

S24016

X線吸収分光による Mg 蓄電池システム内の Mg 化学種の同定

Characterisation of Mg species formed in Mg-based rechargeable batteries by X-ray absorption spectroscopy

池田 篤史^{a*}, 家路 豊成^b
Atsushi Ikeda-Ohno^a, Toyonari Yaji^b^a 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター, ^b 立命館大学 SR センター
^a Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, ^b SR Center, Ritsumeikan University

*E-mail: ikeda.atsushi16@jaea.go.jp

自動車に搭載されている蓄電池をはじめ、現在利用されている蓄電池の殆どは、リチウムイオンを利用した蓄電池（リチウムイオン電池）である。蓄電池の生産材料をリチウムだけに依存する現在の状況は、資源戦略の観点からは安全ではない。そのような観点から、リチウムイオン電池の代替蓄電池が色々と検討されているが、その候補の一つとして、第2族軽アルカリ土類元素であるマグネシウム（Mg）を利用した蓄電池システムが検討されている[1]。当該蓄電池の開発には、蓄電池システム内の電価輸送体（Mg イオン）の化学状態理解が必要不可欠である。特に、負極候補材料である金属 Mg が電解液と接触した際に起こる不動態化現象は、当該蓄電池の開発を妨げている重要課題の一つである。本課題では、Mg の化学状態を分析する方法として X 線吸収分光（X-ray absorption spectroscopy: XAS）を適用し、金属 Mg 負極と電解液が接触した際に金属 Mg 表面に生じる Mg 化合物・化学種の同定を試みた。その結果、電解液と接触しただけでは金属 Mg 表面に変化は無いが、充放電を実施すると金属 Mg 表面の化学状態が変化することがわかった。これは、充放電により金属 Mg 表面が他の Mg 化学種・化合物に変化し、当該形成相が不動態化を引き起こしている可能性を示唆している。

As alternatives to the currently dominating lithium (Li)-ion rechargeable battery, batteries based on other resources are being investigated actively and extensively. Amongst these non-Li-based batteries, the battery based on magnesium (Mg) is considered to be one of the potential candidates [1]. The currently developing Mg-based rechargeable battery system employs Mg metal as the anode, which often suffers from passivation upon contact with an electrolytic solution. Avoiding this passivation of the anode is one of the crucial issues that prevent the development of the current Mg-based battery system. Given this background, this study aims at investigating the Mg species formed on the Mg metal (anode) surface upon contact with electrolytic solutions by X-ray absorption spectroscopy (XAS). The results indicate that the surface of Mg metal is intact only upon contact with electrolytic solutions, but Mg metal converts into (an)other Mg species when electric potential is applied between the cathode and anode, and oxidation/reduction reactions occur on the anode surface. This finding is important to elucidate the passivation mechanism of the Mg metal anode.

Keywords: magnesium (Mg), rechargeable battery, Mg K-edge XAS, XANES**背景と研究目的**

現在の世界が抱える課題の一つである Green House Gases (GHG) の削減には、既存エネルギー源の利用法・バランスの検討に加え、様々な再生可能エネルギーの開発・導入が必要不可欠である。現在の再生可能エネルギーの主流は、太陽光や風力等の自然エネルギーであるが、これらのエネルギーは季節・気候の影響を多分に受ける不安定なエネルギーであり、エネルギー貯蓄源と組み合わせることで初めて安定なエネルギー源になる。現在のエネルギー貯蓄源は蓄電池であり、その中でもリチウムイオン蓄電池が支配的である。当該蓄電池の高度化・高性能化に資する研究開発が加速する一方で、蓄電池の資源をリチウム一つに依存する不安定な状態が現状である。蓄電池分野における

“リチウム依存”を緩和し、資源を分散させて安定なエネルギー貯蓄源としての蓄電池システムを構築することは、再生可能エネルギーの今後のさらなる発展・安定化には必要不可欠である。このような観点から、様々な蓄電池システムがリチウムイオン電池の代替・補完候補として検討されている[1]。そのような代替蓄電池の中で、マグネシウム（Mg）を利用した蓄電池は、リチウム蓄電池を支える重要な役割を担う可能性を有している。

現在検討されているMg蓄電池システムが抱える重要な技術課題の一つに、負極材料である金属Mgの不動態化がある。これは、金属Mgが電解液と接触した際、何らかの不動態相が金属Mg表面に形成され、結果として負極が不動態化していると考えられている。しかしながら、電解液と接触した金属Mg表面に形成される化学種・化合物や、どのような条件で金属Mg表面が化学的に変化しているか等については、推測の域を出ないのが現状である。このような背景を踏まえ、本研究では、種々の電解液に浸漬させた金属Mg表面のMgの化学状態を、X線吸収分光（X-ray absorption spectroscopy: XAS）を用いて分析した。さらに、得られた分析結果から不動態化機構についても考察した。

実験

試料調製：表面研磨した金属Mg箔（厚さ約0.5 mm）を、種々の電解液・電解質に19時間浸漬させた試料を調製した。浸漬に使用した電解液は、現在検討されているMg蓄電池システムの電解液候補であるDimethoxyethane系溶媒（グリム系溶媒）である。また、当該電解液中で充放電処理（電流密度：0.05 mA、充放電時間：10時間毎×10サイクル）した金属Mg試料（下記Table 1中の“after cycles”試料）も調製した。調製した試料をTable 1にまとめる。試料調製は全て、嫌気性グローブボックス内で実施した。調製後の試料は、同グローブボックス内で密封容器に封入、密封状態で立命館大学SRセンターに輸送、同SRセンターの嫌気性グローブボックス内で開封・試料ホルダーに塗布、密封トランスファーベッセルを用いてBLの真空チャンバーに輸送した。従い、測定試料は調製後大気暴露されていない。

Table 1. Summary of Mg samples measured in this study

試料	溶媒	電解質
Mg metal (pristine)	無し	無し
Mg metal in 0.1 M-Mg[TFSA] ₂ /G2	G2 ^a	0.1 M-Mg[TFSA] ^c ₂
Mg metal in 0.1 M-Mg[TFSA] ₂ /G3	G3 ^b	0.1 M-Mg[TFSA] ₂
Mg metal in 0.1 M-Mg[B(hfip) ₄] ₂ /G2	G2	0.1 M-Mg[B(hfip) ^d] ₄] ₂
Mg metal in 0.1 M-Mg[B(hfip) ₄] ₂ /G3	G3	0.1 M-Mg[B(hfip) ₄] ₂
Mg metal in 0.1 M-Mg[TFSA] ₂ /G3 after cycles	G3	0.1 M-Mg[TFSA] ₂
Mg metal in 2.26 M-Mg[TFSA] ₂ /G3 after cycles	G3	2.26 M-Mg[TFSA] ₂

^aG2: Diethylene glycol dimethyl ether、^bG3: Triethylene glycol dimethyl ether、

^cTFSA: Bis(trifluoromethylsulfonyl)amine、

^dhfip: 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol

XAS測定：立命館大学SRセンターのBL-10において、Mg-K吸収端（Mg K-edge: 1.305 keV）のXAS測定（XANES及びEXAFS）を実施した。KTP(011)分光結晶を用い、試料電流による全電子収量(TEY)法にて室温でスペクトルを取得した。測定中の試料チャージアップを緩和するため、試料粉末はカーボンテープに塗布した状態で測定を実施した。取得されたXASスペクトルは、XASデータ処理・解析用プログラムWinXAS [2]にて処理・解析を実施した。

結果及び考察

電解液に浸漬していない金属 Mg (Mg metal (pristine)) 及び各種電解液・電解質に浸漬後の金属 Mg の Mg K-edge XANES スペクトルの比較を Fig. 1 示す。Mg K 吸収端周辺 ($\sim 1,300$ eV) での励起に伴い放出される光電子・オージェ電子の脱出深さ (escape depth) は、金属 Mg の場合は数 nm 以下と見積もられる[3]。従い、今回測定した Mg K-edge XANES スペクトルは、金属 Mg 表面から数 nm 程度の深さの化学状態を反映していると考えられる。Fig. 1 に示されたスペクトルは、浸漬に使用した電解液・電解質に関係無く、金属 Mg (Mg metal (pristine)) : 黒線データと一致している。これは、電解液に浸漬しただけでは金属 Mg 表面の化学状態に変化は無いことを示唆している。一方、電解液・電解質に浸漬した金属 Mg に充放電処理をすると、Mg K-edge XANES スペクトルに変化が観察された (Fig. 2)。また、電解質濃度が高くなると当該スペクトル変化もより顕著になることも確認された。このことから、電解液・電解質に接触している金属 Mg に電位がかかる／電流が流れると、金属 Mg 表面 (= 電解液・電解質と接触している部分) の化学状態が変化し、この化学変化は電解質濃度が上がると促進されることがわかった。

今後は、取得した XANES スペクトルを因子分析等で解析し、これまで取得した参照 Mg 化合物 (MgO、Mg(OH)₂、MgF₂ 等) と比較することで、充放電処理により金属 Mg 表面に形成される Mg 化学種・化合物の同定を進め、金属 Mg の不動態化機構の解明を目指す。

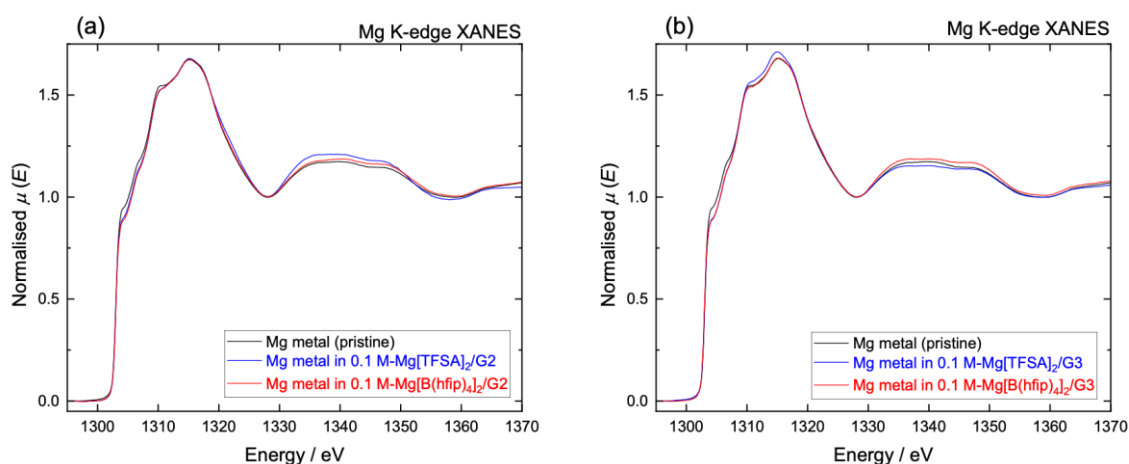


Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra for Mg metal soaked in "G2 glyme" (a) and "G3 glyme" solvent (b).

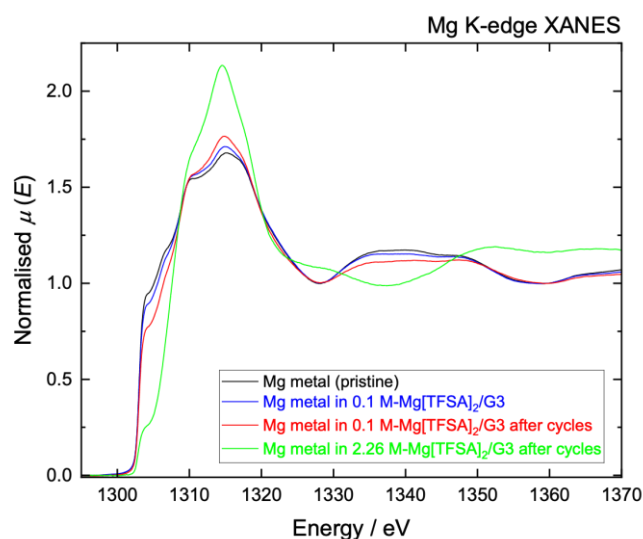


Fig. 2. Comparison of Mg K-edge EXAFS spectra for Mg metal soaked in "G3 glyme" solvent with and without charge/discharge treatment.

参考文献

- [1] (例) <https://www.jst.go.jp/gtex/field/storage.html>
- [2] T. Ressler, J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 118.
- [3] M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling, P. Melnik, Phys. Scripta **5** (1972) 93.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究は、JST 事業「革新的 GX 技術創出事業：GteX」の課題「資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発」(グラント番号:JPMJGX23S1)の一部として実施されたものである。本研究の成果は、当該 GteX 事業に関連する成果報告会等で発表予定の他、材料・分析化学分野の学術雑誌に投稿・発表予定である。