

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620181

研究課題名(和文) 溶媒和マグネシウムイオンの構造とイオン液体中における電気化学活性

研究課題名(英文) Solvation Structure of Magnesium Ion and Its Electrochemical Reactivity in Ionic Liquids

研究代表者

獨古 薫 (DOKKO, KAORU)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70438117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エーテル系溶媒であるテトラグライム(G4)中でのマグネシウム塩 $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ の溶媒和構造を検討した。その結果、 Mg^{2+} イオンはG4分子と1:1で錯カチオン $[Mg(G4)]^{2+}$ を形成していることが明らかになった。 $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ とG4をモル比1:1で混合して得られる錯体 $[Mg(G4)](N(SO_2CF_3)_2)_2$ は200℃程度まで安定であり、熱安定性に優れることが分かった。さらに、 $[Mg(G4)](N(SO_2CF_3)_2)_2$ とイオン液体を混合した電解液中でMg金属を電気化学的に析出させることが可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：The solvation structure of magnesium ion (Mg^{2+}) in an electrolyte consisting of a magnesium salt $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ and tetraglyme (G4) was investigated. In the electrolyte, Mg^{2+} and G4 form a 1:1 complex cation $[Mg(G4)]^{2+}$. It was revealed that G4 and $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ form a thermally stable complex in the molar ratio of 1:1. The melting point of $[Mg(G4)](N(SO_2CF_3)_2)_2$ is 137 degree Celsius, and the complex decomposes at around 200 degree Celsius. The electrochemical deposition of Mg metal was successfully performed in an electrolyte consisting of $[Mg(G4)](N(SO_2CF_3)_2)_2$ and an ionic liquid N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.

研究分野：電気化学

キーワード：マグネシウム電池 溶媒和構造 イオン液体 電気めっき

1. 研究開始当初の背景

現在、電気自動車や電力貯蔵用の蓄電デバイスとして二次電池の重要性が増しており、世界的に電池材料および蓄電システムに関する研究・開発の競争が激しさを増している。世界的にはリチウム二次電池に関連する材料やシステムの研究開発が主流となっており、本研究者もこれに関連する研究開発に携わってきた。現在のリチウム二次電池では、負極にグラファイトなどの炭素材料、正極にLiCoO₂などの遷移金属酸化物、電解液には有機溶媒にLi塩を溶解させたものが用いられている。リチウム二次電池のエネルギー密度は200 Wh/kgに達しており、既存の材料を用いて電池を構成した場合、理論的なエネルギー密度を考慮すると、これ以上のエネルギー密度の向上はほぼ不可能な状況にある。電気自動車や電力貯蔵用蓄電デバイスをさらに普及させ、持続可能社会を実現するためには、現在のリチウム二次電池を凌駕する性能を有する蓄電デバイスに関して研究・開発が必要である。このためには、既存の電池系にとらわれない新規な電池系の構築が必要であり、それを構築するための材料の研究開発が必要である。

また、今後、電気自動車が急速に普及した場合、リチウム資源や正極材料の原料となる遷移金属の資源的制約が顕在化する可能性が指摘されている。コバルトやニッケル、マンガンはいずれもレアメタルであり、産出国が偏っているため供給量や価格が世界政情などに影響されやすい。リチウム資源も南米などに偏在している。リチウム資源は豊富ではあるが、リチウムの精製技術に問題があるため、急速な需要の拡大が起きた場合には、供給不安が起きる可能性が指摘されている。元素戦略の観点からは、電力貯蔵用途などの大型二次電池に関しては、資源が豊富でクラーク数上位のコピキタス元素を原料とした電極材料や電解質材料を用いた高エネルギー密度電池の研究開発が強く望まれる。高エネルギー密度が達成可能で、資源的な制約が少ない電池系を構築するための材料探索も行われている。資源が豊富で、電極電位が卑な金属NaやMg、Ca、Alと非水電解質を用いることにより、室温において作動する電池系の構築が試みられている。例えば、Mgは重量当たりの比容量は2200 mAh/gとLiの3860 mAh/gより小さいが、体積当たりの比容量はMgが3830 mAh/cm³、Liが2060 mAh/cm³となり、Mgを用いることにより、体積あたりでは、Liを用いた電池よりも高容量の電池が構築できる可能性がある。

2. 研究の目的

Mg二次電池の負極反応である非水電解液中での金属Mgの析出・溶解過程は不明な点が多く、電気化学の研究としてはフロンティアの一つである。本研究では、室温の非水電解液中におけるMg²⁺イオンの溶媒和構造を

解析し、Mg²⁺イオンの溶存状態が電気化学的な活性(金属Mgの電析)に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。さらに、イオン液体中での金属Mgの電析について検討し、熱安定性に優れたMg二次電池用電解液の開発に挑戦した。本研究により、金属Mgの電析が可逆的に起きる十分条件を明らかにできれば、金属Mgを負極とした二次電池やMgめっきプロセスなど、産業的にも重要な応用展開が可能になると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、エーテル系溶媒としてテトラグラム(以下、G4と略記)を用いた。G4の化学構造は、CH₃-O-(CH₂-CH₂-O)₄-CH₃であり、分子内に5個のエーテル酸素を有している。マグネシウム塩として、マグネシウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミドMg(N(SO₂CF₃)₂)₂(以下、Mg[TFSA]₂と略記)を用いた。エーテル系溶媒であるG4とMg[TFSA]₂を様々な比で混合し、電解液を調製した。電解液中のMg²⁺の溶媒和構造について、ラマン分光法により検討を行った。調製した混合物試料のうち、結晶化したものに関しては、単結晶X線回折装置を用いて、構造解析を行った。

また、上記のG4とMg[TFSA]₂を混合して調製した電解液に、イオン液体を添加し、いくつかの実験を行った。実験に用いたイオン液体は、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミド(以下、[P13][TFSA]と略記)である。

上記の電解液中でMg金属の電析(めっき)を行った。3電極式の電気化学セルを用い、作用極には白金(Pt)電極、対極にはMg金属、参照電極には、Li金属を用いた。なお、参照電極のLi金属は、リチウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)アミドLiN(SO₂CF₃)₂(以下、Li[TFSA]と略記)をG4に溶解させた電解液(Li[TFSA]の濃度:1 mol/L)に浸漬したものをを用いた。

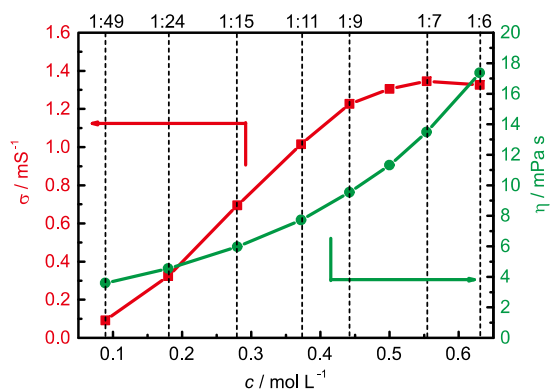


図1. G4とMg[TFSA]₂を混合して調製した電解液のイオン伝導率(σ)と粘度(η)(30℃)。

4. 研究成果

G4とMg[TFSA]₂を混合して調製した電解液の粘度(η)とイオン伝導率(σ)を図1に

示す。電解液の粘度は $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ の濃度の増大とともに上昇した。また、電解液のイオン伝導率は $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ の濃度の増大とともに上昇し、0.5~0.6 mol/L 程度の濃度で最大となり、 1.3 mS cm^{-1} を示した。

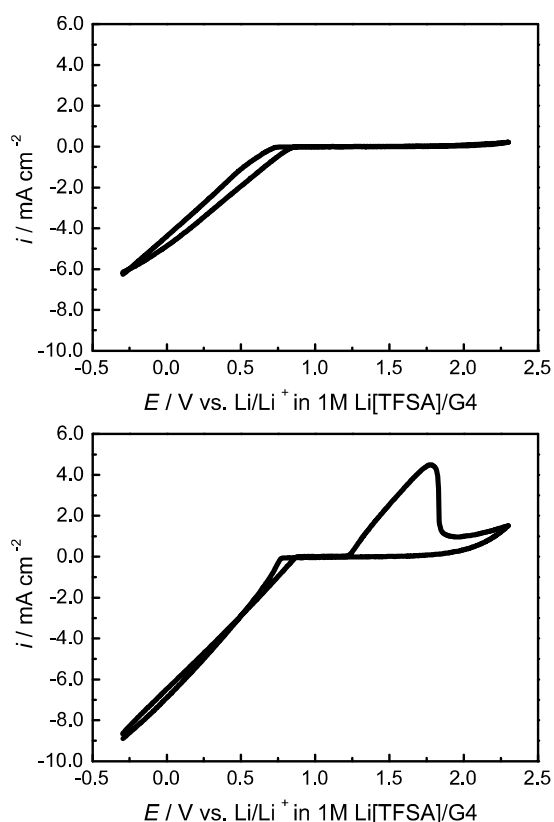


図2 . 0.5 mol/L $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/\text{G4}$ の電解液中におけるサイクリックボルタモグラム (室温). 電解液中の水分量 (上)226 ppm、(下)98 ppm . 掃引速度: 1 mV/s .

イオン伝導率が最大となった濃度 0.5 mol/L $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/\text{G4}$ の電解液を用いて、3 電極式の電気化学セルでサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った結果を図2に示す。図2(上)の CV では、電位を卑に掃引した際に 0.7 V vs. Li の電位付近から還元電流が観測された。Mg の析出反応 ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$) の標準電極電位は、標準水素電極電位 (SHE) に対して -2.356 V (vs. SHE) である。一方、Li の析出反応 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$) の標準電極電位は -3.045 V vs. SHE であることから、図2(上)において 0.7 V vs. Li の電位付近から観測される還元電流は、電極上で Mg^{2+} の還元反応が進行し、Mg 金属の析出が起こったためと考えられる。しかしながら、図2(上)では、電位の掃引を反転して貴な方向に電位を掃引しても酸化電流はほとんど観測されなかった。これは、Mg の析出反応がこの電解液中では、不可逆であることを示唆している。Mg の析出反応が不可逆である原因として、電解液中に不純物として微量に含まれる水分の影響が考えられる。図2(上)の CV 測定で用いた電解液の水分含量をカールフィッシャー法により定量したところ、226 ppm

の水分を含んでいた。電解液中に水分 (H_2O) が含まれる場合、電極上に析出されたマグネシウムの表面でマグネシウムの酸化反応: $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ が起こり、Mg 金属表面の不動態化が起きると考えられる。Mg 表面に形成された不動態被膜のために、Mg の電気化学的溶解反応は起こりにくくなり、CV で不可逆な応答を示したと考えられる。

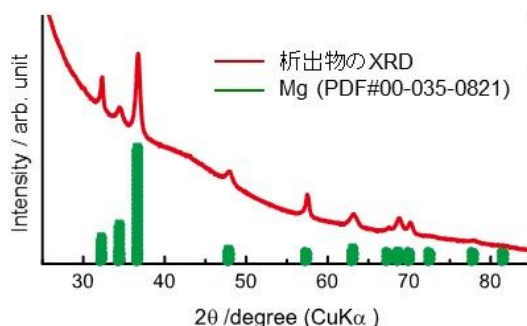


図3 . 0.5 mol/L $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/\text{G4}$ の電解液中で電気化学的に析出させた Mg の XRD パターン .

そこで、電解液中に含まれる水分の影響を低減するため、調製した電解液にモレキュラーシーブを加え、水分濃度を低下させた。この操作により、電解液の水分含量は 98 ppm となった。電解液中の水分濃度を低下させた後、CV 測定を行った結果を図2(下)に示す。図2(下)では、電位を卑に掃引した時に 0.7 V vs. Li の電位付近から Mg の析出に伴う還元電流が観測された。この還元反応時の析出物を採取し、X 線回折 (XRD) により解析したところ、析出物は Mg 金属であることが確認された (図3)。また、図2(下)の CV 測定では、電位を貴に掃引時に 1.2 V vs. Li の電位付近から Mg の酸化に伴う酸化電流が観測された。これより、電解液中の水分濃度を 100 ppm 以下程度に低下させることにより、Mg の析出・溶解反応 ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$) が可逆的に進行することが確認された。

次に、 Mg^{2+} イオンの溶媒和構造について検討を行った。はじめに、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 を混合した試料の、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。図4に $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ - G4 の 2 成分混合試料の DSC 測定の結果を示す。混合比 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2 : \text{G4} = 1:1$ (モル比) で融点が極大値 (137°C) を示すことが分かる。このことから、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 は、モル比 1:1 で安定な錯体を形成することが示唆された。

次に、G4, $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$, $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2:\text{G4} = 1:3.5$ および 1:1 の熱重量測定 (TG) の結果を図5に示す。グライム過剰の $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2:\text{G4} = 1:3.5$ の系では 150°C 付近の G4 の揮発による重量減少と、が観測された後、 200°C から 350°C 付近にかけてなだらかに重量減少が起きることが確認された。一方、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2:\text{G4} = 1:1$ の試料では、 150°C 付近では重量減少は確認されず、 200°C からのなだらかな重量減

少のみが確認された。よって、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2:\text{G4} = 1:3.5$ の試料では、G4 が揮発していく過程 (150 °C 付近) で安定な錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ が形成され、その後、200 °C から錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ が徐々に分解して重量減少が起きると考えられる。以上の $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ -G4 混合試料の熱物性の検討結果から、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 は 1:1 で錯体を形成し、この錯体は 200 °C 程度まで熱分解せず、熱安定性に優れることが示唆された。

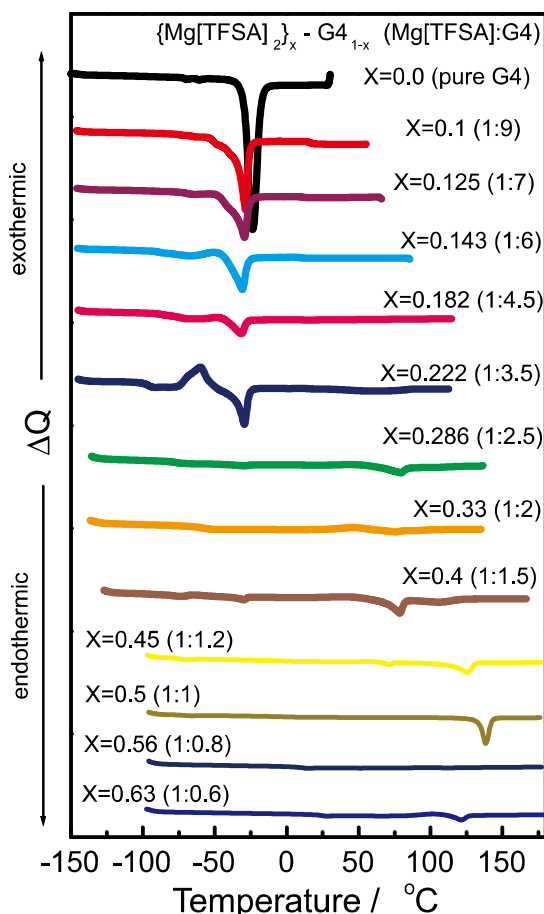


図4 . $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 を混合した試料の示差走査熱量測定 (DSC) の結果 .

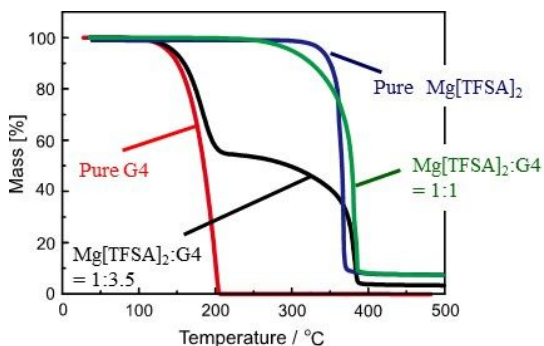


図5 . $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 を混合した試料の熱重量測定 (TG) の結果 .

錯体中での Mg^{2+} の溶媒和構造を明らかにするため、 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と G4 をモル比 1:1 で混合し、調製した錯体 ($[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$) を結晶化させ、単結晶 X 線回折により構造解析

を行った結果を図 6 に示す。結晶中では、 Mg^{2+} イオンに G4 分子が環状に巻きつき、 Mg^{2+} と G4 が 1:1 で錯カチオン $[\text{Mg}(\text{G4})]^{2+}$ を形成している様子が見られる。また、錯カチオンの中心金属イオン Mg^{2+} には、2 個の $[\text{TFSA}]^-$ アニオンが上下から配位していることが分かった。つまり、錯体の結晶中では、 Mg^{2+} は G4 のエーテル酸素 5 個とアニオン 2 個から配位を受け、合計 7 配位の構造となっていることが明らかとなった。

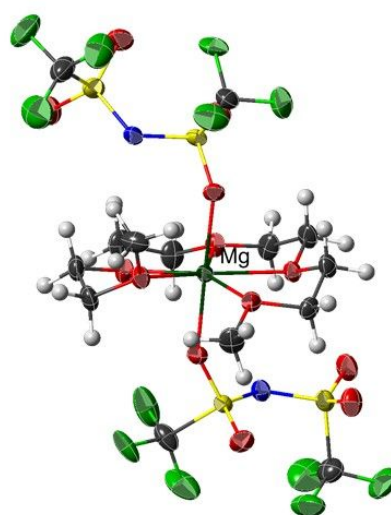


図6 . 単結晶 X 線回折により解析した錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ の構造 . Green, Mg; gray, C; white, H; light green, F; blue, N; red, O; yellow, S.

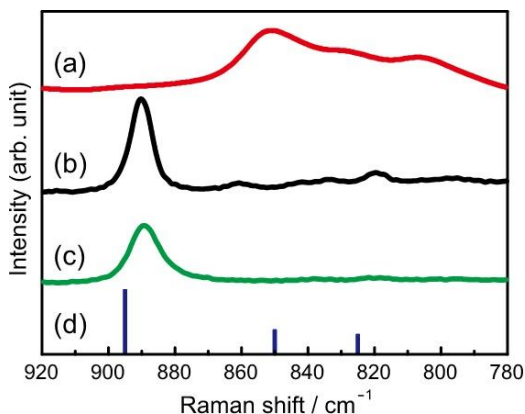


図7 .ラマンスペクトル。(a) G4 のみ(30 °C)、(b) 錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ の結晶(30 °C)、(c) 錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ の熔融状態(140 °C)、(d) 密度汎関数法による $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ のラマンスペクトルの計算結果 .

$[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 錯体の構造について、ラマン分光法を用いて検討した結果を図 7 に示す。溶媒の G4 のみの場合には、780 ~ 870 cm^{-1} の範囲でブロードなピークが確認されるが、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 錯体の結晶 (30 °C) では、890 cm^{-1} 付近に鋭いピークが確認された。密度汎関数法による振動解析を用いて検

討した結果、 890 cm^{-1} のピークは、G4が Mg^{2+} に環状に配位し、錯カチオン $[\text{Mg}(\text{G4})]^{2+}$ を形成したときに現れる特徴的なラマンピークであることが分かった。また、温度を $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ に上昇させ、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 錯体を溶融状態にしてラマン分光測定を行った。その結果、溶融状態でも 890 cm^{-1} のピークは観測され、溶融状態においても $[\text{Mg}(\text{G4})]^{2+}$ 錯カチオンの状態は維持されていることが示唆された。

最後に、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ のイオン液体中における電気化学活性を検討するため、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ をイオン液体 $[\text{P13}][\text{TFSA}]$ に溶解させた電解液を調製し、CV測定を行った(図8)。 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ と $[\text{P13}][\text{TFSA}]$ の混合物は $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で均一な液体となったため、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ でCV測定を行った。その結果、電位を卑に掃引(カソード掃引)した際に、 0.7 V vs. Li の電位付近から金属Mg析出反応に由来する還元電流が確認された。析出物をXRD測定した結果、析出物は金属Mgであることが確認された。しかしながら、CV測定では電位を貴に掃引(アノード掃引)した際には金属Mgの溶解反応に起因する電流は確認されなかった。これは、電極と析出した金属Mgの密着性が低く、電極からMgが脱落したためである。よって、イオン液体に溶解させた錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ は電気化学的に活性であり、イオン液体中でMg金属を電気化学的に析出させることが可能であることが分かった。

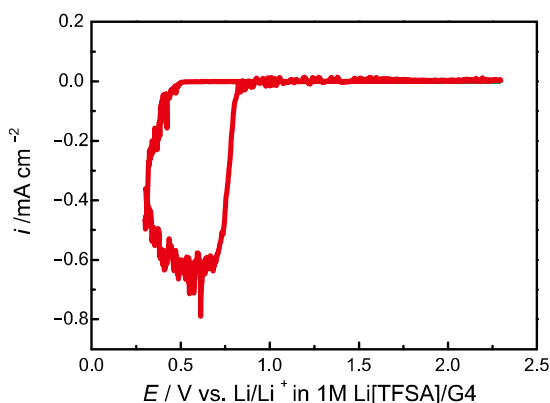


図8. $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ と $[\text{P13}][\text{TFSA}]$ をモル比1:4で混合して調製した電解液中におけるサイクリックボルタモグラム($100\text{ }^{\circ}\text{C}$). 掃引速度: 1 mV/s .

以上をまとめると、本研究では、テトラグライム(G4)にマグネシウム塩 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ を溶解させた電解液中におけるMg金属を電気化学的な析出・溶解について検討した。その結果、電解液中に不純物として微量に含まれる水分がMg金属の析出・溶解反応の可逆性に大きな影響を及ぼすことを確認した。電解液中の水分を 100 ppm 以下程度に低減させることにより、析出・溶解反応の可逆性が向上した。また、テトラグライム(G4)中での $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ の溶媒和構造を検討した結果、

Mg^{2+} イオンはG4分子と1:1で錯カチオン $[\text{Mg}(\text{G4})]^{2+}$ を形成していることが明らかになった。 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ とG4をモル比1:1で混合して得られる錯体 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ は $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度まで安定であり、熱安定性に優れることが分かった。さらに、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ を電解質とし、イオン液体 $[\text{P13}][\text{TFSA}]$ と混合することで熱安定性に優れる電解液を調製することが可能であり、この電解液中でMg金属を電気化学的に析出させることが可能であることを確認した。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計5件)

“Effect of Ionic Size on Solvate Stability of Glyme-Based Solvate Ionic Liquids”, Toshihiko Mandai, Kazuki Yoshida, Seiji Tsuzuki, Risa Nozawa, Hyuma Masu, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 119, pp. 1523-1534 (2015). 査読有

DOI: 10.1021/jp508100s

“Pentaglyme-K Salt Binary Mixtures: Phase Behavior, Solvate Structures, and Physicochemical Properties”, Toshihiko Mandai, Seiji Tsuzuki, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 2838-2849 (2015). 査読有

DOI: 10.1039/c4cp05017g

“Physicochemical Properties of Pentaglyme-Sodium

Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvate Ionic Liquid”, Shoshi Terada, Toshihiko Mandai, Risa Nozawa, Kazuki Yoshida, Kazuhide Ueno, Seiji Tsuzuki, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 11737-11746 (2014). 査読有

DOI: 10.1039/c4cp00746h

“Criteria for Solvate Ionic Liquids”, Toshihiko Mandai, Kazuki Yoshida, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 8761-8772 (2014). 査読有

DOI: 10.1039/c4cp00461b

“Phase Diagrams and Solvate Structures of Glyme and Na Salts Binary Mixtures”, Toshihiko Mandai, Risa Nozawa, Seiji Tsuzuki, Kazuki Yoshida, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, pp. 15072-15085 (2013). 査読有

DOI: 10.1021/jp407582m

〔学会発表〕(計2件)

鈴木聡真, 渡辺桂矢, 寺田尚志, 万代俊彦, 上野和英, 獨古薫, 渡邊正義, “グラ

イム-マグネシウム塩錯体の基礎物性と電気化学特性”、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日、神奈川県・横浜市
渡辺桂矢，万代俊彦，上野和英，獨古薫，渡邊正義，“溶媒和イオン液体の酸化安定性に及ぼすカチオン電場効果”、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日、大阪府・吹田市

6．研究組織

(1)研究代表者

獨古 薫 (DOKKO Kaoru)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号：70438117

(2)連携研究者

梅林 泰宏 (UMEBAYASHI Yasuhiro)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：90311836

(3)研究協力者

都築 誠二 (TSUZUKI Seiji)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・上級主任研究員
研究者番号：10357527