



単層カーボンナノチューブに内包された ヨウ素の多段階レドックス反応の XAFS 分析

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：亜鉛ヨウ素電池、カーボンナノチューブ、XANES

1. 背景と研究目的

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、二段階のヨウ素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 2022 年度及び 2023 年度に行われた 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。今回は、負極としてリチウムではなく亜鉛を用いた、大気曝露下で行える水系亜鉛電池を用いた系で同様な価数変化を捉えることに加え、三つ目の酸化還元反応として Cl^-/Cl^0 の反応が起きているときのヨウ素の価数を確認することを目的としてヨウ素の L_I 吸収端と L_{III} 吸収端を対象に分析を行った。

2. 実験内容

市販の 0.05 mol/L ヨウ素溶液に、超音波分散とろ過を行いシート状にした SWCNT (バッキーペーパー) を 24 h 浸して $I@SWCNT$ を作成した。正極に $I@SWCNT$ 、負極に亜鉛箔、電解液に 10 mol/kg $ZnCl_2$ を使用して二極式セル (腐食防止のため Ti 製) を構築し、CCCV 充放電を行った。ただし、CV 充放電における電位は、CC 充放電時に現れるプラトー領域をもとに 1.2 V, 1.7 V, 2.0 V の三点を使用し、各電位でキープした電極をサンプルとして使用している。各電極を対象にして、BL6N1 にてヨウ素の L_I および 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、電位に応じてヨウ素の酸化数が可逆的に変化することを確認できた。

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).

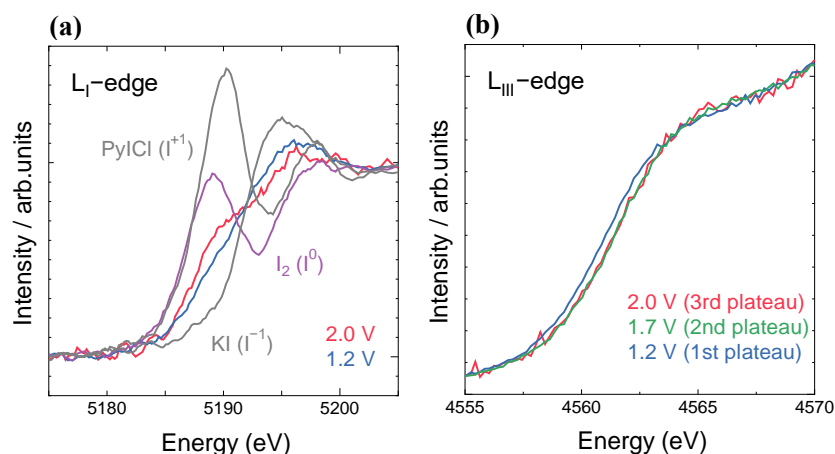


Fig.1 XANES spectrum of $I@SWCNT$

(a) L_I edge (b) L_{III} edge