

R1117

X線吸収分光測定によるマグネシウム二次電池用電解液の 電子・局所構造解析

X-ray absorption spectroscopic study on electronic and local structure of electrolyte for magnesium secondary battery

森 拓弥^a, 大門 徹也^a, 折笠 有基^a, 中西康次^b, 太田俊明^b, 内本 喜晴^a
Takuya Mori^a, Tetsuya Okado^a, Yuki Orikasa^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b, Yoshiharu Uchimoto^a

^a京都大学大学院人間・環境学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Human and Environmental studies, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

マグネシウム二次電池用電解液の配位構造を調べるために溶液でも測定できるヘリウム雰囲気下対応の測定手法を確立し、Mg K-edge の XAFS 測定を行った。これまで揮発の問題により困難であった溶液状態の XAFS 測定に成功した。得られた結果を解析したところ、電解液の構造によって、XANES の形状が大きく変化することが示された。

In order to investigate the coordination structure for liquid electrolyte of magnesium ion battery, Mg K-edge XAFS measurement was performed. Constructed liquid sample holder realized XAFS measurement of liquid at Mg K-edge. XANES of liquid electrolyte depends on their coordination structures.

Keywords: Magnesium secondary battery, Mg K-XANES

背景と研究目的: 化石資源の有効利用や、二酸化炭素排出量の大幅低減の目的とした蓄電池利用が期待されている。現行の蓄電池のうち、Liイオン二次電池は最も高い容量とエネルギー密度を持つが、前述の利用目的には不十分でありさらなる技術革新が望まれている。その1つの手立てとして多価イオン二次電池が挙げられ、中でも資源的心配の少ないMgイオン二次電池が有力な候補として研究されている[1]。しかし、Mgイオンは2価であり静電的相互作用がLiイオンよりも大きいため、電解質および活物質内での移動度が小さい課題を抱えている。我々は、電解質/負極界面での界面抵抗の小さな電解質の開発に取り組み、従来適用が困難とされていた、Mg塩/イオン液体系において、Mg金属の可逆的な析出/溶解が可能であることを見出した。しかしながら、どのような因子によって、反応の進行しやすさが異なるかの情報は皆無である。そのため、溶液中の電子・局所構造を高感度で検出可能なX線吸収分光測定を適用させ、その構造とMg電析が可能な系との相関性を検討し、新規Mgイオン二次電池用電解質開発のための設計指針を確立することを目的とした。

実験: XAFS測定は立命館大学SRセンター

BL-10の大気圧測定室にて大気圧のHeガス雰囲気中で行った。分光結晶はBeryl(10-10)を用い、測定モードはシリコンドリフト検出器による部分蛍光収量(PFY)にて行った。

本測定の試料のセッティングに関して、従来BL-10の溶液測定で用いていた10 μm厚の低密度ポリエチレン (PE) 袋に溶液試料をパッキングする方法 (前回)、ならびに本測定のために開発した7.5 μm厚のポリイミド (PI) 窓を用いたテフロン製の溶液セルを用いる方法 (今回) の2通り行った。

結果、および、考察: Figure 1 にPEフィルムを使った場合(前回)と、開発した溶液セルを用いた場合(今回)のMgBr₂/2Me THF + Mg(Et₂O)₂ のMg K吸収端XANESスペクトルを示す。両者はスペクトル形状が著しく異なっており、これより試料の状態が異なっていることがわかる。

PE袋を用いた場合、溶液が揮発して数時間程度で試料が乾燥していたことが確認された。これは溶液の揮発により生成した気体分子が、ポリエチレンフィルムの細孔から抜けたためであると考えられる。これにより試料の状態が変わってしまったと考えられる。

一方、PI 窓を用いた溶液セルでは、一晩放置しても試料が乾燥することはなく、溶液試料の体積もほとんど変化がなかった。窓材として PI を用いた場合、溶液試料の揮発が大幅に抑制され、溶液環境下での Mg の化学状態を変えることなく測定できていたと考えられる。

Figure 2 にマグネシウム 2 次電池用電解液の Mg K 吸収端 XANES スペクトルを示す。いずれのスペクトルも非常に S/N 比が低いが、この原因として低 S/B 比であったことが考えられる。通常 PFY モードで測定された XANES スペクトルは高 S/B 比であることが知られているが、本測定ではシグナルの数倍～数十倍もの弾性散乱 X 線がシリコンドリフト検出器によって検出されたため、あまり高精度なスペクトルを得られなかった。溶液セルの PI 窓は高揮発性溶液試料の保持は可能であるが、高精度なスペクトルを得ることは困難であることがわかった。

Figure 2(a)に開発した Mg の電析が可逆的に進行するとされている電解液の Mg K 吸収端 XANES スペクトルを示す。EtMgCl-THF および DCC については二核錯体を形成していると考えられ、これが可逆な Mg の電析の要因でないかと推測されてきたが、同様に電析する Br 系についてはその形状が全く異なっていた。つまり、二核錯体形成の有無にかかわらず、Mg の電析を生じさせる要因があると考えられる。

Figure 2(b)に二核錯体 (EtMgCl / THF、EtMgCl / Et₂O、1.0M EtMgBr - Et₂O) および単核錯体 (0.05M EtMgBr - Et₂O) の XANES を示す。スペクトルは錯体構造よりも、溶媒によって変化していることがわかる。また、この中で電析可能な系は EtMgCl / THF のみであるが、他の三サンプルについては形状が類似している。つまり、Mg 電析が可能な系については特徴的な電子構造を有している可能性が示された。

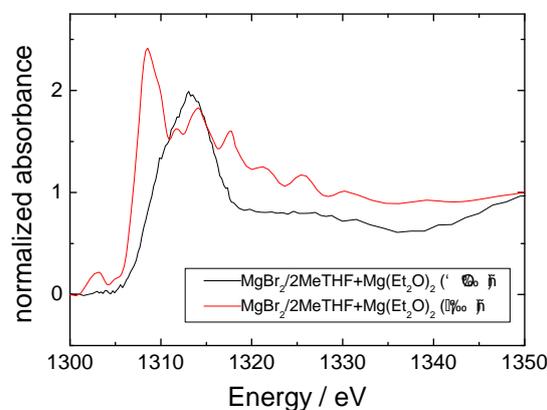
文 献

[1] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature*, **407**, 724 (2000).

論文・学会等発表 (予定)

[1] 森拓弥他、電気化学会第 80 回大会(2013 年)

Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra of



MgBr₂/2Me THF + Mg(Et₂O)₂

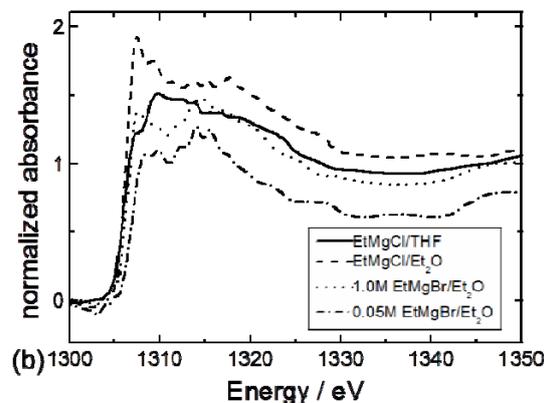
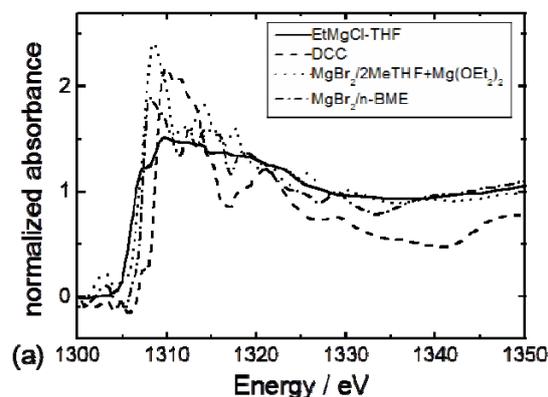


Fig. 2. Mg K-edge XANES spectra of various kind of liquid electrolytes of Mg ion battery.