



# 単層カーボンナノチューブに内包されたヨウ素の電子状態の解析

伊達 怜実, 石井陽祐, 川崎晋司  
名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード：リチウムイオン電池, カーボンナノチューブ, XANES

## 1. 背景と研究目的

現在一般的に用いられているリチウムヨウ素電池は正極にはヨウ素、負極に金属リチウムを用いた全固体一次電池の一種で、短絡した場合にも自己修復できるなど高い安全性を持っている。当研究室では、カーボンナノチューブ(SWCNT)内にヨウ素を内包しヨウ化リチウムの酸化還元をチューブ内で行うことで、ヨウ化リチウムの導電性を向上させ二次電池化を目指す研究を行っている。充放電実験により可逆的な反応が行われていることは確認できているが、実際にヨウ素やヨウ化リチウムがどのようにチューブ空孔に貯蔵されているか、充放電に伴ってどのように変化しているかは確認できていない。本研究では、充放電過程の各段階において試料を取り出し、I-L<sub>3</sub> 吸収端近傍構造スペクトルを測定した。

## 2. 実験内容

作用極に SWCNT、対極にカーボンファイバーを用いた。1 M LiI 水溶液内で 0.8V vs. Ag/AgCl で定電位電解を行い、ヨウ素を SWCNT 内に内包させた。この試料を I@SWCNT とする。取り出した I@SWCNT を一晩自然乾燥させ、I@SWCNT を作用極、リチウム金属を負極として二極セルを構築し、アルゴン雰囲気下で充放電測定を行った。電流値は 50 mA/g(SWCNT)で行い、電解液には 1 M LiTFSI/DOL:DME = 1:1 を用いて 2.0 V – 3.9 V までの充放電過程の各段階において測定を止め、試料(作用極)を取り出し、BL6N1 にて XANES 測定を行った。試料はポリプロピレン製フィルムで覆い、He 置換雰囲気下の室温で実施した。エネルギー校正には K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の S-K 吸収端を、測定時の検出モードは蛍光収量法を用いた。測定した XANES スペクトルの解析には Athena<sup>[1]</sup>を使用した。

## 3. 結果および考察

Fig.1 に単体のヨウ素、LiI、充放電の各段階で取り出した試料の XANES スペクトルを示す。ヨウ素を内包しただけの段階(放電前)では、単体のヨウ素と似たスペクトルが得られ、I<sub>2</sub> の状態のものが多くということがわかる。また、LiI には特徴的なショルダーピークが現れた。放電後の試料にも同じ傾向がみられ、LiI に近い状態になっていると考えられる。放電後、充電した試料では、I<sub>2</sub> と LiI の中間のような状態になっており、LiI から I<sub>2</sub> に酸化されたが LiI も反応しきらずに残っていることが確認できた。

## 4. 参考文献

[1] B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 532-541 (2005).

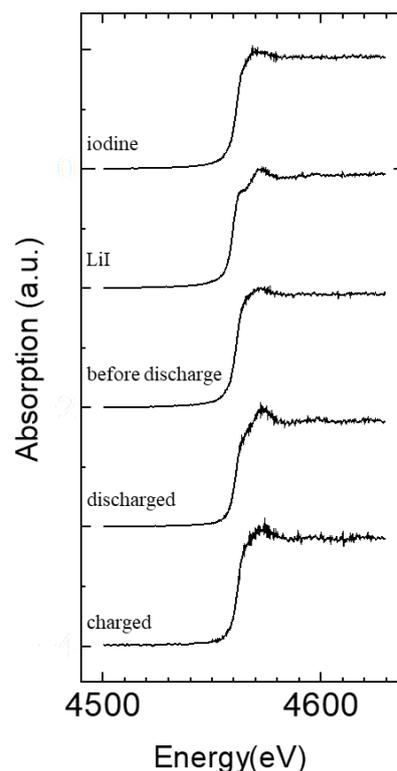


Fig.1 XANES profiles of iodine, LiI, and the samples at the each stage of the charge-discharge process.