

イオン交換反応がもたらすイオン性結晶ナノ粒子の 形状および結晶構造への影響

Effects of Ion Exchange Reactions on the Morphology and Crystal Structure of Ionic Nanocrystals

京大化研¹ °猿山 雅亮¹

Kyoto Univ.¹, °Masaki Saruyama¹

E-mail: saruyama@scl.kyoto-u.ac.jp

イオン性結晶のナノ粒子は、発光・発電素子や光触媒などの光機能性材料として広く研究されており、その特性は構成元素や結晶構造で決まる。多くの研究によって、一部のイオン性結晶ナノ粒子のサイズ・形状・結晶構造を精密に制御して化学合成できるようになったが、適用できる物質の種類は少ない。イオン交換反応は、イオン性結晶中のイオンを別のイオンで置換する反応であり、特にナノ粒子の場合はそのきわめて大きな比表面積によって温和な条件でも進行することが発見されて以降、組成のバリエーションを大きく拡充できる汎用性のある方法として広く研究されている[1,2]。一方で形状や結晶構造については、特にカチオン交換では大きくて動きにくいアニオンで形作られる骨格が頑丈なため、元の構造が変わることはほとんど起こらない。イオン交換反応で組成だけでなく形状や結晶構造まで制御できるようになれば、合成可能な物質の多様性を大きく広げることができる。ここでは、ナノ粒子のイオン交換反応についての代表的な事例とともに、我々が発見した形状・結晶構造変化に関する新規現象を紹介する。

ほとんどのカチオン交換反応では、大きなアニオンの配列を変えるための活性化エネルギーが大きいため、たとえ生成物の結晶構造が熱力学的に準安定な相であっても速度論的に安定化される[3]。それでもカチオン交換で結晶構造が変化する例はいくつか見つかっているが、交換前後で体積が大きく変化する系に限られ、物質固有の現象と考えられてきた。我々は、ロッド状とプレート状の六方晶 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子を Co^{2+} でカチオン交換すると、プレートは六方晶 CoS (準安定相) となり、ロッドは立方晶 Co_9S_8 (安定相) となることを発見した[4]。これは母体のナノ粒子の「形状」がカチオン交換後の結晶構造を決めることを示したはじめての例である。

イオン結晶では多くの体積を占めるアニオンを大きく動かすことができれば形状や結晶構造が変化する機会が増える。我々は、六方晶 CdS ナノ粒子にトリオクチルホスフィンテルリドを注入して加熱することで、立方晶 CdTe へとアニオン交換が進行し、アニオン交換の途中で球状 CdS ナノ粒子がヘテロダイマー形状の CdS/CdTe ナノ粒子が生成することを発見した[5]。結晶構造変化によって CdS/CdTe 間の大きな格子ミスマッチが生じ、ミスマッチの少ない $\text{CdS}(001)/\text{CdTe}(111)$ 界面が選択的に形成されるため、自発的にヘテロダイマー構造が生成したと考えられる。

[1] A. P. Alivisatos et al. *Science*, **2004**, 306, 1009. [2] M. Saruyama et al. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 765.

[3] R. E. Schaak et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 471. [4] M. Saruyama et al. *Science*, **2021**, 373, 332.

[5] M. Saruyama et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 17598.