

# カチオン交換による $\text{CuInS}_2$ ナノ粒子の生成過程その場観察 In situ observation of synthesis process for $\text{CuInS}_2$ nanoparticles by cation exchange

関根 ちひろ\*, 大久保 行人, 上野 公輔, 本山 雄太, 堀口 順弘, 葛谷 俊博  
室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1  
Chihiro SEKINE\*, Yukito OKUBO, Kosuke UENO, Yuta MOTOYAMA,  
Michihiro HORIGUCHI, Toshihiro KUZUYA  
Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

## 1 はじめに

ナノ粒子は、粒径によって物性が変化する量子サイズ効果や比表面積の大きさによる表面効果から、バルク体では起こり得ない特異な現象、多様な物性を示すことが知られている。中でもカルコパイライト系ナノ粒子は、重金属を含まないこと、光吸収係数が Si の 100 倍と大きくかつバンドギャップが太陽光発電に適していることなどから光学機能材料やエネルギー材料など様々な応用が期待されている。圧力が結晶構造や物性に影響を与えることは古くから知られているが、その困難さから水の臨界圧 (22 MPa) を大きく超える超高压下におけるナノ粒子生成の報告はない。そこで、従来の方法では得られない構造・組成のナノ粒子の創製を目指し、我々は、数 GPa の超高压を用いた高温高压合成法によるナノ粒子の合成を試みている。

これまでの予備的な合成実験 (クエンチ実験) では、常圧での合成とは異なる構造のナノ粒子を合成できることは確認できたが、前駆体がどのように反応し、結晶構造および凝集構造の変化を引き起こしているか、その反応過程の詳細については不明である。最適な前駆体の選定およびナノ粒子のサイズの制御方法などを確立するためには、高温高压下における X 線その場観察実験は不可欠である。

本研究では、カチオン交換法 (図 1) により、I-VI 族系ナノ粒子を I-III-VI 族系ナノ粒子に転化させることを試み、その反応過程を X 線回折によってモニターする。I-III-VI 族系ナノ粒子の結晶構造は母相である I-VI 族系ナノ粒子の結晶構造に依存する

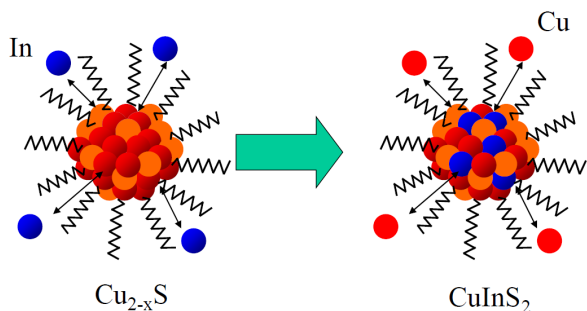


図 1 カチオン交換

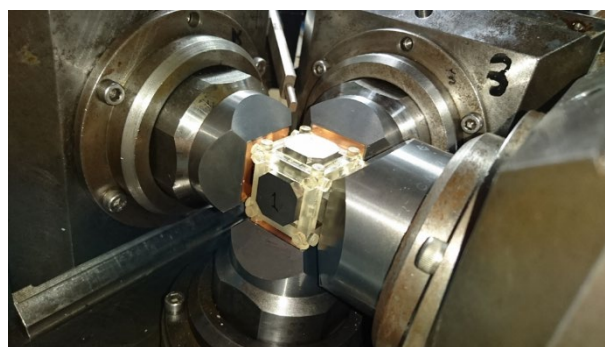


図 2 プレスに設置した樹脂製アンビルガイドを用いた MA6-6 セル

ことが、これまでの研究で確認されている [1, 2]。そこで、母相となる I-VI 族化合物 (硫化銅) の結晶構造を圧力で制御し、超高压下において、硫化銅ナノ粒子とインジウムチオレートとを反応させることで、I-III-VI 族系ナノ粒子の合成を行い、カチオン交換過程を、放射光 X 線を用いてその場観察することを目的とした。

## 2 実験

X 線その場観察実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設のビームライン AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX80 と 3D プリンターで作製した樹脂製アンビルフレームを用いた 6-6 アンビルセル (図 2) を組み合わせて行った。出発物質には、六方晶構造の  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  ナノ粒子と In ブタンチオールを 1:1 のモル比で混合したものを用いた。X 線回折実験には、半導体検出器 (SSD) と白色 X 線を用い、エネルギー分散法により行った。圧力 2 GPa、室温から 350 °C までの温度範囲で、その場観察実験を行った。

## 3 結果および考察

図 3 に 2 GPa における昇温過程の X 線回折パターンを示す。室温では、出発物質である六方晶構造 (図 4(a)) の  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  の回折線および In の特性線が観測された (図 3(a))。室温から 10 °C/min で昇温したところ、200 °C 付近で回折パターンに変化が見ら

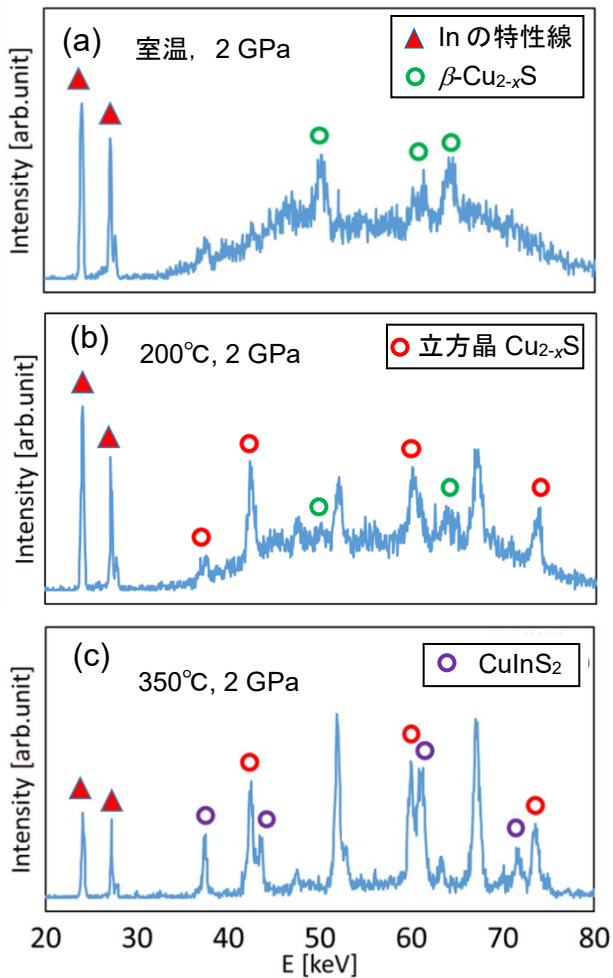


図3 圧力 2 GPa における，出発物質（六方晶  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  ナノ粒子と In ブタンチオール）の昇温過程の X 線回折パターン

れた (図 3(b)) . 六方晶  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  の回折線が徐々に消失し，より対称性の高い立方晶構造 (図 4(b)) の  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  の回折線が観測された. このことから相転移温度が常圧下での  $\sim 350^\circ\text{C}$  より著しく低くなっていることがわかる. さらに加熱を続けると， $300^\circ\text{C}$  付近から正方晶カルコパイライト構造 (図 5) の  $\text{CuInS}_2$  のピークが現れはじめ， $350^\circ\text{C}$  では  $\text{CuInS}_2$  のピークがはっきりと確認できた (図 3(c)) . 以上の結果より，高温高圧下において出発物質である六方晶  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  が立方晶  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  に構造相転移し，カチオン交換により  $\text{CuInS}_2$  が生成されたものと考えられる. カチオン交換反応に関しては常圧下では  $200^\circ\text{C}$  程度から開始するが [1, 2], 2 GPa の高圧下ではカチオン交換反応が抑制される傾向にあることが分かった.

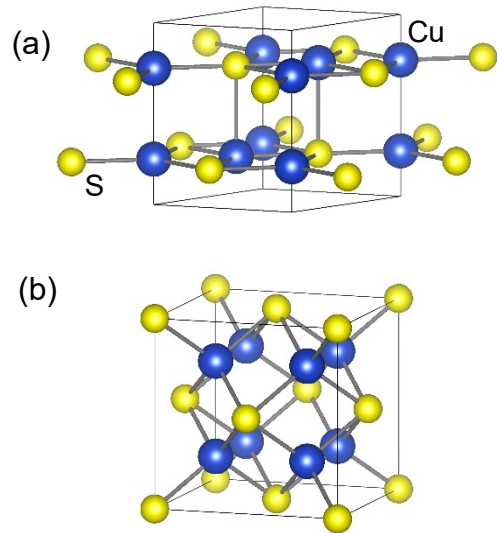


図4  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  の結晶構造 (六方晶  $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$  (a), 立方晶  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (b)) (VESTA[3]を使用)

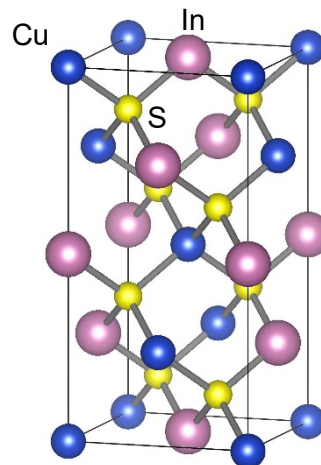


図5  $\text{CuInS}_2$  の結晶構造 (VESTA[3]を使用)

参考文献

[1] Kuzuya *et al.*, J. Colloid and Interface Science, **388** (2012) 137.  
 [2] Kuzuya *et al.*, Applied Surface Science, **493C** (2019)1278.  
 [3] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **44** (2011) 1272.

\* sekine@mmm.muroran-it.ac.jp