



## シリコンクラスレート生成過程の解明 2

朝倉 博行, 小笠原 勇人, 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体積が 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(包接化合物)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窒化ほう素のつぼに入れ、小さな压力容器内で 650°C 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。この試料をグローブボックス内でキャピラリーチューブに詰めてから、あいち SR に持ち込み、BL5S2 所有の in situ XRD セルに取り付けた。真空引きしながら、毎分 10°C で 600°C まで昇温したときの XRD パターンの変化を 0.8 Å の X 線を利用して追跡した。

### 3. 結果および考察

図 1 に in situ XRD セルをターボ分子ポンプで真空引きしながら、毎分 10°C で 600°C まで昇温したときの XRD パターンの変化を示す。初期状態のピークは NaSi と一致しているものの相対強度比は一致していない。これはキャピラリー中の試料に不均一性があったためと考えられる。360°C までは主に熱膨張によるピークシフトが見られるが、その後、500°C まで昇温するにつれて I 型のシリコンクラスレートである  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  が徐々に生成した。更に試料温度を 500°C で維持したところ、NaSi はほぼなくなり、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  の生成が確認された。一方、リートベルト解析により、昇温中の試料の構造変化の解析を試みたものの、試料の不均一性の影響で定量的な解析までには至らなかった。

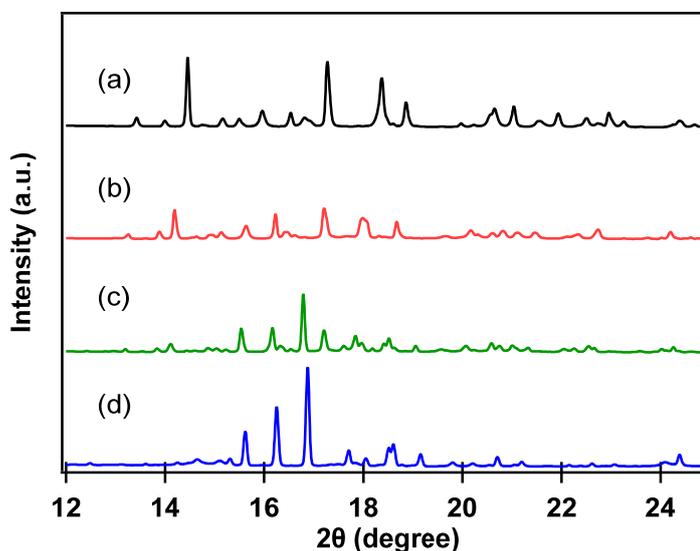


図 1 In situ XRD 測定結果 ((a) 初期状態, (b) 360°C 到達時, (c) 500°C 到達時, (d) 500°C, 30 分間維持後)

### 4. 参考文献

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