



シリコンクラスレート生成過程の解明 4

小笠原 勇人, 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。特に II 型シリコンクラスレートは、I 型よりも空間の大きなケージ構造を持つため^[1]、負極材料としての応用価値が大きいと考えられている。本研究では in situ XRD 測定を用いた II 型クラスレートの生成反応機構解明を試みた。

2. 実験内容

前駆体である NaSi 粉末をグローブボックス内でキャピラリーチューブに詰め、あいち SR にて BL5S2 の in situ XRD セルに取り付けて、ターボ分子ポンプを用いて真空引きしながら 2 種類の測定を行った (Run 1, Run 2)。Run 1 では室温で毎分 10°C で 300°C まで昇温しその後、300°C で 10 分間保持、さらに毎分 10°C で 10°C 昇温、10 分間保持を繰り返し、400°C までこのサイクルを行った。400°C で加熱を続けていくと新たなピークが出現した。Run 2 では室温から毎分 10°C で 400°C まで昇温した後、400°C で 1.5 時間保持した。これら 2 種類の条件で波長 0.8 Å の X 線を用いた in situ XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に Run 2 において 400°C に到達してから 1.5 時間保持した際の XRD パターンを示す。Run 2 では最終的に I, II 型シリコンクラスレート、ダイヤモンド型 Si、未反応 NaSi が共存していた。400°C 到達時に I 型が徐々に生成し、約 10 分保持後について、II 型が徐々に生成した。In situ セルを利用しているため、キャピラリーチューブの回転は行っていない。ダイヤモンド型 Si は加熱中に生成した微結晶が回折条件を満たした際に鋭いピークを示したと考えている。II 型クラスレートが比較的短時間かつ低温側 (400 °C 付近) で生成する様子が捉えられた。今後、これらの時系列データを基にリートベルト解析により各相の生成量を評価し、II 型シリコンクラスレートの生成機構について検討するとともに、安定した合成条件の確立を目指す。

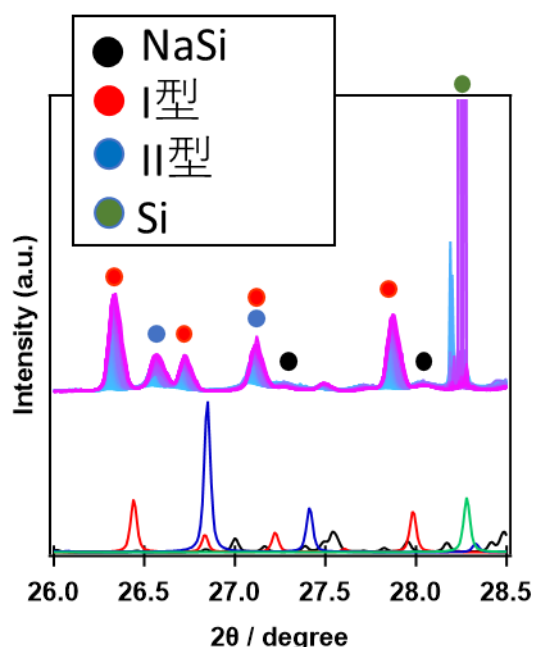


図 1. NaSi を 400°C まで加熱し 1.5 h 保持後、冷却した際の in situ XRD 測定結果 (上段) および参照データ (下段, 黒: NaSi, 赤: I 型, 青: II 型, 緑: Si)

4. 参考文献

[1] H. Horie et. al., *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 129–135.