

R1120

マグネシウム電池用有機系正極材料の充放電に伴う構造変化の研究

Local structure analysis of the Mg inserted in Organic Cathode Materials by XAFS

栄部 比夏里^a, 佐野 光^a, 八尾 勝^a, 与儀 千尋^b, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
 Hikari Sakaebe^a, Hikaru Sano^a, Masaru Yao^a, Chihiro Yogi^b, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a産総研 ユビキタスエネルギー研究部門, ^b立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

マグネシウム電池用正極材料として期待されるキノン類の一つ DMBQ (2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン)のマグネシウム挿入時の構造を調べるため放電中の Mg の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。実効容量の 25%、50%、75%、100% 放電後の吸収端スペクトルはアセチルアセトンマグネシウムと非常に似たスペクトルを示し、電極中では酸素の 4 配位構造に近い形で酸素に近傍に存在することがわかった。

DMBQ (2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinon) is a candidate cathode material for Mg batteries. To clarify the relationship between the structure and Mg concentration that was inserted into DMBQ, Mg K-edge XANES measurements were performed. As a result, it is revealed that the local structure around Mg atoms in discharged DMBQ is possibly equivalent to Mg in bis(acetylacetonate)magnesium that was surrounded by oxygen atoms of DMBQ in tetrahedral coordination.

Keywords: Mg batteries, cathode, 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinon, Mg K-XANES

(1) DMBQ (2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン)

背景と研究目的: 電気自動車の本格的普及のためには更なる電池の高エネルギー密度化が必要とされ、ポストリチウムイオン電池として新しい電池系が提案されている。Liの代わりにMgなど多価カチオンを形成する金属を用いた電池も一つの可能性として期待されており、これまでは無機の酸化物や硫化物へのMg挿入・脱離実験が行われてきた。Mgイオンは表面電荷密度が大きいことこのような固相内での拡散はやや難しいと考え、結晶場の弱い分子結晶となる有機系正極材料に着目した。

キノン類はリチウム電池系において2電子反応により容量を発現する[1]。Mg電池系においてMgの挿入が起こっていることを確認しているが、Mgの存在状態と位置については不明である。また放電時には結晶性が低下しX線回折測定では構造を特定できない。そのためXAFS測定により、局所構造解析をおこなった。

実験: キノン系正極材料の放電中・充電後試料は下記の通り調製した。

とアセチレンブラック、PTFEパウダーを重量比4:5:1で混合し乾燥した後グローブボックス内で0.5 mol cm⁻¹ Mg(ClO₄)₂ / γ-ブチロラクトン電解液中でMgリボンとMgワイヤーを対極、参照極に用い所定の容量の放電を行った。

(2) 放電後解体し、溶媒で洗浄を行った。電極はSUSメッシュに圧着しているが、そのままサンプルホルダーに取り付けた。

(3) 初期状態として電解液に浸漬し、洗浄した電極も準備した。

(4) XANESスペクトルのリファレンスサンプルとしてジ-n-プロポキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、水酸化マグネシウム、アセチルアセトンマグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、酸化マグネシウムの粉末を準備した。

立命館大学SRセンター BL-10にて、トランスファーベッセルを用いてサンプルの導入を行い、放電後のDMBQ電極中のMgのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はBeryl(10-10)を用い、測定モードは試料電流に

よる全電子収量(TEY)と蛍光法(PFY)にて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1、2にMg K吸収端XANES測定の結果を示す。Fig.1はDMBQの各種放電状態の電極のPFYにて測定したスペクトルであり、Fig.2は各種リファレンス試料のスペクトルである。Fig.1はDMBQの結晶性があまり高くなくことを反映し、スペクトルの微細構造は明確でなかったため詳細なピーク位置や形状の判定は困難であった。

初期状態の電極においても Mg K 吸収端スペクトルが十分観測可能であったことから、電解液に浸漬しただけで、導電剤のアセチレンブラックまたはDMBQにMgイオンが吸着することを確認した。その局所構造は、リファレンススペクトルとして測定したジエトキシマグネシウムとスペクトル形状がほぼ同じであり、DMBQのメトキシ基の近傍あるいは導電材の表面官能基近傍に吸着するものと考えられる。放電中のスペクトルは25%放電時にはアセチルアセトンマグネシウム(Bis(acetylacetonate)magnesium)に近いピーク形状に変化した。アセチルアセトンマグネシウムはMgの周囲には酸素原子が配位しており、DFT計算により最適化された分子構造では4配位構造を取ることが報告されている[2]。さらに放電を進めるとピーク形状は大きくは変化しないが、ピークトップの位置がわずかに高エネルギー側に変化した。以上のDMBQ電極中のMg K吸収端スペクトルはMg(ClO₄)₂結晶のスペクトルと大きく異なっていたため、電極中のMgの存在状態はMg(ClO₄)₂としてではなくDMBQの酸素に配位されている状態に近いと考えられる。

TEYスペクトルは強度が弱いですがピーク形状の変化の傾向はPFYスペクトルとほぼ同じであった。このことより電極材料の表面と内部ではMgの局所構造に大きな違いはないと考えられる。

今回Mg K吸収端スペクトルのリファレンススペクトルとの比較によりMgの局所構造解明を試みたが、さらに構造を詳細に特定するためには、比較的放電メカニズムのはっきりしているLi電池系での放電後のDMBQのLi周囲の局所構造との比較などにより解析を進める必要がある。

文 献

- [1] M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai and K. Yasuda, *J. Power Sources*, **195**, (2010) 8336.
 [2] S. F. Tayyari, T. Bakhshi, S. J. Mahdizadeh, S.

Mehrani, R. E. Sammelson, *J. Molecular Structure*, **938** (2009) 76.

論文・学会等発表(予定)

- [1] M. Yao, H. Sano, H. Senoh, H. Sakaebe, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and solid-state science 2012.

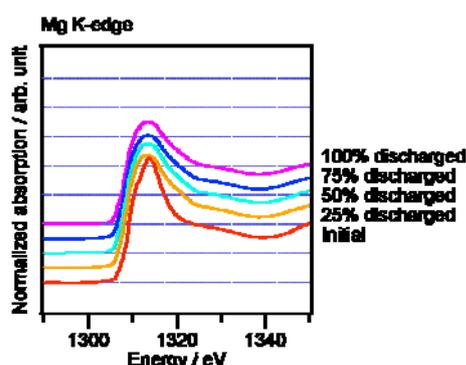


Fig. 1. Observed Mg K-edge XANES (PFY) spectra for DMBQ discharged in Mg battery system.

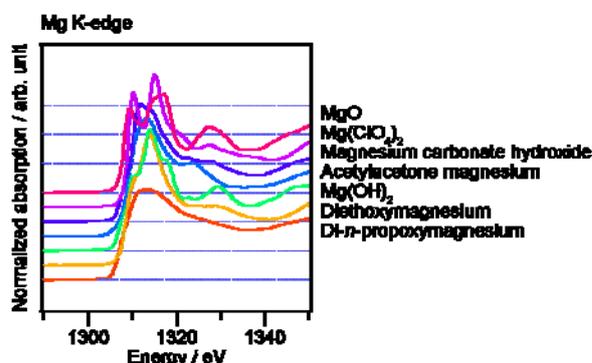


Fig. 2. Observed Mg K-edge XANES (PFY) spectra for reference samples.