

山梨県若手研究者奨励事業 研究成果概要書

所属機関名	国立大学法人山梨大学
職名・氏名	助教・斎藤 典生



1 研究テーマ

無機金属ハライドナノ粒子／層状ポリケイ酸塩複合体の作製と光電子応用

2 研究の目的

高純度な二酸化ケイ素ガラスの廃材を原料に用いて、太陽光を駆動力に地球温暖化ガス(CO_2)を工業的に有用な物質に変換する新しい触媒マテリアルを合成する。

3 研究の方法

高純度二酸化ケイ素ガラスを、耐圧容器を用いて水熱処理することで、層状構造をもつ無機化合物（ケニヤイト）を合成する。次いで、ケニヤイトを前駆体に用いて半導体ナノ粒子の核生成反応を試みる。合成した半導体ナノ粒子／ケニヤイト複合体の構造や光電子特性を明らかにする。本研究は、ケニヤイトと複合化する半導体ナノ粒子を構成する金属元素として、毒性の低いビスマスを選択し、ハロゲン化ビスマス化合物とケニヤイトの複合反応を試みた。

4 研究の成果

4. 1 イオン交換法によるケニヤイトへのAサイトカチオンの導入

光触媒活性が報告されているハロゲン化ビスマス化合物として、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A^+ = モノカチオン)を選択し、本化合物とケニヤイト($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の複合化反応を試みた。まず、イオン交換法を用いて A^+ イオン(Cs^+ および CH_3NH_3^+ (MA^+))をシリケート層間に導入したケニヤイトを合成し、それを前駆体に用いたメカノケミカル反応によって $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の生成を試みた。

まずシリケート層間に Na^+ イオンが挿入されたNa-ケニヤイトを合成した。Na-ケニヤイトは、 SiO_2 ガラスブロックと NaOH 水溶液を入れた耐圧容器を $205\text{ }^\circ\text{C}$ で48 h 加熱することで合成した。図1aに示す粉末X線回折(XRD)から、040の回折線が $2\theta = 4.48^\circ$ に観測され、面間隔 d から求めたシリケート層間距離は 19.7 \AA であった。次に、Na-ケニヤイトを CsNO_3 または HCl が溶解した水溶液に浸漬・攪拌し、イオン交換処理を施することで、Cs-ケニヤイトおよびH-ケニヤイトを合成した。さらに、H-ケニヤイトを、メチルアミンを溶解した水溶液に浸漬・攪拌することで、MA-ケニヤイトを合成した。図1b-dは、それぞれCs-, H-, MA-ケニヤイトのXRDパターンを示しており、040回折線のピーク位

留意事項

- ①3枚程度で作成してください。
- ②特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。

置はそれぞれ、 $2\theta = 5.60^\circ$ (H), 4.50° (Cs), 4.86° (MA) であった。シリケート層間距離は、1.58 (H), 1.96 (Cs), 1.82 (MA) Åと求まり、MA-ケニヤアイトではNa-ケニヤアイトと比較して層間距離が縮小した一方、Cs-ケニヤアイトは層間距離にあまり変化が見られなかった。MA-ケニヤアイトで観測された層間距離の縮小は、 A^+ イオンの周囲に配位している水分子の数がイオン交換で減少したためであり、ケニヤアイト中に MA^+ イオンが導入されたことを示唆している。エネルギー分散型X線分光法(EDX)を用いてサンプルの化学組成を定量したところ、Cs-ケニヤアイトは $\text{Na}_{1.9}\text{Cs}_{0.3}\text{Si}_{22}\text{O}_{45.1}$ 、MA-ケニヤアイトは $\text{Na}_{0.2}\text{A}_{1.8}\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$ ($\text{A} = \text{H}^+$ or CH_3NH_3^+)と求まった。Cs-ケニヤアイトでは、 Na^+ イオンがほぼ残存しており、より多くの Cs^+ イオンを導入するためには、合成方法に改善が必要なことが判明した。MA-ケニヤアイトでは、多くの Na^+ がイオン交換できていることから、H-ケニヤアイトを経由して Cs^+ を導入すればよいと考えられる。

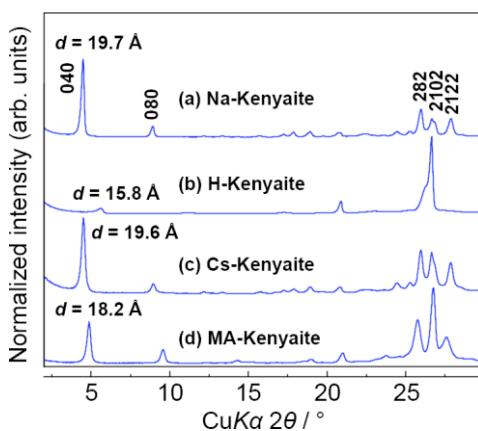


図1. A-ケニヤアイト ($\text{A} = \text{Na}, \text{H}, \text{Cs}, \text{MA}$) のXRD測定結果

4. 2 メカノケミカル反応による $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の生成

4. 1で合成したCs-またはMA-ケニヤアイト0.1 g (約0.07 mmol)と BiI_3 100 mg (0.17 mmol)を、ポリプロピレン製2.0 mlマイクロチューブに添加し、ビーズ式粉碎機を用いて混合・粉碎処理(4000 rpm, 90 s × 10サイクル)を行ったところ、サンプルが白色から赤褐色に変化した。粉碎処理後のサンプルのXRDパターンを図2に示す。無機結晶構造データベース(ICSD)に登録されている BiI_3 や $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($\text{A} = \text{Cs}^+$ or MA^+)の回折パターンと比較したところ、101や204など $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の主要な回折線と混合・粉碎処理後に現れたピークの2θや強度がほぼ一致していた。また、 BiI_3 に帰属されるピークは観測されなかった。これらのことから、混合・粉碎処理によって、 BiI_3 がケニヤアイト中に導入したAイオンとメカノケミカル的に反応し、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ が生成されたと推察される。サンプルの紫外可視分光光度測定を行ったところ、Cs-、MA-ケニヤアイトは可視光領域で光吸収を示さないのに対して、混合・粉碎処理後は波長660 nm付近に大きな吸収端を示し、Taucプロットから算出したバンドギャップは2.03 eV (Cs-ケニヤアイト)、2.05 eV (MA-ケニヤアイト)であった。これは、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の第一原理バンド計算で予測したバンドギャップに近く、ケニヤアイトと複合化した後も $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の吸収特性が維持されていることが示唆された。EDX付き走査

留意事項

- ①3枚程度で作成してください。
- ②特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。

形電子顕微鏡を用いてサンプルの元素分布を測定した結果(図3)、Si、Bi、Iがほぼ同一の位置に分布しており、 $A_2Bi_3I_9$ がケニヤイト中に均一に分散していることが示唆された。

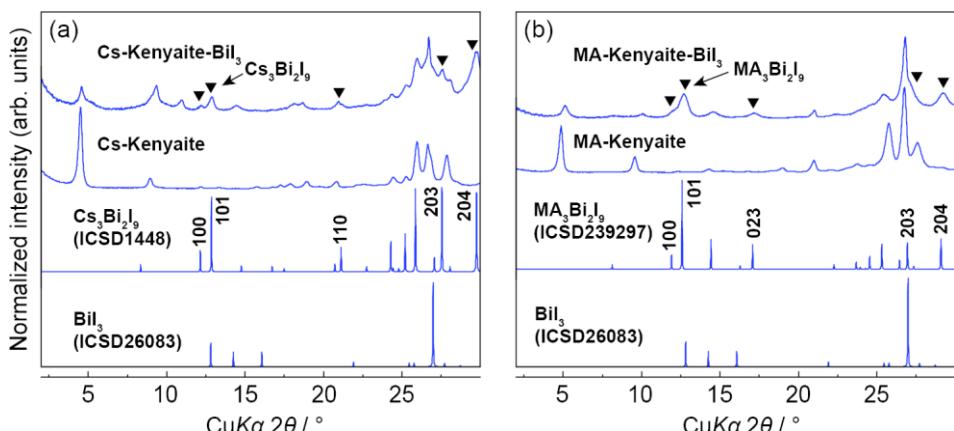


図2. 混合・粉碎処理後のサンプルのXRD測定結果

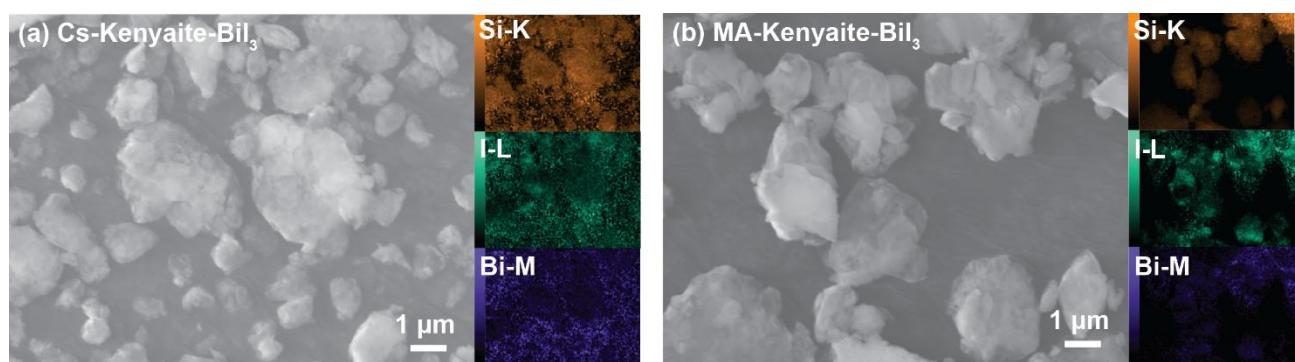


図3. 混合・粉碎処理後のサンプルのEDX元素マッピング

5 まとめと今後の展望

本研究を通じて、Cs⁺やMA⁺イオンを導入したケニヤイトを前駆体に用い、メカノケミカル反応によって、 $A_3Bi_2I_9$ 半導体を形成できることを明らかにした。今後は、反応条件の最適化やメカノケミカル反応の詳細を明らかにするとともに、 $A_3Bi_2I_9$ 複合ケニヤイトの光学特性(発光特性・光触媒活性)を評価していく。

6 研究成果の発信方法(予定を含む)

下記の学会にて、本研究成果を発表した(予定も含む)。

・斎藤典生他、「無機-有機ハイブリッドペロブスカイトナノ結晶を埋包した層状ケイ酸塩ケニヤイトの合成とその光学特性」、第5回酸素酸塩材料科学的研究会、2025年1月(千葉工業大学津田沼キャンパス)

・(発表予定) 無機マテリアル学会第151回学術講演会

留意事項

- ①3枚程度で作成してください。
- ②特許の出願中等の理由により、一定期間公表を見合わせる必要がある箇所がある場合であっても、所定の期日までに公表可能な範囲で作成・提出してください。当該箇所については、後日公表可能となった際に追記して再提出してください。