

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	山本 貴之
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
現代の急速な高度情報化社会の発展にともなって、エネルギーデバイスの高性能化、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相として存在するが、147 °C以上でα相に構造相転移する。この転移にともない、銀イオンサイトが副格子融解するために、超イオン伝導体となる。近年ではAgIのサイズを100 nm以下まで小さくすることでα相からβ/γ相に戻る転移温度が低下し、相転移の温度履歴が大幅に増大することが報告されている。特にサイズが6 nmのAgIナノ粒子 (NPs) ではα相が降温時に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。 まず、サイズによるAgIの相転移挙動の解明に取り組んだ。新たに開発した簡便な低温液相法により平均粒径3 nmのAgI量子ドット (QDs) 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を観測した。放射光を用いた粉末X線回折 (PXRD) 測定とX線吸収分光測定 (XAS) に基づく詳細な構造解析の結果、AgI QDsがバルクで見られるような結晶相から大きく乱れた非晶質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、AgI QDs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、サイズと非晶質構造に起因する特異な相転移挙動を観測した。 続いて、圧力によるAgIの相転移挙動の制御に取り組んだ。先行研究の報告例に基づいて平均粒径11 nmのAgI NPsを合成し、DSCにより常圧下では41 °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PXRD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。また、ピストンシリンダーセルを用いて圧力下で温度可変イオン伝導度測定を行ったところ、α相由来の高い伝導度が低温まで観測された。さらに、様々な圧力で実験を行うことでAgI NPs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。 最後に、陰イオン混合によるAgIの相転移挙動の制御に取り組んだ。様々な組成比で臭化物イオンとヨウ化物イオンを混合した臭化ヨウ化銀 (AgBr_{1-x}I_x, x = 0~1) NPsを合成し、PXRDと透過型電子顕微鏡観察により各試料の同定を行った。x = 0.5~1の試料ではAgIのβ/γ相に由来する固溶相の回折ピークが見られたのに対し、x = 0~0.4の試料では臭化銀の岩塩型構造に由来する固溶相の回折ピークのみが観測された。DSCにより各試料の相転移挙動を調べたところ、PXRD測定でβ/γ相のピークが見られたx = 0.5~1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 = 0.5~0.7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。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者は、ヨウ化銀 (AgI) のナノサイズ効果、圧力効果、陰イオン混合効果に着目することで、AgIの相転移挙動およびイオン伝導度を制御し、超イオン伝導相を室温以下まで安定化させることを目的としている。

申請者はまず、AgIに対するナノサイズ効果について議論している。ナノ物質の研究においてはサイズの精密制御が重要であり、申請者はAgIナノ粒子に対してサイズ制御可能で簡便な低温液相合成法を開発した。本合成法によって得れたAgIの量子ドット (QDs) はサイズがよく制御されている平均粒径3 nmの粒子であり、当該研究分野では最小サイズのAgI QDsである。また、放射光を用いて詳細に構造解析を行い、複数の測定から相転移挙動を系統的に調べている。その結果、AgI QDsではサイズ効果が強く現れ、先行研究で見られるようなバルクあるいは粒径6 nm以上のAgIとは異なる構造および相転移挙動を示すことを明らかにしている。これらの成果はこれまで明らかになっていなかったサイズ効果の理解を深める重要な知見であるといえる。

申請者は AgI に対する圧力効果についても検討を行っている。平均粒径 11 nm の AgI NPs において広い圧力、温領域で網羅的に相転移挙動およびイオン伝導性を調べた結果、圧力-温度相図において α 相がバルクに比べて大きく低温まで安定化されることを明らかにしている。特に 0.18 GPa の圧力下では 20 °C においても α 相が存在することを明らかにし、室温超イオン伝導相の実現に世界で初めて成功している。AgI に限らずナノ物質の圧力下での研究例はほとんどなく、サイズ効果と圧力効果を組み合わせることで相転移挙動や物性を制御できることを示す大きなインパクトを与える研究成果であると言える。

申請者は更にAgIに対する陰イオン混合の効果について検討を行っている。様々な組成の $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ NPsを合成し、その相転移挙動とイオン伝導性を温度可変PXRD測定、DSC、イオン伝導度測定から系統的に調べている。その結果、 $x = 0.5 \sim 1$ の試料については臭素の量が増えるに従って α 相の転移温度が低温にシフトすることを見出し、特に $x = 0.5 \sim 0.7$ の試料については α 相が20 °C以下まで安定化されることを明らかにしている。これはサイズ効果と陰イオン混合の効果を組み合わせることで α 相を常温常圧で安定化させた初めての例である。この成果は当該分野の材料開発の展開において重要な指針を与えるものであると言える。

以上のことから、本研究ではサイズ、圧力、陰イオン混合がAgIの相転移挙動およびイオン伝導性に及ぼす影響を系統的に調べ、また得られた知見をもとに超イオン伝導相を室温において安定化させる実例を示すことで、イオン伝導材料開発の研究分野において新たな研究領域を切り拓くことに成功している。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年4月6日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降