

カチオン交換反応中に起こるイオン性ナノ結晶の特異な変形挙動を発見

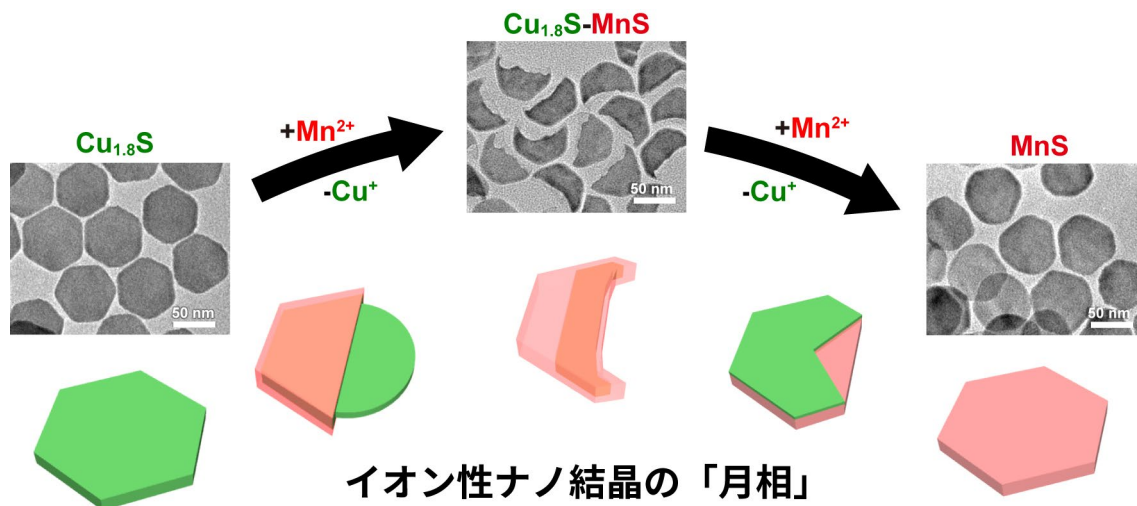
— 温和な条件でのナノ結晶形状制御に向けた新たな知見 —

概要

京都大学化学研究所の李展召 博士課程学生（当時）、猿山雅亮 特定准教授、寺西利治 教授、名古屋工業大学の浅香透 准教授の研究グループは、イオン性ナノ結晶の カチオン交換反応^{注1)} 過程において、ナノ結晶の一部が欠損した後に元の形状に回復するという特異な変形挙動を示すことを発見しました。カチオン交換反応は、イオン性ナノ結晶のカチオン組成を容易に調整できる方法として注目されていますが、アニオン骨格が頑丈なためナノ結晶の形状を変化させることは難しいと考えられてきました。

本研究では、六角形プレート形状の硫化銅 ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) ナノ結晶中の銅カチオン (Cu^+) をマンガンカチオン (Mn^{2+}) で置換していく過程で、まず一部が欠損した半月形状へと変化した後に、再び元の六角形プレート形状をもつ硫化マンガン (MnS) ナノ結晶が生成するという、特異な変形プロセスが起こることを発見しました。形状変化途中の構造を高分解能電子顕微鏡観察によって解析することで、プレート上でのカチオン交換の異方的な開始と進行、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ の部分溶解、および MnS の再析出が協働する結果として、月の位相（欠け・満ち）のような変形挙動を示すことを明らかにしました。 Mn^{2+} 以外の金属カチオンでは異なる傾向が見られ、カチオン交換反応速度が形状変化メカニズムに大きく関わることも分かりました。これらの知見は、従来では合成できないような複雑なナノ構造体を温和な条件で作製するための技術につながると期待されます。

本成果は、2024年6月8日に英国の国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。



概要図 プレート型イオン性ナノ結晶のカチオン交換反応中に起こる異方変形と再生

1. 背景

イオン性ナノ結晶は、光電変換や光触媒、発光素子などの光機能性材料として広く使われており、その特性は構成元素や結晶構造に加えて形状にも大きく影響を受けます。長年の研究によって、一部のイオン性ナノ結晶のサイズを精密に制御して化学合成できる方法が見つっていますが、適用できる組成（元素の種類）が限られていることや、複雑な形状を選択的に形成させることがいまだに困難であるという課題があります。カチオン交換反応は、イオン性ナノ結晶中のカチオンを別のカチオン種と置換する反応で、温和な条件で進行できることから、イオン性ナノ結晶の「組成」の自由度を広げることができる便利な反応として利用されています。しかしながら、ナノ結晶の「形状」に関しては、小さくて動きやすいカチオンとは対照的に、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、カチオン交換反応前後で元のナノ結晶の形状はほとんど変化しないことから、カチオン交換反応の生成物の形状は、母体の形状で決まってしまうと考えられてきました。

2. 研究手法・成果

私たちはイオン性ナノ結晶のカチオン交換反応を研究する中で、反応の進行度によってナノ結晶の形が大きく変化することを発見しました（図 1a）。具体的には、六角形のプレート状 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ結晶中の Cu^+ の一部を Mn^{2+} で交換したときに、プレート的一方が欠けた半月形のプレート状 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}-\text{MnS}$ ナノ結晶に変化しました。さらに反応を進行させ、すべての Cu^+ を Mn^{2+} で交換すると、再び六角形プレート状の MnS ナノ結晶が生成し、形状が自然に修復されることが分かりました。

このような形状変化が起こるメカニズムを明らかにするために、カチオン交換の様々な進行度でのナノ結晶の形状と Cu 、 Mn の分布を高分解能電子顕微鏡観察によって調べました（図 1b）。その結果、六角形プレート的一端からカチオン交換が開始・進行するとともに、反対側の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 部分が溶解することで、半月形状が生じることが分かりました。 Mn^{2+} はナノ結晶への侵入拡散速度が Cu^+ の外側への拡散よりも遅く、カーケンドール効果^{注2)} によって $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ の不安定表面が露出して $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ が溶出しやすくなったと考えられます（図 1c）。

Mn^{2+} 以外の金属カチオンでは、 Zn^{2+} の場合に $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ の部分的な溶解が起こり、手裏剣型のプレートに変化しましたが、 Cd^{2+} では形状変化は起こりませんでした（図 2a）。これは、カチオン種によってナノ結晶への侵入拡散速度が異なるためと考えられます。

また、修復プロセスにおいては、カチオン交換の進行に加えて、溶解した硫黄アニオン (S^{2-}) が溶液中に残る Mn^{2+} とともに MnS として欠けた部分に析出することで六角形のプレート形状に再生することが分かりました（図 1c）。形状修復プロセスでは硫化物の析出が大きな役割をもつため、ナノ結晶内部のカチオンの相対拡散速度には大きく影響されず、様々な金属カチオンが適用可能であり、欠損したプレートから二種類の金属硫化物を含む様々な六角形プレートを得ることに成功しました（図 2b）。

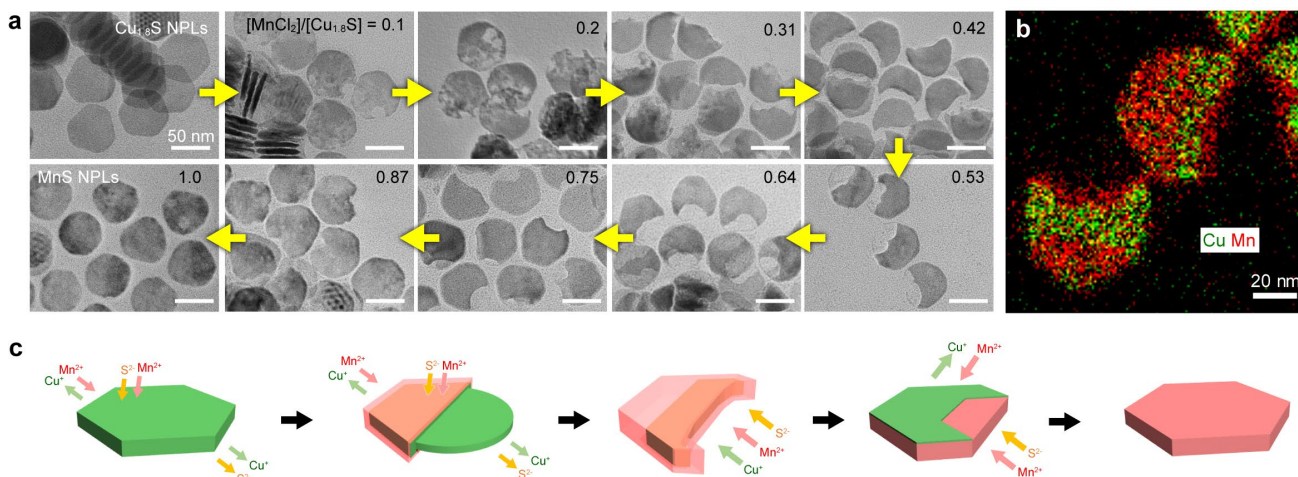


図1 (a) $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノプレートと、 Mn^{2+} による逐次的な部分カチオン交換反応後の透過電子顕微鏡像（スケールバー：50 nm）、(b) 部分カチオン交換後の Cu と Mn の分布（緑：Cu、赤：Mn）、(c) カチオン交換中の変形スキーム

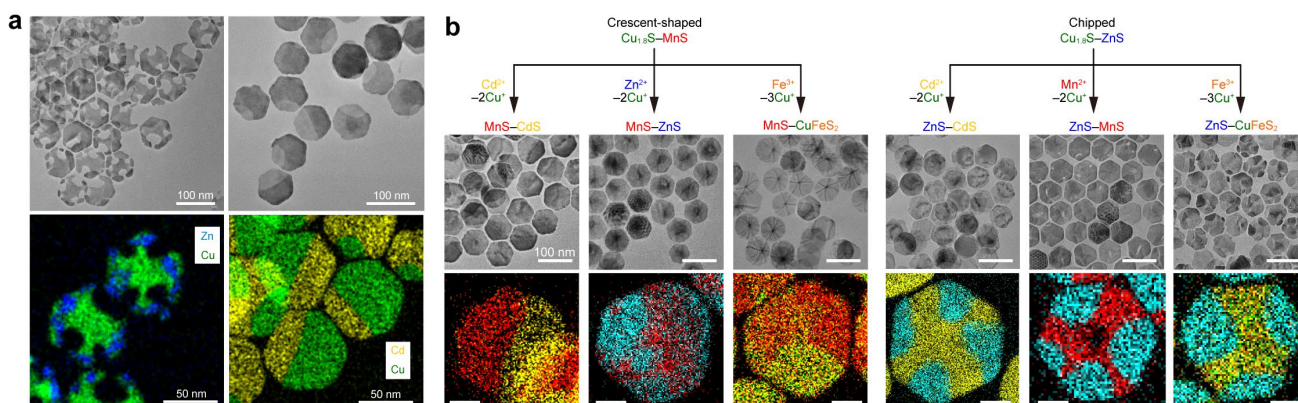


図2 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノプレートの (a) Zn^{2+} (左)、 Cd^{2+} (右) による部分カチオン交換反応後の透過電子顕微鏡像と各金属イオン分布、(b) Mn^{2+} (左)、 Zn^{2+} (右) で部分カチオン交換後にさらに別の金属カチオンでカチオン交換した後の透過電子顕微鏡像と各金属イオン分布（緑：Cu、青：Zn、黄色：Cd、赤：Mn、橙：Fe）。

3. 波及効果、今後の予定

量子ドットや光触媒として使われるナノサイズのイオン性結晶の形状は特性に影響するため、特異な形状変化を引き起こす化学反応は、機能的ナノ材料設計のための重要な知見になります。本研究で発見された現象は、温和な条件でイオン結晶中の組成と形状を同時に大きく変化させる技術として、新しいナノ結晶物質群の創製に応用できます。今回は二種類のカチオンで形状変化が見られましたが、他の多くの金属カチオンの検討によってさらに特異な形状変化が見つかることも期待され、引き続き網羅的な検証を続けていく予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST（JPMJCR21B4）、JST 創発的研究支援事業（JPMJFR213I）、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究(S)、基盤研究(B)、挑戦的研究（萌芽）、ナノテクノロジープラットフォーム事業、京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究拠点事業の支援を受け実施しました。

<用語解説>

注1) カチオン交換反応

イオン結晶中のカチオン（陽イオン）が別種のカチオンで交換される反応。

注2) カーケンドール効果

異なる二種類の固体同士の接触界面において原子が相互拡散するときに、それぞれの拡散係数に差があるときに境界面が移動する現象。ここでは、プレート状ナノ結晶内部において、 Cu^+ の外側への拡散速度が Mn^{2+} の内側への拡散速度より速いために、 Mn^{2+} によるカチオン交換の開始部分に $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 層全体が移動してプレート形状に偏りを生じさせるとともに、元々平坦で安定であった $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ プレート表面に不安定な表面を露出させる作用があると考えられる。

<研究者のコメント>

イオン性ナノ結晶のカチオン交換に関する研究は数多く報告されており、成熟した技術になりつつありますが、半月状のナノ結晶を電子顕微鏡で初めて見たときに、まだまだ見つからないことはたくさんあるんだなあ、と非常に興奮したことを覚えています。これからも新しい現象を見逃さないように丁寧な実験と注意深い観察を続けて、ナノ構造の精密制御につながる有用な化学的手法を開拓していきたいと考えています。（猿山雅亮）

<論文タイトルと著者>

タイトル：Waning-and-waxing shape changes in ionic nanoplates upon cation exchange（カチオン交換におけるイオン性ナノプレートの虚盈様変形）

著者：Zhanzhao Li, Masaki Saruyama, Toru Asaka, and Toshiharu Teranishi

掲載誌：Nature Communications DOI：https://doi.org/10.1038/s41467-024-49294-x