



シリコンクラスレート生成過程の解明 3

朝倉 博行¹，小笠原 勇人¹，中野 秀之¹，田淵 雅夫²

¹近畿大学，²名古屋大学

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体積が 4 倍以上に膨張するという問題が存在する．シリコンクラスレートは Li の脱挿入時に体積がほとんど変化しないため，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，小さな金属製の圧力容器内で 650°C で 48 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．ターボ分子ポンプとダイアフラムポンプを用いて真空引きしながら，毎分 10°C で 500°C まで昇温し 500°C で 30 分間保持したもの(ターボ分子ポンプ: Run 1, ダイアフラムポンプ: Run 2)、ターボ分子ポンプを用いて真空引きしながら毎分 50°C で 580°C まで昇温し，580°C で 30 分間保持したもの(Run 3)、毎分 50°C で 500°C まで昇温し 500°C で 30 分間保持したもの(Run 4)の計 4 種類の条件で 0.8 Å の X 線を利用して in situ XRD 測定で前駆体からシリコンクラスレートが生成する様子を観察した．

3. 結果および考察

図 1 に測定結果の一例として，ターボ分子ポンプで真空引きしながら，毎分 10°C で 500°C まで昇温し 500°C で 30 分間保持した際の XRD 測定結果を示す．初期状態のピークは NaSi と相対強度とピーク位置とも一致した．390°C 付近で I 型のシリコンクラスレートである $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ のメインピークの生成が確認された(図中の●のところ)．その後 500°C まで加熱していくと，徐々に I 型シリコンクラスレートが生成していく様子を観察できた．さらに 500°C で 30 分間保持すると，一部不純物も存在するが主に $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ が生成した．現在，リートベルト解析による定量的な解析を行っているところである．

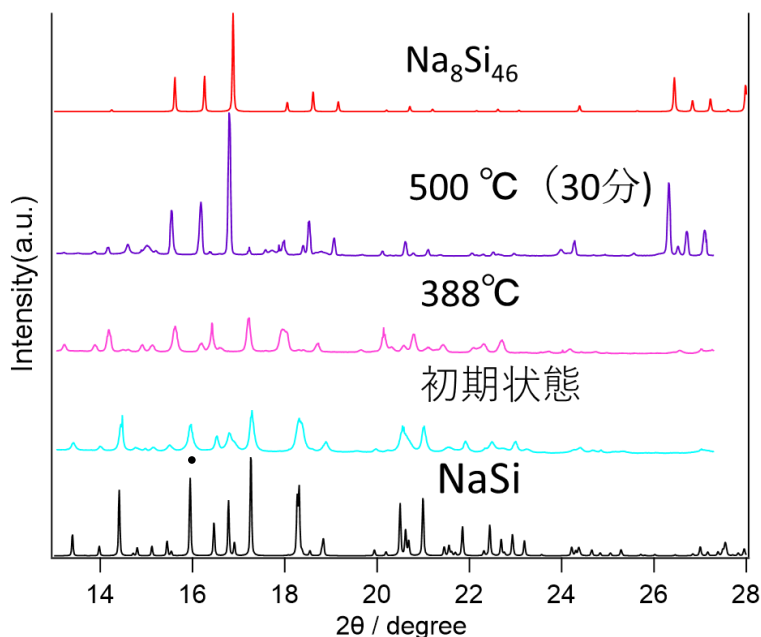


図1. insitu XRD測定結果(Run1)

4. 参考文献

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