ｈａｒｄ－ｓｏｆｔ　ａｃｉｄ－ｂａｓｅ（ＨＳＡＢ）　ｔｈｅｏｒｙ）を用いる。以下、ＨＳＡＢ理論と称する。ＨＳＡＢ理論を用いることによって、ターゲットハライドのカチオンでペロブスカイトを不動態化させて相変化が起こることを防止し、表面リガンドには影響を与えないので、コロイド安定性を維持させることができる。

【００４３】

具体的に、本発明の無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法は、２つのステップに大別される。第１のステップは、ABX_3（Ａは、Ｃｓ又はCH_3NH、Ｂは、Ｐｂ又はＳｎであり、Ｘはハロゲンアニオン）の組成を有する欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）が形成された第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップである。第２のステップは、Ｃ’（前記Ｃは、Cs^+、Na^+、K^+、NH_4^+及びTBA^+から選択されたいずれか１つであり、Ｘ’はハロゲンアニオンであり、前記ＸとＸ’は互いに異なる）の組成を有するハロゲン塩と極性溶媒を混合した溶液を準備し、第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を前記溶液に添加して、ABX'_3の組成を有する第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップである。このような無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換方法を通じて、ハロゲン塩のＣ－Ｘ’間の結合よりも、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＡＢ－X'_3間の結合がさらに強いので、第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のアニオンＸが前記ハロゲン塩のアニオンＸ’で置換される反応が起こる。

【００４４】

第１のステップである第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップにおいて、ABX_3の組成の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は、好ましくは$CsPbBr_3$であってもよい。合成は１０℃～３０℃で行われ、好ましくは２５℃で行われる。無機ハライドペロブスカイトの合成が常温で行われる理由は、リガンドを用いた再結晶化法（ｌｉｇａｎｄ－ａｓｓｉｓｔｅｄ　ｒｅ－ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ　ｍｅｔｈｏｄ）を用いて第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の表面に多数の欠陥を誘導するためである。

【００４５】

欠陥の多い無機ハライドペロブスカイトは酸化安定性（ｏｘｉｄａｔｉｖｅ　ｓｔａｂｉｌｉｔｙ）が良くないため、ペロブスカイトの結晶構造が一日も維持されず、極性溶媒が投入されると、数分も耐えられずに構造が破壊されるが、本発明では、カチオン効果を通じてこれを克服する。まとめると、カチオン効果をさらに極大化するために、常温溶液工程法で欠陥を人為的に誘導することが本発明ならではの特徴である。

【００４６】

第２のステップである第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子をハロゲン塩及び極性溶媒を混合した溶液に添加して第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子を合成するステップにおいて、ハロゲン塩は、ＮａＩまたはNH_4Clであってもよい。ハロゲン塩のカチオン－アニオンの組み合わせとしてＮａＩまたはNH_4Clを使用する場合にアニオン交換が良好に起こる理由は、ＨＳＡＢ理論で説明することができる。前記理論によれば、ＴＢＡＣ（ｔｅｔｒａｂｕｔｙｌａｍｍｏｎｉｕｍ　ｃｈｌｏｒｉｄｅ）またはＮａＩはイオン化が良好に行われるので、カチオンは第１無機ハライドペロブスカイトの欠陥にお

いてカチオン効果を示し、アニオン置換に適する。但し、これは、ＮａＩには適用される説明であるが、実際にＴＢＡＣを使用する場合にはアニオン交換が起こらない。その理由は、TBA^+の大きな分子サイズにより、ペロブスカイト表面の欠陥を不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）することができないためである。したがって、その次にイオン化が良好に行われる組み合わせであるNH_4Clがアニオン交換に選択される。

【００４７】

また、前記ハロゲン塩の濃度は１０ｍＭ～１００ｍＭであり、好ましくは２０ｍＭ～４０ｍＭである。ハロゲン塩の濃度が１０ｍＭ以下である場合は、ペロブスカイトナノ粒子の表面欠陥がハロゲン塩のカチオンによって保護されないため、前記ナノ粒子が不安定で破壊されることがあり、そのため、ペロブスカイトのアニオン交換が良好に起こらない。反面、ハロゲン塩の濃度が１００ｍＭ以上である場合は、高い濃度によりアニオン交換が過度に早く発生し、無機ハライドペロブスカイトのハロゲン組成を制御することが難しい。

【００４８】

前記ハロゲン塩及び極性溶媒を混合した溶液において、極性溶媒は、好ましくはＩＰＡである。水の極性が１００であるとき、ＩＰＡは５４程度の適当な極性を有するので、ＩＰＡは、極性溶媒及び無極性溶媒の両方の特性を有する。また、ＩＰＡは、RO^-の形態に解離されて溶質のイオン化及びカチオン効果を促進させることができるので、他の極性溶媒とは異なって、アニオン交換に役立ち得る。

【００４９】

アニオンが交換される過程において、前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）に前記ハロゲン塩のカチオンが付着して核形成点（ｎｕｃｌｅａｔｉｏｎ　ｓｉｔｅ）として作用する。前記第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の核形成点となった前記カチオンは、第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の追加的な成長点となる。このように成長した第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は、結晶粒度（ｇｒａｉｎ　ｓｉｚｅ）が１０ｎｍ～２０ｎｍである。太陽電池のような電子／正孔移動度（ｅｌｅｃｔｒｏｎ／ｈｏｌｅ　ｍｏｂｉｌｉｔｙ）は、素材の結晶粒度（ｇｒａｉｎ　ｓｉｚｅ）が非常に重要であるところ、前記のような成長は結晶粒度を増加させ、光及び光電素子の性能を向上させることができる。

【００５０】

これに加え、前記カチオンは、表面欠陥を減らすことによってペロブスカイト構造の安定性を増加させる役割を果たす。上述したようなカチオンの役割を総称して“カチオン効果”という。前記第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子は、カチオン効果によって、極性溶媒中でもコロイド安定性（ｃｏｌｌｏｉｄａｌ　ｓｔａｂｉｌｉｔｙ）を示し、“コロイド安定性”とは、溶液中でペロブスカイトナノ粒子が、合成時に使用されたオレイン酸（ＯＡ）及びオレイルアミン（ＯＡｍ）リガンドで良好に囲まれていることを意味する。元々ペロブスカイトナノ粒子は、酸素環境で酸素がオレイン酸又はオレイルアミンと結合すべきであった部位を占めたものであるため、コロイド安定性が非常に良くなく、ペロブスカイトが合成された後、１日～１週間内にバルク物質に変わったり分解されたりする。

【００５１】

本発明では、極性溶媒中で第２無機ハライドペロブスカイト粒子の表面の前記リガンドの分布が６０％～９０％維持されるという点から、コロイド安定性が維持されることが分かる。このように、ペロブスカイトナノ粒子のコロイド安定性が維持されることにより、ペロブスカイトの合成時に溶液工程を用いることができる。すなわち、望みの基板上に溶液を振りかけた後、スピンコーティングを通じて簡単に薄膜型素子を作製することができ、これを用いて大面積の素子も作製可能である。

【００５２】

以下、実施例を通じて本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は、本発明をより具体的に説明するためのもので、本発明の範囲がこれらの実施例によって限定されるもの

ではない。

【００５３】

［比較例１］ＣｓＰｂＢｒ$_3$ナノ粒子の合成－高温

ＣｓＣＯ$_3$２００ｍｇ、１－オクタデセン（１－Ｏｃｔａｄｅｃｅｎｅ、１－ＯＤＥ）１０ｍｌ及びオレイン酸（Ｏｌｅｉｃ ａｃｉｄ、ＯＡ）０．６ｍｌを、２５ｍｌの３口フラスコに投入した後、撹拌し、１２０℃で１時間真空を維持した。その後、Ａｒを流しながら、１５０℃で２０分間温度を維持してＣｓ－オレエート（Ｃｓ－ｏｌｅａｔｅ）を合成し、温度を７０～１１０℃に下げた。

【００５４】

ＰｂＢｒ$_2$６５５ｍｇ、１－ＯＤＥ５０ｍｌ、オレイン酸５ｍｌ、及びオレイルアミン（Ｏｌｅｙｌａｍｉｎｅ、ＯＡｍ）５ｍｌを、１００ｍｌの３口フラスコに投入した後、撹拌し、１２０℃で１時間真空を維持した。その後、Ａｒを流しながら１３０～１７０℃に上昇させた後、以前に合成したＣｓ－オレエートを注入して１０分間温度を維持し、加熱を終了した。

【００５５】

合成されたペロブスカイトＣｓＰｂＢｒ$_3$ナノ粒子は、過量の反溶媒で遠心分離して沈殿させた後、上澄み液を除去し、有機溶媒に分散させた。

【００５６】

前記比較例１は、高温注入法（Ｈｏｔ ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ｍｅｔｈｏｄ）を用いたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトの合成方法であって、高温で合成するので欠陥が非常に少なく、安定性が高い合成方法である。

【００５７】

［実施例１］ＣｓＰｂＢｒ$_3$ナノ粒子の合成－常温

ＣｓＢｒとＰｂＢｒ$_2$をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（Ｎ，Ｎ－ｄｉｍｅｔｈｙｌｆｏｒｍａｍｉｄｅ；ＤＭＦ）溶媒に投入した後、１日以上撹拌してＣｓＰｂＢｒ$_3$前駆体を準備した。前記ＣｓＰｂＢｒ$_3$前駆体は、有機リガンドであるオレイン酸（ｏｌｅｉｃ ａｃｉｄ）及びオレイルアミン（ｏｌｅｙｌａｍｉｎｅ）と混合し、有機溶媒であるトルエン（ｔｏｌｕｅｎｅ）に投入して混合溶液を製造した。前記混合溶液を２分間撹拌してコロイド状態のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を合成した。

【００５８】

前記コロイド状態のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子が均一な大きさを有するように、前記ナノ粒子を酢酸メチル溶媒と混合して遠心分離を行った。その後、沈殿したペロブスカイトナノ粒子は捨て、均一な大きさの粒子を集めた。均一なペロブスカイトナノ粒子をヘキサン（ｈｅｘａｎｅ）に分散させてコロイドＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子溶液を準備した。

【００５９】

前記ヘキサンは無極性溶媒であるため、長い炭素鎖により無極性を帯びるオレイン酸及びオレイルアミンで取り囲まれたペロブスカイトナノ粒子を良好に分散させ、これにより、後でデバイスの作製時に均一な薄膜を作ることができた。

【００６０】

前記実施例１によって合成されたＣｓＰｂＢｒ$_3$ナノ粒子は、表面に欠陥を有し、欠陥が形成された様子は、図１０の右側の円状の点線を参照。

【００６１】

［比較例２－１］アニオン交換－ＴＢＡＣ

実施例１によって合成されたペロブスカイトナノ粒子のアニオン交換のために、ハロゲン塩ＴＢＡＣを準備した。各ハロゲン塩溶質をＩＰＡ（ｉｓｏ－ｐｒｏｐａｎｏｌ）溶媒に３０ｍＭの濃度で溶解させた。溶解されたハライド溶液を、有機溶媒であるヘキサン（ｈｅｘａｎｅ）に溶けているコロイドＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子溶液と混合した。

【００６２】

［比較例２－２］アニオン交換－ＮａＣｌ
前記比較例２－１において、ハロゲン塩として、ＴＢＡＣの代わりにＮａＣｌを使用した以外は、比較例２－１と同一である。
【００６３】
［比較例２－３］アニオン交換－ＴＢＡＩ
前記比較例２－１において、ハロゲン塩として、ＴＢＡＣの代わりにＴＢＡＩを使用した以外は、比較例２－１と同一である。
【００６４】
［比較例２－４］アニオン交換－NH_4I
前記比較例２－１において、ハロゲン塩として、ＴＢＡＣの代わりにNH_4Iを使用した以外は、比較例２－１と同一である。
【００６５】
［実施例２－１］アニオン交換－NH_4Cl
前記比較例２－１において、ハロゲン塩として、ＴＢＡＣの代わりにNH_4Clを使用した以外は、比較例２－１と同一である。
【００６６】
［実施例２－２］アニオン交換－ＮａＩ
前記比較例２－１において、ハロゲン塩として、ＴＢＡＣの代わりにＮａＩを使用した以外は、比較例２－１と同一である。
【００６７】
比較例２－１～比較例２－４、実施例２－１、実施例２－２によってアニオン交換を行った結果を説明すると、実施例２－１（ハロゲン塩としてNH_4Clを使用）及び実施例２－２（ハロゲン塩としてＮａＩを使用）の場合にのみアニオン交換が成功して、それぞれ$CsPbI_3$、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子となり、残りの混合溶液ではアニオン交換反応が現れなかった。
【００６８】
図２は、実施例１による再結晶化法（ｌｉｇａｎｄ－ａｓｓｉｓｔｅｄ　ｒｅ－ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ　ｍｅｔｈｏｄ）を用いた第１無機ハライドペロブスカイト$CsPbBr_3$の合成方法を図で示したものである。無機ハライドペロブスカイトの合成方法のうち高温注入法（Ｈｏｔ　ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ　ｍｅｔｈｏｄ）は、１５０℃以上で合成し、欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）が非常に少なく生成されるので、安定性が高いペロブスカイトを合成できる方法である。本発明では、これとは異なって、約２５℃の常温及び大気条件で合成する常温溶液工程法であり、これは、人為的に欠陥を誘導してカチオン効果をより一層極大化するためである。前記溶液工程により、ペロブスカイトベースの光及び光電素子の作製時に大量生産が容易であり、大面積化が可能であるので、コストを大幅に節減することができる。
【００６９】
図２を参照すると、左側は、ＣｓＢｒと$PbBr_2$をＤＭＦ（ｄｉｍｅｔｈｙｌｆｏｒｍａｍｉｄｅ）溶媒に投入した後、有機リガンドであるオレイン酸（ｏｌｅｉｃ　ａｃｉｄ、ＯＡ）及びオレイルアミン（ｏｌｅｙｌａｍｉｎｅ、ＯＡｍ）と混合し、有機溶媒であるトルエン（ｔｏｌｕｅｎｅ）に投入して製造する混合溶液を示した図である。前記混合溶液を撹拌すると、右側の図におけるコロイド状態の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子（ＣＰＢ）が合成される。合成された$CsPbBr_3$ナノ粒子は、表面に多くの欠陥を有する。
【００７０】
図３では、種々のイオンに対してｓｏｆｔ／ｈａｒｄの程度を比較した。大きさが小さく、高い電荷状態を有し、弱い極性を帯びる化合物を“Ｈａｒｄ”であるといい、大きさが大きく、低い電荷状態を有し、強い極性を帯びる化合物を“Ｓｏｆｔ”であるという。ＨＳＡＢ（Ｈａｒｄ－ｓｏｆｔ　ａｃｉｄ－ｂａｓｅ）理論によれば、ｓｏｆｔ酸（ａｃｉｄ）はｓｏｆｔ塩基（ｂａｓｅ）とさらに早く反応してさらに強い結合を作り、ｈａｒｄ酸

とｈａｒｄ塩基にも同一に適用される。

【００７１】

図３を参照すると、ＴＢＡ$^{+}$、ＮＨ４$^{+}$、Ｎａ$^{+}$の順にｈａｒｄ塩基（ｈａｒｄカチオン）であり、Ｉ$^{-}$、Ｂｒ$^{-}$、Ｃｌ$^{-}$の順にｈａｒｄ酸（ｈａｒｄアニオン）であることがわかる。これにＨＳＡＢ理論を適用すると、ｈａｒｄカチオン－ｈａｒｄアニオンまたはｓｏｆｔカチオン－ｓｏｆｔアニオンの組み合わせは強い結合をするのでイオン化されにくく、反対に、ｈａｒｄカチオン－ｓｏｆｔアニオンまたはｓｏｆｔアニオン－ｈａｒｄカチオンの組み合わせを有する際に、イオン化が良好に行われると予想できる。

【００７２】

したがって、Ｃｌアニオンを含むカチオン－アニオンの組み合わせ（ハロゲン塩の組み合わせ）のうち、ＴＢＡＣ、ＮＨ$_4$Ｃｌ、ＮａＣｌの順にイオン化が良好に起こり、Ｉアニオンを含むカチオン－アニオンの組み合わせ（ハロゲン塩の組み合わせ）のうち、ＮａＩ、ＮＨ$_4$Ｉ、ＴＢＡＩの順にイオン化が良好に起こるはずである。イオン化が良好に行われるほど、無機ハライドペロブスカイトにハロゲンアニオンをさらに良好に提供することができる。

【００７３】

図４は、時間の経過による相対的な発光強度を示したグラフである。グラフを参照すると、コロイド状ＣＰＢ　ＰｅＮＣｓは、溶液中に分散しているＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトを意味する。ＣＰＢ　ＰｅＮＣｓにＩＰＡを添加は、コロイド状態のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトにＩＰＡを添加したことを意味する。前記コロイド状態のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトは、時間が経過しても発光強度の変化がほとんどない。反面、ＩＰＡを添加したＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子は、時間が経過するに伴って発光強度が急激に弱くなることを確認することができる。一般に、メタノール、エタノール、ＩＰＡなどの極性溶媒は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトの構造に欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）を発生させ、結局、ペロブスカイトナノ粒子を破壊させるハーシュケミカル（ｈａｒｓｈ　ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）と考えられる。ここで、「破壊」は、次の意味を有する。前記欠陥によって、オレイン酸及びオレイルアミンリガンドが前記ナノ粒子の表面に結合できず、これにより、ナノ粒子が凝集して数マイクロメートル以上のバルク物質になることを意味する。また、ナノ粒子が分解されて特定の物性あるいは特定の構造が現れないことを意味する。

【００７４】

本発明において、ＩＰＡは２つの役割を果たしており、第１の役割は、説明したように、極性溶媒であるＩＰＡがペロブスカイトの構造に欠陥を誘導して欠陥サイト（ｄｅｆｅｃｔ　ｓｉｔｅ）を多く生成することによって、ハロゲン塩のカチオンが不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）をさらに活発に進行するようにすることである。第２の役割は、ＩＰＡがハロゲン塩をカチオンとアニオンにイオン化させると同時に、ＩＰＡは中間程度の極性を有するので、無極性であるヘキサン（ｈｅｘａｎｅ）溶液中のオレイン酸及びオレイルアミンリガンドと結合されたペロブスカイトナノ粒子に前記カチオン、アニオンが接近できるようにする役割を果たす。

【００７５】

以下の図面において、

図９Ａ、図９Ｂ及び図１３Ａ乃至図１３Ｄにおいて、ＣＰＢはＣｓＰｂＢｒ$_3$、ＣＰＣはＣｓＰｂＣｌ$_3$、ＣＰＩはＣｓＰｂＩ$_3$を意味する。

【００７６】

図１３Ａ乃至図１３Ｄにおいて、ＰｅＮＣｓは、Ｐｅｒｏｖｓｋｉｔｅ　Ｎａｎｏｃｒｙｓｔａｌｓ（ペロブスカイトナノ粒子）を意味する。

【００７７】

図５Ａ、図５Ｂ、図６Ａ、図６Ｂ、図７Ａ、図７Ｂ、図８、図９Ａ、図９Ｂ、図１１、図１３Ａ及び図１３Ｄにおいて、合成したままは、ハロゲン塩が加えられていないＣｓＰｂＢｒ$_3$を意味し、これは実施例１に該当する。

【００７８】

図５Ａ、図６Ａ及び図６Ｂにおいて、ＴＢＡＣ処理（ＴＢＡＣで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＴＢＡＣで処理したものであって、比較例２－１に該当する。

【００７９】

図５Ａ、図６Ａ及び図６Ｂにおいて、ＮａＣｌ処理（ＮａＣｌで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮａＣｌで処理したものであって、比較例２－２に該当する。

【００８０】

図５Ｂ、図７Ａ及び図７Ｂにおいて、ＴＢＡＩ処理（ＴＢＡＩで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＴＢＡＩで処理したものであって、比較例２－３に該当する。

【００８１】

図５Ｂ、図７Ａ及び図７Ｂにおいて、ＮＨ$_4$Ｉ処理（ＮＨ$_4$Ｉで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮＨ$_4$Ｉで処理したものであって、比較例２－４に該当する。

【００８２】

図５Ａ、図６Ａ、図６Ｂ、図１１、図１３Ｃ及び図１３Ｄにおいて、ＮＨ$_4$Ｃｌ処理（ＮＨ$_4$Ｃｌで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮＨ$_4$Ｃｌで処理したものであって、実施例２－１に該当する。

【００８３】

図５Ｂ、図７Ａ、図７Ｂ、図１１、図１３Ｂ及び図１３Ｄにおいて、ＮａＩ処理（ＮａＩで処理した）は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮａＩで処理したものであって、実施例２－２に該当する。

【００８４】

図８において、ＴＢＡＢで処理したは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＴＢＡＢで処理したものである。

【００８５】

図８において、ＫＢｒで処理したは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＫＢｒで処理したものである。

【００８６】

図８において、ＮａＢｒで処理したは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮａＢｒで処理したものである。

【００８７】

図８において、ＮＨ$_4$Ｂｒで処理したは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子をＮＨ$_4$Ｂｒで処理したものである。

【００８８】

図９Ａにおいて、０．３ｍＭ　ＮＨ$_4$Ｃｌで処理したＣＰＢは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を０．３ｍＭのＮＨ$_4$Ｃｌで処理したものである。

【００８９】

図９Ａにおいて、３ｍＭ　ＮＨ$_4$Ｃｌで処理したＣＰＢは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を３ｍＭのＮＨ$_4$Ｃｌで処理したものである。

【００９０】

図９Ａにおいて、３０ｍＭ　ＮＨ$_4$Ｃｌで処理したＣＰＢは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を３０ｍＭのＮＨ$_4$Ｃｌで処理したものである。

【００９１】

図９Ｂにおいて、０．３ｍＭ　ＮａＩで処理したＣＰＢは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を０．３ｍＭ　ＮａＩで処理したものである。

【００９２】

図９Ｂにおいて、３ｍＭ　ＮａＩで処理したＣＰＢは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子を３ｍＭのＮａＩで処理したものである。

【００９３】
図９Ｂにおいて、３０ｍＭ　ＮａＩで処理したＣＰＢは、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子を３０ｍＭのＮａＩで処理したものである。
【００９４】
図５Ａ及び図５Ｂは、アニオン交換前の第１無機ハライドペロブスカイトナノ粒子、及びアニオンが交換された第２無機ハライドペロブスカイトナノ粒子のＸ線回折パターン（ＸＲＤ）を示したグラフである。左側のグラフを参照すると、上からNH_4Cl、ＮａＣｌ及びＴＢＡＣをそれぞれ加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及びハロゲン塩を加える前の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の順にＸ線回折パターンが示されている。右側のグラフを参照すると、上からNH_4I、ＮａＩ及びＴＢＡＩをそれぞれ加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及びハロゲン塩を加える前の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の順にＸ線回折パターンが示されている。NH_4ClとＮａＩを処理した場合、アニオン交換が行われた$CsPbCl_3$と$CsPbI_3$は、$CsPbBr_3$と同じ立方構造（ｃｕｂｉｃ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）のピークを示すが、ＴＢＡＣとＴＢＡＩを処理した場合には、構造がすべて破壊されて分解され、そのため、いかなるピークも現れない。ＮａＣｌとNH_4Iを処理した場合には、立方構造が破壊され、斜方晶系（ｏｒｔｈｏｒｈｏｍｂｉｃ　ｓｙｓｔｅｍ）など他の構造に変形されたと見られる。
【００９５】
図６Ａは、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＣｌアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の吸収スペクトルを示したグラフである。図６Ｂは、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子、及び$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にＣｌアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の光発光（ＰＬ）スペクトルを示したグラフである。図６Ｂの右上の写真は、光発光中の無機ハライドペロブスカイトである。
【００９６】
図６Ａ及び図６Ｂを参照すると、ハロゲン塩を加える前の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子と、ＴＢＡＣ、NH_4Cl及びＮａＣｌをそれぞれ加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子との吸収及び光発光スペクトルが示されている。図６Ａ及び図６Ｂにおいて、NH_4Clを加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子は、４５０ｎｍ付近の波長でピークが現れるので、青色を帯びるはずであり、これは、図６Ｂの右上の写真中の中央で確認できる。ＮａＣｌを加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子と、ハロゲン塩を加える前の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子は、５００ｎｍ付近の波長でピークが現れるため、緑色で発光するはずであり、これは、写真の右側で確認できる。ＴＢＡＣを加えた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子は、アニオン交換が発生するが、TBA^+の大きなサイズのため、欠陥不動態化（ｄｅｆｅｃｔ　ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）が不可能であるので早く破壊される。したがって、４００ｎｍ付近の波長で識別し難いほどに小さいピークが現れる。図６Ｂ上のＴＢＡＣ－ｔｒｅａｔｅｄのピークの場合、ノーマライズ（ｎｏｒｍａｌｉｚｅ）をしたので、紫色の波長でピークが目立って見えるものであり、実際には写真の左側に見えるように、色が現れない。
【００９７】
無機ハライドペロブスカイトは、保有したハロゲンの種類に応じてバンドギャップが調整され、発光する光の色が変化する。したがって、吸収する光の波長を介して、アニオン交換が成功裏に行われたかを知ることができる。緑色を帯びる$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子にNH_4Clを加えると、青色を帯び、これは、アニオンがBr^-からCl^-に交換されて$CsPbCl_3$ペロブスカイトナノ粒子になったためである。しかし、ＮａＣｌを加えたときは、Cl^-にアニオンが交換されないため、既存の$CsPbBr_3$ペロブスカイトの緑色が現れ、ＴＢＡＣを加えたときは、ペロブスカイト構造が破壊されて色が現れない。
【００９８】
このとき、ＨＳＡＢ理論に基づくと、ＴＢＡＣを加えたときにアニオン交換が最も良好

に行われなければならないが、ＴＢＡ$^{+}$は、大きな分子サイズにより、前記ペロブスカイトの欠陥を不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）することができず、その次にイオン化が良好に行われるＮＨ$_4$Ｃｌを加えたときにアニオン交換が容易に行われた。これを通じて、カチオン効果には分子サイズも影響を及ぼすことを確認することができる。それに加えて、ＮａＣｌを加えた場合にはｈａｒｄ酸－ｈａｒｄアニオンの組み合わせであるため、ハロゲンアニオンの提供が良好に起こらないので、アニオン交換が失敗した。

【００９９】

図７Ａは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子、及びＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子にＩアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の吸収スペクトルを示したグラフである。図７Ｂは、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子、及びＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子にＩアニオンを含むハロゲン塩を加えた場合の光発光（ＰＬ）スペクトルを示したグラフである。図７Ｂの右上の写真は、光発光中の無機ハライドペロブスカイトである。

【０１００】

図７Ａ及び図７Ｂを参照すると、ＴＢＡＩ及びＮＨ$_4$Ｉをそれぞれ加えたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子、ハロゲン塩を加える前のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子、及びＮａＩを加えたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子の吸収及び光発光スペクトルが示されている。図７Ａ及び図７Ｂにおいて、ＴＢＡＩを加えたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子及びＮＨ$_4$Ｉを加えたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子は、ピークが現れない。ハロゲン塩を加える前のＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子は、５００ｎｍ付近の波長でピークが現れるので緑色、ＮａＩを加えたＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子は、６６０ｎｍ付近の波長でピークが現れるので赤色で発光するということが分かる。これは、図７Ｂの右上の写真でも確認できる。左側から順にＴＢＡＩ、ＮＨ$_4$Ｉ、ＮａＩであり、ＴＢＡＩ及びＮＨ$_4$Ｉは発光せず、ＮａＩは赤色を示す。

【０１０１】

ＨＳＡＢ理論に従って、イオン化が良好に行われるＮａＩをＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子に加えたとき、Ｉアニオン交換が成功裏に行われ、赤色を帯びるＣｓＰｂＩ$_3$ペロブスカイトナノ粒子に組成が変化したことを確認することができる。ＴＢＡＩは、ＴＢＡ$^{+}$の大きなサイズにより欠陥を不動態化することができず、ＮＨ$_4$Ｉは、イオン化が良好に起こらないため、欠陥サイトを充填することができず、極性溶媒によって粒子が破壊されたため、ピークが現れない。

【０１０２】

図８は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子の光発光（Ｐｈｏｔｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ）を測定したグラフである。

【０１０３】

図８は、ＣｓＰｂＢｒ$_3$のハライドイオンであるＢｒイオンを有し、カチオンが異なる物質ＴＢＡＢ、ＫＢｒ、ＮａＢｒ、ＮＨ$_4$Ｂｒを投入した結果である。グラフのｙ軸は、光発光（ＰＬ）で波長が既存のピークよりもレッドシフト（Ｒｅｄ　ｓｈｉｆｔ）された場合に＋で、ブルーシフト（Ｂｌｕｅ　ｓｈｉｆｔ）された場合に－で示されるようになる。ペロブスカイトのハライドの変化がないときにナノ粒子がレッドシフトされることは、ナノ粒子のサイズが大きくなることを意味し、ブルーシフトされることは、粒子が小さくなることを意味する。ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトにＫＢｒ、ＮａＢｒ、ＮＨ$_4$Ｂｒを投入したときには非常に微細なレッドシフトが発生し、これを通じて、前記ハロゲン塩のカチオンがＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトナノ粒子の欠陥サイト（Ｄｅｆｅｃｔ　ｓｉｔｅ）に結合して微細な成長をしたことが分かる。一方、ＴＢＡＢを投入したときにはブルーシフトされ、これを通じて、ＴＢＡ$^{+}$の大きなサイズにより、ＴＢＡ$^{+}$がペロブスカイトの欠陥サイトに結合できず、ペロブスカイト粒子が破壊されたことが分かる。

【０１０４】

図９Ａを参照すると、０．３ｍＭ、３ｍＭ及び３０ｍＭのＮＨ$_4$Ｃｌを使用しており、ＣｓＰｂＢｒ$_3$ペロブスカイトに０．３ｍＭ及び３ｍＭのＮＨ$_4$Ｃｌを加えたときは、ハ

ロゲン塩を加えていない$CsPbBr_3$ペロブスカイトの光発光グラフと類似の形態を示し、Ｃｌアニオン交換が起こらなかったことが分かる。反面、３０ｍＭのNH_4Clを加えたときは、グラフのピークが緑色を帯びる５１０ｎｍから青色を帯びる４８０ｎｍ付近に移動したことからみて、$CsPbCl_3$にアニオン交換が起こったことが分かる。

【０１０５】

図９Ｂを参照すると、０．３ｍＭ、３ｍＭ及び３０ｍＭのＮａＩを使用しており、$CsPbBr_3$ペロブスカイトに０．３ｍＭ及び３ｍＭのＮａＩを加えたときは、ハロゲン塩を加えていない$CsPbBr_3$ペロブスカイトの光発光グラフと類似の形態を示し、Ｉアニオン交換が起こらなかったことが分かる。反面、３０ｍＭのＮａＩを加えたときは、グラフのピークが緑色を帯びる５１０ｎｍから赤色を帯びる６５０ｎｍ付近に移動したことからみて、$CsPbI_3$にアニオン交換が起こったことが分かる。

【０１０６】

図１０は、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子に加えられたハロゲン塩のカチオンが欠陥（ｄｅｆｅｃｔ）に作用する原理を示した図である。図１０を参照すると、前記カチオンが$CsPbBr_3$ペロブスカイトの表面欠陥に結合して不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）させることによって、極性溶媒の浸透を防ぎ、さらに、ペロブスカイト粒子の成長を通じて表面保護を可能にする。

【０１０７】

図１１は、実施例に係る無機ハライドペロブスカイトナノ粒子の透過電子顕微鏡写真である。１番目の写真は、実施例１によって合成された$CsPbBr_3$ナノ粒子であり、２番目の写真は、実施例２－１によってNH_4Clが加えられ、$CsPbBr_3$が$CsPbCl_3$にアニオン交換された場合であり、３番目の写真は、実施例２－２によってＮａＩが加えられ、$CsPbBr_3$が$CsPbI_3$にアニオン交換された場合である。図１１を参照すると、アニオン交換によって格子間隔が変化したことを確認できる。$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の格子間隔は０．５８ｎｍ、Ｃｌアニオン交換された$CsPbCl_3$ペロブスカイトナノ粒子の格子間隔は０．５７ｎｍに減少し、Ｉアニオン交換された$CsPbI_3$ペロブスカイトナノ粒子の格子間隔は０．５９ｎｍに増加した。ナノ粒子の格子間隔は、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩイオンの大きさに応じて変化した。

【０１０８】

カチオン効果を通じて、ハロゲン塩のカチオンがペロブスカイトナノ粒子の欠陥を充填し、核形成点（ｎｕｃｌｅａｔｉｏｎ　ｓｉｔｅ）として作用して、前記粒子の成長が起こる。これによって、ペロブスカイトナノ粒子の表面が不動態化（ｐａｓｓｉｖａｔｉｏｎ）され、コロイド安定性（ｃｏｌｌｏｉｄａｌ　ｓｔａｂｉｌｉｔｙ）も向上する。

【０１０９】

カチオン効果によって、欠陥のあるペロブスカイトナノ粒子は、ＩＰＡ中でもコロイド安定性が維持される。図１２の２番目及び４番目の写真を参照すると、一つの容器内で３つの色が全て現れており、コロイド安定性が維持されていることを確認できる。１番目の写真の青色は、$CsPbBr_3$からアニオンが交換された$CsPbCl_3$、３番目の写真の緑色は$CsPbBr_3$、５番目の写真の赤色は、$CsPbBr_3$からアニオンが交換された$CsPbI_3$である。

【０１１０】

図１３Ａ乃至図１３Ｄは、$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子のＦＴ－ＩＲグラフである。溶液中でコロイド安定性が維持されることは、ＦＴ－ＩＲを通じて知ることができる。図１３Ａは、アニオン交換前の$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルである。図１３Ｂは、ＮａＩが加えられた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルであって、Na^+のピークを示し、図１３Ｃは、NH_4Clが加えられた$CsPbBr_3$ペロブスカイトナノ粒子の吸収スペクトルであって、NH_4^+のピークを示すことからみて、アニオン交換が成功裏に起こったことが分かる。

【０１１１】

図１３Ｄは、図１３Ａ乃至図１３Ｃにおける２９００～３１００nm^{-1}区間のピーク

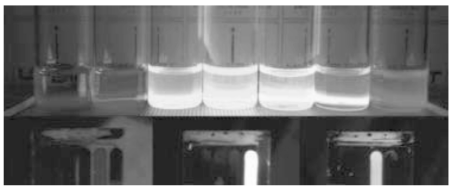
を合わせたものである。３つのグラフの全てにおいて２９００～３１００ｎｍ$^{-1}$のピークが現れ、これは、Ｃ－Ｈストレッチボンディング（ｓｔｒｅｔｃｈ　ｂｏｎｄｉｎｇ）が存在することを意味する。すなわち、アニオン交換が起こった後にもＣ－Ｈストレッチボンディングがそのまま維持された。アニオンが交換されるということは、コロイド安定性が維持されることを意味し、コロイド安定性が維持されるためには、溶液中でペロブスカイトナノ粒子がオレイン酸（ＯＡ）及びオレイルアミン（ＯＡｍ）リガンドで良好に取り囲まれていなければならないので、前記ボンディング（ｂｏｎｄｉｎｇ）は、オレイン酸及びオレイルアミンのＣ－Ｈストレッチボンディング（ｓｔｒｅｔｃｈ　ｂｏｎｄｉｎｇ）であることが分かる。

【０１１２】

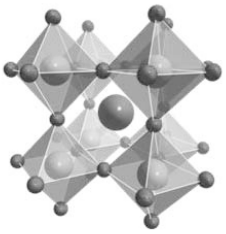
以上のように、本発明は、限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者なら、このような記載から様々な修正及び変形が可能である。したがって、本発明の範囲は説明された実施例に限定されて定められてはならず、後述する特許請求の範囲だけでなく、この特許請求の範囲と均等なものによって定められなければならない。

【図面】

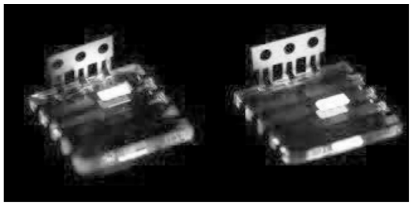
【図１Ａ】



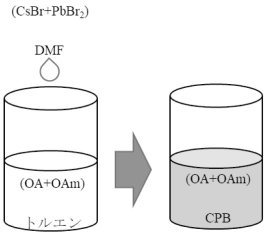
【図１Ｂ】



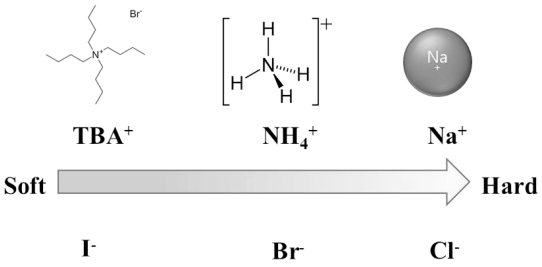
【図１Ｃ】



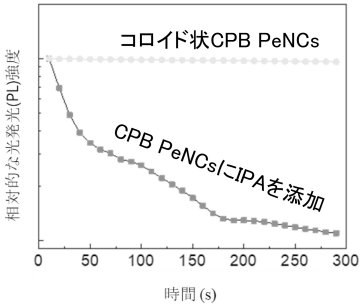
【図２】



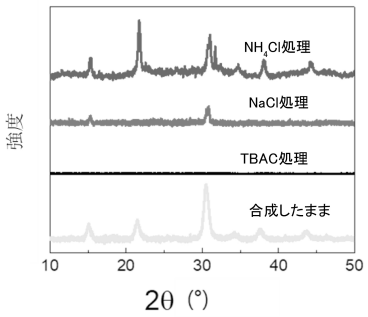
【図３】



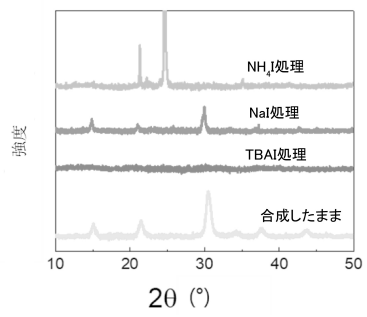
【図４】



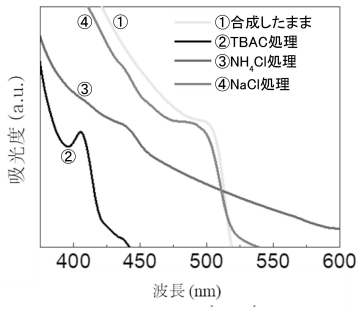
【図５Ａ】



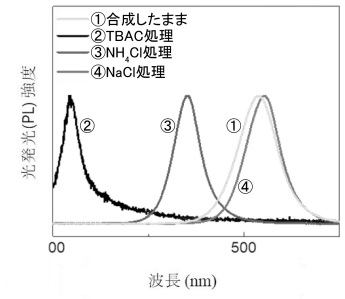
【図５Ｂ】



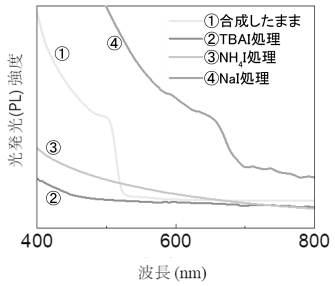
【図６Ａ】



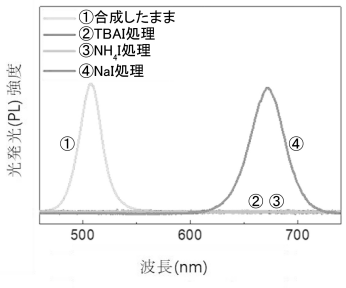
【図６Ｂ】



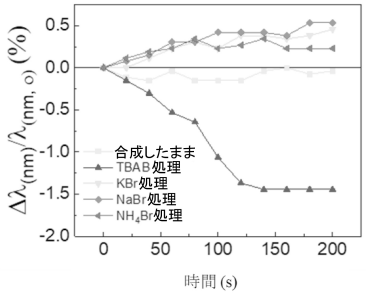
【図７Ａ】



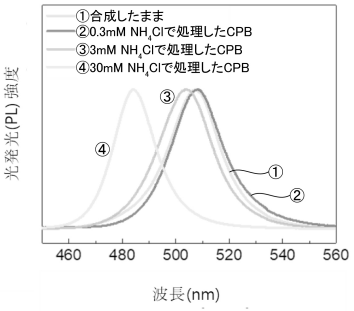
【図７Ｂ】



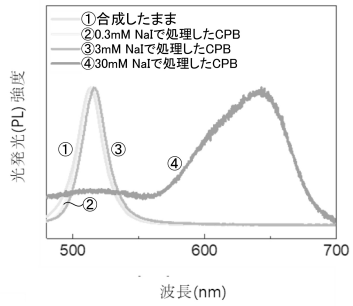
【図８】



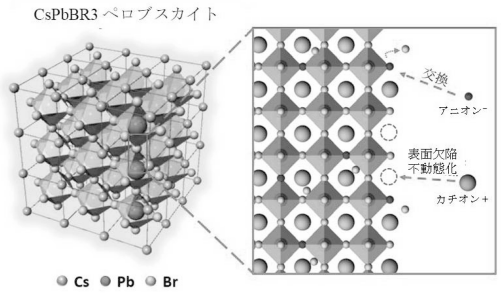
【図９Ａ】



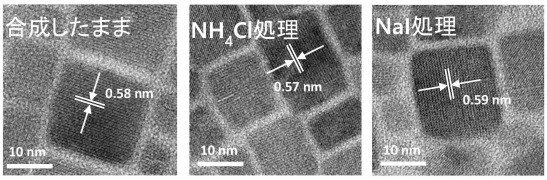
【図９Ｂ】



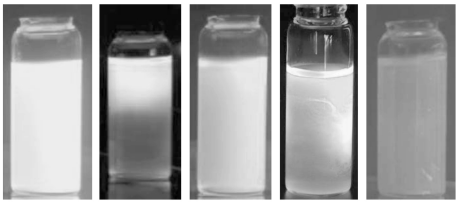
【図１０】



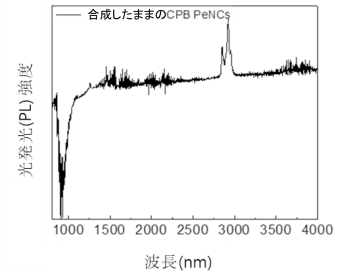
【図１１】



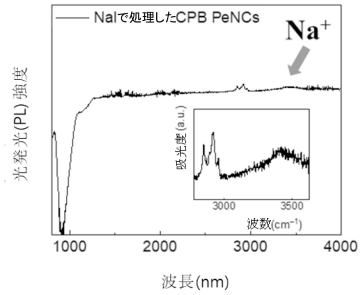
【図１２】



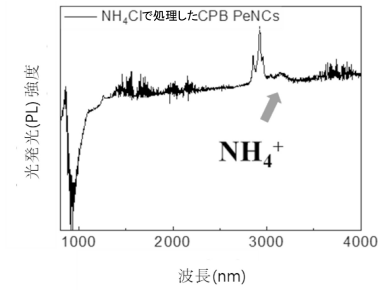
【図１３Ａ】



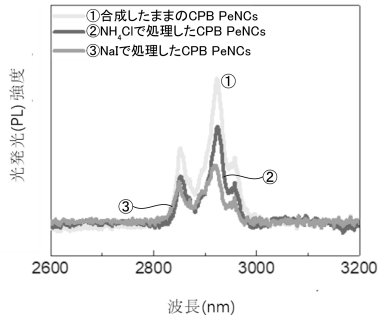
【図１３Ｂ】



【図１３Ｃ】



【図１３Ｄ】



フロントページの続き

－１１３ドング
(72)発明者　安 駿▲ヒュク▼
大韓民国、０６３２４、ソウル、カンナム－グ、ガエポ－ロ、４０８、５０１
(72)発明者　李 龍民
大韓民国、０２８５３、ソウル、セオングブク－グ、１６－ギル、ゴレオダエ－ロ、４－１５、１０４