



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

横谷優奈、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：リチウムヨウ素電池、カーボンナノチューブ、XANES

1. 背景と研究目的

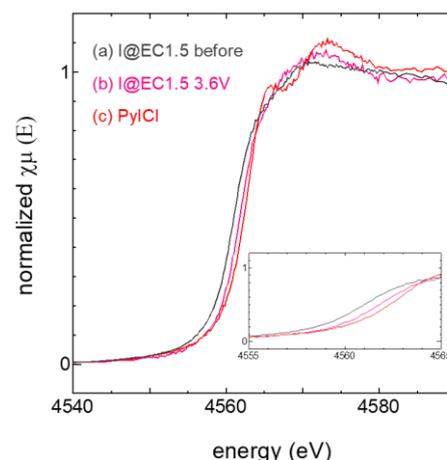
現在一般的に用いられているリチウムヨウ素電池は、正極にヨウ素、負極に金属リチウムを用いた電池であり、高容量・高エネルギー密度である点や安全性の高さから様々な分野から注目を集めている。当研究室では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 内にヨウ素を内包し I/I⁰、I⁰/I⁺二段階の酸化還元を行うことで、電池の高電圧・高容量化を目指している。充放電実験によって二段階の酸化還元反応が行われていることを確認し、10月に実施された XAFS 測定において、充電後のヨウ素が 1 価の陽イオンとして存在していることを確認することができた。そこで、異なる平均チューブ径を持つ SWCNT を使用した場合でも同様の結果が得られるか確認することを目的として、各充電過程において試料を取り出し、I-L₃吸収端近傍構造スペクトルを測定した。

2. 実験内容

作用電極には前回 (実験番号 20221018) よりも平均直径の小さい SWCNT-1.5 (EC1.5)、対電極に活性炭素繊維を用いた。1.0 mol/L NaI 水溶液内で 0.8 V vs. Ag/AgCl の電位を 20 分間印加することで、ヨウ素を EC1.5 内に内包させた。この試料を I@EC1.5 とする。取り出した I@EC1.5 を一晩 70°C の乾燥機の中で乾燥させ、I@EC1.5 を正極、リチウム金属を負極として二電極式セルを構築し、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 (g はヨウ素質量を示す) で行い、電解液にはジオキソラン (DOL) とジメトキシエタン (DME) を体積比 1:1 の割合で混合した溶媒に対して、リチウムトリフルオロメタンスルホニルアミド (LiTFSA)、硝酸リチウム (LiNO₃)、塩化リチウム (LiCl) を、それぞれ 1.0 mol/L、0.2 mol/L、0.1 mol/L の濃度になるように溶解させたものを用いた。2.6 V~3.6 V までの充放電過程の各段階において測定を止め、試料 (正極) 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 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。測定した XANES スペクトルの解析には Athena^[1] を使用した。

3. 結果および考察

Fig.1 に充電前の I@EC1.5 電極、充電後に取り出した I@EC1.5 電極、PyICI (ピリジン-塩化ヨウ素/1 価) の XANES スペクトルを示す。充電後の試料では、充電前の試料が示す吸収端と比較して、高エネルギー側にシフトしていることが確認された。また、酸化数が 1 価である PyICI の吸収端に近いスペクトルが得られた。これにより、平均チューブ径が 1.5 nm の細い SWCNTs を用いた場合でも酸化数が +1 のヨウ素が存在していることが分かった。



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).