

## 非晶質 SiO 系材料の構造解析 Structure Analysis on Amorphous SiO

浅田 敏広<sup>a</sup>, 平田 秋彦<sup>b</sup>, 小原 真司<sup>c</sup>, 今井 英人<sup>a</sup>  
Toshihiro Asada<sup>a</sup>, Akihiko Hirata<sup>b</sup>, Shinji Kohara<sup>c</sup>, Hideto Imai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)日産アーク, <sup>b</sup>(国)東北大学原子分子材料科学高等研究機構, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nissan Arc Ltd., <sup>b</sup>AIMR, Tohoku Univ., <sup>c</sup>JASRI

酸化物ガラスの SiO 非晶質構造の詳細を明らかとするために、熱処理温度条件の異なる試料を高エネルギーX線回折法により測定を実施し、温度変化に伴う局所構造変化を解析した。得られた結果を基にリバースモンテカルロシミュレーションを実施したところ、3 Å 以上の中距離秩序に変化が認められた。

**キーワード：** SiO、高エネルギーX線回折、非晶質構造解析

### 背景と研究目的：

Li イオン 2 次電池は、太陽光発電や地熱・風力発電などの自然エネルギーを利用した再生可能エネルギーから生み出された電力を一時的に蓄え、利用状況に応じてエネルギーを供給・消費を行うスマートグリッドにおける設置型蓄電池としてのキーデバイスのみならず、温室効果ガスや有害ガスを排出しないゼロエミッション電気自動車に搭載される蓄電池として活用されてきている。

現行の市販 Li イオン 2 次電池は、負極活物質としてカーボン、正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub> や LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> などの層状遷移金属酸化物を利用するのが代表的な構成となっているが、それぞれの活物質に貯蔵できる Li 量(容量)が、不足している。電気自動車の航続距離や家庭用蓄電池電力供給時間を考慮するとさらに高容量な活物質の開発が必要である。

カーボン負極の理論容量が 372 mAhg<sup>-1</sup> であるのに対して、高容量負極材料の候補の Si 系負極は 4200 mAhg<sup>-1</sup> であるものの、Li 合金形成時の体積膨張が約 10% と大きく、充放電サイクル(Li の挿入脱離)を繰り返すと、微粉化が進み電極として機能しなくなるなど、耐久性に問題がある。一方、非晶質一酸化珪素(SiO)負極は、1200 mAhg<sup>-1</sup> 以上の可逆容量を持つ。容量こそ少ないが、一部不均一性(Si や SiO<sub>2</sub>)を導入した状態でカーボンと複合化することで、体積変化が Si に比べ低く長寿命化できる可能性が指摘されている。充放電時の SiO の局所構造を理解することでさらに高容量化、長寿命化を狙いたい、現在までに 2 つの構造モデルが提案されているものの結論が出ていない。

1 つは、Y.Hwa ら(Electrochem.Soc.154(2007)1765)による一酸化珪素中の Si<sup>2+</sup> と酸素のランダム結合モデル[1]と、W.-S. Chang ら(Energy Environ. Sci. 5(2012)6896)による Si(0) と SiO<sub>2</sub>(4+) の 2 相混合モデル[2]である。

本研究では、上記の背景の基、合成後の試料を各温度条件下で焼鈍することにより、中距離秩序構造の変化に注目し、構造モデルの妥当性について明らかとすることを目的として、高エネルギーX線回折測定により構造解析を行った。

### 実験：

試料は、SiO 粉末を真空中で熱処理温度 200°C、800°C、および 920°C で 3 時間保持したものを測定用試料とした。測定に際し、リンデマントタイプのガラスキャピラリー(φ1.0 mm)に封止したものを実験に用いた。高エネルギーX線回折測定は BL04B2 付属の 2 軸回折計を用いた透過型、入射エネルギーは 61.46 keV を適用し、ビーム径は 0.38 mm である。測定範囲は、0.3°~48°の角度範囲を 24 時間かけ測定を行い、2013B 課題よりも S/N を改善した。

### 結果および考察：

熱処理を施した 200°C、800°C、および 920°C の高エネルギーX線回折チャートを Fig.1 に示す。図より、回折チャート中の各ピークに結晶性由来の鋭い回折ピークは存在せず、幅の広いハロ

パターンよりなることが分かり非晶質であることを確認した。さらに、3.8°付近に注目すると、熱処理温度が上昇すると共に、ピーク形状が変化し、920°C 試料では明瞭な結晶 Si の 111 ピークとなることが分かった。

各試料のピーク形状の変化の詳細を明らかとするため、Fig.1 の各データに対し、測定による因子・補正を考慮しデータ処理を行った。Fig.2(a)に偏光因子・吸収補正・非干渉性散乱項について各パラメータを考慮し、原子散乱因子で規格化を行うことにより構造因子  $S(Q)$  を求めた結果を示す。

各ピーク共にほぼ一致しているが、4 Å 近傍でピークに相違が認められた。これは、熱処理温度が上昇するとともに、Si-Si が発達しているためと考えられる。言い換えるなら、結晶 Si 成分が増加していることに対応している。さらに、データ処理を行い、規格化した構造因子  $S(Q)$  のフーリエ変換を行い、2 体分布関数  $g(r)$  を得た結果を Fig.2(b) に示す。SiO の均一構造としてリバースモンテカルロシミュレーション解析を行ったところ、各ピークは Si-O 1.62 Å、Si-Si 2.35 Å、O-O 2.66 Å、Si-Si 3.08 Å、Si-O 3.94 Å として説明ができることが分かった。3 Å までの局所構造には大きな変化はなく、3 Å 以上の領域でピーク形状の変化が認められ、熱処理に伴い、中距離秩序構造の変化が存在することが明らかとなった。

#### 今後の課題：

現段階では、構造モデルの最終決着はつけられなかった。今後は①ランダム結合、および②Si(0)+Si<sup>4+</sup>を初期構造として、数百原子規模の単位胞を用い、各  $G(r)$ 、 $S(Q)$  の説明が行えるように、リバースモンテカルロシミュレーションを行い最終モデルを得る予定である。

#### 参考文献：

- [1] Y.Hwa et al., *Electrochem. Soc.*, **154** (2007) 1765.
- [2] W.-S. Chang et al., *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6896.

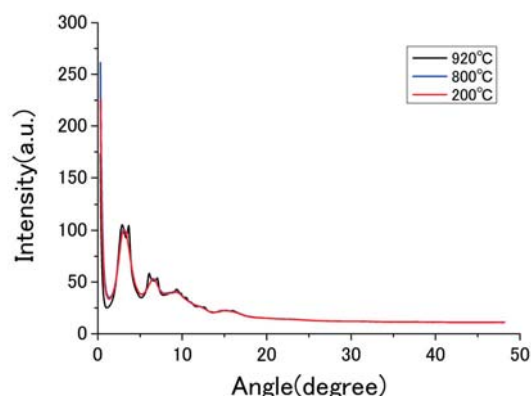


Fig.1. SiO 試料の高エネルギーX線回折チャート

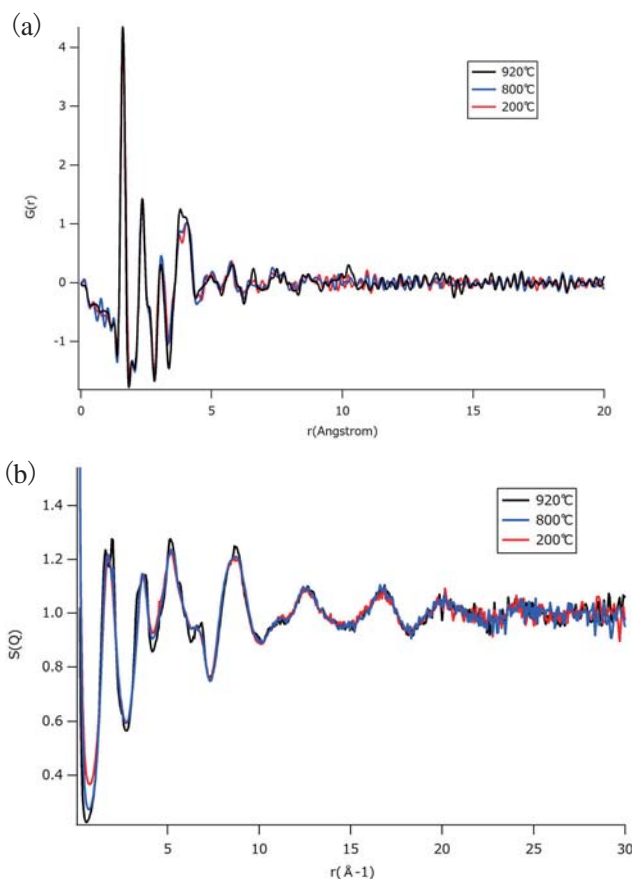


Fig.2. SiO 試料の(a)構造因子  $S(q)$ と(b)二体分布関数  $g(r)$