

ヨウ化銀ナノ粒子における相挙動の粒径依存性

(九大院理) ○米村 貴幸、山田 鉄兵、山内 美穂、北川 宏

<序論>

ヨウ化銀には高温相の α 相 ($> 147\text{ }^\circ\text{C}$) と低温相の β/γ 相という代表的な3つの固体相が存在する。その中でも α 相は副格子融解の状態にあり、高い銀イオン伝導性を有することから、超イオン伝導体と呼ばれている。我々は、これまで平均粒子径が11 nmのヨウ化銀ナノ粒子において、冷却過程における α 相の消失温度が $50\text{ }^\circ\text{C}$ 近くまで低下することを発見した。本研究では、異なる粒子径のヨウ化銀ナノ粒子を合成し、 α 相と β/γ 相間の相転移の粒径依存性について検討した。

<実験方法>

ヨウ化銀ナノ粒子は、保護剤である poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) の存在下、硝酸銀水溶液とヨウ化ナトリウム水溶液を混合することにより合成した。得られたナノ粒子に原料を加え、反応を繰り返すことで粒子径を制御した。合成は室温、遮光容器中でおこなった。原料および副生成物は、孔径が50 nmのメンブレンフィルタで濾過、洗浄することにより除去した。

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。示差走査熱量測定 (DSC) および粉末 X線回折 (XRD) の温度変化を測定することによりヨウ化銀ナノ粒子の相挙動を調べた。DSCの温度範囲は $0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、昇温/降温速度は 5 K/min で測定した。XRDは温度範囲 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $200\text{ }^\circ\text{C}$ で測定をおこなった。

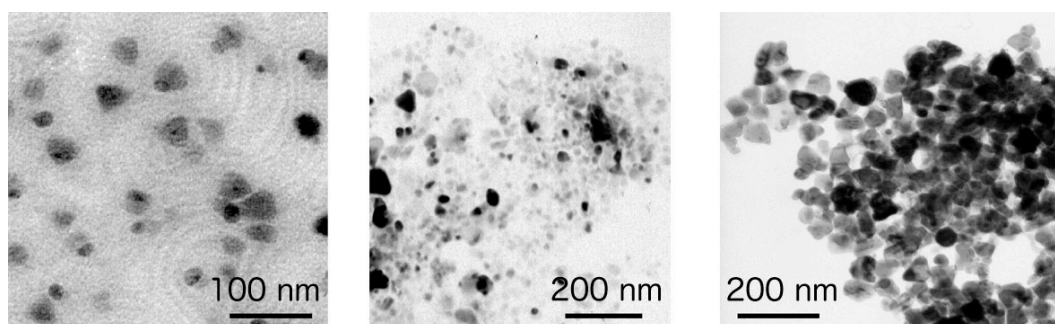


Fig. 1. ヨウ化銀ナノ粒子のTEM写真

<結果と考察>

合成した試料のXRDパターンには原料と副生成物由来のピークは観測されず、純粋なAgIナノ粒子が得られたことがわかった。TEM観察から、平均粒子径はそれぞれ11 nm、24 nm、52 nmであることがわかった。Fig. 2にDSCから求めた相転移温度を粒子径に対しプロットしたグラフを示す。昇温側では、 β/γ 相 \rightarrow α 相の相転移温度は粒子径の減少に伴い若干低下しているものの、大きな変化を示さなかった。一方、降温側での α 相 \rightarrow β/γ 相への相

転移温度は、粒子径の減少に強く依存し、直径 11 nm の粒子では 44 °C まで低下することが明らかとなった。

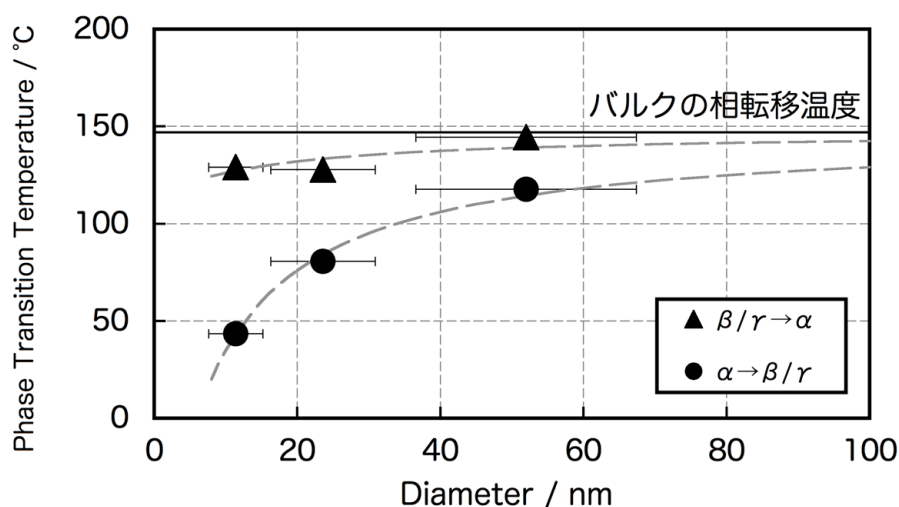


Fig. 2. DSC から求めたヨウ化銀ナノ粒子の相転移温度における粒子径依存性

次に、XRD 測定から得られた結果を述べる。完全に α 相へ転移した 200 °C における AgI ナノ粒子の格子定数は粒子径によらずほぼ同じ値であることから、ヨウ化銀の格子構造は粒子径に依らないことが示唆された。Fig. 3 のプロットは α 相に特有な (0 0 2) 面からの回折ピークの面積量の温度変化をあらわしており、AgI ナノ粒子の α 相を中心とする構造相図に対応するものである。この結果から、AgI ナノ粒子の相転移温度には大きなヒステリシスが観測され、その程度は粒子径の減少とともに大きくなることが明らかとなった。AgI ナノ粒子における α 相の消失温度の低下は、結晶サイズの減少により現れた特異なヒステリシスによるものであることがわかった。

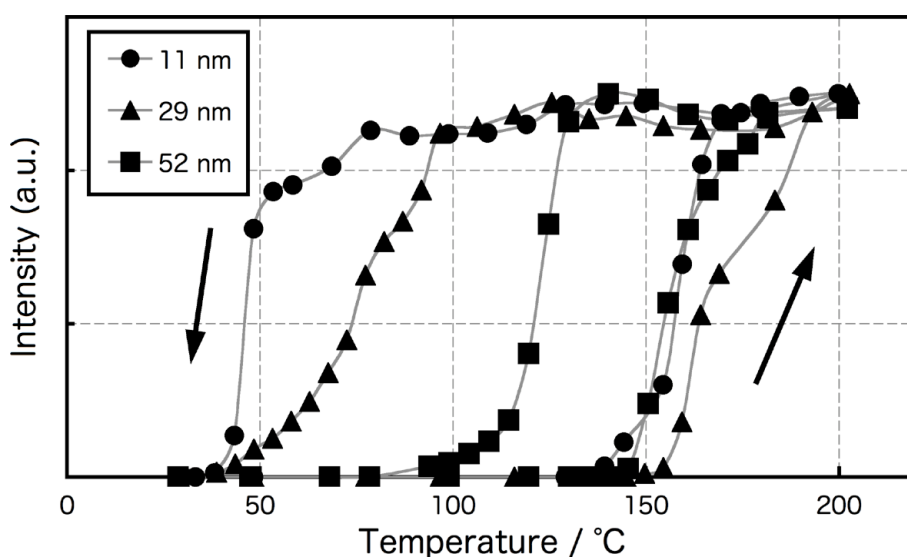


Fig. 3. 各粒子径での XRD の回折強度の温度変化