塩化マグネシウム-塩化カリウム熔融塩における塩素発生反応^{*1,*2}

(昭和45年10月23日受理)

小村 照寿^{*3}・今永 広人^{*3}・渡辺 信淳^{*4}

塩化マグネシウム-塩化カリウム熔融塩における黒鉛陽極での塩素発生反応の機構を定電位充電法、定常状態法および開路電圧減衰法によって研究した。

吸着塩素原子による電極の被覆率の変化に必要な電気量および電位による被覆率の変化に相当した吸着擬似容量は塩化物イオンの速い放電の仮定に基づいて解釈された。初期分極電流密度があまり大きくない時、開路電圧減衰曲線の電位と時間の対数との間に直線関係が得られ、この直線の勾配から塩素発生反応における律速段階は塩化物イオン-塩素原子脱離過程であろうと推定された。初期分極電流密度がかなり大きい時には、おそらく電極に附着した塩素気泡による陽極の復極現象のために変曲した減衰曲線が得られた。定常的電流密度-過電圧曲線も減衰曲線からの結論を支持するものであった。

1 緒 言

炭素質陽極を用いた塩素発生反応においては、電極表面に生成される塩素-炭素化合物のヌレにくさのために高電流密度になると電極が発生ガスによって浴から絶縁され陽極効果が起こるといわれている^{1,2)}。このような分極現象は陽極過電圧とは本質的に相異なるが、この現象に到る過程を解明するためには塩素電極反応機構についてのよりいっそう詳細な知見が必要とされる。

Shams El Din³⁾ は塩素発生反応における過電圧について研究しているが電極反応機構に関しては何ら触れていない。熔融塩中における塩素発生反応は水溶液におけるもの^{4,5)}と同様吸着塩素原子を中間体とする逐次反応であり、この吸着塩素から陽極効果の誘因となる炭素-塩素表面化合物が生成されと考えられている⁶⁾。吸着中間体に関する最も一般的な研究方法は定電流法あるいは定電位法によって表面吸着層を充電あるいは放電することにより中間体による電極の被覆率の変化に関連した電気的効果を観測することに基づいている⁷⁾。

本実験では、炭素-塩素表面化合物から生ずる複雑さを避けるためにこの表面化合物の生成が無視される電流密度領域において塩素発生反応の機構を考察した。

2 実験方法

2.1 槽および電極

塩化マグネシウム-塩化カリウム熔融塩の精製法は既法で述べたものと同様である⁸⁾。測定槽を図1に示した。測定極としてメ

ライト質磁器管の一端に分光分析用黒鉛棒（日立製）を強く押し込み磁器管の先端で切断し、断面をペーパー研磨したものを使用した。電極のみかけ露出面積は約 $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ である。塩化リチウム-塩化カリウム熔融塩における塩素過電圧の研究において、Shams El Din³⁾ は $10 \sim 2000 \text{mA}$ /みかけ電極面積 4.5cm^2 における塩素発生反応は抵抗律速であると報告している。彼の測定した電流範囲では全過電圧に対する抵抗分極の寄与が極めて大きかったものと考えられるので、本実験では小電極を使用して抵抗分極の値ができるだけ小さくなるように工夫した。参照電極として $\text{Ag}/1 \text{mol}\% \text{AgCl}$, $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ を使用し、パイレックス管の先端に細く燃ったシリカウールをはさんで溶封し隔膜とした。測定は1気圧の塩素雰囲気下で行なわれた。

2.2 測定法

吸着塩素原子による電極の被覆率の変化に相当した電気量はポ

図1 測定槽

1: カソード, 2: アノード, 3: 銀-塩化銀参照電極, 4: アルメル-クロメル熱電対, 5: 水冷付キャップ, 6: 銀線, 7: アルミナセル, 8: 溶融塩, 9: シリカウール隔膜, 10: 黒鉛露出面, 11: 黒鉛棒

*1 この報文を「金属マグネシウムの電解製造に関する研究(第5報)」とする。

*2 前報(第4報), 小村照寿, 今永広人, 渡辺信淳, 工化, 73, 10 (1970)。

*3 Akitoshi KOMURA, Hiroto IMANAGA 金沢大学工学部工業化学科: 金沢市小立野2丁目。

*4 Nobuatsu WATANABE 京都大学工学部工業化学教室: 京都市左京区吉田本町。

1) 渡辺信淳, 吉沢四郎, 電化, 32, 90 (1964)。

2) 渡辺信淳, 石井正人, 電化, 29, 364 (1961)。

3) A. M. Shams El Din, *Electrochim. Acta*, 4, 242 (1961)。

4) J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, 15, 941 (1970)。

5) G. Faita, G. Foiri, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 928 (1969)。

6) 渡辺信淳, 大原洋治, 河野彰五, 電化, 36, 729 (1968)。

7) J. O'M. Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry, No. 3", Plenum Press, New York (1964) p. 348。

8) 小村照寿, 今永広人, 渡辺信淳, 工化, 73, 154 (1970)。

テンシャルステップ法における過渡電流を定常状態まで時間で積分することによって求められた。また吸着擬似容量は開路過電圧減衰曲線の初期勾配あるいは定電流パルスにおける電位-時間曲線の初期勾配から求められた。これらの測定配置図を図2に示した。定常的電流密度-過電圧曲線は電流規制法および電位規制法の2法によって求められた。電流規制法の場合、シンクロスコープにより観測した電位-時間曲線の初期電位飛躍から求めた抵抗分極⁹⁾の値を電位の定常値から差し引いて過電圧とした。図2のディレイスイッチ(立川電子製)は掃引開始の同期信号(+6 V, パルス幅 10 μ s, 立上り時間 0.1 μ s)をシンクロスコープに与え 5~100 μ s (連続可変)後にセルの回路を開閉できるように製作されている。電流のパルス波形を写真1に示した。

開路電圧減衰曲線は、図2の装置により陽極を一定電流で定常状態まで分極した後すぐ回路を開いて電流を遮断し、シンクロスコープ(東芝 1562)または記録計(入力インピーダンス 10 M Ω)で電位-時間曲線を記録して求められた。なお、この場合には塩

素分子のイオン化電流が無視しうるようにするためアルゴン雰囲気下で測定を行なった。

3 結果と考察

塩素発生反応は次のような反応段階から成ると考えられる⁴⁾。

しかしながら塩化物溶融塩の電解においては高電流密度になると陽極発生ガス中に四塩化炭素が存在することが確認されており、この化合物は次のような経路で生成されるものと推定されている¹⁰⁾。

(CCl)_n で表わした表面化合物が電解浴による陽極のヌレを悪化させる物質に相当する。したがって C $\cdots$ Cl_{ad} は塩素の発生反応と (CCl)_n の生成反応の両者によつて消費されるわけであるが、陽極効果は非常に高い電流密度 (10 A/cm² 以上) で起るので、本実験の電流密度範囲では炭素-塩素表面化合物の生成は無視しうるものと考えられる。塩素原子の吸着に対してラングミュアの吸着等温式を用いると素反応 (1), (2), (3) に対する反応速度 (*i*) はそれぞれ次のように表わされる⁴⁾。

$$i_1 = i_{01} \left\{ \frac{1-\theta}{1-\theta_r} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta}{\theta_r} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right] \right\} \quad (5)$$

$$i_2 = i_{02} \left\{ \frac{\theta}{\theta_r} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \frac{1-\theta}{1-\theta_r} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right] \right\} \quad (6)$$

$$i_3 = i_{03} \left\{ \frac{\theta^2}{\theta_r^2} - \frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta_r)^2} \right\} \quad (7)$$

ここで、*i*₀ は交換電流密度、 θ および θ_r は過電圧 (η) および平衡電位における吸着塩素原子による電極の被覆率、 α は移動係数であり、他は通常の意味をもった定数である。

a) 電極の被覆率および吸着擬似容量 定常的電流密度 *i*₁ に相当した過電圧 η_1 から新しい過電圧 η_2 (電流密度 *i*₂) へ瞬間的に電位を変化させた時に流れる電流密度は次式で与えられる。

$$i = FZ \frac{d\theta}{dt} + 2i_{\text{Cl}_2} \quad (8)$$

ここで、*Z* は電極単位面積当りの吸着点の総数であり、*i*_{Cl₂} は塩素分子の発生に用いられる電流密度である。もし過電圧の変化(したがって被覆率の変化)が小さいならば transient における塩素発生速度は事実上一定であり、定常値 *i*₂ に等しいと置かれる。この時 (8) 式をポテンシャルステップの瞬間から定常状態に到るまでの時間にわたって積分すると被覆率の変化に必要な電気量は次のようになる。

$$\Delta q(\eta_1 \rightarrow \eta_2) = \int_0^t i dt - i_2 \cdot t = FZ[\theta(\eta_2) - \theta(\eta_1)] \quad (9)$$

定電位 transient の1例を図3に示した。過電圧の変化が小さい条件でポテンシャルステップを平衡電位から順次行なうならば任意の過電圧と $\Delta q(0 \rightarrow \eta)$ の関係が求められる。図4に $\Delta q(0 \rightarrow \eta)$ の測定結果を示した。 $\Delta q(0 \rightarrow \eta)$ は $(\theta - \theta_r)$ に比例するものであるから、 η 対 $\Delta q(0 \rightarrow \eta)$ 曲線は θ - η 関係と類似した形状を持つことになる。図4の η - Δq 関係の形状は次のように解釈される。素反応 (1) が十分速い反応であり準平衡にあると仮

図2 測定配置図

写真1 電流パルスの立上り波形
水平軸 5 μ sec/div.

9) K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York (1967) p. 406.

10) 渡辺信淳, 金谷泰宏, 第2回溶融塩化学討論会(京都, 1968年11月)。

図3 ポテンシャルステップにおける電流-時間曲線
MgCl₂-KCl 溶融塩, 500°C, $\eta_1=53\text{ mV} \rightarrow \eta_2=91\text{ mV}$

図4 被覆率の変化に相当した電流量と過電圧の関係
MgCl₂-KCl 溶融塩 (500°C), 電極のみかけ表面積 $3 \times 10^{-2}\text{ cm}^2$

定すると (5) 式から θ は次のように与えられる。

$$\theta = \frac{1}{1 + (1 - \theta_r) / \theta_r \cdot \exp(-F\eta/RT)} \quad (10)$$

θ_r および η が小の時には θ は η の増加により指数関数的に増加するが, η が十分大きい時には $\theta \approx 1$ となる。しかし, Z と θ_r の値が不明なので θ の絶対値を求めることはできない。

吸着擬似容量を次式で定義するならば, 開路過電圧減衰法の初

$$C_{ad} = FZ \frac{d\theta}{d\eta} \quad (11)$$

期においては塩素発生反応速度は初期分極電流密度 $i(t=0)$ に等しいと置かれうるので (8) 式より C_{ad} は次のようになる。

$$C_{ad} = -i(t=0) \cdot \left[\frac{d\theta}{d\eta} \right]_{t=0} \quad (12)$$

C_{ad} と η の関係を図5に示した。(10), (11) 式の関係を用いると吸着擬似容量の極大に相当した過電圧 (η_{max}) は次式で与えられる。

$$\eta_{max} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1 - \theta_r}{\theta_r} \quad (13)$$

図5においては C_{ad} は明確な極大を示していると言えないが, 近似的な η_{max} から θ_r を求めると 0.1 に近い値が得られた。

b) 定常的電流密度-過電圧曲線 定常的分極曲線の一例を図6に示した。破線は抵抗分極による寄与を補正した電流密度-過電圧曲線である。抵抗分極のみを補正した過電圧の中には塩化物イオンの濃度過電圧が含まれるかも知れない。全過電圧に対する拡散過電圧の寄与は単純な電極反応に対しては比較的厳密に補正

図5 吸着擬似容量と過電圧の関係
MgCl₂-KCl 溶融塩 (500°C), 電極のみかけ表面積 $3 \times 10^{-2}\text{ cm}^2$

図6 定常的電流密度-過電圧曲線
MgCl₂-KCl 溶融塩 (500°C), 電極のみかけ表面積 $3 \times 10^{-2}\text{ cm}^2$
×: 全分極曲線, ○: オーム降下を補正した分極曲線

されうる場合もあるが¹¹⁾, 単一溶融塩でしかも吸着擬似容量が含まれる系においてはその補正はほとんど不可能である。しかし, 単一溶融塩^{*5}においてイオンの濃度勾配が生ずることは電気二重層が生成することと同一であり, イオン性液体のように静電的環境の強い場において通常の拡散層といわれるような大きな領域にわたってこのような電気的中性条件のやぶれた電荷の分離層が存在するとは考えられない。本実験の電流密度範囲では全過電圧に対する濃度過電圧の寄与は小さいものとみなして無視した。Shams El Din⁹⁾ は塩化物溶融塩においては塩化物イオンの濃度分極は過電圧の原因になりそうになく, まったくゼロに等しいとみなしている。素反応 (1) に続く塩化物イオン-塩素原子脱離過程 (電気化学的脱離過程) が律速の時には (6), (10) 式より電流密度-過電圧関係は次式のようになる。

$$\ln i + \ln \left(1 + \frac{1 - \theta_r}{\theta_r} e^{-F\eta/RT} \right) - \ln (1 - e^{-2F\eta/RT}) = \ln i_{02}/\theta_r + \alpha F\eta/RT \quad (14)$$

したがって (14) 式左辺を η に対してプロットすると直線が得られる。塩素原子の再結合過程 (化学的脱離過程) が律速の時には (7), (10) 式より

$$\ln i + \ln \left(1 + \frac{1 - \theta_r}{\theta_r} e^{-F\eta/RT} \right) - \ln (1 - e^{-2F\eta/RT}) = \ln \frac{i_{03}}{\theta_r} - \ln \left(1 + \frac{1 - \theta_r}{\theta_r} e^{-F\eta/RT} \right) \quad (15)$$

*5 ここではカチオンは問題とならないので, 塩化物イオンに関しては単一溶融塩と同一である。

11) 文献 9) の p. 413.

図 7 (14) 式による定常的電流密度—過電圧曲線のプロット

電極のみかけ表面積 $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

○: (14) 式によるプロット ($\theta_r = 0.1$ の場合), ●: ターフェルプロット

θ_r をパラメーターとして (14), (15) 式の適合性を検討したところ, (15) 式よりも (14) 式の左辺と η の間により直線関係が得られた (図 7)。しかし, その直線性は θ_r の値にはかなり鈍感なものであり, 最もよい直線性は θ_r が 0.05~0.3 の範囲で得られた。この θ_r の値は吸着擬似容量の極大から求められたものとだいたい一致している。

c) 開路電圧減衰曲線 開路電圧減衰法における電位-時間曲線には抵抗分極による寄与がまったく含まれていないので, この方法は分極中に含まれる電極過程を特徴づける情報を得る有用な手段を与える。特に吸着擬似容量が含まれる系に対して反応機構論的に意味のある結論が電圧減衰曲線の勾配から導かれる¹²⁾。

定常的分極後の開路 transient において次の関係が成立する。

$$i = (C_{d1} + C_{ad}) \frac{dE}{dt} + 2i_{cl2} = 0 \quad (16)$$

C_{d1} はイオン二重層の容量であり, 電位によるその変化は一般に C_{ad} の電位変化に較べて無視されうる。これは本実験のように電位減衰範囲の小さい領域では十分に満足 of いく近似とみなされるので, 以下の取扱いでは C_{d1} を一定とみなした。素反応 (1) が準平衡にある場合には (10) 式と同様 θ は次式で与えられる。

$$\theta = \frac{1}{1 + (1 - \theta_0)/\theta_0 \cdot \exp(-FE/RT)} \quad (17)$$

ここで θ_0 は塩素基準電極に対する電位 (E) がゼロにおける θ を表わす。したがって, $(1 - \theta_0)/\theta_0$ を K で表わすと C_{ad} は次のようになる。

$$C_{ad} = \frac{F^2 Z K \exp(-FE/RT)}{RT[1 + K \exp(-FE/RT)]^2} \quad (18)$$

i) 電気化学的脱離過程が律速の場合 塩素分圧がゼロのため塩素分子のイオン化電流が無視しうるとすると, i_{cl2} は (6) 式の第 1 項で近似される。 θ および C_{ad} に対して一般式 (17), (18) 式を用いる前に限界の場合としてアノード分極が十分大きいために測定電位範囲を通して θ がほとんど単位に等しい時を考えると, $C_{ad} \ll C_{d1}$ であるから電位-時間関係は次式で表わされる。

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2Fk_2}{C_{d1}} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (19)$$

ここで, k_2 は $i_{02}/F\theta_r$ であり素反応 (2) の正方向速度定数を表わす。(19) 式を積分し整理すると

$$-\frac{\alpha FE}{RT} = \ln \frac{2\alpha F^2 k_2}{RT C_{d1}} + \ln(t + \tau) \quad (20)$$

τ は初期分極値 $E(t=0)$ によって変わる積分定数である。

次に $K \exp(-FE/RT) \ll 1$ であるが, $C_{ad} \gg C_{d1}$ の時には (16), (17), (18) 式を用いて

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2FRTk_2}{F^2 Z K} \exp\left[\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right] \quad (21)$$

積分して整理すると

$$-\frac{(1+\alpha)FE}{RT} = \ln \frac{2k_2(1+\alpha)}{ZK} + \ln(t + \tau) \quad (22)$$

$K \exp(-FE/RT) \gg 1$ で $C_{ad} \gg C_{d1}$ の時には (16), (17), (18) 式を用いて

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2k_2 RT}{FZ} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (23)$$

積分して整理すると

$$-\frac{\alpha FE}{RT} = \ln \frac{2k_2 \alpha}{Z} + \ln(t + \tau) \quad (24)$$

$K \exp(-FE/RT) \gg 1$ であるが, $C_{ad} \ll C_{d1}$ の時には

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2Fk_2}{C_{d1} K} \exp\left[\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right] \quad (25)$$

積分して整理すると

$$-\frac{(1+\alpha)FE}{RT} = \ln \frac{2F^2 k_2 (1+\alpha)}{RT K C_{d1}} + \ln(t + \tau) \quad (26)$$

ii) 化学的脱離過程が律速の場合 この場合, i_{cl2} は (7) 式の第 1 項で与えられる。過電圧が大きく被覆率がほとんど単位に等しい時には $C_{ad} \approx 0$ であるから (16) 式により

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2Fk_3}{C_{d1}} \quad (27)$$

ここで k_3 は $i_{30}/F\theta_r^2$ であり, 素反応 (3) の正方向速度定数を表わす。(27) 式を積分すると

$$E - E(t=0) = -\frac{2Fk_3}{C_{d1}} t \quad (28)$$

$K \exp(-FE/RT) \gg 1$ で $C_{ad} \ll C_{d1}$ の時には (16), (17) 式を用いて

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2Fk_3}{K^2 C_{d1}} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) \quad (29)$$

積分して整理すると

$$-\frac{2FE}{RT} = \ln \frac{4F^2 k_3}{RT K^2 C_{d1}} + \ln(t + \tau) \quad (30)$$

$C_{ad} \gg C_{d1}$ の場合には (16), (17), (18) 式より

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2RTk_3}{FZK} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad (31)$$

積分して整理すると

$$-\frac{FE}{RT} = \ln \frac{2k_3}{ZK} + \ln(t + \tau) \quad (32)$$

(28) 式の場合を除いて E と $\log(t + \tau)$ の間には直線関係が成立し, その勾配を数値的大小の順にならべると次のようになる。

$$\frac{2.3RT}{2F} (0.077 \text{ at } 500^\circ\text{C}) < \frac{2.3RT}{(1+\alpha)F} < \frac{2.3RT}{F} (0.153 \text{ at } 500^\circ\text{C}) < \frac{2.3RT}{\alpha}$$

実測の勾配が上のどの範囲に該当するかによって反応経路の推定が可能となる。

代表的な開路電圧減衰曲線を図 8 に示した。試行錯誤法によっ

12) B. E. Conway, P. L. Bourgault, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 593 (1962).

図 8 開路電圧減衰曲線

MgCl₂-KCl 溶融塩 (500°C)

初期分極電流密度 1.14 mA/electrode, 実線: E 対 $\log(t+\tau)$ 曲線,
破線: E 対 $\log t$ 曲線

て適当なパラメーター τ の値を決定するならば E と $\log(t+\tau)$ の間に良好な直線関係が得られた。しかし、初期分極電流密度がかなり大きくなると図 9 に示したように減衰曲線は次第に変曲してく

る。この原因はおそらく電極に付着した塩素気泡による復極現象のためであろうと考えられるが明確ではない。初期分極電流密度があまり大きくない範囲において求めた減衰曲線の勾配を表 1 に示した。

塩化マグネシウム-塩化カリウム (500°C) 塩素分圧ゼロ 初期分極電流密度 (mA/electrode)	勾 配
0.519	0.36
0.910	0.31
1.14	0.35
2.08	0.33
5.36	0.29
平均	0.33

この値は、前に示した勾配の大小関係によると $RT/\alpha F$ に相当する。 $2.3 RT/\alpha F$ なる勾配は定常法による結果と一致して電気化学的脱離過程律速に対して導出されるものであるが、測定電位範囲で被覆率がほとんど単位に等しいかあるいは $K \exp(-FE/RT) \gg 1$ であつて $C_{ad} \gg C_{d1}$ という二つの場合に相当する。初期分極値と τ の関係を図 10 に示した。 τ は初期分極値の増加とともに減少しているが、初期分極値の変化による τ の変化が比較的小さく両者の間に定量的な関係を得ることは困難であった。(20)お

図 9 初期分極電流密度がかなり大きい場合の開路電圧減衰曲線 (MgCl₂-KCl 溶融塩, 500°C)

曲線 1: 初期分極電流密度 4.78 mA/electrode
曲線 2: " 7.59 mA/electrode

図 10 開路電圧減衰曲線における初期分極電位と τ の関係 (MgCl₂-KCl 溶融塩, 500°C)

よび(24)式における τ は理論的にはいずれも $\exp[-\alpha FE(t=0)/RT]$ に比例するので開路電圧減衰法から両者を区別することはできない。しかし、図 4 の結果から測定電位範囲を通して被覆率がほとんど単位に等しいという場合は否定されるだろうと考えられるので、事実上 (24) 式に相当するものであろうと推定される。

(昭和 45 年 10 月, 電気化学協会北陸支部秋季大会 (福井) 発表)