

# 非水溶液系電気化学反応における固体電極の劣化

高橋 武重・澤 和彦\*

(受理 昭和60年5月31日)

## FOULING OF SOLID ELECTRODES IN NON-AQUEOUS ELECTROCHEMICAL REACTION

Takeshige TAKAHASHI and Kazuhiko SAWA\*

In order to clarify the effects of the spacing of electrodes and current density on the fouling of solid electrode surfaces for non-aqueous electrolysis, the current controlled electrolysis of benzoic acid in *N,N*-dimethylformamide was carried out both in a batch reactor and in a continuous stirred reactor.

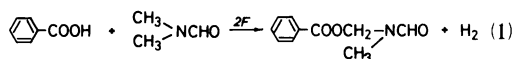
In a high concentration of benzoic acid, the current efficiency was approximately constant and fouling was not observed. A decrease in concentration of benzoic acid caused a decrease in the current efficiency.

The fouling of electrodes began with a concentration of benzoic acid below a certain concentration level, which varied with the spacing of electrodes and current densities.

The fouling was represented by a simple exponential function of electrolysis time under the same concentration of benzoic acid.

### 緒 言

電極反応、特に非水溶液系電解反応は適当な条件下において、他の化学反応では合成が困難な化合物を100%に近い電流効率で合成する事が可能である。また電気化学反応速度は一般に反応物質濃度に対して0次、電気量に対して1次で依存する事が知られている<sup>1)</sup>。電気化学反応における電極は電子という活性な反応物質の供給源であると同時に触媒として作用している事も古くから認められている<sup>2)</sup>。また、回分系における非水溶液系電解の多くは電解時間とともに目的とする反応の電流効率が減少して行く傾向、すなわち触媒の活性劣化に類似した現象が観察されている。



筆者らは非水溶液系電解の一例として、反応機構が充分に解明され<sup>3,4)</sup>、また電極表面の劣化が比較的起りにくい Eq. (1) で示す反応の定電流電解を回分系お

よび流通系で行い、安息香酸の減少におよぼす操作因子の影響を電流効率を指標として検討した。

### 1. 実験装置および実験方法

流通系電解装置の概略を Fig. 1 に示す。電解槽はパイレックスで容積は63~65 ml である。電極は両極共直径2 cm 平滑白金円板を使用し、電極間距離は4 mm および8 mm になるように調節した。白金電極表面

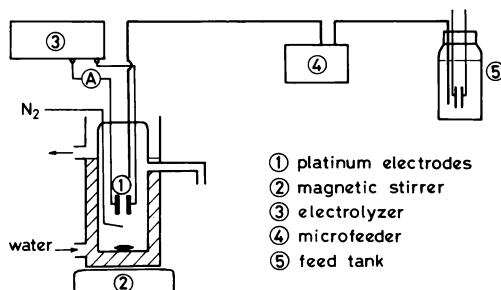


Fig. 1 Experimental apparatus

\* I.C.Iファーマ(株)

の条件を一定に保つために熱塩酸で1時間洗浄後、100倍に希釈した硫酸中で陰陽両極の接続を10分間隔で切換えながら、1Aで1時間予備電解を行った。本実験の溶媒であり、また反応物質の一つであるN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)は常法により<sup>5)</sup>脱水精製を行った。安息香酸および支持電解質の硝酸リチウムは市販特級品を一昼夜60℃で減圧乾燥して使用した。

電解液中に水が存在するとEq.(1)の反応の電流効率が減少する事が知られているので<sup>4)</sup>、貯槽内に白金電極を挿入し、電流密度 $19.1A/dm^2$ の条件で約5時間予備電解を行い、微量の水分(約0.05 wt%)を除去した。

マイクロフィーダ(紫田科学, SP-100)より電解槽内に貯槽から反応液を供給し、流れが定常になった後、定電位定電流電解装置(柳本製作所, VE-10)を作動して定電流電解を開始した。電解槽は恒温槽からの循環水を用いて30℃一定にした。

槽内より1時間間隔で電解液を採取し、残存する安息香酸量をナトリウムメチラートのベンゼン-メタノール溶液を用いる電位差滴定法により定量し、安息香酸濃度および1時間毎の電流効率を算出した。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 回分系電解結果

電極間距離4mm, 内容積80mlの電解槽を使用し、電流密度 $24.0A/dm^2$ の条件で定電流回分電解を行った。槽内の安息香酸濃度はFig. 2に示すように電解

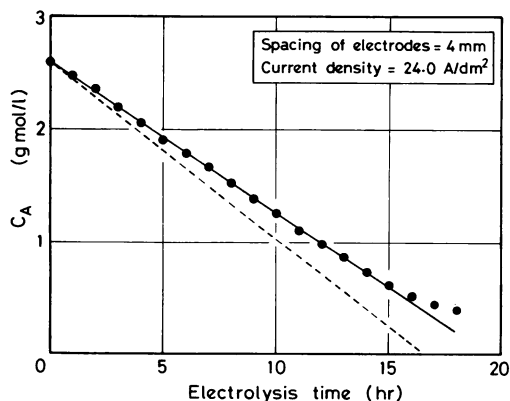


Fig. 2 Variation of the concentration of benzoic acid with electrolysis time in a batch reactor

時間と共に直線的に減少し、本電解の反応速度は電氣量に対して1次、安息香酸濃度に0次であることがわかった。しかしながら、電解開始後約16時間経過し、槽内の安息香酸濃度が減少すると、安息香酸濃度は実線より高い濃度にずれる傾向が見られていた。これは、Eq.(1)の電流効率が減少する事を示唆している。また、電解終了時において、電極、特に陽極表面上に炭素状の黒色物質の付着が観察され、この物質の生成が電流効率低下の原因になると考えられる。Fig. 2の破線は電流効率を100%とした時の槽内安息香酸濃度の計算値で、実線との勾配の比が電流効率になり、本実験では88%であった。また、Fig. 2の実線の勾配が速度定数となる。(Appendix 参照の事)電極間距離および電流密度を変えて定電流回分系電解を

Table 1 Relationships between  $k$  and current efficiency, and experimental conditions in batch reactor

$k$ [gmol/l·hr]	$\eta$ [%]	$W$ [mm]	$i$ [A/dm <sup>2</sup> ]	$V$ [10 <sup>-3</sup> × l]
0.133	85.6	4	24.0	90
0.121	86.4	4	19.1	80
0.116	88.0	8	19.1	85

を行い、速度定数および電流効率を求めた。その結果をTable 1に示す。各電解条件における電流効率はほぼ同一であった。

### 2.2 流通系電解結果

#### 2.2.1 理論

電解実験に先立ち、平均滞留時間が比較的短い条件で槽内の混合状態をstep応答により測定した。その結果、Fig. 3に示すように槽内はほぼ完全混合であることがわかった。

本電解速度は2.1で示したように安息香酸濃度に0次であるので、定電流条件下における定容完全混合電解槽内の安息香酸の物質収支式はEq.(2)で表わされ、初期条件はEq.(3)となる。

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{C_A}{\tau} = \left( \frac{C_{A1}}{\tau} - k \right) \quad (2)$$

$$t=0, C_A = C_{A0} \quad (3)$$

定電流密度において、電流効率が100%の時の速度定数を $k_0$ とすれば任意の電流効率における速度はEq.(4)で与えられる。

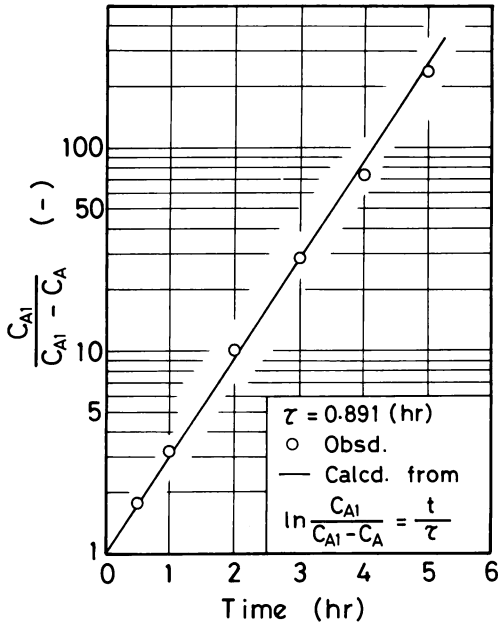


Fig. 3 Response curve to a step input

$$k = k_0 \eta \quad (4)$$

ここで、電流効率が全電解時間にわたって一定であると仮定すると、Eq.(2)は容易に積分でき Eq.(5)となる。

$$C_A = C_{A0} + (C_{A1} - C_{A0} - k\tau)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (5)$$

### 2. 2. 2 実験結果

流通系実験は Table 2 に示す条件で行った。得られた結果を Fig. 4 ~ 6 に示す。実験 No. 1 ~ 3 は電極間距離 4 mm, 電流密度 24.0A/dm<sup>2</sup> の条件で行った結

Table. 2 Experimental conditions in stirred tank reactor

Ex. No	V [mm]	i [A/dm <sup>2</sup> ]	C <sub>A0</sub> [gmol/l]	C <sub>A1</sub> [gmol/l]	τ [hr]
1	4	24.0	1.208	1.208	1.80
2	4	24.0	1.166	1.166	2.46
3	4	24.0	1.039	1.039	5.18
4	4	19.1	1.022	1.022	1.86
5	4	19.1	0.8593	0.8593	5.30
6	8	19.1	1.283	1.283	3.39
7	8	19.1	1.257	1.257	5.77
8	8	19.1	0.8593	0.8593	5.23

果であり、実験 No. 4 ~ 9 は電流密度を 19.1A/dm<sup>2</sup> と一定にして電極間距離を 4 mm, 8 mm と変えて行った結

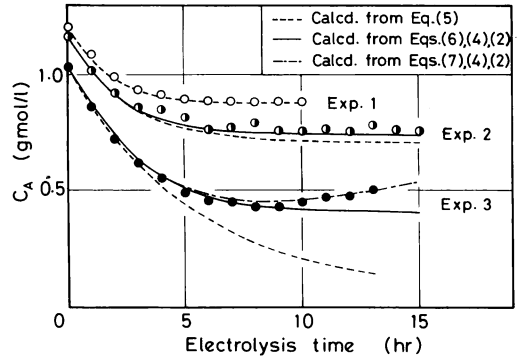


Fig. 4 Experimental results of Ex. No. 1-3 and calculated ones from Eq.(2)-(7)

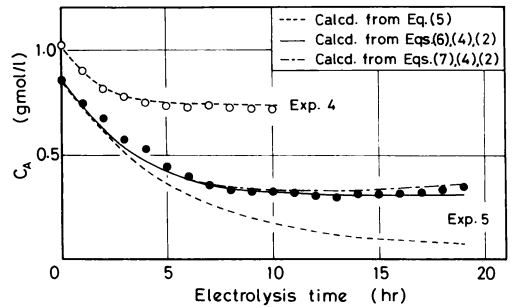


Fig. 5 Experimental results of Ex. No. 4 and 5 and calculated ones from Eq.(2)-(7)

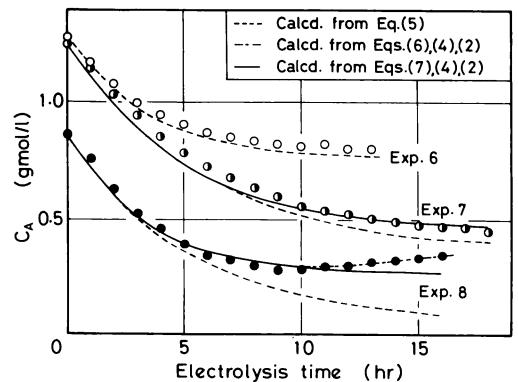


Fig. 6 Experimental results of Ex. No. 6-8 and calculated ones from Eq.(2)-(7)

果である。2. 1で得られた速度定数および Table 2の数値を Eq.(5)に代入して得られた槽内安息香酸濃度を Fig. 4~6に破線で示す。計算結果は実験№1, 4, 6のように槽内安息香酸濃度の高い実験結果とはよく一致することがわかった。すなわち、このような実験条件では電流効率が全電解時間にわたって一定であり、また電解をさらに継続しても濃度変化は観測されなかった。一方、実験№2, 7のように槽内濃度が低下すると、実験結果は定常値を示すにもかかわらず、計算結果より高い濃度にずれる傾向が見られた。また、実験№3, 5, 8のように槽内安息香酸濃度がさらに低くなると、安息香酸濃度は定常値を示すことなく、平均滞留時間の2~3倍付近で極小値を示した後、徐々に増加することがわかった。これは、安息香酸濃度の低下と共に陽極表面上に副反応により生成する黒色物質が付着することに起因すると考えられる。

2. 3 電極の劣化に対する考察

2. 2. 3で示したように、安息香酸の濃度レベルにより、(1)電流効率が全電解時間にわたって一定とみなされる場合、(2)電流効率は低下するが電極の劣化は生じない場合、(3)電極の劣化が生じ、電流効率は電解時間と共に低下する場合の三つに別けられることがわかった。はじめに(2)の場合について考えてみる。電極劣化が生じないように操作条件を設定して行った流通系電解の1時間毎の電流効率と安息香酸濃度の関係を Fig. 7に示す。電流効率は安息香酸濃度の高いと

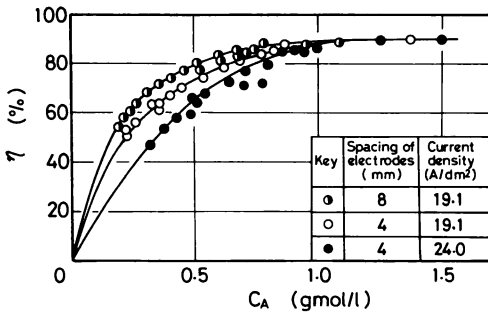


Fig. 7 Relationship between current efficiency and the concentration of benzoic acid

ころでは、どの実験条件においてもほぼ90%に近い電流効率を示すが、安息香酸濃度の減少と共に同一電極間距離では電流密度の大なる時、また同一電流密度

では電極間距離の小なる時に電流効率がより顕著に低下する傾向がみられた。電流効率が安息香酸濃度に依存するので、計算の便宜上 Fig. 7の曲線群を Eq.(6)のように安息香酸濃度の10次式で近似した。

$$\eta = A_{10}C_A^{10} + A_9C_A^9 \dots \dots + A_1C_A + A_0 \quad (6)$$

Table. 3 Relationships between coefficients of Eq.(6) and experimental conditions

i	A <sub>i</sub>		
	W=4 i=24.0	W=4 i=19.1	W=8 i=19.1
0	-2.533×10 <sup>-4</sup>	-2.763×10 <sup>-4</sup>	7.835×10 <sup>-4</sup>
1	1.713	3.258	3.559
2	-1.998×10 <sup>-1</sup>	-2.657×10 <sup>-1</sup>	4.556
3	-1.063×10 <sup>+1</sup>	-2.918×10 <sup>+1</sup>	-9.121×10 <sup>+1</sup>
4	7.118×10 <sup>+1</sup>	1.566×10 <sup>+1</sup>	3.733×10 <sup>+1</sup>
5	-2.345×10 <sup>+2</sup>	-3.958×10 <sup>+2</sup>	-8.244×10 <sup>+2</sup>
6	4.274×10 <sup>+2</sup>	5.939×10 <sup>+2</sup>	1.124×10 <sup>+3</sup>
7	-4.548×10 <sup>+2</sup>	-5.537×10 <sup>+2</sup>	-9.742×10 <sup>+2</sup>
8	2.822×10 <sup>+2</sup>	3.149×10 <sup>+2</sup>	5.248×10 <sup>+2</sup>
9	-9.472×10 <sup>+1</sup>	-1.002×10 <sup>+2</sup>	-1.604×10 <sup>+2</sup>
10	1.330×10 <sup>+1</sup>	1.369×10 <sup>+1</sup>	2.128×10 <sup>+1</sup>

各電解条件における Eq.(6)の係数を Table. 3に示す。Eq.(6)を Eq.(4)に代入し、これをさらに Eq.(2)に代入して得られる非線形一階微分方程式を Runge-Kutta-Gill法で解いた。この結果を Figs. 4~6に実線で示す。Eq.(6)を考慮することにより実験№2, 7の結果とよく一致したが、実験№3, 5, 8のように電流効率が電解時間と共に変化する実験結果とは一致しなかった。

実験№3, 5, 8を含め、電極劣化が予想される安息香酸濃度で行った実験では電流効率が電解時間と共に変化した。そこで、槽内安息香酸濃度が経験的に劣

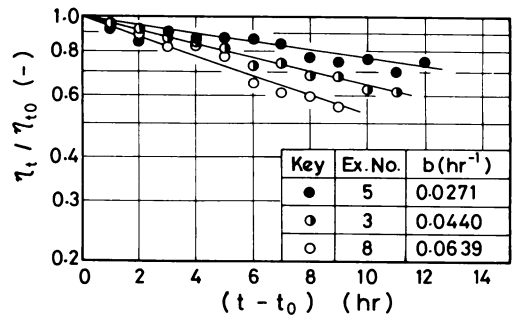


Fig. 8 Relationships between η<sub>t</sub> / η<sub>0</sub> and (t - t<sub>0</sub>)

化が開始すると考えられる値になる時間を  $t_0$  とし、この時の電流効率を  $\eta_0$  とした。 $t_0$  以降の電解時間、すなわち  $(t-t_0)$  と  $\eta/\eta_0$  を半対数グラフにプロットすると Fig. 8 に示すように多少のばらつきはあるが直線になることがわかった。このように、電極の劣化が考えられる系では電流効率を Eq. (7) で表わすことができる。

$$\eta = f(C_A) \cdot e^{-b(t-t_0)} \quad (7)$$

ここで、 $f(C_A)$  は Eq. (6) である。Fig. 8 の勾配から劣化因子  $b$  を計算し、Eq. (7) を Eqs. (3) および (2) に代入して、前と同様に Runge-kutta-Gill 法で数値解を求めた。その結果は Figs. 4~6 の一点鎖線となり、電極の劣化を伴う系の槽内安息香酸濃度の挙動をよく表わし得ることがわかった。

本研究に用いた電解反応の電極劣化は電解時間に対して指数関数で表わす事ができた。この現象は表面上にコークと呼ばれる炭素質の物質が付着することにより生ずる触媒の活性劣化に類似している<sup>6)</sup>。しかしながら本電極反応において、電極表面が触媒表面のように特異な活性点を持つかどうかについて結論することはできず、今後さらに検討を行う必要がある。

## 結 言

回分系および流通系攪拌槽電解反応器を用いて、DMF 溶媒中で安息香酸の定電流電解を電極間距離および電流密度を変えて行った。その結果、槽内安息香酸の濃度レベルに応じて、(1)一定の電流効率で電解が継続して行われる場合、(2)電流効率は減少するが電極の劣化は起らない場合、(3)電極の劣化が生じ、槽内安息香酸濃度はほぼ一定であるにもかかわらず電解時間と共に電流効率が減少する場合に別けられることがわかった。それぞれの場合に対して、電流効率を安息香酸濃度および電解時間の関数とおくことにより槽内安息香酸濃度の挙動を説明することができた。

しかしながら、本研究は比較的劣化が起りにくく、また反応の選択性がよい非水溶液系反応の反応器解析のための一方法を示した段階である。電極反応器設計の立場から考えれば、電極劣化の機構および陰陽両極間に存在する溶液の混合状態と電流効率の関係等の知見が要求され、今後これらについて種々の方法による検討がなされなければならない。

## Nomenclature

$A_1$ = coefficient of Eq. (6)	$[(\ell/\text{gmol})^2]$
$b$ = deactivation coefficient	$[\text{hr}^{-1}]$
$C_A$ = concentration of benzoic acid	$[\text{gmol}/\ell]$
$C_{A0}$ = initial concentration of benzoic acid	$[\text{gmol}/\ell]$
$C_{A1}$ = feed concentration of benzoic acid	$[\text{gmol}/\ell]$
$F$ = Faraday constant	$[9.649 \times 10^4 \text{ coul./equiv.}]$
$i$ = current density	$[\text{A}/\text{dm}^2]$
$k$ = rate constant	$[\text{gmol}/\ell \cdot \text{hr}]$
$S$ = electrode area	$[\text{dm}^2]$
$t$ = electrolysis time	$[\text{hr}]$
$t_0$ = electrolysis time at the beginning of the electrode fouling	$[\text{hr}]$
$V$ = reactor volume	$[\ell]$
$W$ = spacing of electrodes	$[\text{mm}]$
$z$ = number of electrons associated with the reaction of a molecule	$[\text{equiv.}/\text{gmol}]$
$\tau$ = mean residence time	$[\text{mm}]$
$\eta$ = current efficiency	$[-]$
$\eta_0$ = current efficiency at the beginning of the electrode fouling	$[-]$

## Literature Cited

- 1) Pickett, D. J. : "Electrochemical Reactor Design" p.173, Elsevier Scientific Pub., Amsterdam(1974)
- 2) Bauer, H. H. : "Electrodeics-Modern Ideas Concerning Electrode Reaction" p. 157, Tr. to Japanese by R. Tamamushi and G. Sato, Tokyn-Kagaku-Dojin(1976)
- 3) Arita, S., K. Tadaki, S. Uchida and K. Takeshita : *The Report of Research Institute of Industrial Science*, No.44, (1967)
- 4) Arita, S., N. Hirai, K. Yamamoto and K. Takeshita : *Kogyo-Kagaku-Zasshi*, 71, 2018 (1968)
- 5) Rifi, M. R. and F. H. Covitz : "Introduction to Organic Electrochemistry" , p.102, Marcel Dekkar Inc., New York(1974)
- 6) Takahashi, T., T. Kodama and K. Watanabe : *Sekiyu-Gakkai-Shi*, 20, 491(1977)

## Appendix

一般に電気化学過程を含む反応の速度式は, Eq. (i) と表わすことができる。

$$-V \cdot dC_A/dt = iS/(zF) \quad (i)$$

定電流の条件下である特定の反応を行なえば, Eq. (i)の右辺は定数となる。ここではさらにこれを反応器体積で除し, これを反応の速度定数とした。