



# シリコンクラスレート生成過程の解明

朝倉 博行, 中野 秀之  
近畿大学

キーワード : シリコンクラスレート, *in situ* XRD

## 1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池の負極材料として、現在は炭素材料が用いられている。これをケイ素系材料に転換することで負極のエネルギー容量が約 10 倍にも増加することが期待されている。しかし、ケイ素負極には充放電時に電極面積が 4 倍以上に膨張して崩壊するという課題が存在する。シリコンクラスレート(包接物)は酸化・還元時に体積が変化しないため、この課題を解決できる可能性がある。本研究では、NaSi を熱処理し、脱 Na 反応によりシリコンクラスレートが生成する反応機構を明らかにすることを目的としている。

## 2. 実験内容

金属 Na および金属 Si を 1:1 のモル比で混合した試料を BN りつぽに入れ、小さな圧力容器内で 650 度で 24 時間加熱することで前駆体である Zintl 相の NaSi を合成した。この試料をシュレンク管中で真空引きしながら 450 度で加熱することで I 型あるいは II 型シリコンクラスレートの合成を試みた。この際、450 度の加熱時間を 1 分、1 時間、4 時間とした試料の *ex situ* XRD 測定を 0.8 Å で行った。また、前駆体 NaSi を合成した圧力容器ごとあいち SR に持ち込み、グローブボックス内でキャピラリーチューブに詰め、BL5S2 が所有する *in situ* XRD セルに取り付けた。真空引きしながら、毎分 10 度で 600 度まで昇温したときの XRD パターンの変化を追跡した。

## 3. 結果および考察

図 1 (上部) に NaSi を真空中、450 度で 1 分、1 時間、4 時間保持した試料の *ex situ* XRD パターン、また、図 1 (下部) に NaSi, I 型シリコンクラスレート, II 型シリコンクラスレートおよび金属 Si, 金属 Na, BN の文献値を示す。450 度到達後、1 分間保持した試料はそのほとんどが NaSi として存在しており、450 度におけるシリコンクラスレートへの変化は速度論的に支配されていると考えられる。1 時間後の試料には相対的に II 型が多く含まれるのに対して、4 時間加熱した試料は I 型が多く含まれていた。現在のところ II 型から I 型への構造変化が起こりうるのかは不明である。また、*in situ* 測定も試みたが、前駆体がほとんど  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  となっており、前駆体調整時あるいは輸送時に水分と反応してしまっていたものと考えられる。今後はこの点を改善してもう一度 *in situ* 測定を試みる予定である。

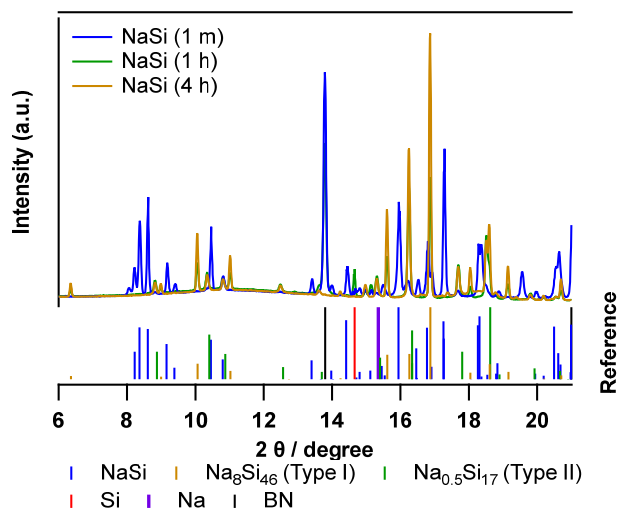


図 1 NaSi を真空中、450 度で 1 分、1 時間、4 時間保持した試料の *ex situ* XRD パターン

## 4. 参考文献

1. P. T. Hutchins *et al.*, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 5160–5167.