

配位高分子に被覆されたヨウ化銀ナノ粒子の合成と相挙動

(京大院理¹、JST-CREST²、九大 CMS³、阪府大院理⁴、京大 iCeMS⁵)

○山本 貴之¹、小林 浩和^{1,2}、山田 鉄兵³、久保田 佳基⁴、北川 宏^{1,2,5}

Synthesis and phase behavior of AgI nanoparticles covered with coordination polymer

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.¹; JST-CREST²; CMS, Kyushu Univ.³;

Grad. Sch. of Sci., Osaka Pref. Univ.⁴; iCeMS, Kyoto Univ.⁵)

○Takayuki Yamamoto¹, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Teppei Yamada³,

Yoshiki Kubota⁴, Hiroshi Kitagawa^{1,2,5}

【緒言】

近年、全固体電池の実現へ向けての研究が盛んに行われている。固体電解質に用いられるイオン伝導体として、ヨウ化銀 (AgI) は古くから精力的に研究がなされている。バルクのヨウ化銀は常温ではイオン伝導性に乏しいβ/γ相として安定に存在しているが、147 °C以上の高温ではα相に構造相転移し、 1 S cm^{-1} を超える非常に高い銀イオン伝導性を発現する (図1)。α相では副格子融解を起こした半融解状態にあり、ヨウ化物イオンの格子中を銀イオンが液体のように振る舞うことで高い銀イオン伝導性を示す。しかしながら、α相は147°C以上の高温でしか存在できず、実用化には大きな課題となっている。一般に

ナノメートルサイズの粒子ではナノサイズ効果によりバルクとは異なる相挙動を示すことが知られているが、近年、有機ポリマーを保護剤として用いてヨウ化銀を10 nm程度までナノサイズ化することでα相が室温安定化することがわかってきた⁽²⁾⁽³⁾。しかし、これまでに数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子の報告例はなく、この粒径範囲での相挙動は明らかになっていない。一方、金属イオンが有機配位子の架橋により形成される多孔性配位高分子 (MOF/PCP) は、規則的なナノ空間を有する多機能材料として盛んに研究が行われている。また、近年では MOF とナノ粒子それぞれの利点を積極的に利用し、複合材料を作製することで機能が向上することが見出されている。本研究では MOF で被覆することにより数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子を作製し、ナノサイズ化が物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

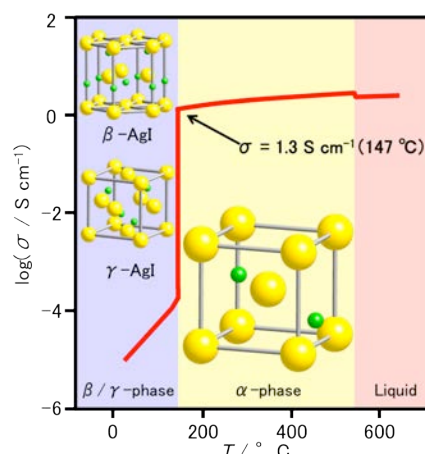


図1 バルクヨウ化銀の結晶構造とイオン伝導度⁽¹⁾

【実験】

配位高分子としては、液相で容易に合成でき、安定性の高い $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$ (HMeIm = 2-methylimidazole) 配位高分子 (ZIF-8) を用いた。ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子は、液相中で硝酸銀、ポリビニルピロリドン、ヨウ化ナトリウムを混合した後、ZIF-8 の原料である硝酸亜鉛と2-メチルイミダゾールの溶液を順次加えることにより作製した。得られた粒子の形状、平均粒径および構造について調べ

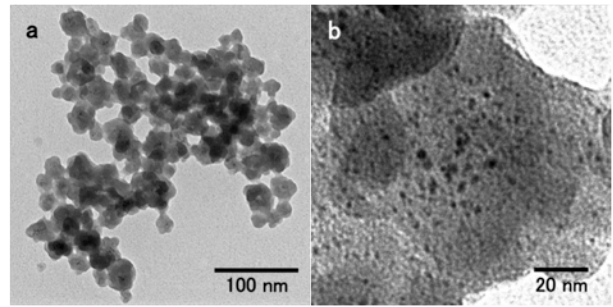


図2 ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子の TEM 写真 ((a)低倍率、(b)高倍率)

るため、粉末X線回折 (XRPD) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびエネルギー分散型X線分析 (EDX) を行った。また、示差走査熱量測定 (DSC) によりヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動を調べた。さらに、紫外可視吸収分光 (UV/Vis.) により分光学的性質について検討した。

【結果と考察】

XRPD パターンにおいて ZIF-8 とヨウ化銀に由来する回折ピークをそれぞれ観測した。リートベルト解析の結果から、ZIF-8 とヨウ化銀の結晶子サイズはそれぞれ 15 nm および 4 nm と見積もられた。低倍率での TEM 観察により、粒径数十 nm の像が見られた (図 2a)。一方、高倍率の像では平均粒径 3 nm の粒子が観測された (図 2b)。また、EDX で ZIF-8 とヨウ化銀の構成元素が確認できたことから、作製したサンプルは ZIF-8 に被覆された数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子であることがわかった。DSC 曲線に 1 次相転移を示すピークが観測されなかったため、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子では相転移が抑制されている可能性が示唆された。また、UV/Vis. の結果から、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子では励起子吸収ピークがバルクのヨウ化銀に比べて大きくブルーシフトしていることが明らかになった (図 3)。この結果は、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子がもつ電子状態がバルクのものとは大きく異なっていることを示している。

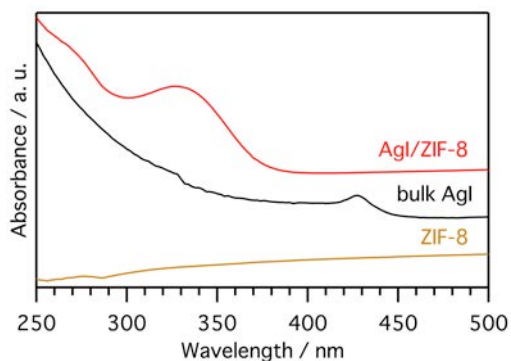


図3 ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子の UV/Vis. スペクトル

- (1) S. Hull, *Prog. Rep. Phys.*, **67**, 1233 (2004).
- (2) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato and M. Takata, *Nat. Mater.*, **8**, 476 (2009).
- (3) S. Yamasaki, T. Yamada, H. Kobayashi and H. Kitagawa, *Chem. Asian J.*, **8**, 73 (2013).