

常温・常圧でのイオン性ナノ結晶の結晶構造制御に成功

-新しい光エネルギー変換材料開発に期待-

概要

イオン性ナノ結晶は、半導体光触媒や光電変換材料などの光機能性材料として広く使われており、その多彩な特性は、構成元素・形態・結晶構造などにより決まります。なかでも、イオン性ナノ結晶の結晶構造は、温度によりどの構造が安定に存在できるかが決まっているため、高温で安定な結晶構造を化学合成で得ることは困難でした。

今回、研究グループでは、表面に露出している結晶面の異なる二種類の多面体 Cu_2O ナノ結晶のイオン交換反応を行い、形状を維持した生成物の結晶構造を詳細に調べました。その結果、 Cu_2O ナノ結晶を常温・常圧で陰イオン交換 ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$) すると、表面に露出している結晶面の陰イオン骨格 (対称性と積層様式) により、生成物の結晶系が決定されることを見出しました。すなわち、表面露出結晶面を変えるだけで、立方晶 (陰イオン: 体心立方格子) を立方晶 (陰イオン: 面心立方格子) あるいは三斜晶陰イオン: 六方最密格子様)・六方晶 (陰イオン: 六方最密格子) に変換することができるようになりました。また、得られた生成物は非常に珍しい中空状のナノ結晶 (ナノケージ) であり、各結晶面の結晶軸方向が一致していない多重双晶体であることが分かりました。本手法を用いると、六方晶 ZnS などの高温でしか得られない結晶構造でも、常温・常圧で形成可能であることを実証しました。

1. 背景

イオン性ナノ結晶の多彩な光学特性は、構成元素・形態・結晶構造などにより決まります。イオン交換反応は、イオン性ナノ結晶の形態を維持したまま構成元素を変える（仮晶^{注1}）ことのできる優れた化学変換手法です。研究グループではこれまでに、球状 CdS ナノ結晶の陰イオン交換による球状 CdTe ナノ結晶の合成（M. Saruyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 17598 (2011); M. Sakamoto *et al.*, *Chem. Sci.*, 5, 3881 (2014).)や、ディスク状 Cu₇S₄ ナノ結晶の陽イオン交換によるディスク状 CdS ナノ結晶の合成（M. Kanehara *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 18, 9230 (2012).) を行ってきました。しかし、二種類以上の結晶構造をもつイオン性ナノ結晶で、高温安定相のナノ結晶を化学合成することは困難でした。今回の研究は、イオン性ナノ結晶の表面露出結晶面の陰イオン骨格（対称性や積層様式）により、アニオン交換生成物の結晶系^{注2} が制御できることを実証したものです。また、得られた生成物は非常に珍しい中空状のナノ結晶（ナノケージ）であり、各結晶面の結晶軸方向が一致していない多重双晶体であることが分かりました。

2. 研究手法・成果

出発物質である正六面体 Cu₂O ナノ結晶および菱形十二面体^{注3} Cu₂O ナノ結晶は、硝酸銅(I)を用いて化学合成しました。これら二種類の Cu₂O ナノ結晶を氷浴中で硫化ナトリウム (Na₂S) と反応させることで表面での陰イオン交換反応を促進し、内部の Cu₂O を溶解することで、中空状の Cu_xS ナノケージを得ました（図1）。Cu₂O ナノ結晶は立方晶^{注4} ですが、正六面体 Cu₂O ナノ結晶からは立方晶の正六面体 Cu_{1.8}S ナノケージが生成し、菱形十二面体 Cu₂O ナノ結晶からは三斜晶^{注5} の正六面体 Cu_{1.75}S ナノケージが生成しました。表面に露出している結晶面の陰イオン配列を詳細に調査したところ、陰イオンの対称性や積層様式が生成物の結晶系を決定していることが分かりました。さらに、Cu_xS ナノケージを Cd(NO₃)₂ あるいは Zn(NO₃)₂ と反応させ陽イオン交換反応を進行させると、形態を維持したまま CdS ナノケージあるいは ZnS ナノケージが得られ、陽イオン交換反応前後で結晶系もほぼ維持されていました。CdS や ZnS ナノケージは立方晶と六方晶^{注6} をとることができますが、六方晶は高温安定相なので、常温・常圧条件での一段化学合成では立方晶しかできません。たとえば、従来、六方晶系の ZnS は、600 °C 以上の高温条件下でしか得られませんでした。しかし、出発ナノ結晶の露出結晶面の陰イオン骨格（対称性や積層様式）を適切に選択することで、常温・常圧での陰イオン交換反応により望みの結晶構造をもつ生成物が得られるというわけです。また、出発物質の Cu₂O ナノ結晶は単結晶でしたが、イオン交換生成物は各結晶面の結晶軸が一致しておらず、非常にめずらしい多重双晶構造をもつことが分かりました（図2）。

3. 波及効果

今回の研究成果は、イオン性ナノ結晶の陰イオン交換反応において、露出結晶面の陰イオン骨格（対称性や積層様式）が生成物の結晶系決定に重要な役割を果たしていることを意味し、陰イオン骨格の適切な選択が相図^{注7} に依存しない結晶系の形成に有効であることを示しています。このように、陰イオン骨格の異なる結晶面からなるイオン性ナノ結晶の陰イオン交換により、異なる結晶系のイオン性ナノ結晶を合成したのは初めてです。

4. 今後の予定

今回の研究では、露出結晶面の異なる二種類の立方晶 Cu₂O ナノ結晶の陰イオン交換反応とそれに続く陽イオン交換反応により、結晶系の異なる Cu_xS、CdS、ZnS ナノケージの合成に成功しました。イオン性

ナノ結晶の種類は極めて多いため、今回開発した構造変換手法を種々のイオン性ナノ結晶に適用することで一般性を実証するとともに、従来では得られない結晶構造をもつイオン性ナノ結晶やイオン結晶薄膜を作製することで、全く新しい物性・機能を見出せるのではないかと考えています。特に、光エネルギー変換材料分野における新しい光触媒や光電変換材料の開発に期待を寄せています。

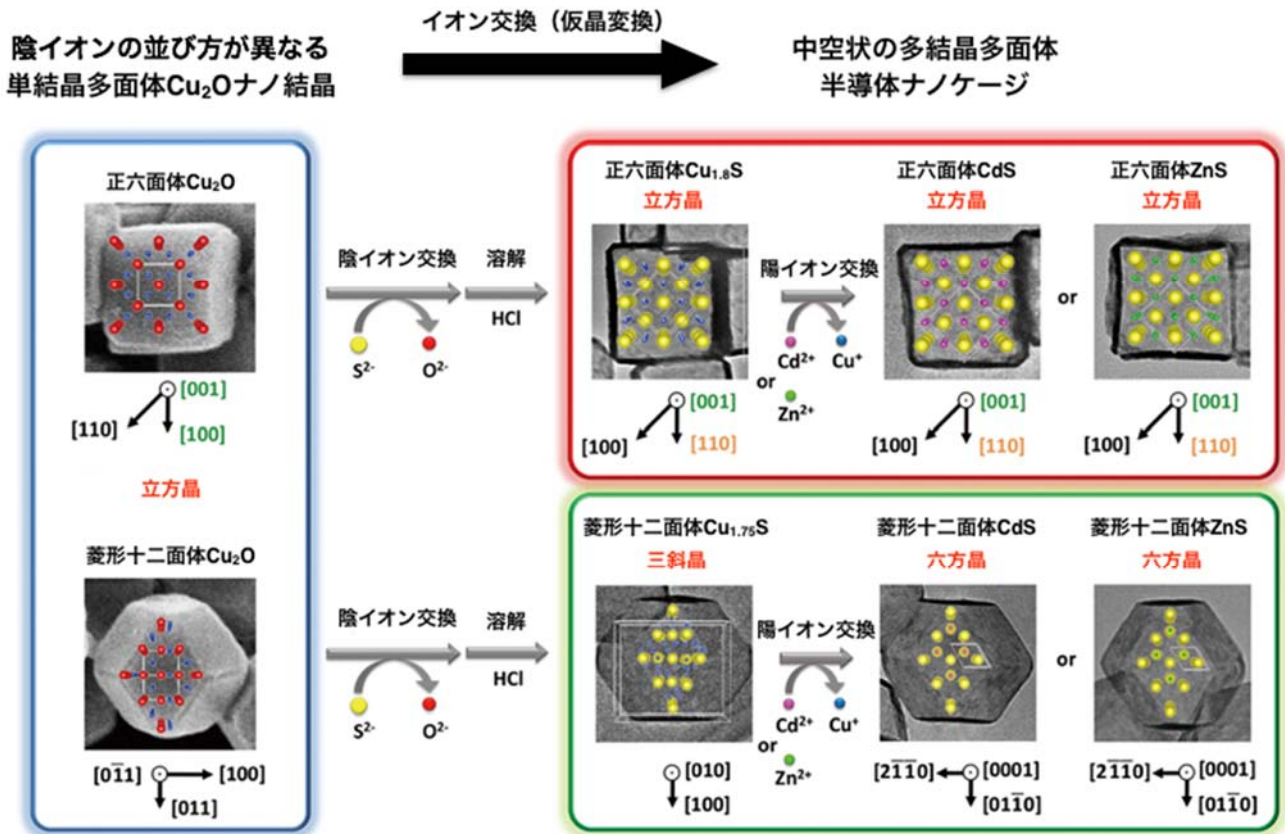


図1. (上段) {100}面が露出した正六面体 Cu₂O ナノ結晶 (立方晶) の陰イオン交換 (O²⁻ → S²⁻) および Cu₂O のエッチングにより中空状正六面体 Cu_{1.8}S ナノケージ (立方晶) が得られ、引き続き陽イオン交換 (Cu⁺ → Cd²⁺, Zn²⁺) を行うと正六面体 CdS や ZnS ナノケージ (いずれも立方晶) が得られる。(下段) {110}面が露出した菱形十二面体 Cu₂O ナノ結晶 (立方晶) の陰イオン交換 (O²⁻ → S²⁻) および Cu₂O の溶解により菱形十二面体 Cu_{1.75}S ナノケージ (三斜晶) が得られ、引き続き陽イオン交換 (Cu⁺ → Cd²⁺, Zn²⁺) を行うと菱形十二面体 CdS や ZnS ナノケージ (いずれも六方晶) が得られる。

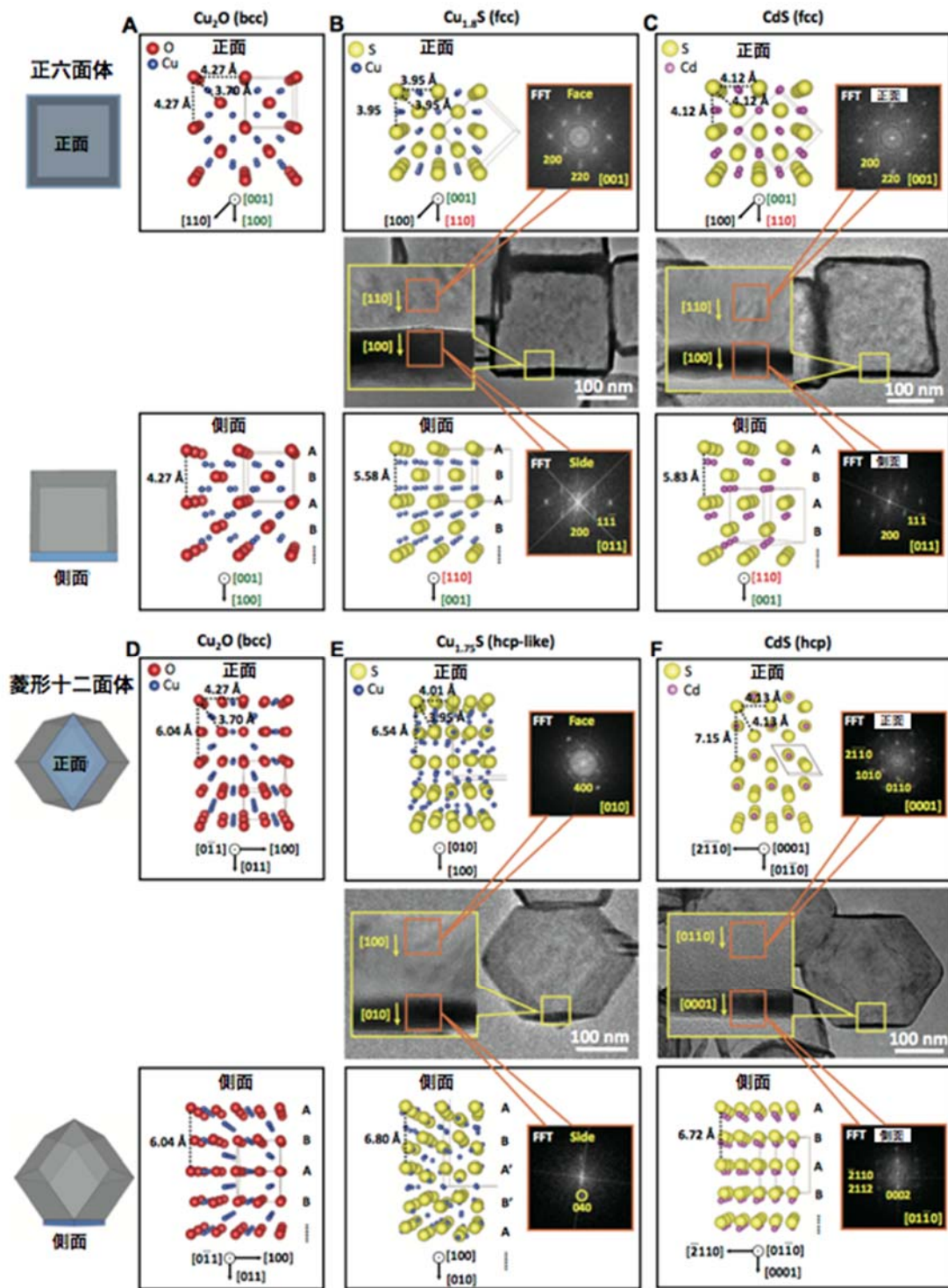


図2. ナノ結晶における表面陰イオンの対称性と積層様式の比較。(A-C) (A) 正六面体 Cu_2O ナノ結晶、(B) 正六面体 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ結晶、(C) 正六面体 CdS ナノ結晶の結晶面上方から見た陰イオンの配列。(D-F) (D) 菱形十二面体 Cu_2O ナノ結晶、(E) 菱形十二面体 $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ナノ結晶、(F) 菱形十二面体 CdS ナノ結晶の結晶面上方から見た陰イオンの配列。

<論文タイトルと著者>

Hsin-Lun Wu, Ryota Sato, Atsushi Yamaguchi, Masato Kimura, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, Toshiharu Teranishi

“Formation of pseudomorphic nanocages from Cu₂O nanocrystals through anion exchange reactions”

Science, Published online 18 March 2016.

DOI: 10.1126/science.aad5520

<用語解説>

注 1) 仮晶

本来の鉱物の形態を残したまま、温度・圧力・化学的環境が変化することにより成分が置換したり、単に分子構造が変化し別の鉱物になってしまう場合（変質仮晶）や、表面を別の鉱物が覆いシェルを形成したあと中の鉱物が溶解し、シェルだけが残った場合（沈殿仮晶）、また、それを雛形として別の鉱物が入り込んだ場合など、本来ありえない結晶形をもつ鉱物のこと。

注 2) 結晶系

結晶軸の長さや方向などが等価かどうかで定まる結晶の分類。結晶軸の長さの比と二つの軸のなす角によって立方晶系、六方晶系、正方晶系、三方晶系、斜方晶系、単斜晶系、三斜晶系の七つに分類される。

注 3) 菱形十二面体

合同な 12 個の菱形を面とする凸多面体のこと。

注 4) 立方晶

七つの結晶系の中でもっとも対称性の高い結晶系であり、結晶軸の長さはすべて等しく、結晶軸のなす角はすべて 90 度である。

注 5) 三斜晶

七つの結晶系の一つで、結晶軸の長さや結晶軸のなす角はすべて異なる。三斜晶格子は、すべての格子のなかで最も対称性が低い。

注 6) 六方晶

七つの結晶系の一つ。結晶軸の一つ（c 軸）が 6 回の回転軸または回反軸であり、他の結晶軸は c 軸と垂直な平面内にあり、長さが等しく 60 度の角をなす。

注 7) 相図

物質の相と熱力学的な状態量（温度、圧力など）との関係を表した図。例えば、温度・圧力に関する合金や化合物の相図などがある。