



カーボンナノチューブ電極内の各充放電段階における ヨウ素・硫黄の電子状態の解析

伊達怜実, 糟谷栞, 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, ヨウ素, 硫黄, XANES

1. 背景と研究目的

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はグラフェンを筒状に丸めた構造をもち、機械的強度や電気伝導性に優れ、安定した細孔分布をもつ材料であることなどから多方面での応用が期待されている。当研究室では SWCNT 内に様々な分子を内包し、電池電極材料としての応用や、特殊な反応場として利用することを目指している。本実験は、SWCNT に内包した硫黄・ヨウ素の分子が、どのような電子状態で存在しているかを確かめるために行った。

2. 実験内容

ガラス管内に SWCNT と固体ヨウ素・硫黄を真空封入し、電気炉で加熱してヨウ素・硫黄内包 CNT (I@SWCNT, S@SWCNT) を得た。作製したサンプルを作用極、リチウム金属を負極とした二極セルを構築し、アルゴン雰囲気下で充放電測定を行った。電解液は I@SWCNT では 1 M LiTFSI / DOL・DME に 1 wt% LiNO₃ を溶かしたものの、S@SWCNT では 0.1 M LiBF₄ / DOL・DME を用いた。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 S-Kedge XANES 測定を行った。試料は X 線透過性のポリプロピレンフィルムで覆い、He 置換雰囲気下の室温で実施した。エネルギー校正には K₂SO₄ 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。

3. 結果および考察

それぞれの測定で得られた XANES スペクトルを Fig.1 に示す。

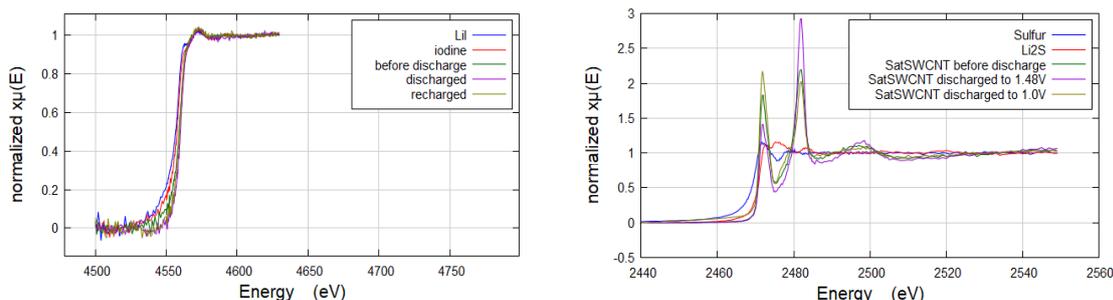


Fig.1 各充放電過程における I@SWCNT (左)、S@SWCNT (右) の XANES スペクトル。

I@SWCNT の実験では、単体のヨウ素・LiI に比べて吸収端が高エネルギー側にわずかにシフトしていることは確認できたが、充放電過程に伴う変化はほとんど見られなかった。

S@SWCNT の試料では、単体の S に比べ吸収端が高エネルギー側にシフトし、Li₂S に近い吸収がみられた。放電過程の試料については、S@SWCNT と大きな変化は見られなかった。

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).