

Title	Elucidation of Anode Reaction of Magnesium Rechargeable Batteries by operando Soft X-ray Absorption Spectroscopy(Abstract_要旨)
Author(s)	Hattori, Masashi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2018-11-26
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k21433
Right	許諾条件により本文は2019-11-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	服部 将司
論文題目	Elucidation of Anode Reaction of Magnesium Rechargeable Batteries by <i>operando</i> Soft X-ray Absorption Spectroscopy (オペランド軟X線吸収分光法を用いたマグネシウム二次電池負極反応機構の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は6章構成となっており、第1章では研究背景、第2章では支持塩としてマグネシウムビス(トリフルオロメタン スルホニル)アミド ($Mg(TFSA)_2$)を、溶媒としてエーテルを用いた場合のマグネシウムイオン還元反応の支配因子の解明、第3章では支持塩として$Mg(TFSA)_2$を用い、溶媒としてエーテルとアセトニトリルを用いた場合のビスマスマグネシウム合金形成における反応支配因子の解明、第4章では支持塩としてマグネシウムボロハイドライド($Mg(BH_4)_2$)を、溶媒としてエーテルを用いた場合のマグネシウムイオン還元反応の支配因子の解明、第5章ではマグネシウムイオン還元反応に及ぼす添加物の効果、第6章では結論と今後の課題について論じている。</p> <p>第1章では、マグネシウム二次電池電解質に関して既報を総括している。リチウムイオン二次電池で用いられている組み合わせの電解質においてはマグネシウム金属析出反応が起こらないこと、この原因として、マグネシウム金属負極表面に不働態被膜が形成され、この不働態被膜はリチウムイオン二次電池の場合ではリチウムイオンを通すが、マグネシウム二次電池の場合は電子・マグネシウムイオンを通さないためマグネシウム金属析出・溶解反応が起こらないと考えられることを述べている。これらの問題を解決するために還元性の強いGrignard試薬を用いた電解質において、マグネシウム金属析出・溶解反応が可逆的に進行することが報告されている。しかし、電位窓が狭いことや揮発性の高い溶媒を使用していることなど安全面に問題があるため、実用化には程遠いものであり、新たな電解質の開発が望まれていることをまとめている。これまでに、マグネシウム無機塩とエーテル溶媒を組み合わせた電解質やイオン液体において、マグネシウム金属析出・溶解反応が起こることが報告されているが、反応が進行する溶媒の選択をどのようにすれば良いのか不明であるために、マグネシウム金属析出反応機構の解明が必要であると指摘している。</p> <p>第2章では、支持塩として$Mg(TFSA)_2$を、溶媒としてトリグリムおよび2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)を用いた場合の電気化学反応活性を議論している。溶媒と</p>			

してトリグリムを用いた場合には、マグネシウム金属析出・溶解反応が可逆的に進行するのに対し、2-MeTHFを用いた場合は、マグネシウム金属析出・溶解反応が進行しなかった。マグネシウム金属析出反応が起こる要因を明らかにするため、ラマン分光により電解質中におけるアニオンの溶媒和構造情報を得ている。 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /トリグリム電解質では、TFSAアニオンがフリーな状態で存在していること、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /2-MeTHF電解質では、マグネシウムイオンにTFSAアニオンが強く配位していることが明らかとなった。マグネシウムイオンの電子構造および局所構造を、その場軟X線吸収分光法で計測した結果、マグネシウム金属析出反応が進行する $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /トリグリム電解質と進行しない $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /2-MeTHF電解質のいずれも、電場を印加することでマグネシウム金属析出前にピーク強度が減少し、還元電流が流れた後にマグネシウム金属のスペクトルが観測された。これは、電解質のなかで、マグネシウムイオン周りでは大きな配位構造の変化が起きずに局所歪みが増大していることを示唆しており、他の研究者が主張している1価のマグネシウムイオンの形成とそれに伴うアニオン分解は進行していないことを示している。第一原理計算の結果、2-MeTHF溶媒の場合は、マグネシウム金属析出過程で、マグネシウムイオンと配位しているTFSAアニオンの還元電位が貴にシフトすることにより分解し、マグネシウム金属表面に分解生成物が形成されていることが影響していると結論付けた。

第3章では、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /アセトニトリル電解質を用いた場合に、ビスマス-マグネシウム合金形成が進行する理由について、第2章で確立した方法論により、検討を行っている。溶媒としてアセトニトリルを用いた場合にはトリグリムの場合と同じく、TFSAアニオンがフリーな状態で存在していることから、TFSAアニオンがマグネシウムイオンと配位することによる静電効果がないために、可逆的にビスマス-マグネシウム合金形成反応が進行することを明らかにしている。

第4章、第5章では、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を支持塩として用いた場合と、リチウムイオン等の添加物を加えた場合の効果についてまとめている。 BH_4 アニオンは軟らかい塩基であるために、硬い酸であるマグネシウムイオンとは強く配位しない。従って、TFSAアニオンではマグネシウム金属の析出が認められなかったTHF溶媒を用いても、マグネシウム金属の析出反応が進行した。添加物の効果についても、アニオンとマグネシウムイオンとの相互作用が可逆なマグネシウム金属析出・溶解反応実現にとって重要であり、添加物によるマグネシウムイオンの溶媒和構造の制御が重要であることを明らかにしている。

第6章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

ポストリチウムイオン二次電池に求められる特性として、エネルギー密度の高さは欠かすことのできない要素である。エネルギー密度は充放電中の電池電位と容量の積で表され、負極は高容量かつ、反応電位が低い方が望ましい。マグネシウムは高い理論重量、体積容量を有し、比較的卑な酸化還元電位を示すため、マグネシウムを負極に用いた二次電池は高エネルギー密度を有することが予想される。特に理論体積容量に関してはリチウム金属を凌ぐ値であり、これは電気自動車用二次電池等、限られたスペース(体積)に大容量を詰め込める点で有利である。

第1章において、マグネシウム二次電池がポストリチウムイオン二次電池の候補として注目され、数々の研究が行われてきたことを総括している。しかし、電解質の構造がどのようにマグネシウムの析出挙動に影響を及ぼすのかについて明らかでなく、電解質の設計指針が明確でなかつたため、本論文では、電解質の設計指針を明らかにすることを目的としている。

第2章において、支持塩としてマグネシウムビス(トリフルオロメタン スルホン)アミド ($\text{Mg}(\text{TFSA})_2$)を、溶媒としてトリグリムおよび2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)を用いた場合の電気化学反応活性を検討した結果、溶媒としてトリグリムを用いた場合には、マグネシウム金属析出・溶解反応が可逆的に進行するのに対し、2-MeTHFを用いた場合は、マグネシウム金属析出・溶解反応が進行しないこと示している。トリグリムを用いた電解質において得られた析出物のXRD測定の結果から、マグネシウム金属が析出していることを確認している。また、この電解液の耐酸化性について、 $3.5 \text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$ を超える広い電位窓を有することが判明し、高電位正極に対しても適用可能であることが示された。 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /トリグリムの電解液系は、本論文においてはじめて定量的に電気化学特性が示され、これまで報告されているGrignard試薬とTHFの組み合わせと比較して、ハロゲンを含まず非腐食性であること、空気中で取り扱える高安全性であることなど、実用的な電解液系として有望であることを示した。この結果は、これまで実用的な電解質が存在しなかつたマグネシウム二次電池電解質の開発の端緒となるものであり高く評価される。

また、申請者は、マグネシウムイオンの還元反応を明らかにするために、その場軟X線吸収法を開発し、電気化学反応が進行している際のマグネシウムイオンの電子構造と局所構造を明らかにするための方法論の構築を行っている。マグネシウムイオンの吸収端は、軟X線領域にあり、この領域では空気による散乱等のため、大気圧下での測定が困難であり、軟X線領域でのその場測定はほとんど実施されていない。そのため、軟X線が電極にまで透過して測定に十分可能な強度を有し、かつ真空下で電気化学測定ができるセルを設計する必要がある。申請者は、150 nmの窒化ケイ素の窓を介して超高真空領域と電気化学セルを分けることで、はじめて、マグネシウムイオン

の還元反応のその場測定に成功している。申請者はこの手法を用いて、第2章から第5章においてマグネシウムイオン還元反応機構の解明を行っている。この解析手法開発は、単にマグネシウム二次電池開発のためのツールに留まらず、酸素や硫黄などの軽元素の電気化学反応機構を明らかにするための汎用性の高い技術であり、高く評価される。

第2章においては、トリグリムと2-MeTHFという2種類のエーテル溶媒を用い、マグネシウムイオンとこれらの溶媒やTFSAアニオンとの相互作用について検討している。アニオンとマグネシウムイオンとの相互作用が、可逆なマグネシウム金属析出・溶解反応にとって重要であり、アニオンとマグネシウムイオンとの静電的相互作用によるアニオンの還元電位の低下と還元生成物によるマグネシウム金属表面の絶縁性被膜形成が、反応を阻害していることを突き止めた。これは、マグネシウムイオンの溶媒和構造の制御が必要であることを意味しており、今後この設計指針に基づいて新たな電解質が合成されていくものと期待される。

第3章においては、マグネシウム金属析出電位では還元安定性が低いが、ビスマスマグネシウム合金形成電位においては安定なアセトニトリル溶媒が、合金負極を用いた電池系において使用可能であることを示している。これは、アセトニトリル溶媒がマグネシウムイオンと強く配位することにより、アニオンがマグネシウムイオンと配位していないことが原因であることを明らかにしている。

第4章、第5章では、溶媒でなく、アニオン種もしくは添加物により、マグネシウムイオンの溶媒和構造の制御を行えることを見出している。

ポストリチウムイオン二次電池として、高いエネルギー密度を有する電池系の開発が活発に行われており、その中で、多電子移動負極を用い、多価イオンをキャリアとする多価イオン二次電池、特に、マグネシウム金属負極を用い、2価のカチオンであるマグネシウムイオンをキャリアとするマグネシウム二次電池が最も期待されている。本論文で得られた成果は、マグネシウム二次電池の実用上、非常に大きな成果として高く評価される。

したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降