

## シリコンナノシートに担持したリチウムの電子状態の解明

## Local Structure Analysis of the Silicon nano sheet / Lithium Composites by XAFS

大橋 雅卓<sup>a</sup>, 中野 秀之<sup>a,b</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 与儀 千尋<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
 Masataka Ohashi<sup>a</sup>, Hideyuki Nakano<sup>a,b</sup>,  
 Masahiro Ogawa<sup>c</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Chihiro Yogi<sup>c</sup> and Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>豊田中央研究所, <sup>b</sup>JST さきがけ, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Toyota central R&D labs., inc, <sup>b</sup>JST-PRESTO, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

シリコンナノシートの積層体である層状ポリシランと金属リチウムとをアルゴン雰囲気下でミリング処理する事で層状ポリシラン/リチウム複合体を形成した。この複合体の局所構造を解明するため、Si 及び Li の K 吸収端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行った。その結果、本複合体中のリチウムは一価のリチウムカチオンとして存在しており、系中で Si - Li 結合を形成していることが示唆された。

Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi composites were prepared by mechanical milling of layered polysilane (Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) and Lithium (Li). In order to investigate the local structure of these composites, Si and Li K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements were performed. The obtained results suggest that the Li in the Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi exists as a lithium cation and formed Si-Li bond.

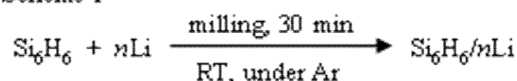
**Keywords:** Silicon, Lithium, Nano sheet, Composite material

**背景と研究目的：** シリコンナノシート (SiNS) はシリコンの六方晶構造を有する 2 次元シート状材料であり、これらが積層した層状ポリシラン (Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) やシロキセン (Si<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>) は、新たなシリコンビルディングブロックとして注目を集めている。特に SiNS の特長である原子レベルのナノシート構造からは、量子効果などの特異な物理現象が予期され、エネルギー変換材料、光・電子デバイス、センサーなど多方面への応用が期待される。これまでに我々は、SiNS の単層剥離<sup>1</sup>、有機修飾による新規機能の付与<sup>2,3</sup>を報告した。さらに近年、Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> と金属リチウム (Li) とをアルゴン雰囲気下でミリング処理することで複合体 (Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi) の合成にも成功した。本研究では、Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi の構造を解明するため、放射光軟 X 線による Si 及び Li の K 吸収端 XANES 測定を行い、局所構造を解析した。

**実験：** Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>は既報<sup>4</sup>の手順に従い、CaSi<sub>2</sub>合金を酸処理して調製した。得られたSi<sub>6</sub>H<sub>6</sub>と金属Liを乳鉢に秤とり (Si/Liモル比6/1, 6/3, 6/6)、アルゴン雰囲気下で30分間ミリングすると、

緑色から暗緑色に着色したSi<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi (n = 1,3 and 6) が得られた (Scheme 1)。

Scheme 1



Si-K端 (1830 ~ 1870 eV) およびLi-K端 (45 ~ 80 eV) のXANES測定は、立命館大学SRセンター BL-2, BL-10で実施した。得られたXANESスペクトルからSi及びLiの局所構造を評価した。分光結晶にはKTP(011)を用い、測定モードは、試料蛍光による全蛍光収量法 (FY) で行った。測定試料は、導電性両面テープを用いて測定用SUSプレートに固定し、アルゴン雰囲気下に密閉した。

得られたXANESスペクトルを、比較試料、又はFEFFシミュレーションから得たXANESスペクトルと比較する事でSi及びLiの局所構造を推定した。

**結果、および、考察：** Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 及び Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/nLi の Si-K 端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>は 1836 eV 付近から吸収が立ち上がり、1840, 1847 eV に吸収ピークを持つ緩やかな

スペクトル形状を示した。一方,  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  は, Li 導入量 ( $n$ ) の増加に伴い, 吸収ピークの立ち上がり位置が僅かに低エネルギー側へシフトした。また 1846 eV に新たな吸収ピークが確認された。これらの結果は,  $\text{Si}_6\text{H}_6$  と Li との複合化により Si の電子状態及び局所構造が大きく変化した事を示している。

観測された Si-K 端 XANES スペクトルの変化は, FEFF シミュレーションで求めた Si-H 及び Si-Li のモデル構造の XANES スペクトルと定性的に傾向が一致した。これは,  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  において Si-Li 結合が形成していることを示唆している。また別途実施した IR スペクトル測定からも Si-Li 結合の形成が支持された。

$\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  の Li-K 端 XANES スペクトル (Fig. 2) には, 60.5 eV に吸収ピークが確認された。比較試料 (塩化リチウム:  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ ) の XANES スペクトルとの比較から,  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  中のリチウムは一価のリチウムカチオン:  $\text{Li}^+$  として存在していると推定した。一方,  $\text{Si}_6\text{H}_6/6\text{Li}$  において観察された 63~65 eV のブロードな吸収ピークは, ベースラインの設定により形状や強度が大きく変化するため, 詳細な解析は出来なかった。これは測定試料の電気伝導性が低く (絶縁性), 試料のチャージアップが強く影響した為と考える。

以上の結果から,  $\text{Si}_6\text{H}_6$  と Li とのミリング処理により得られた  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  において, Li は  $\text{Li}^+$  として存在し, Si-Li 結合を形成していると推察した。今後, 本測定で得られた局所構造情報を基に, 材料設計, 改良を進めることで, 新たな機能性 SiNS の創出に繋がると考える。

## 文 献

- [1] H. Nakano et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6303
- [2] Y. Sugiyama et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 5946
- [3] H. Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2710
- [4] S. Yamanaka et al., *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 307

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1] M. Ohashi, H. Nakano, C. Yogi and T. Ohta, The Ceramic Society of Japan, The 25th Fall Meeting: 3K03 (口頭発表)
- [2] M. Ohashi, H. Nakano, C. Yogi and T. Ohta, The Chemical Society of Japan, The 93th Spring Meeting: 3B3-08 (口頭発表)

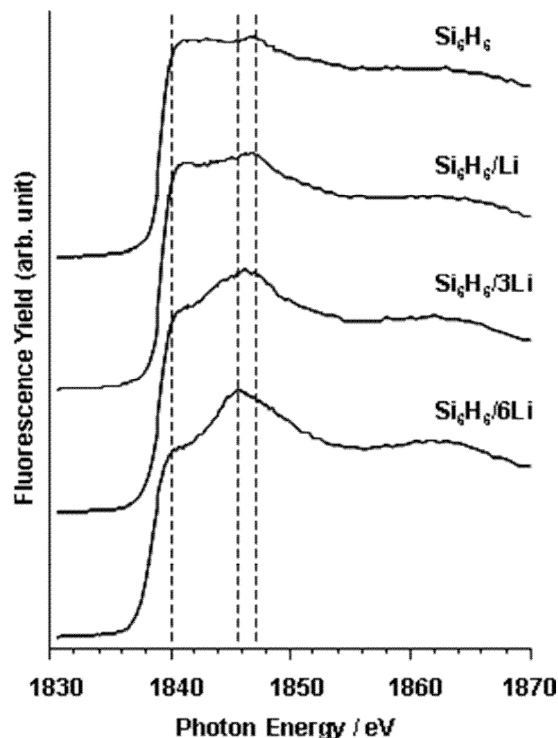


Fig. 1. Observed Si K-edge XANES spectra of  $\text{Si}_6\text{H}_6$  and  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$

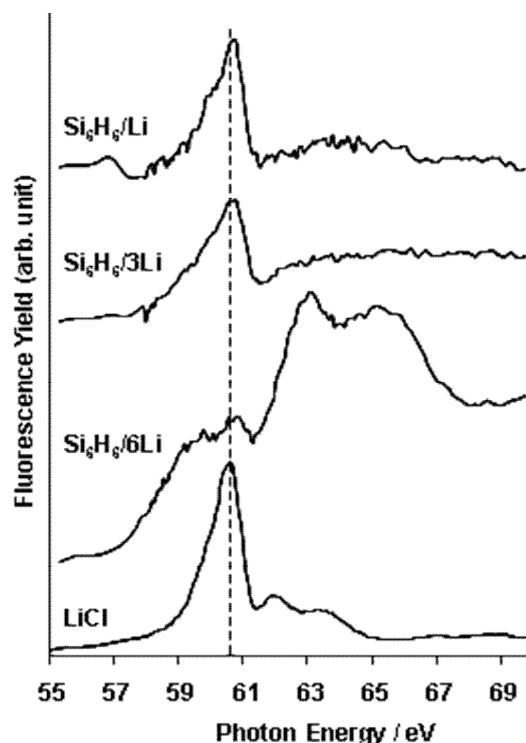


Fig. 2. Observed Li K-edge XANES Spectra of  $\text{Si}_6\text{H}_6/n\text{Li}$  and LiCl