

学位論文の要約

題目 Control of The Phase Transition Behavior and Ionic Conductivity of Silver Iodide Nanoparticles by Size, Pressure and Anion Mixing

(サイズ、圧力、陰イオン混合によるヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動とイオン伝導性の制御)

氏名 山本 貴之

序論

現代の急速な高度情報化社会の発展に伴って、電池の高性能化・高安全化が求められている。特に全固体型電池の実現に向けては、従来の液体電解質に代わる高性能な固体電解質の開発が必須である。最も古くから研究されているイオン伝導材料の一つに、ヨウ化銀 (AgI) があげられる。バルクの AgI は常温常圧でイオン伝導性に乏しい β/γ 相として安定に存在するが、147 °C 以上で α 相に構造相転移し、1 S/cm を超える非常に高い銀イオン伝導性を示すことが知られている。 α 相を低温まで安定化させるために様々な研究がなされてきたが、近年、AgI のサイズをナノメートルオーダーまで小さくすることで α 相の失活温度が低温にシフトすることが報告された。特にサイズが 6 nm の AgI ナノ粒子では α 相が 37 °C まで安定に存在することが知られているが、室温まで安定化させた例はない。このような背景の中で、本研究では「サイズ」・「圧力」・「陰イオン混合」に着目することで AgI ナノ粒子の相転移挙動を制御し、 α 相を室温まで安定化させることを目的とした。

「サイズ」に着目したヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動制御

先行研究により、粒子サイズが 5 nm 以下であるような AgI ナノ粒子では α 相が室温でも安定に存在することが期待されるが、イオン結晶である AgI は液相中で容易に凝集するため小さなナノ粒子の合成が困難である。そこで本研究では低温で反応を行う簡便な液相合成法を新たに開発し、粒径が揃った 3 nm の AgI ナノ粒子を合成した。また紫外可視吸収スペクトルで見られる励起子の吸収帯がバルクに比べて大きくブルーシフトしていることを見出し、量子サイズ効果による励起子の閉じ込め効果が観測された。一方 AgI ナノ粒子の結晶構造に関しては、サイズの小さな粒子においては通常の X 線回折 (XRD) ではピークが非常にブロードであり精密な構造解析が困難である。そこで本研究では高エネルギー XRD に基づく二対分布関数解析と逆モンテカルロモデリング、および X 線吸収分光 (XAS)

に基づく広域 X 線吸収微細構造解析により構造解析を試みた。その結果、粒径 3 nm の AgI ナノ粒子ではバルクで見られるような結晶相から大きく乱れたアモルファス構造を有していることを明らかにした。さらに、示差走査熱量測定 (DSC) および温度可変の XAS とイオン伝導度測定の結果、粒径 3 nm の AgI ナノ粒子では室温から 260 °C の間で相転移を示さないことがわかり、サイズとアモルファス構造に起因する特異な相転移挙動を観測した。

「圧力」に着目したヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動制御

液体である水は固体である氷よりも密度が大きいことから、氷に圧力をかけることで融点が下がり、融解が起こる。AgI においても高温相である α 相の方が低温相である β/γ 相よりも密度が大きいため、同様の現象が起こることが期待される。実際、バルクの AgI における先行研究により、圧力を印加することで α 相の転移温度が低温にシフトすることが知られているが、ナノ粒子に対する圧力効果は知られていない。そこで本研究では圧力により AgI ナノ粒子の相挙動を制御し、 α 相を室温まで安定化させることを目的とした。

本研究では液相中で合成した粒径 11 nm の AgI ナノ粒子を用いた。XRD と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により試料の同定を行い、DSC により常圧下では 40 °C まで α 相が安定に存在することを確認した。ダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力下で温度可変 XRD 測定を行ったところ、0.18 GPa の圧力下では 20 °C においても α 相が安定に存在することを見出した。さらに、様々な圧力で実験を行うことで AgI ナノ粒子の圧力温度相図を作成し、バルクの相図と比べて α 相の領域が大きく低温まで広がっていることを明らかにした。

「陰イオン混合」に着目したヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動制御

物理圧力の効果に続いて、化学圧力の効果について調べた。AgI のヨウ化物イオンの一部をイオン半径の小さい陰イオンに置換することで結晶格子が収縮し、物理圧力をかけた時と同様の効果が期待できる。実際、バルクの AgI における先行研究により、AgI に少量の臭素を混ぜることで α 相の転移温度が低温にシフトすることが知られている。そこで本研究では AgI ナノ粒子の一部のヨウ化物イオンを臭化物イオンで置換した臭化ヨウ化銀 ($\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$) ナノ粒子を合成し、常温常圧で α 相を安定化させることを目的とした。

任意の比で混合した臭化ナトリウムとヨウ化ナトリウムの水溶液に硝酸銀水溶液を滴下、攪拌を行った後、濾過により回収と洗浄を行うことで試料を得た。XRD と TEM 観察により各試料の同定を行った。DSC により各試料の相転移挙動を調べたところ、XRD 測定で β/γ 相のピークが見られた $x = 0.5 \sim 1$ の試料については臭素の増加に伴って転移温度が低温にシフトする様子が観測された。特に、 $x = 0.5 \sim 0.7$ の試料については転移温度が 20 °C 以下まで下がっており、常温常圧における α 相の安定化を達成した。