

山梨県若手研究者奨励事業 研究成果報告書

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 研究の背景と目的

高純度シリカ (SiO_2) は高純度シリカ粉や四塩化ケイ素を出発原料に用いて高温で溶融することで製造されており、光学製品や半導体製造プロセスの治具などに利用されている。高純度シリカの切断・スライスなどの加工過程で排出される端材や、透明度や純度が規格外の不良品は、均一溶融が困難で再利用できないため、産業廃棄物（高純度シリカ廃材、図1）として処理されている。現状の一般的な製造工程では、高温溶融で製造された高純度シリカのうち数十%にも上る量が廃棄物として処理されており、コストやSDGsの観点から廃棄量の削減が大きな課題となっている。



図1. 高純度シリカ廃材の写真

そこで申請者らは、高純度シリカ廃材を出発原料に用い、耐圧容器を用いた水熱反応を適用することで工学的に有用な機能性マテリアルに変換する研究に取り組んでいる。これまでの研究で、ブロック状の高純度シリカ廃材を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し水熱処理することで、ケニヤイトをはじめとする層状ポリケイ酸塩を合成できることを見出した[1]。層状ポリケイ酸塩は、シリケート層と水和したナトリウムイオン層が交互積層した結晶構造をもつ。層間のナトリウムイオンは、他の金属イオンや有機カチオンとイオン交換することができ[2]、層間イオンの大きさで層間距離が自在に変化する。

申請者らは、ケニヤイトの層間に導入した鉛イオンを起点とする結晶核生成反応を試み、ケニヤイト内部に無機半導体ナノ粒子 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, Xはハロゲン) を高密度に生成することに成功している[3]。作製した半導体ナノ粒子／ケニヤイト複合体は高量子収率で発光し、ハロゲン組成で光吸収や発光波長を制御できる。さらに、ケニヤイトとの複合化によって、半導体ナノ粒子の安定性が向上することも見出しており、高量子収率蛍光体や光触媒などの光電子マテリアルとして展開できる可能性がある。一方、鉛は有毒であることから、鉛を毒性の低い金属元素で置き換えつつ、優れた性能を実現する必要がある。

そこで本研究は、鉛代替の金属イオンを導入したケニヤイトを用いて半導体ナノ粒子／ケニヤイト複合体を合成することを目的とする。非鉛半導体ナノ粒子の光学的特性や安定性を向上するための合成プロセスを開発し、複合体の光電子特性の探査を検討した。

3 実験方法

光触媒活性が報告されている半導体材料として、 $A_3Bi_2I_9$ (A^+ = モノカチオン) [4]に着目し、本化合物とケニヤアイト ($Na_2Si_{22}O_{41}(OH)_8 \cdot 6H_2O$) の複合化反応を試みた。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アイトを合成し、それを前駆体に用いたメカノケミカル反応で $A_3Bi_2I_9$ の生成を試みた。

高純度 SiO_2 ガラスブロック (60 g) を、2.0 M $NaOH$ 水溶液 50 mL に添加し、耐圧容器を用いて水熱処理 (205 °C, 48 h) を行った。得られた固体を濾過で回収した後、50 °C で一晩乾燥させることで、シリケート層間に Na^+ イオンが挿入された Na -ケニヤアイトを合成した。次に、 Na -ケニヤアイト 1.0 g (約 0.6 mmol) を $CsNO_3$ (0.25 g, 1.3 mmol) または HCl (0.17 mL, 2.0 mmol) を溶解した水溶液 (20 mL) に室温で 24 h 浸漬・攪拌し、濾過・乾燥することで Cs -ケニヤアイトおよび H -ケニヤアイトを合成した。さらに、 H -ケニヤアイト 1.0 g を、メチルアミン (1.0 mL, 32 mmol) を溶解した水溶液 (20 mL) 中で室温で 24 h 浸漬・攪拌し、濾過・乾燥することで MA -ケニヤアイトを合成した。

作製した 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。作製したサンプルは、粉末 X 線回折 (XRD)、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) 付走査形電子顕微鏡 (SEM)、紫外可視分光光度測定 (UV-vis) で評価した。また、第一原理計算ソフトウェア Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いて、ケニヤアイトおよび $A_3Bi_2I_9$ の第一原理バンド計算を検討した。

4 研究の成果

4. 1 イオン交換法によるケニヤアイトへの A サイトカチオンの導入

図 2 にイオン交換法を用いて作製したサンプルの XRD 測定結果を示す。 Na -ケニヤアイトでは、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 Å であった。図 1b-d は、それぞれ Cs -、 H -、 MA -ケニヤアイトの XRD パターンを示しており、040 回折線のピーク位置はそれぞれ、 $2\theta = 5.60^\circ$ (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。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 $Na_{1.9}Cs_{0.3}Si_{22}O_{45.1}$ 、 MA -ケニヤアイトは $Na_{0.2}A_{1.8}Si_{22}O_{45}$ ($A = H^+$ 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わかった。 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。

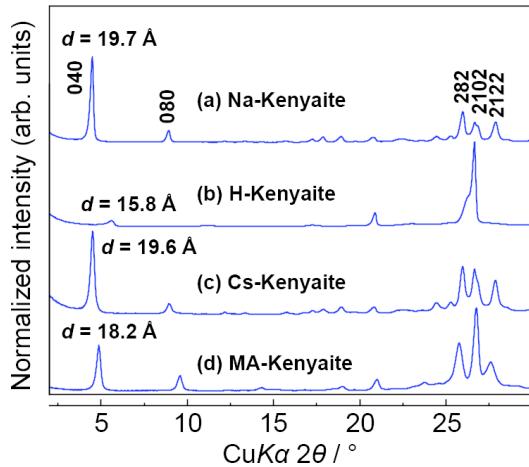


図 2. A-ケニヤアイト ($A = \text{Na}, \text{H}, \text{Cs}, \text{MA}$) の XRD 測定結果

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

$\text{Cs}-$, $\text{MA}-$ ケニヤアイトと BiI_3 の混合粉を混合・粉碎処理したところ、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 3 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 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ($A = \text{Cs}^+$ 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。興味深いことに、複合化後の XRD パターンでは、040 回折線が反応前よりも高角側にシフトしていた。これは、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の生成反応に伴い、シリケート層間の A^+ イオンが消費され、層間距離が縮小したことを見唆している。

サンプルの紫外可視分光光度測定を行ったところ (図 4a)、 $\text{Cs}-$, $\text{MA}-$ 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た。図 4b に示す Tauc プロットから算出したバンドギャップは 2.03 eV ($\text{Cs}-$ ケニヤアイト)、2.05 eV ($\text{MA}-$ ケニヤアイト) であった。

密度汎関数法 (DFT) による第一原理計算を用いて、ケニヤアイトおよび $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の電子状態や価電子帯・伝導帯のエネルギー準位の予測を検討中である。交換相関汎関数に HSE06 を用いて $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の電子状態密度 (PDOS、図 5) を計算した結果、価電子帯上端は I-5p 軌道と Bi-6s 軌道の反結合性軌道、伝導帯下端は I-5p 軌道と Bi-6p 軌道の反結合性軌道が支配的なことがわかる。バンド計算から求めたバンドギャップ (2.38 eV) は、上述のバンドギャップの実測値とおおむね一致した。このことから、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。

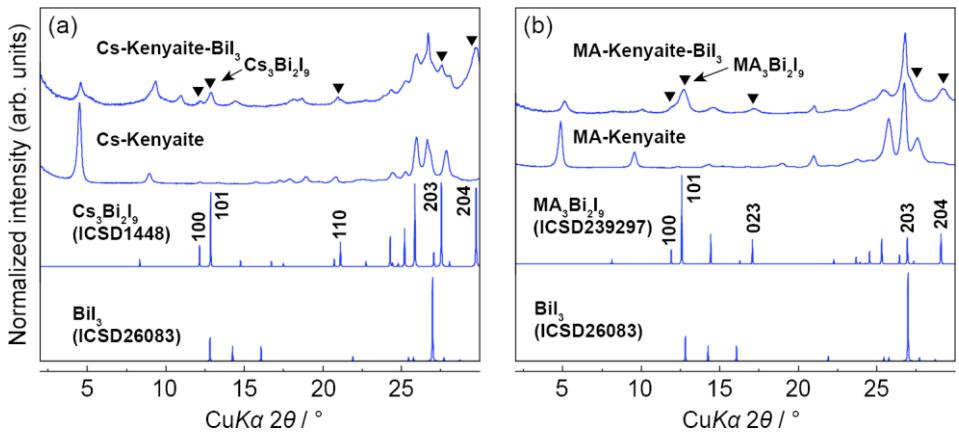


図3. 混合・粉碎処理後のサンプルのXRD測定結果

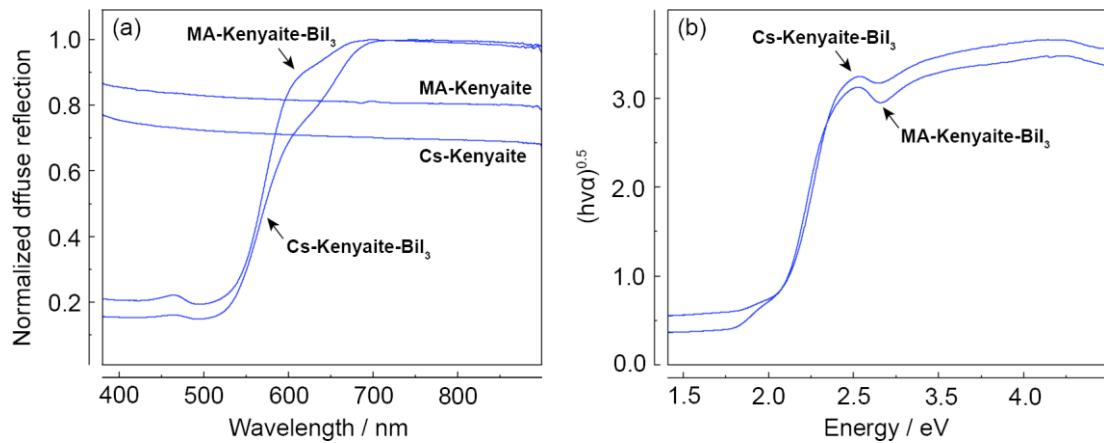


図4. 混合・粉碎処理後のサンプルのUV-vis測定結果

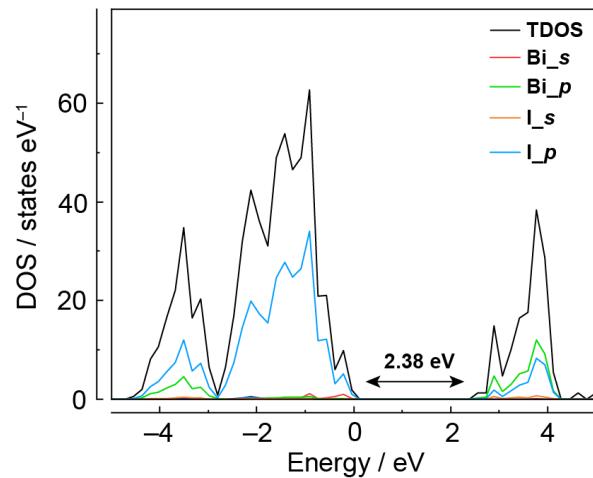


図5. Cs₃Bi₂I₉の電子状態密度図（交換相関汎関数HSE06を使用）

EDX-SEMを用いてサンプルの形状および元素分布を測定した結果（図6）、混合・粉碎処理のサンプルは、粒径1-5 μm程度の板状粒子が積層・凝集している様子が確認された。混合・粉碎処理によって前駆体サンプルと比較して粒径が低下しているものの、ケニヤイトに特徴的な板状形状を維持していることがわかった。EDXを用いて元素マッピングを測定したところ、Si、Bi、Iがほぼ同一の位置に分布しており、A₂Bi₃I₉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。

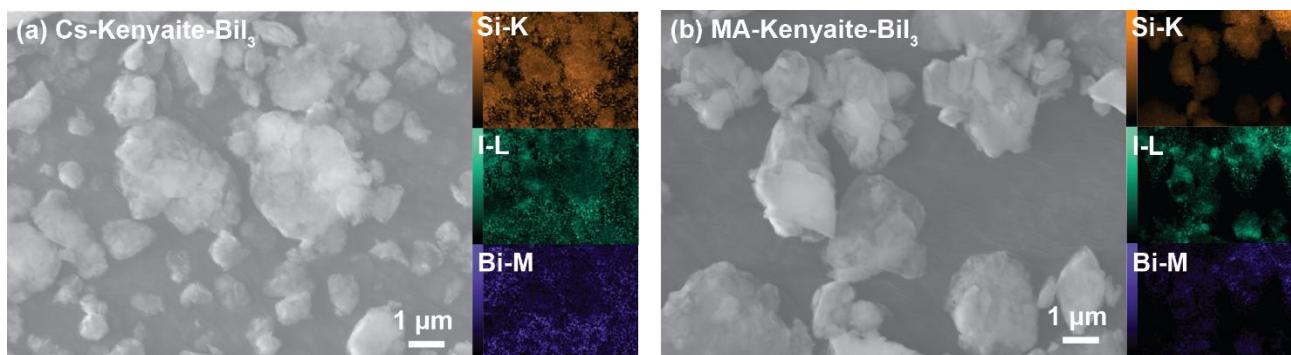


図 6. 混合・粉碎処理後のサンプルの EDX 元素マッピング

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、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ を形成できることを明らかにした。ケニヤイトは可視光に対する吸収特性をほぼ示さないのに対して、複合化サンプルは 2.0 eV 付近に $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 特有の吸収端を示した。 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は発光や光触媒などの光学的特性を示すことが報告されており、複合化サンプルはこれらの光機能を示すことが期待される。また、EDX の元素マッピングの結果から、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ は、ケニヤイト中に均一に複合化していると考えられる。したがって、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の欠点である安定性の低さも改善できると期待される。

本研究を通じて、ケニヤイト中に導入したカチオンをメカノケミカル反応の構成元素に適用できることが明らかとなった。一方、本反応は化学両論的反応ではなく、また反応で消費されたケニヤイト中の A^+ イオンがどのように電荷補償されるのかなど、多くの疑問点が残っている。したがって今後は、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、 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 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ア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

参考文献

- [1] K. D. S. D. Ariyapala, N. Saito et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2024, 132, 39–44.
- [2] Q. Wang et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2017, 246, 102–113.
- [3] N. Saito et al., *under review*.
- [4] Y.-T. Chen et al., *NPG Asia Mater.*, 2024, 16, 34.