

## Na-Sn をフラックスとした Si クラスレートおよび SiC の合成

(近畿大理工) ○植田 愛結・山田 晃太朗・加藤 颯真・松尾 司・中野 秀之  
 Crystal Growth of Si Clathrate and SiC using Na-Sn Flux (*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Ayu Ueda, Kotaro Yamada, Soma Kato, Tsukasa Matsuo, Hideyuki Nakano

Si clathrates are inclusion compounds, as shown in Figure 1, and are expected to be applied as novel materials for solar cells and as anode active materials in lithium-ion batteries. In this study, Si clathrates were synthesized by removing Na from the Zintl phase NaSi in a  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  flux<sup>1)</sup>. Figure 2 shows the crystalline phases of the samples obtained under different conditions. At a heating temperature of 550 °C, Type-I Si clathrates were formed, while Type-II Si clathrates grew as the temperature increased. Notably, heating at 600 °C for 3 hours resulted in the formation of single-phase Type-II Si clathrates.

A Na-Si-Sn alloy with a molar ratio of 6:2:1<sup>2)</sup> was placed in a BN crucible, sealed in a SUS tube under an argon atmosphere and heated at 500 °C for 48 hours. To remove excess Na, the obtained alloy was treated with methanol, followed by the removal of Sn using hydrochloric acid. As a result, it was found that plate-like SiC was formed (Figure 3). The growth mechanism of this SiC is currently under consideration.

**Keywords :** Si clathrates; SiC; single crystal, Na-Sn flux

Si クラスレートは、図 1 に示すような包接化合物であり、新規の太陽電池やリチウムイオン電池の負極活物質への応用が期待されている。本研究では、Zintl 相の一つである NaSi を  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  のフラックス中で Na を脱離させることで、Si クラスレートの合成を行った。図 2 に各条件で得られた試料の結晶相を示す。加熱温度が 550°C の場合には Type I クラスレートが成長し、温度の上昇に伴い Type II が成長した。600°C で 3h 加熱すると、Type II の Si クラスレートが単相で得られた。

また、モル比 6:2:1 の Na-Si-Sn 合金<sup>2)</sup>を BN ろつぽに入れ、それをアルゴン雰囲気中で SUS 管に封入し 500°C で 48 h 加熱した。得られた合金から過剰な Na を除去するためにメタノール処理を行い、Sn は塩酸で除去した。その結果、板状の SiC が成長することを見出した(図 3)。この SiC の成長機構に関しては現在調査中である。

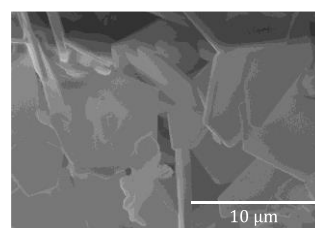
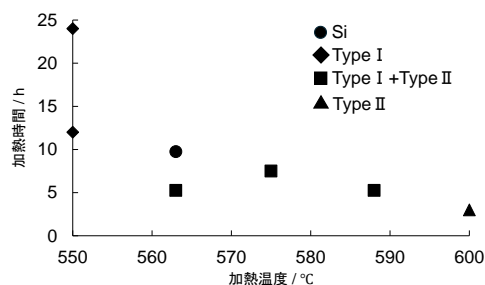
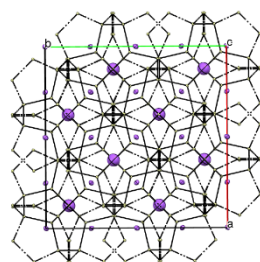


図 1 Type II の Si クラスレート結晶構造

図 2 各加熱条件での生成相

図 3 SiC の SEM 像

- 1) Haruhiko Morito et al. *Crystals* **2021**, 11, 808
- 2) H. Morito et al. *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 351-355