

ゾルーゲル法による $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 薄膜の合成

Sol-gel synthesis of $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ thin films

南部 風太

指導教員 大倉 利典, 吉田 直哉

工学院大学 先進工学部 応用化学科 機能性セラミックス化学研究室

本研究はゾルーゲル法によって、安定で高いイオン伝導性をもつ $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 薄膜を合成することを目的とする。 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を作製し、スピンドロートおよび焼成を行うことで薄膜を合成した。Na 源に NaNO_3 を用いた時、溶媒条件を検討することで非晶質の膜が得られた。また、Na 源に NaPF_6 を用いた時、わずかに結晶化が進行した無色透明な膜が得られた。焼成条件を検討することで、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 相が得られると期待できる。

キーワード：ゾルーゲル法、固体電解質、薄膜、イオン伝導

1. 緒言

$\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (R=希土類元素) 系結晶化ガラスには組成や熱処理温度の違いで $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3 型), $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5 型), $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9 型) の 3 つの結晶相が存在する。中でも N5 型構造は Fig. 1 に示すような SiO_4 四面体の 12 員環構造を希土類元素 R で結合した隙間が 3 次元のトンネル構造を持つ。そして、このトンネル構造を移動性ナトリウムイオンが電荷キャリアーとして通るため、安定で高いイオン伝導性をもつことが知られている。

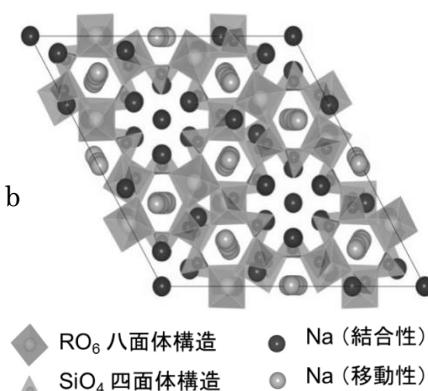


Fig. 1 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造

これらのナトリウム超イオン伝導体は、一次電池、二次電池、ナトリウム-硫黄電池 (NAS 電池)、化学センサーなどへの応用が可能である。従来の電池では電解質に液体が使われており、容量、コスト、安全性などが課題となっている。固体電解

質で代替することにより高容量で安全性に優れた電池の実現が期待されている。

本研究では、薄膜の合成にゾルーゲル法を用いた。ゾルーゲル法を用いることにより低温での合成が可能になるので、キャリアーであるナトリウムイオンが損失しにくくなる。更に、液体で混合し合成できるので、ナトリウムイオンを均一に分散させることができる。そのため、イオン伝導性の向上が期待できる。また、ゾルーゲル法を用いて薄膜にすることで粒界による抵抗が小さくなる、結晶配向の制御や小型化・軽量化が可能となる、などのメリットがあげられる。以上のことから、本研究では、ゾルーゲル法による $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 薄膜の合成を目的とする。

2. 実験

2.1. 前駆体溶液の作製

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 前駆体溶液および薄膜の合成フローチャートを Fig. 2 に示す。Si 源として $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、Y 源として $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ に加え、30 min 揚拌した。また、Na 源として NaNO_3 , NaPF_6 のいずれかを $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ とイオン交換水の混合溶媒に加え、30 min 揚拌した。これらの溶液を混合・揚拌し、Na 源の異なる 2 種類の $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を作製した。

2.2. 薄膜の作製

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を用いて、洗浄したガラス基板(Corning 社製EAGLE XG®)にスピノンコーティング(1500 rpm, 10 sec)を行った。その後、焼成(500°C, 30 min)を行い、炉冷して薄膜を得た。得られた薄膜に対してX線回折(XRD)測定を行った。

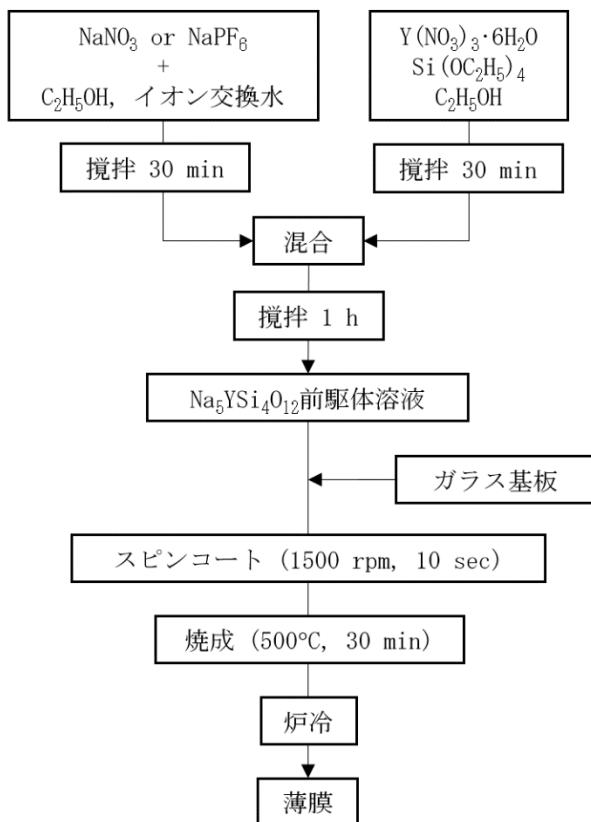


Fig. 2 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 前駆体溶液および薄膜の合成フローチャート

3. 結果および考察

3.1. 使用試薬の検討結果

Na源として NaNO_3 を用いた前駆体溶液は、無色透明であった。成膜すると、基板上に NaNO_3 が析出した。そこで、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ とイオン交換水の混合溶媒に $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$ またはポリビニルアルコール(PVA)を添加することで溶媒の粘度を上げた。その結果、白濁した膜が得られた。Na源として NaPF_6 を用いた前駆体溶液は、無色透明であり、成膜しても目視では析出物は見られず、無色透明な膜が得られた。

3.2. $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 薄膜のXRD測定

得られた薄膜のXRDパターンと $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ のICDDデータをFig. 3に示す。Na源として NaNO_3 を用いた薄膜(sample 1)は NaNO_3 が検出された。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ とイオン交換水の混合溶媒に、 $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$ を添加した薄膜(sample 2)とPVAを添加した薄膜(sample 3)では特定のピークは検出されなかったので、非晶質の膜が得られた。また、Na源に NaPF_6 を用いた薄膜(sample 4)では未知相が検出された。

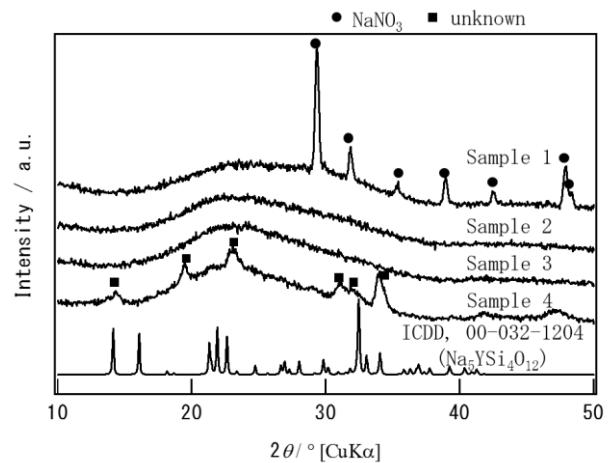


Fig. 3 薄膜のXRDパターン

4. 結論

Na源に NaNO_3 を用いた薄膜は前駆体溶液の粘度を上げたことで非晶質の薄膜を合成できた。また、Na源に NaPF_6 を用いた薄膜は無色透明であり、わずかに結晶化が進行した膜が得られた。いずれの薄膜も、焼成条件の検討によって、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 相が得られると期待できる。

5. 今後の予定

今回得られた非晶質の薄膜(sample 2, 3)と、未知相が検出された薄膜(sample 4)について、焼成条件の検討を行う。