

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750056

研究課題名（和文） 超イオン伝導性ナノ粒子の界面制御と相転移挙動の解明

研究課題名（英文） Interfacial control and phase transition behavior of superionic nanoparticles

研究代表者

牧浦 理恵 (MAKIURA RIE)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：30457436

研究成果の概要（和文）：有機-無機複合材料を基盤としたナノスケールイオン伝導体に関して、サイズの違いがイオン伝導特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし研究を遂行した結果、イオン伝導性ナノ粒子が0℃以下の低温においても構造が変化することなく、高いイオン伝導性を保持することがわかった。

研究成果の概要（英文）：Nanoscale effects on ionic conduction of organic-inorganic hybrid nanoparticles have been examined. As a result, it was found that high ionic conductivity of the nanoparticles remains even low temperatures below 0℃.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：自然科学

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(共通基礎研究)

キーワード：ナノ材料, 複合材料・物性, イオン伝導, 新エネルギー, ナノデバイス

## 1. 研究開始当初の背景

物質をナノメートルサイズにすることで、バルクでは見られない特異な相挙動（融点降下、高温相の低温安定化など）を示すことが、金属や酸化物微粒子において報告されている。一方で、ヨウ化銀（AgI）は、固体でありながら液体並みの高いイオン伝導度を示す代表的な超イオン伝導体として知られている。この超イオン伝導性は、ヨウ化物イオン（I）の間を銀イオン（Ag<sup>+</sup>）が液体のように高速移動する副格子融解と呼ばれる現象によるものである。この超イオン伝導体に関しては、固体イオニクスの分野において、特異なイオン伝導挙動に基づく学術的な観

点に加え、安全な電池や高性能センサなど、電気化学デバイスへの応用の観点からも盛んに研究がおこなわれている。バルク結晶状態のAgIにおいては、超イオン伝導状態（ $\alpha$ 相）は147℃以上でのみ実現し、この温度以下では伝導性に乏しい相（ $\beta/\gamma$ 相）として存在する。

これまで、この超イオン伝導相をより低い温度まで保つための努力がなされており、AgIをガラスマトリックスとともに溶解し急冷（クエンチ）することによる $\alpha$ 相の室温保持が報告されている<sup>1</sup>。しかしながら、急冷で得られた $\alpha$ 相は再加熱により再びバルクAgI同様、 $\beta/\gamma$ 相に転移してしまう。また、

AgI を多孔性無機物質の細孔中に形成させ、その相転移と細孔サイズの関係に関する報告がなされているが、このような固い型を用いた系では、実際の AgI の形状、大きさを明らかにするのは困難であった。

最近我々は、有機ポリマーであるポリ(N-ビニル-2-ピロリドン) (PVP) で保護された様々なサイズの AgI ナノ粒子を合成することに成功し、そのサイズとイオン伝導性および超イオン伝導相の相転移との関係を明らかにした。10 nm から 50 nm の範囲でサイズを制御することに成功し、超イオン伝導状態 ( $\alpha$ 相) の相転移温度がナノ粒子のサイズに大きく依存することを発見した。10 nm のナノ粒子においては、 $\alpha$ 相が室温まで保たれることを明らかにした。この超イオン伝導実現温度はこれまで報告されている AgI 系物質の中では最も低い温度である。さらに、4°C という低い温度においてもバルクに比べて 10 万倍以上も高いイオン伝導性を有し、これは 2 成分系物質の中では最も高い値である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機-無機複合材料を基盤としてナノスケールでのイオン伝導体の合理的構築法を開拓し、ナノ界面がイオン伝導特性へ及ぼす影響およびナノサイズ効果を明らかにすることである。研究期間内においては下記 2 項目に着目し、超イオン伝導固体と有機ポリマーの融合、そして精密なサイズ制御および界面状態の解析により、新たな界面化学機能の開拓やイオン伝導の量子効果の発現といった新規ナノイオニクスの創製を目指す。

### 1) 有機ポリマー保護による AgI ナノ粒子の界面制御および界面状態の解明

申請者はこれまで、PVP を保護ポリマーとした AgI ナノ粒子の作製を行った。ナノ粒子において  $\alpha$ 相が低温まで保持された理由として、表面エネルギーの増大に伴う高温相の安定化に加え、AgI ナノ粒子と界面を形成する保護ポリマーの影響も考えられる。PVP は AgI の良伝導体であることが報告されていることから、ナノ粒子/PVP 界面付近では AgI が PVP へ拡散し、この拡散が引き起こした界面付近での電荷のアンバランスが冷却時の  $\beta/\gamma$ 相への転移を抑制している可能性がある。このことを明らかにするためには、PVP 以外の保護ポリマーを適用して界面状態を変化させ、相転移挙動を明らかにする必要がある。保護ポリマー及び界面の影響を明らかにすることで、ナノ粒子内だけでなく、ナノ粒子間のイオン伝導も変化させることが可能となり、系全体のイオン伝導メカニズムの解明が期待される。

### 2) 10nm 以下の AgI ナノ粒子の相転移挙動の解明

我々はこれまでに、AgI ナノ粒子のサイズが小さくなるにつれ、超イオン伝導相の転移温度 ( $T_c$ ) が低下し、10nm のナノ粒子においては、 $T_c$  が 40°C と非常に低い温度であることを明らかにした。さらにサイズの小さいナノ粒子においては、 $T_c$  がより低下することが予想される。また、相転移現象はある程度の大きさをもつ凝集体において起きるため、数 nm 程度の極めて小さいナノ粒子においては、相転移が消失する可能性も考えられる。そこで、本研究期間内では、10nm よりも小さいサイズの異なるナノ粒子の作製を遂行し、その相転移挙動を徹底的に明らかにする。

## 3. 研究の方法

### 1) 様々な官能基を有する有機ポリマーで保護された AgI ナノ粒子の作製とサイズ制御

合成原料となる金属塩や金属錯体そして有機ポリマーが溶媒に可溶であり、ハロゲン化銀が沈殿析出するという特性を生かし、溶液プロセスを基盤としたナノ粒子の合成を行った。溶液プロセスの利点は、溶液の沸点以下の低温度かつ常圧のマイルドな条件で合成が可能であることである。合成された AgI 自体は不溶であるが、可溶性のポリマーに保護されているため溶媒に均一に溶解 (分散) させることができるため、溶液状態と固体状態のふたつの側面から研究を進めることができる。

得られた AgI ナノ粒子に関しては、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた粒径測定、粉末 X 線回折 (XRD) 測定による結晶相の同定を行った。

### 2) 温度可変 XRD による相転移挙動の解明

温度可変 XRD 測定により相構造変化をより詳細に調べた。放射光による高輝度の X 線と高感度の検出器を用いることで、少ない試料量で精度の高い XRD パターンを得ることができる。窒素吹き付け装置を用いて温度可変の XRD 測定を行った。また、粉末 XRD パターンの解析を行うことで、ナノ粒子内の各相の比率およびその温度変化、さらに格子定数の変化を調べた。

キャピラリーに封入したヨウ化銀ナノ粒子を加熱・冷却させながら粉末 X 線回折により構造変化を確認した。

試料の形状：粉末状にしガラスキャピラリーに封入し測定に用いた

回折計：大型デバイシェラーカメラ

検出器：イメージングプレート

温度の調整：高温側---高温窒素ガス吹き付け型装置により温度制御 (300K-470K)、低

温側---低温窒素ガス吹き付け型装置により温度制御 (90K-300K)

波長: 0.5 Å

波長校正: CeO<sub>2</sub> の回折ピークにより実際の波長を算出

ブランク試料温度校正: 90K-470K の間を 50K 刻みで、熱電対を使用して試料近傍の温度を測定した

測定: 透過型粉末回折。初期状態 (室温) の回折パターンを記録後、低温測定を 10K 刻みで 90K まで行った。その後、超イオン伝導状態 ( $\alpha$  相) になる温度 (470K) まで加熱し、 $\alpha$  相であることを確認するために回折パターンを記録した。再度低温まで下げて、室温に加熱するサイクルを行った。

#### 4. 研究成果

1) 放射光 X 線回折手法を用いたヨウ化銀-ポリマーナノ粒子の低温結晶相挙動

10 ナノメートルのサイズを有する有機ポリマー保護ヨウ化銀ナノ粒子に関して、放射光 XRD を用いて低温における結晶相を調べた。その結果、冷却過程において、約 40 °C で超イオン伝導相である  $\alpha$  相から  $\beta/\gamma$  相への相転移が見られ、それ以降の低い温度では、 $\beta/\gamma$  相の状態であることが明らかとなった。

室温から 90K の間の低温測定においては構造相転移は観測されず、 $\beta$  相および  $\gamma$  相の 2 相混合状態が保持されていることがわかった。加熱測定においては、420K 付近から  $\alpha$  相由来のピークが観測され、470K においては  $\alpha$  相の単相状態であることを確認した (図 1 (a))。冷却過程では、305K 付近まで  $\alpha$  相のピークが観測され、さらに低い温度では  $\beta$  相および  $\gamma$  相の混合状態であった (図 1 (b))。

近年、バルクでは見られない不純物や欠陥に起因した接合障壁の緩和や、イオンの移動に伴うスイッチングといったナノイオニクス現象が見出され、ナノイオニクスでは、電子だけでなく空間を占有できるイオンの輸送現象を用いることができるため、これまでの電子工学で実現し得なかった新規デバイスやナノ構造体反応場構築することができる。しかしながら、ナノサイズにおけるイオン伝導体の基礎物性についての知見が極めて少なかった。今年度は、低温におけるイオン伝導挙動および結晶状態に関する知見が得られ、これらは極寒地でも動作可能な全固体電池への実現に寄与することが期待される。

2) ヨウ化銀-ポリマーナノ粒子の低温におけるイオン伝導挙動

10 ナノメートルのサイズを有する有機ポリマー保護ヨウ化銀ナノ粒子に関して、インピーダンス法を用い室温よりも低い温度に

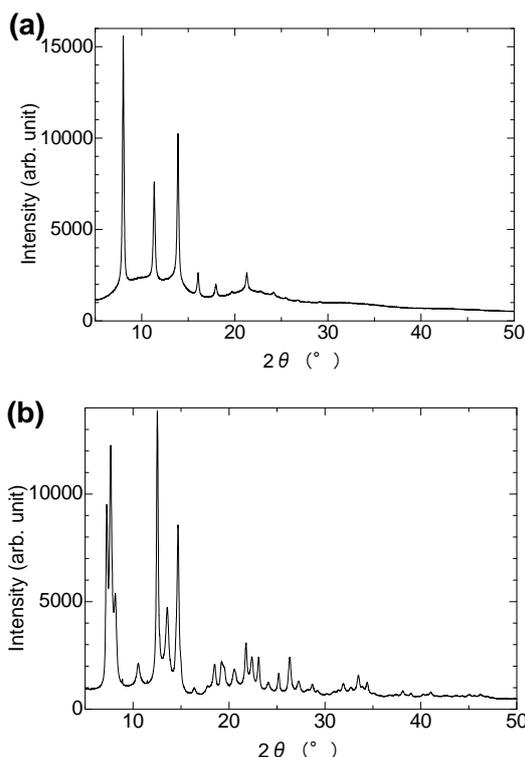


図 1 10nm AgI ナノ粒子の XRD パターン (a) at 470 K, (b) at 90 K.

おけるイオン伝導度を調べた。その結果、-190 °C において、抵抗率が約  $2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  であった。このことより、ヨウ化銀ナノ粒子は、室温のみならず、極めて低い温度においても高いイオン伝導性を有することが明らかとなった。

3) ナノスケール酸化チタンの構造相転移挙動の解明

Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の組成を有する酸化チタンナノ粒子は、温度変化に伴い結晶構造が変わり、導電性も変化することが知られている。ナノスケールの酸化チタンに関する相挙動を調べるため、昇温・冷却させながら XRD 測定を行い、各温度における結晶相状態を調べた。そ

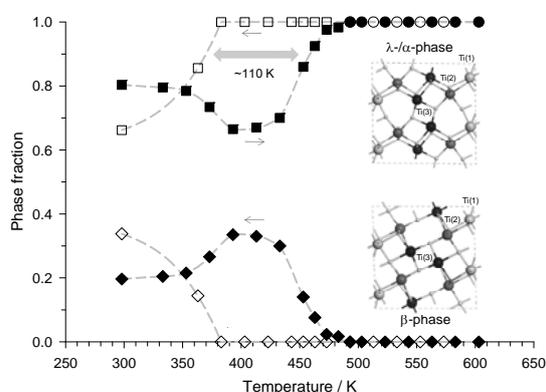


図 2 酸化チタンの相転移挙動

の結果、 $\lambda$ 相と呼ばれる準安定状態が室温で出現し、冷却過程において大きな温度ヒステリシスが観測された(図2)。この挙動はバルク状態では見られないため、ナノスケール化したことに起因する特徴的なものであることが明らかとなった。

#### 4) リチウムイオン電池の界面制御

全固体型リチウムイオン電池においては、固体の活物質のまわりを液体の電解質が取り囲む従来の電池とは異なり、固体と固体が接する部分でイオンの挿入・移動が起こるため、異種固体間の接合状態が特性に大きな影響を与える。この接触界面状態向上のため、界面に金属錯体を修飾し、膜厚と電池特性との関係を調べた。

本研究では、電極活物質として広く用いられるコバルト酸リチウムの表面をシアノ架橋金属錯体を用いて液相法によりナノスケールで修飾し、電解質との界面状態が特性に与える影響を調べた。

コバルト酸リチウム表面を液相法を用いてシアノ架橋金属錯体で修飾し、積層回数により膜厚の制御を行った。積層状態は、IR吸収スペクトルおよびSEM像、EDXマッピングにより確認した。また、交流インピーダンス法により電気伝導性を測定し、電池セルを製作して電極活物質としての評価を行った。また、未修飾のコバルト酸リチウムとの比較を行った。

図3に表面修飾後のコバルト酸リチウムのIR吸収スペクトルを示す。シアノ架橋金属錯体に含まれるシアノ基に由来するピーク

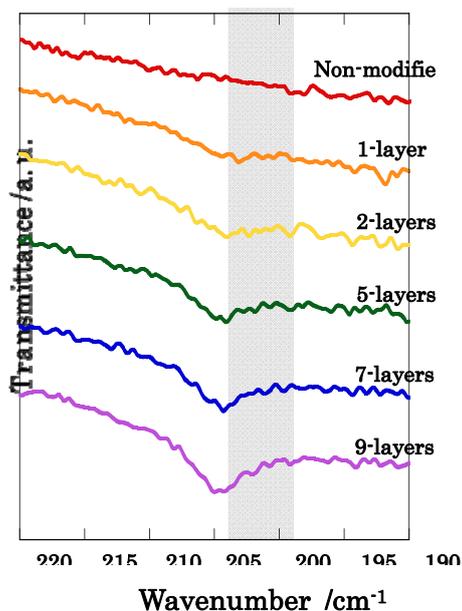


図3 IR spectra of  $\text{LiCoO}_2$  modified by Prussian blue layers.

ク ( $2050 \text{ cm}^{-1}$ ) 強度が、層数の増加に伴い増加していることから、シアノ架橋金属錯体が layer-by-layer でコバルト酸リチウム表面に積層されていることが示唆された。また、SEM像およびEDXマッピングから、シアノ架橋金属錯体層はコバルト酸リチウム表面に均一に分布していることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

R. Makiura, Y. Takabayashi, A. N. Fitch, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Prassides  
“Nanoscale effects on the stability of the  $\lambda$ - $\text{Ti305}$  polymorph”  
Chemistry Asian Journal, 査読有,  
6巻, (2011)1886-1890

[学会発表] (計1件)

忠永清治、寺川真悟、土山幸平、牧浦 理恵、辰巳砂昌弘「シアノ架橋金属錯体によるコバルト酸リチウム表面の修飾と特性評価」  
日本化学会第92春季年会(2012年3月27日、慶應義塾大学、日吉キャンパス)

[図書] (計1件)

牧浦理恵、北川 宏「第4節 ヨウ化銀ナノ粒子の室温超イオン伝導と相転移のナノサイズ効果」  
サイエンス&テクノロジー “イオン伝導体の材料技術と測定方法” (2011) 15頁

[その他]

ホームページ等

[http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/thesis/r\\_makiura.html](http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/thesis/r_makiura.html)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧浦 理恵 (MAKIURA RIE)

大阪府立大学 21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：30457436