有機溶媒電解液中でのマグネシウムの電気化学的挙動

吉本 信子*, 石川 正司*, 森田 昌行*

Electrochemical Behavior of Magnesium in Organic Electrolyte Solutions

Nobuko YOSHIMOTO*, Masashi ISHIKAWA* and Masayuki MORITA*

Key Words: Magnesium, Organic Electrolyte Solutions, Electrodeposition

1. 緒 言

マグネシウム(Mg)は卑な標準電極電位(−2.375 V *vs.* RHE), 低い当量(12.15 g/eq)を持ち, 軽量かつ安価で資源的にも豊富であるばかりでなく, 取り扱いのうえで比較的安全な金属であるので, 大型二次電池のための新規材料として期待される金属である。また, Mg は電気化学的に活性であるので, Mg 金属や Mg 合金を簡単に電析できれば小塊の電鍍など表面処理の方面でも役立つものと考えられる。しかし Mg の持つ卑な標準電極電位は, 電析を行う上では取り扱いの簡単な水溶液系浴を使用できないという難点を抱えている。Mg や Mg 合金の電析に非水媒体を使用する試みは古くから行われているが, 報告例は少ない^{1)~3)}。著者らはこれまでに新規な機能性材料の開発を目的として, 有機電解液からの希土類元素含有薄膜の電析プロセスについて研究してきた^{4)~7)}。その結果から類推して, Mg の電析には溶媒ならびに電解質塩の選択・組み合わせが重要であると考えられる。本研究では有機電解液から Mg あるいは Mg 合金をカソード基板上に電析させるための基礎的知見を得ることを目的として, 溶媒に非プロトン性極性溶媒の N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用し, Mg の DMF 中での電気化学的挙動を, 主としてサイクリックボルタンメトリーにより検討した。

2. 実験方法

有機電解液の溶媒には, モレキュラーシーブス(4 A 1/16, 石津製薬^株, 24 時間, 180°C で真空乾燥)で脱水処理した DMF(石津製薬^株: スペクトル用)を使用した。電解質塩には, 過塩素酸マグネシウム(Mg(ClO₄)₂, 石津製薬^株: 特級試薬), トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム(Mg(CF₃SO₃)₂, 森田化学工業^株)またはビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドマグネシウム(Mg[(CF₃SO₂)₂N]₂, セントラル硝子^株)

を使用した。これらの電解質塩をそのまま, あるいは真空乾燥したものを DMF に溶解して電解液とした。

溶媒および電解液の含水量は, カールフィッシャ水分計(京都電子工業^株: MKC-3 p)を用いて測定した。

電解液の伝導度は, Kraus 型のセルを使用し, −10°C から +50°C の範囲で LCR メーター(ANDO: AG-4311)により交流法(10 KHz)で測定した。

電気化学測定にはビーカー型セルを用い, カソード(試験極)とアノード(対極)にはそれぞれ 10 mm×6 mm, 120 mm×6 mm の Mg リボン(石津製薬^株: 特級)を使用した。また, Ag/Ag⁺(0.01 mol dm^{−3} AgClO₄/DMF)を参照極として使用した。

電解液の調製, ならびにセルの組み立ては, 窒素雰囲気下のドライボックス中で行った。すべての実験は室温下で行った。電気化学測定には主としてサイクリックボルタンメトリーを用いた。

3. 結果と考察

電解液の電気伝導率を測定することは実用的な電解液を設計するうえで重要であるばかりでなく, 溶液のイオン構造を推定する手がかりともなる。図 1 に, 0.5 M MgX₂ (X=ClO₄, CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N)を溶解した DMF のイオン伝導度の温度依存性を示す。カールフィッシャ水分計により測定した脱水処理後の DMF の水分量は約 70 ppm であったので, この図に示した各電解液の含水量はそれぞれの電解質塩に由来するものであると考えられる。○, △, ▲は各電解質塩をそれぞれ所定の温度で 8 時間から 12 時間真空乾燥した後に調製した電解液のイオン伝導度である。各電解質塩により含水量の差が大きく現れたが, 真空乾燥していない Mg(ClO₄)₂ 塩を溶解した電解液(含水量約 1.1%)を除いて伝導度に大きな相違は見られなかった。

一般に有機電解液の伝導度を測定する場合, 混入水分の影響が非常に大きいと言われているが, 本実験で使用した Mg 塩の場合, 真空乾燥時の条件や, その後の取り扱い・保存方法との関連で, 含水量を一定にして電解液を調製することはかなり困難であった。その中でも乾

* 山口大学 工学部 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1) Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. (2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)

Fig. 1 Temperature dependence of ionic conductivity for DMF containing MgX_2 .

- : $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (water content ; 6000 ppm),
- : $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (11000 ppm),
- △ : $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (160 ppm),
- ▲ : $(\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2)$ (300 ppm)

乾燥後の水分含有量が一番少なく保存性にも優れており、電解液の水分を制御することが比較的容易であったのは、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ である。なお、対アニオンの違いによりイオン伝導度に大きな違いは見られないことから、このような塩濃度では電解液中のイオン構造に大きな違いはないものと考えられる。

図2には、0.5 Mの $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を含むDMF中で、0 V～4 V (vs. Ag/Ag^+)の範囲で電位を走査したときのMg電極のサイクリックボルタモグラムの示す。約-3.3 Vに観測されたカソード電流ピークは金属MgまたはMg含有化合物の生成を示唆し、アノード電流は析出金属Mgの溶解を示している。電解液の含水量が約1800 ppmの場合(図1(a))、Mgの溶解が始まる電位はサイクルを繰り返すにつれて徐々に高電位側にシフトした。これはカソード基板上に析出したMgが電解液中の水と反応してその表面に不動態皮膜が生成したためであると考えられる。一方、図1(b)に示したように、電解液の含水量が約170 ppmの場合、サイクルを繰り返しても溶解の始まる電位はほとんど変化しないばかりでなく、Mg析出を示すカソードピークは徐々に増加する傾向にあった。他の電解質塩($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$)についても同様のCV測定を行った。両電解質塩ともカソードピークは-4 V付近までシフトし、アノード溶解の始まる電位も図1(a)と比較してかなり高電位側にシフトし、析出物の完全な溶解は起こりにくいと考えられた。また、その場合、電位走査をく

Fig. 2 Cyclic voltammograms for Mg electrode in DMF containing $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Scan rate : 0.01 V/s

り返すにつれカソード電流ピークも減少した。

以上のことから、金属Mgのカソード析出は清浄なカソード基板上、すなわち先に析出したMgが完全に溶解するような条件下でのみ可能であるということがわかった。

(Received June 25, 1999 ; Accepted July 12, 1999)

文 献

- 1) J. H. Connor, W. E. Reid, Jr., and D. B. Wood ; *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 38 (1957)
- 2) J. D. Genders and D. Pletcher ; *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 93 (1986)
- 3) L. P. Lossius and F. Emmenegger ; *Electrochim. Acta*, **41**, 445 (1996)
- 4) 松田好晴, 藤井俊茂, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正記 ; 表面技術, **43**, 36 (1992)
- 5) 松田好晴, 今橋健二, 吉本信子, 森田昌行, 芳賀正記 ; 表面技術, **44**, 672 (1993)
- 6) N. Yoshimoto, O. Shinoura, H. Miyauchi, M. Ishikawa and Y. Matsuda ; *Denki Kagaku*, **62**, 982 (1994)
- 7) Y. Matsuda, M. Yamatani, N. Yoshimoto, M. Morita, M. Ishikawa and M. Haga ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 121 (1995)