



カーボンナノチューブに内包されたヨウ素の電気化学反応の分析 (3)

大島芽依、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：リチウム金属電池、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/I^0 、 I^0/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。電気化学測定の結果から、二段階の酸化還元反応が行われていることが確認されており、さらに本ビームラインにて昨年 10 月に行われた XAFS 測定では、0 価のヨウ素が 1 価の陽イオンに変化していることを捉えることができた。本実験はそれらの実験に引き続くものであるが、条件を変化させることでより明らかな価数変化を確認することを目的とし、 $I-L_3$ 吸収端近傍 XAFS スペクトルを測定した。

2. 実験内容

SWCNT を陽極、白金メッシュを陰極、1 M NaI aq. を電解液として用いた電気化学セルを構築し、陽極に 0.8 V vs. Ag/AgCl の電位を 20 分間印加することで $I@SWCNT$ を得た。 $I@SWCNT$ 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 CCCV 充放電測定を行った。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 ($LiNO_3$)、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。充電 (3.5 V)、放電 (3.0 V)、放電 (2.0 V) を行った各過程の電極を対象にして、BL6N1 にてヨウ素の L_{III} 吸収端 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_2SO_4 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 に各充放電過程における電極の XANES スペクトルを示す。これにより、充放電の進行に伴って SWCNT に内包されたヨウ素の酸化数が確かに I/I^0 、 I^0/I^+ の二段階で変化していることを実験的に確認できた。

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).

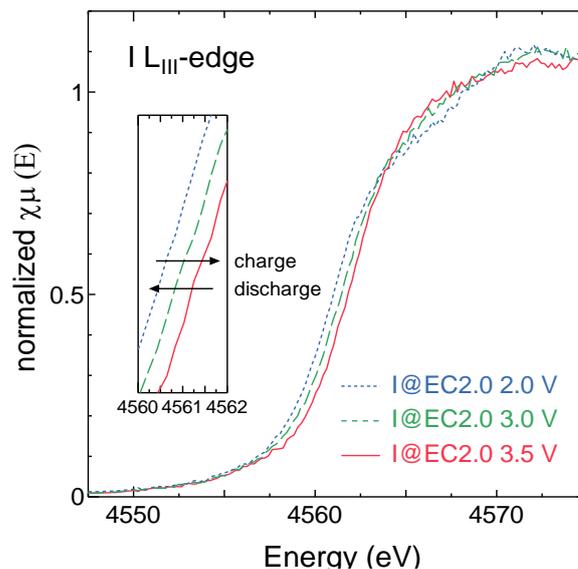


Fig.1 XANES spectrum of $I@SWCNT$.