非水溶液中のマグネシウム酸化挙動

柴田 正実*, 大森 大輔, 古屋 長一

Electrochemical Behavior of Magnesium Anode in Non-aqueous Solutions

Masami SHIBATA*, Daisuke OMORI and Nagakazu FURUYA

Received August 20, 1997; Accepted January 9, 1998

Electrochemical behavior of magnesium anode was investigated in THF-DMF mixture with 0.5 M tetra n-butylammonium bromide. The potential of Mg anode at oxidation currents less than 5 mA cm² remained stable for at least 60 min in the electrolyte with < 0.1 % water. Magnesium metals were oxidized to Mg²⁺ ions in the electrolyte containing < 0.1 % water, where magnesium oxides are hardly formed on the anode surface. On the other hand, the potential of Mg anode rose with time in the electrolyte with 1 % water. The surface of Mg anode was covered with Mg oxides or hydroxides having micro pores in the electrolyte with 1 % water.

1 緒言

水溶液系の電解還元の場合には、対極のアノード反応として、通常、酸素発生反応が進行する。有機電解液中では、有機溶媒あるいは電解質の酸化分解が起こる。非水溶液に用いられる有機溶媒および電解質は高価であり、またこれらが酸化した物質は電極反応を阻害するので、電解液の酸化消費を極力避けなければならない。

容易に酸化される物質が存在すれば、有機溶媒および電解質の酸化分解を回避することができる。標準電極電位が低い金属をアノードとして用いると、電極自身が酸化し、金属イオンとなって非水溶液中に溶解しながら消耗していく。このような反応性電極¹⁾(あるいは犠牲電極とも呼ばれる)の電極材料として Mg, Al, Zn 金属などがある¹⁻⁴⁾。有機電解合成では、反応性電極の溶解は単に電解液の分解を避けるためばかりではなく、生成した金属イオンが反応中間体を補足して安定化させる効果がある。これにより、目的とする還元反応が高効率で起こると考えられている¹⁻⁴⁾。反応性電極として適する金属の種類は各々の反応で異なる。種々の反応に対して最適な電極がスクリーニングされてきた¹⁻⁴⁾。しかし、アノード消耗による金属イオンの生成が重要であるにもかかわらず、反応性電極の酸化溶解過程については十分に明らかにされていない。また、カソード反応に対する水分の影響については種々検討されているが、反応性電極の溶解反応に対する水分の影響については殆ど検討されていない。

本研究では、Mg 電極の酸化溶解挙動と表面状態について調べ、また、系中の水分の影響について明らかにする

ことを目的とした。

2 実験方法

2.1 電解液

テトラヒドロフラン(以後 THF と略す。関東化学、特級 >99.7%)と N,N-ジメチルホルムアミド(以後 DMF と略す。関東化学、特級 >99.7%)を 1:1 の割合で混合した溶液に支持電解質として 0.5 M 臭化テトラブチルアンモニウム(ナカライテスク、特級)を溶解して電解液とした。モレキュラーシーブを適量加え脱水した。これに任意の水を加えて、含水量 0.1, 0.2, 0.25, 1.0 % の電解液を調整した。含水量はガスクロマトグラフィーで定量した。

2.2 電極、電解セル、装置

純度 99.95%, 直径 1.6 cm の Mg 棒を厚さ 0.5 cm にスライスし、ディスク状に加工した。表面を 2000 番のエメリーで磨いた後、硝酸エッチングし⁵⁾、電極とした。作用面は直径 1 cm, 表面積 0.79 cm²とした。カソードはステンレス箔(SUS304)を使用し、表面積 1.54 cm²とした。参照電極として Ag/Ag⁺(Ag 線/0.01M AgClO₄)⁶⁾を使用し、測定ごとに調整し直した。

室温で定電流電解を行い、電位を測定した。なお、電位は液抵抗補正を行った。電解後には、Mg アノードの重量変化測定および走査型電子顕微鏡(以後 SEM と略す。日本電子, JSM-5310LV)による表面観察、電子線プローブマイクロアナライザー(以後 EPMA と略す。日本電子, JXA-8600S/M)とエネルギー分散型 X 線分析装置(堀場製作所 S-4500, EMAX-5770)による元素同定および面分析、X 線光電子分光装置(以後 XPS と略す。島津製作所, ESCA-750S)による状態分析を行った。

2.3 電解液中の Mg の定量

電解後の電解液中の Mg 総量(Mg を含む微小固形物と Mg イオン量の総量)は次のように定量した。電解液 0.11 ml を採り蒸発乾固後、残分を 0.05 M 塩酸 1 ml で溶解

山梨大学工学部(〒400-8511 甲府市武田 4-3-11)
Faculty of Engineering, Yamanashi University (4-3-11
Takeda, Kofu 400-8511 Japan)

Key Words: Mg anode, Reactive-metal anode, Mg surface, non-aqueous solutions.

した。pHを調整した後、この溶液をエリオクロムブラックT法により発色し、吸光光度計で分析した。また、電解液中のMgイオン濃度は孔径200nmのテフロンフィルターで電解液をろ過し固形分を分離した後、ろ液を上記の方法で定量した。固形分は、フーリエ変換赤外分光光度計（以後FT-IRと略す。島津製作所、FT-IR 8100）を用い、拡散反射法（島津製作所、DR-8000）でマグネシウム化合物の定性を行った。

3 結果および考察

3.1 Mg アノード電位に及ぼす含水量の影響

定電流電解（5 mA/cm²）したMgアノードの電位経時変化をFig.1に示す。含水量0.1%～1%の電解液中の結果である。電解初期のMg電極電位は含水量0.2%以下では低下するが、含水量0.25%以上で上昇する傾向にある。含水量0.1%の電解液でのMg電極電位は初期に低下した後、わずかに上昇して、以後安定である。一方、含水量1%の電解液では電位が初期に上昇した後、電位振動し始め、約30分後から急激に上昇する。これは後に述べるようにMg酸化皮膜の生成によるものである。含水量0.1%の電解液中では、含水量1%に比べMgが容易に酸化することがわかった。

Fig. 1 Relation between the potentials of Mg anode in the electrolyte containing water and the electrolysis time. (A) 0.1 %, (B) 0.2 %, (C) 0.25 %, (D) 1 %.

3.2 Mg の酸化溶解価数

Mg電極を酸化溶解したときの電極消耗量、電解液中のMg量の経時変化を含水量0.1%の電解液中で調べ、Fig.2に示した。電解後の電解液は透明であり、電解液中に固形物は目視できなかった。電解液中のMg総量（○）は電極消耗量（▲：電解前後の電極重量変化から求めた消耗モル数）とよく一致した。Mgが2価で酸化溶解すると

仮定してファラデーの法則から算出した理論量を実線で示す。電解液中のMg総量は、この理論量から大きくずれている。そこで、電解液を200 nmのテフロンフィルターを用いてろ過し、ろ液中のMgイオン量（◇）を調べた。Mgイオン量と理論量はよく一致することから、Mgアノードは2価で酸化溶解することがわかった。また、電極消耗量の一部（1/3程度）は微小なMg固形物（200～1000nm程度の大きさ）として電極から脱落するものと考えられる。Mgアノードの非ファラディックな消耗は水溶液系でも報告されている⁷。酸性水溶液中では、次のような反応機構が提案されている⁷。

ここで、Aはアニオンである。Mgは酸と反応し、マグネシウム塩を生成して電極から脱離する。水分を多く含んだ非水溶液中のアノード反応では酸素発生が併発する。これに伴って電極近傍にはH⁺が生ずるので、反応式(1)に類似した反応が起こることも考えられる。しかし、含水量0.1%の非水溶液中におけるMg脱落過程は、この反応機構からは説明できない。このMg脱落過程に関する考察は後述（3.3 Fig.7参照）する。電解後の電極表面は金属光沢があり、また電解液の着色等の変化はなかった。ファラデーの法則にMgイオン量が一致することからも、電解液あるいは電解質自身の酸化が起こっていないことがわかった。

Fig. 2 Correlation between the weight loss of Mg anode and the amount of Mg in the electrolyte containing 0.1 % water and the electrolysis time at 5.0mA/cm². ▲: the weight loss of Mg anode, ○: the total amount of Mg in the electrolyte, ◇: the amount of Mg²⁺ ions, —: Faraday's law.

含水量1%の電解液中において、Mg電極を5 mA/cm²で酸化すると、電極表面は灰色のポーラスな厚い皮膜と

粘着物で覆われた。これが剥がれ落ちてセルの底に堆積しているのが観察できた。また、電解中にカソードから水素が発生した。所定時間電解後、超音波洗浄で電極上の剥がれそうな部分を電解液中に落とした後、電解液の分析を行った。電解液中の Mg 量の経時変化を Fig.3 に示す。電解液中の Mg モル総量 (○) は電気量の増加と共に直線的に増加することがわかった。電解液中の Mg イオン量 (◇) は電解初期には電気量と共に増加するが、電解 30 分以後では増加しない。30 分以後では Mg イオンが生成せず、灰色の固形物のみが生成することがわかった。

Fig. 3 Correlation between the amount of Mg compound and Mg^{2+} ions in the electrolyte containing 1 % water and the electrolysis time at $5.0\text{mA}/\text{cm}^2$. ○: the total amount of Mg in the electrolyte, ◇: the amount of Mg^{2+} ions, —: Faraday's law.

電解 30 分以後、Mg イオンが生成しない現象が電解液に基因するものか、あるいは電極に因するものかを明確にするために、以下の実験を行った。電解 45 分後の電解液 (◇) を用い、新しい Mg 電極に付け替えて再び電解を行った結果を Fig.4 に示す。再度電解した電解液中の Mg イオン量 (●) は、さらに増加し $4 \times 10^{-5}\text{mol}$ 程度になるが、電解 30 分以後増加しない。新しい Mg 電極は初期には Mg イオンとして酸化溶解することがわかった。電解 30 分以後では、電極表面は灰色のポーラスな皮膜で覆われていた。すなわち、Mg イオンの生成は電解液中の Mg イオン量の飽和によって抑制されるのではなく、電解によって生じたアノード皮膜によって抑制されることがわかった。

電解中に Mg 電極表面から剥がれ落ちた灰色の沈殿物を THF 溶液で十分洗浄し乾燥すると白色の粉末となった。

た。これを拡散反射法による FT-IR で測定した。その結果を Fig.5 に示す。図中 D が未知の白色粉末のスペクトルである。A, B, C はおのこの Mg, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の

Fig. 4 Correlation between the amount of Mg^{2+} ions in the electrolyte containing 1 % water and the electrolysis time.

Fig. 5 FTIR reflection spectra of (A) Mg metal, (B) MgO , (C) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (D) powder obtained after electrolysis in the electrolyte with 1 % water.

標準試料である。Dの $1500\sim 1400\text{cm}^{-1}$ および 1650cm^{-1} 付近の吸収が MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の吸収に類似することから、Mg電極表面から剥がれ落ちた白色固体はMg酸化物あるいは水酸化物であると考えられる。なお 1400cm^{-1} 付近よりも低波数領域にはパラフィン類、オレフィン類に帰属される吸収がある。白色粉末表面には、電解液の分解生成物(3.3と3.4参照)がTHF溶液洗浄後も微量付着している。このため、DのFT-IRスペクトルはB、Cのスペクトルとは、完全には一致しないものと考えられる。

3.3 Mg電極の表面分析

含水量0.1%の電解液中、Mg電極を $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で酸化溶解したときのSEM像の一部をFig.6に示す。電解前のMg電極表面は平滑であり、コントラストを付けて観察するとFig.6aのように結晶粒が確認できた。Fig.6bに示したように電解直後、表面には酸化溶解による無数の微小な孔が生じた。Mg金属がMgイオンとして酸化溶解したものと考えられる。この微小な孔の生成は、結晶面および粒界等には依存しない。この孔が生成するきっかけは、恐らくMg金属中の不純物(あるいは格子欠陥)によるものと考えられる。微小な孔はMg溶出とともに広がり、互いにつながり大きくなっていく過程がFig.6b中で見られる。さらに、Fig.6cとdに示したように電解が進むにつれて凹みが大きく広がっていくことがわかった。Fig.6dでは、凹みの底に、さらに微小な孔が生成し、これが大きく成長してきた様子がうかがえる。酸化溶解部分の形状変化を調べるために、電解5分後と15分後の電極の断面をSEM観察した。その結果、Mg酸化溶解は深さ方向に進むより、むしろ、約 0.005mm の深さで二次元的に酸化溶解していることがわかった。凹みの底に、さらに成長した孔の深さも約 0.005mm であった。しかしながら、約 0.005mm の深さで凹み(または孔)が成長する

理由に関しては不明である。Mg電極表面の元素分析と面分析をした結果、電解前後で表面の酸素強度はほとんど変化していないことがわかった。XPSで電極表面の状態分析を行った結果、Mg 2s結合エネルギーのピークは電解前後で共に 90.3eV であった。以上のことから、含水量0.1%の電解液中では、Mgは酸素化合物を形成せず、Mgイオンとして酸化溶解することが分かった。

Mg溶解過程を模式的な図で描くと、Fig.7のようになる。Fig.7Aのaで示したような微小な孔が広がり、Fig.7Bのbのようになる。Mg酸化溶解が深さ方向に進行せず、二次元的に進むことを考慮すると、Mg溶解は活性点と考えられる凹み(または孔)の淵(Fig.7B中のmで示した)から起こり、凹み(または孔)の底に達して止まる。これを繰り返して、凹み(または孔)が広がっていくと考えることができる。広がった凹みの底には、Fig.7C中のc,dで示したような新たな微小な孔が生ずる。この微小孔の生成も、前述したように、恐らくMg金属中の不純物(あるいは格子欠陥)がきっかけとなって生成するものである。凹みが広がっていく過程で、Fig.7C中のe,f、Fig.7D中のi,jあるいはFig.7E中のlに示したようなMg金属の突起が生ずる。この突起下部に不純物(あるいは格子欠陥)が存在する場合には、微小孔が生成する過程と同様に、この部分のMgが容易に溶解し、上部のMgが表面から脱落するもの(Fig.2およびその結果を参照)と考えることができる。不純物(あるいは格子欠陥など)のところでは金属が溶解しやすいと通常考えられているが、本報では今のところその実験的根拠に乏しい。従って、上記で提案したMg酸化溶解機構については、さらに詳細な検討が必要である。

一方、含水量1%の電解液でMg電極を酸化溶解したときのSEM像をFig.8に示す。電解直後(Fig.8a)では、Fig.6aに比べて細かく深い穴が見られた。電解5分後で

Fig. 6 SEM photograph of surface of Mg anode after electrolysis in the electrolyte with 0.1% water. (a) 0 sec, (b) 5 sec, (c) 5 min, (d) 30 min.

Fig. 7 Schematic cross sections of Mg anode.

は、これが表面全体に広がり、微細孔をもつ層を形成しているのが観察された。電解 30 および 60 分後には、この微細孔をもつ層はさらに厚くなり、大きな亀裂と剥がれ落ちている箇所もみられた。電解 60 分後の電極表面を元素同定および面分析した。EMAX 検出器による酸素元素のカウント数は電解前に比べて数十倍になることがわかった。面分析から、表面全体に酸化皮膜が生成していることが分かった。XPS で電極表面の状態分析を行った結果、Mg 2s 結合エネルギーのピーク (90.3 eV) は電解後に 0.3 eV ほど高エネルギー側にシフトすることが分かった。電解で Mg 表面は酸化され、MgO もしくは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成したものと考えられる。この結果は FT-IR の分析結果 (Fig. 5 参照) と一致する。含水量 1% の電解液では、電解にともない、微細な空孔をもつ Mg 酸化物あるいは水酸化物層が成長し、これによって、過電圧が上昇 (Fig. 1 および Fig. 10 参照) することがわかった。EMAX 検出器を用いて面分析した結果、電解後の Mg 酸化物あるいは水酸化物層から臭素も検出された。これは過電圧の上昇によって電解質が一部酸化分解したことを示唆するものである。

Nordlien ら⁸⁾は加湿空気および水中に曝された Mg の断面を詳細に TEM 観察し、酸化皮膜構造を解析した。酸化皮膜は MgO、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および水和物からなる platelet 層 (400~600 nm)⁸⁾、密な層 (20~40 nm)、cellular 層 (1800~2200 nm)⁸⁾ の三層構造からなることを明らかにした。Fig. 8 d の皮膜の裂け目には platelet 層に類似した多孔質の組織がみられる。しかし、この酸化皮膜の厚さは 1~2 mm 程度もあり、Nordlien らが調べた皮膜とは尺度が大きく異なる。今後、Fig. 8 で示したような Mg 酸化皮膜を断面観察し、その皮膜構造を明らかにした上で、酸化皮膜生成機構を検討しなければならない。

Fig. 8 SEM photograph of surface of Mg anode after electrolysis in the electrolyte with 1 % water. (a) 5 sec, (b) 5 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

3.4 酸化電流密度の影響

含水量 0.1% の電解液中で調べたアノード電位の経時変化を Fig. 9 に示す。電流密度 $2.5 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ ではいずれも電位の急激な変化はないことがわかった。電解後の電極表面はいずれの場合も金属光沢があり、電解液の変化はなかった。Mg アノードは電流密度 10 mA/cm^2 以下でイオンとして容易に酸化溶解することがわかった。電流密度 15 mA/cm^2 ではアノード電位の上昇が観察された。電解後の電極表面は金属光沢があったが、粘着物質が表面に付着していた。この粘着物質によって Mg 溶解が妨げられ、電位が急上昇したものと考えられる。この粘着物質は電解液の酸化生成物と考えられるが、この物質の同定および生成機構解明には到っていない。Mg アノードを反応性電極として使用する場合には、電流密度 10 mA/cm^2 以下とするのがよいことが分かった。

含水量 1 % の電解液中でのアノード電位の経時変化を Fig. 10 に示す。電流密度 $2.5 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ ではいずれも電極表面に灰色の非常にもろい物質が生成し、これが剥

Fig. 9 Relation between the potentials of Mg anode in the electrolyte with 0.1% water and the electrolysis time. (A) 2.5 mAcm^{-2} , (B) 5 mAcm^{-2} , (C) 10 mAcm^{-2} , (D) 15 mAcm^{-2} .

がれ落ちてセル底に沈降していた。電流密度 5 と 10 mA/cm^2 では 10 クーロン通電以後、電位が著しく上昇することがわかった。

Fig. 10 Relation between the potentials of Mg anode in the electrolyte with 1 % water and the electrolysis time. (A) 2.5 mAcm^{-2} , (B) 5 mAcm^{-2} , (C) 10 mAcm^{-2} .

文 献

- 1) 徳田昌生, 電気化学, 65, 614 (1997).
- 2) J. Chaussard, J.-C. Folest, J.-Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibill and M. Troupel, *Synthesis*, 5, 369 (1990).
- 3) J. M. Paratian, E. Labbe, S. Sibille, J.-Y. Nedelec and J. Perichon, *Denki Kagaku*, 62, 1129 (1994).
- 4) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Spadaro and L. Palmisano, *Electrochim. Acta*, 23, 413 (1978).
- 5) G. Petzow, 金属エッチング技術 アグネ社 (1977).
- 6) 伊豆津公祐, 非水溶媒の電気化学, 培風館, (1995).
- 7) P. F. King, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 536 (1966).
- 8) J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko and K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3320 (1995).