

ヨウ化銀ナノ粒子の構造相転移

(九大院理) 米村貴幸、長尾祐樹、山田鉄平、山内美穂、北川宏

(序論) AgI は常温で六方晶 (β 相) と立方晶 (γ 相) の 2 相共存状態として存在し、420 K 以上に加熱することにより、超イオン伝導性を示す α 相へ相転移する。この α -AgI が高い銀イオン伝導性を示すのは、構造的格子欠陥と呼ばれるヨウ化物イオンの間隙に過剰な銀イオンのサイトが存在するという特異な構造に起因する。一方、ナノ粒子と呼ばれるナノメートルオーダーサイズの粒子においては、表面歪みの影響等によりバルクとは異なる構造、相挙動を示すことが知られている。そのため、AgI ナノ粒子はバルクとは異なる相挙動を示すことが期待される。本研究では粒径が均一な AgI ナノ粒子を合成し、その相挙動の解明を目的とした。

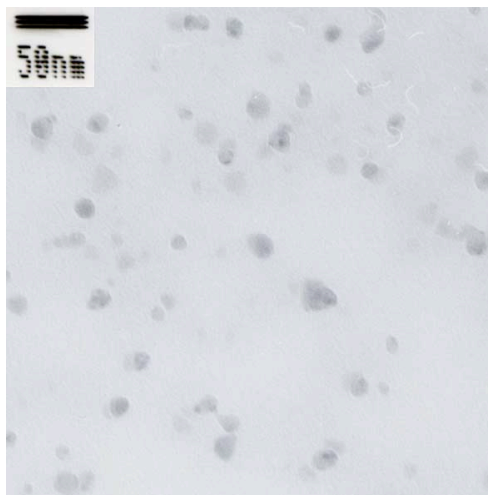


Fig. 1. AgI ナノ粒子の TEM 写真

(実験) AgI ナノ粒子の合成は、保護剤に Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) を用い、遮光容器中で AgNO_3 水溶液と NaI 水溶液を混合することによって合成した。粒径分散は加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により調べた。得られた試料の相変化は 300 - 473 K の温度領域で放射光を用いた粉末 X 線回折 (XRD) と窒素気流下、温度範囲 300 K - 473 K、昇温/降温速度 5 K/min の条件での示差走査熱量測定 (DSC) によって調べた。

(結果と考察) 元素分析値から、得られた AgI ナノ粒子は、AgI と PVP のモル比が 1 : 0.43 (PVP は単量体あたり) であることがわかった。原料と副生成物は XRD パターンからは観測されなかった。TEM 観察の結果より、粒径が 11.3 ± 3.0 nm である単分散の AgI ナノ粒子が得られたことがわかった (Fig. 1)。DSC の結果より、過熱時の $\beta/\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移温度は 424 K とほとんどバルクの AgI とかわらないのに

対し、冷却時の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移温度は 316 K とバルクと比べ非常に低い値を示し、 α 相と β/γ 相の間の相転移において 100 K 以上のヒステリシスが有ることがわかった (Fig. 2)。XRD パターンの温度変化においても DSC と同様に、昇温時の $\beta/\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移は 413 K から

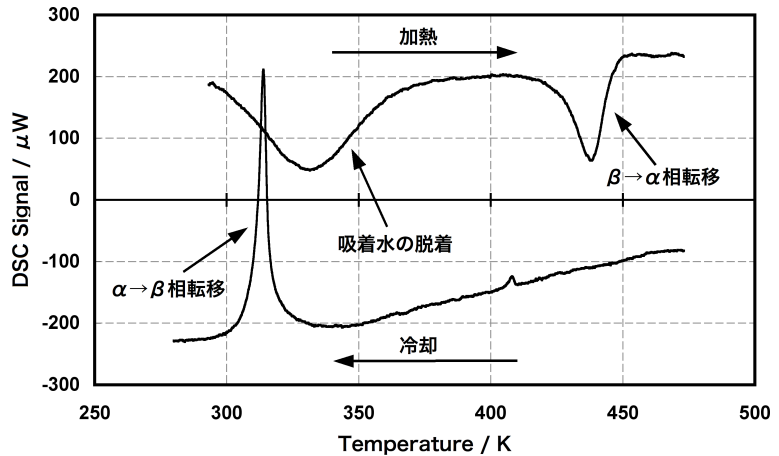


Fig. 2. AgI ナノ粒子の DSC パターンとその帰属

から 443 K の間で起こるのに対し、冷却側では β/γ 相のピークは 403 K 以下で徐々に現れるものの、318 K まで α 相由来のピークが保持されていることが明らかとなった (Fig. 3)。また、 α -AgI の XRD パターンからピーク位置の最小自乗により格子定数を算出したところ、バルクとほぼ同様であり、得られた AgI ナノ粒子は、 α 相の構造はバルクと同じまま、低温まで保持されていることが示唆された。これらの結果より、AgI ナノ粒子は β/γ と α 相間の相転移において 100 K 以上の大きなヒステリシスを示し、冷却時に α 相が約 320 K という低温まで保持されることが明らかとなった。イオン伝導度に関しては現在測定中であり、詳細は当日報告する予定である。

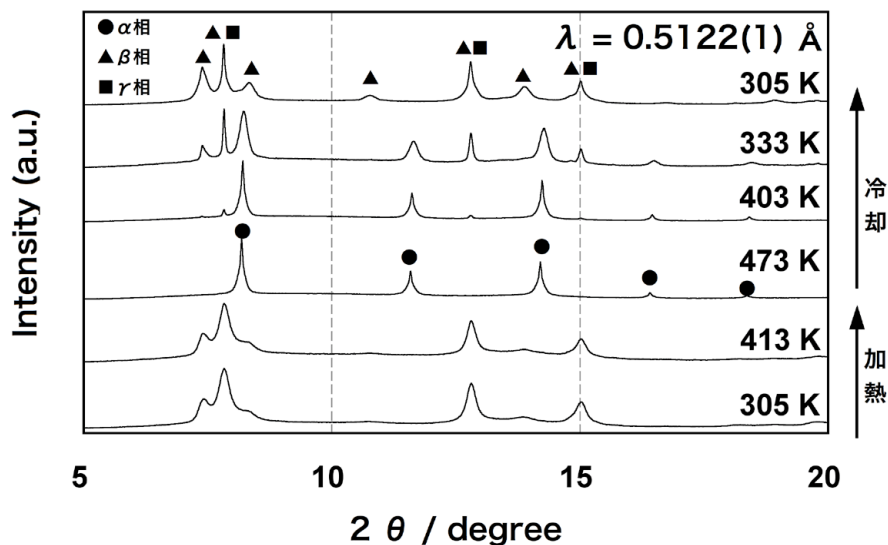


Fig. 3. AgI ナノ粒子の XRD パターンの温度依存性