

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-249705

(P2009-249705A)

(43) 公開日 平成21年10月29日(2009.10.29)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)		
C25B	11/06	(2006.01)	C25B	11/06	Z	4D061		
C02F	1/461	(2006.01)	C02F	1/46	101A	4G169		
C25B	11/12	(2006.01)	C02F	1/46	101C	4K011		
B01J	31/06	(2006.01)	C25B	11/12				
			B01J	31/06	M			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-100897 (P2008-100897)  
 (22) 出願日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(71) 出願人 000228349  
 日本カーリット株式会社  
 東京都千代田区神田和泉町1番地  
 (72) 発明者 向島 眞一郎  
 群馬県渋川市半田2470番地 日本カー  
 リット株式会社化学品事業本部群馬工場内  
 (72) 発明者 品川 昭弘  
 群馬県渋川市半田2470番地 日本カー  
 リット株式会社化学品事業本部群馬工場内  
 (72) 発明者 亀井 照明  
 群馬県渋川市半田2470番地 日本カー  
 リット株式会社化学品事業本部群馬工場内

最終頁に続く

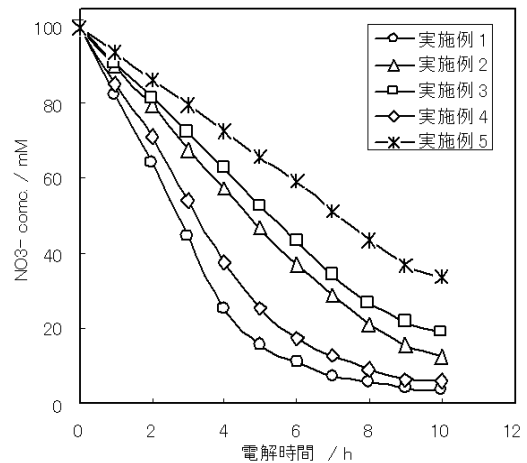
(54) 【発明の名称】 電解用電極及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 第一の課題は、被処理水液中に含有される硝酸性窒素化合物を、速やかにアンモニア性窒素化合物にまで還元でき、該被処理液中に含まれる腐食性物質の存在下においても腐食されることなく安定して用いることができる耐被毒性の電解用電極を提供することであり、第二の課題は、被処理液中の雑菌・有機物等の殺菌・分解を過剰の塩素を用いることなく簡便に処理可能とする電解用電極及びそれを用いた硝酸性化合物含有廃液の処理方法を提供すること。

【解決手段】 金属または炭素製芯材基体表面上に、導電性高分子層が形成されてなることを特徴とする電解用電極を用い、被処理水中に含有される窒素化合物を電解還元反応させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

中心線平均粗さが、 $1.5\ \mu\text{m}$ から $15\ \mu\text{m}$ である金属または炭素製芯材基体表面上に、導電性高分子層が形成されてなることを特徴とする電解用電極。

## 【請求項 2】

前記導電性高分子層が、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリアニリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項 1 に記載の電解用電極。

## 【請求項 3】

前記導電性高分子層の電気伝導度が、 $1\ \text{S}/\text{cm}$ ～ $100\ \text{S}/\text{cm}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解用電極。

10

## 【請求項 4】

用途が、被処理水中に含有される窒素化合物を電解還元反応させるための請求項 1～3 のいずれかに記載の電解用電極。

## 【請求項 5】

被処理水中に含有される窒素化合物を電解することで電気化学的に還元する処理方法であって、請求項 1～4 のいずれかに記載の電解用電極を用い、被処理水中に含有された硝酸性窒素化合物を、アンモニア性窒素に還元し、さらに該被処理水中に含まれる雑菌及び有機物を、該電解用電極より発生する活性酸素により殺菌・分解することを特徴とする窒素化合物含有水溶液の処理方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、被処理水中に含有される窒素化合物を電気化学的に処理するための電解用電極に関するものであり、より詳しくは、1つの電極上で、被処理水中に含まれる硝酸性窒素化合物をアンモニア性窒素化合物にまで還元できる触媒能を有し、かつ該被処理水中に含まれる有機物や細菌を分解・殺菌するための活性酸素を生成することができる電解用陰極電極に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

近年、湖沼や閉鎖性海域の富栄養化防止のため窒素化合物に対する排出規制が強化され、硝酸性窒素含有廃水を排出する事業所等では、その対策が緊急の課題となっている。この硝酸性窒素含有廃水の処理方法として、生物的還元処理技術がほぼ確立されているが、該処理技術に用いる脱窒素菌は pH や水温の影響を受け易く、反応速度が遅いうえに、おびただしいスラッジも発生するという欠点がある。

## 【0003】

それに対して、陰イオン交換法、陽イオン交換法及び電気透析法等に挙げられる物理化学的還元処理技術は、生物的還元処理に比べて処理速度が大幅に速いという利点を有する。しかし、該方法においては、高濃度硝酸イオンを含む廃液が生じ、その処理をさらに必要とする点に問題が認められる。

40

## 【0004】

近年、電解還元を利用した硝酸性窒素含有廃水の処理方法が特許文献 1 や非特許文献 1 により開示されている。

該方法は、イオン交換膜などの隔膜を具備する電解槽にて、該硝酸性窒素含有廃水を電解処理する方法である。陰極側では、硝酸性窒素化合物の還元反応に対して高い触媒能を示す銅系合金からなる陰極を用い、 $\text{NO}_3^-$  を還元して  $\text{NO}_2^-$  を生成し、ついで、該  $\text{NO}_2^-$  を更に還元してアンモニアを生成する。陽極側においては、Ti 基体上に白金、二酸化イリジウムなどが被覆された寸法安定性電極を用い、該電極上で塩素を生成させ、陰極側で生成したアンモニアと該塩素とを反応させて、窒素にすることにより廃水を脱窒す

50

る。このように、その発生させた塩素により、廃水中に含まれる雑菌や有機物を殺菌、分解することで、高度の廃水処理が可能となる。

【0005】

ここで、上記処理方法に用いられる還元電極について、一般的に銅系合金は硝酸性窒素化合物の還元に対して高い触媒能を示すと言われているが、本発明者らが試験した結果、硝酸性窒素を含む水溶液を無隔膜法にて電解還元した場合、その転換物は亜硝酸性窒素が主であり、亜硝酸性窒素からアンモニア性窒素へ転換する触媒能は決して高くはないという事実が認められた。

また、陰電極と陽電極間との電位差や、処理液に含まれる腐食性物質により銅系合金電極は腐食され易く、その触媒能が失われる電極被毒問題も抱えているため、さらなる高耐久性を有した陰電極が求められている。

10

【0006】

また、陽極で生成される塩素は、アンモニアを脱窒及び排水中の有機物や細菌を分解・殺菌するために用いられ、より高度な排水処理が可能となる一方、過剰の塩素を効率良く生成させるために塩化ナトリウムなどのハロゲン原料を加える必要があることから処理装置が複雑となり、経済的観点からより簡便な手法が求められている。さらに、フミン質などの有機物質が過剰塩素と反応して発癌性を有するトリハロメタンが生成される恐れがあるという問題もあるため、塩素発生に伴う電解処理方法を回避できる処理方法の開発が求められている。

【0007】

20

上記問題点に対しては、塩素の代替として活性酸素を用いることが期待されている。

特許文献2には、導電性物質表面に、導電性物質の粉末、バインダー及びポリアニリンからなる導電性組成物の被覆を施した電解用電極を用い、電気化学的手法により活性酸素を生成させる方法が開示されている。しかし、該導電性高分子被覆電極を用いることによる硝酸性窒素含有水の電解処理による還元触媒能については不明なところが多い。

【0008】

さらに、ポリアニリンは電気化学的に非常に貴な電位を有しているため、卑な電位を有する金属と接すると、局部電池を形成して金属が溶解する。導電性物質としてカーボンを用いる方法も考えられるが、陰極として使用すると、水素のインターカレーションによって電極内部に応力が生じて、短時間で電極が崩壊してしまうという電極寿命の点で問題がある。

30

【0009】

【特許文献1】特開2003-88870号公報

【特許文献2】特開平10-316403号公報

【非特許文献1】広直樹、廣瀬潤、北山直樹, *Electrochemistry*, 2003年, 第71巻, 第1号, p. 24~28

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

40

本発明の目的は上記した問題点を総合的に解決することであり、その第一の課題は、被処理水液中に含有される硝酸性窒素化合物を、速やかにアンモニア性窒素化合物にまで還元でき、該被処理液に含まれる腐食性物質の存在下においても腐食されることなく安定して用いることができる耐被毒性の電解用電極を提供することである。また、第二の課題は、被処理液中の雑菌・有機物等の殺菌・分解を過剰の塩素を用いることなく簡便に処理可能とする電解用電極及びそれを用いた硝酸性化合物含有廃液の処理方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、金属又は炭素製芯材表面上に、導電性高分子層を形成してなる電解用電極を使用し、被処

50

理水を還元処理した結果、硝酸性窒素化合物を速やかに還元でき、さらに、同一電極から高効率で活性酸素を発生し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下(1)～(5)に示すものである。

【0012】

(1) 中心線平均粗さが、 $1.5\ \mu\text{m}$ から $15\ \mu\text{m}$ である金属または炭素製芯材基体表面上に、導電性高分子層が形成されてなることを特徴とする電解用電極。

【0013】

(2) 前記導電性高分子層が、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリアニリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする前記(1)に記載の電解用電極。

10

【0014】

(3) 前記導電性高分子層の電気伝導度が、 $1\ \text{S}/\text{cm}$ ～ $100\ \text{S}/\text{cm}$ であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の電解用電極。

【0015】

(4) 用途が、被処理水中に含有される窒素化合物を電解還元反応させるための前記(1)～(3)のいずれかに記載の電解用電極。

【0016】

(5) 被処理水中に含有される窒素化合物を電解することで電気化学的に還元する処理方法であって、

前記(1)～(4)のいずれかに記載の電解用電極を用い、被処理水中に含有された硝酸性窒素化合物を、アンモニア性窒素に還元し、さらに該被処理水中に含まれる雑菌及び有機物を、該電解用電極より発生する活性酸素により殺菌・分解することを特徴とする窒素化合物含有水溶液の処理方法。

20

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、金属またはカーボン製芯材基体上に導電性高分子層を設け、電気化学的手法による硝酸性窒素還元機能及び活性酸素生成のための電解用陰極電極として用いることで、導電性高分子が硝酸性窒素還元反応および活性酸素生成のための電極触媒として高く機能し、1つの電極で高度な水処理が可能となる。

【0018】

すなわち、中心線平均粗さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以上に処理された金属またはカーボンを芯材基体とし、該芯材基体表面に、好ましくは電解重合法または化学重合法により電極活物質である $1\ \text{S}/\text{cm}$ 以上の伝導度を有する導電性高分子とを形成した電極を用いることで、ガス発生を伴う電解においても良好な密着性を有し、1つの電極表面上で硝酸性窒素還元反応および活性酸素生成のための触媒として同時に作用させることが可能となる。

30

【0019】

さらに、上記導電性高分子層で被覆された電極は、その耐食性が著しく向上するため、耐被毒性に優れた電解用電極となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の電解用電極において、使用する芯材基体は金属またはカーボンであり、陰極として使用した場合に、使用環境に対する耐食性の観点からカーボンまたは鉄、ニッケル、コバルト、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、アルミ、銅、亜鉛、錫、白金、ルテニウム、イリジウムおよびそれを主成分とする合金からなる群から選ばれる少なくとも一つの金属基体であることが好ましい。

40

【0021】

芯材基体の実質的な表面積を増大させて、電極活物質である導電性高分子層の特性を十分に引き出し、表面を清浄にした後活性化させて芯材と導電性高分子層との密着性を向上させるために、事前に該基体表面に対してブラストやエッチング処理等により表面を粗面化処理を行ったものを使用することが好ましい。

50

## 【0022】

表面の粗面化度として、基体表面の中心線平均粗さは $1.5\mu\text{m}$ 以上または $15.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なぜなら、基体表面の中心線平均粗さが $1.5\mu\text{m}$ 未満または $15.0\mu\text{m}$ 超では、密着性と表面積増大の効果が逆に低下し、さらに均一に電極活物質を形成することが困難になるためである。特に、密着性や化学的、物理的手法による粗面化し易さの観点から、粗面化度 $2.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、粗面化度 $3.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。芯材基材表面を粗面化する方法としては、特に限定されず従来公知の方法を使用することができ、アルミナ粒子等を用いるブラスト法やフッ化水素酸等を用いた湿式エッチング法など、その芯材基材に適した方法を選択することができる。

10

## 【0023】

次いで、この粗面化した芯材基体上に電極活物質である導電性高分子膜を被覆する。

## 【0024】

本発明に用いることができる導電性高分子の種類としては、特に制限はされないが、導電性、安定性、還元触媒性能の面からポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリアニリン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つが好適である。その中でも、電極抵抗による発熱、水溶液中に含まれる酸化性物質である硝酸性物質などの雰囲気で使用されるため、耐熱性や対酸化性に優れるポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体により好ましい。

ポリピロール誘導体としては、具体的にはポリピロールが挙げられ、ポリチオフェン誘導体としては具体的にはポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンが挙げられる。

20

## 【0025】

上記導電性高分子の被覆方法としては電解重合法、化学重合法が挙げられる。

電解重合法による導電性高分子膜の形成法として、例えばポリピロール膜を成膜する場合には、単量体であるピロール、支持電解質として機能するナフタレンスルホン酸ナトリウムやテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム等を純水など溶媒中に溶解させ、ステンレス基体などを陰極、粗面化した芯材基体を陽極として電解酸化重合することで、基体上にポリピロール膜を成膜することができる。電解重合法による電極活物質層は、緻密で規則性が高く、また高分子鎖が長くドーパント分子によく絡むことができるので、脱ドーパされにくく、機械的強度にも優れる膜が得られるのが特徴で、ポリピロール、ポリ

30

アニリンおよびそれらの誘導体の形成に好適である。

化学重合法においては、粗面化した芯材基体上で目的とする導電性高分子の単量体と酸化剤溶液とを接触させることで、耐食性の高い導電性高分子膜を形成することができる。

例えばポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン被膜を形成する場合には、粗面化した芯材基体上で、単量体である3,4-エチレンジオキシチオフェン、酸化剤であるp-トルエンスルホン酸鉄(III)を含むブタノール溶液を接触させることによって、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン被膜を得ることができる。化学重合法は、微細な粒子が緻密に充填され、実質的な表面積をさらに増大させて電極物質の特性を飛躍的に引き出すことができ、ポリチオフェン誘導体の形成に好適である。

40

## 【0026】

また、ポリアニリン粉末などの導電性高分子をN-ピロリドンなどのような特殊な溶媒に溶解させ塗布液を調製し、該塗布液を導電性物質表面に塗布後、 $100$ 以上の高温で乾燥する溶液法も使用できるが、可溶性の導電性高分子は極限られ、分子構造的に電極活物質の伝導度が低く、その溶媒も環境負荷が大きい。さらに、乾燥時の脱溶媒による収縮および冷却時に発生する収縮により高い内部応力が発生するため、ガス発生を伴う電解時に基体との密着性を保つことが困難となる場合がある。

そのため、本願発明の効果をより良く達成するためには、化学重合法及び電解重合法が好適である。

## 【0027】

本電極は、水溶液中で陰極電極として機能するが、硝酸性窒素の還元反応および活性酸

50

素生成の反応の他に、水素発生反応を伴う。該水素は電極活物質である導電性高分子膜を芯材基体から剥離しようとする力を発生させるため、機械的強度を高め易く、良好な密着性が得られ易い電解重合法による被覆法がより好ましく、その中でも硝酸性窒素還元能および活性酸素生成能が高いポリピロール膜がさらに好ましい。

#### 【0028】

電解用電極として機能させるには、導電性高分子に高い伝導度が要求される。1 S / cm未満では電解電圧が異常に高くなって電極活物質である導電性高分子が破壊されるため、1 ~ 100 S / cm程度の伝導度を持つ共役系導電性高分子を用いるのが好ましいが、電解還元能の観点から、より好ましくは5 ~ 100 S / cmであり、さらに好ましくは10 ~ 100 S / cmである。また、上述した方法により形成されるポリピロールやポリチオフェン、それらの誘導体はドーパントが高分子鎖に強固に固定されて十分にドーブされ、伝導度が1 ~ 100 S / cm程度と高伝導度電極活物質を容易に形成することができる。

10

#### 【0029】

また、あらかじめ芯材基体にプレス加工等の曲げ加工、切削加工、エッチング加工等の機械加工を施した後に、導電性高分子の形成工程を行うことによって、複雑な形状の電極に対しても導電性高分子膜を損傷することなく、該導電性高分子膜の効果を確実に得ることができる。例えば、導電性高分子膜の形成に関し、上記のように加工後の芯材基体を電極として電解重合を行えば、加工によって基体表面が凹凸状態にあっても、均一に導電性高分子膜を形成することが可能となり、安定した性能を得ることができる。

20

#### 【0030】

形成する導電性高分子層の厚みは、0.01 μm ~ 100 μmが適当であるが、経済的観点および機械的強度の面から、0.05 μm ~ 50 μmがより好ましく、0.5 μm ~ 35 μmが最も好ましい。

#### 【0031】

次に、本発明の被処理水中に含有される窒素化合物を電解還元処理する方法について説明する。具体的には、電解槽内に、本発明の電解用電極を陰極、白金箔等からなる電極を陽極として設置し、硝酸性窒素源を含有する水溶液を無隔膜電解することで、硝酸性窒素を亜硝酸性窒素、さらにはアンモニア性窒素にまで還元することができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は本実施例によりなんら限定されるものでない。

#### 【0033】

(実施例1)

金属基体としてTi基材(JIS2種)を用いた。Ti基材は大きさが50 × 50 mm、厚さが0.5 mmの圧延材である。該基体に、ジルコンショットを用いたショットブラスト加工により、梨地仕上げを行い、中心線平均粗さが11.5 μmの表面を得た。次に、アセトン溶媒による脱脂処理後、3 N塩酸中に30秒間浸漬させて酸水溶液洗浄を行い、水洗してTi基体表面処理工程を終了した。

40

#### 【0034】

次に、表面処理工程を終えたTi基体上に、電解重合法によって電極活物質である導電性高分子膜を形成する。溶媒を純水とし、単量体としてピロール0.5 mol / L、支持電解質としてテトラエチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸0.25 mol / Lを含む電解液を用いて、表面処理を施したTi基体を陽極、SUS304を陰極、電解重合時間は1時間、電流密度を1 mA / cm<sup>2</sup>として電解重合を行い、25 μm厚みのポリピロール膜を形成し、電解用陰極電極を作製した。

なお、該導電性高分子膜の電気伝導度を測定したところ53 S / cmであった。

#### 【0035】

(実施例2)

50

金属基体としてSUS316基材を用いた。SUS316基体は大きさが50×50mm、厚さが0.5mmの圧延材である。該基体に、ジルコンショットを用いたショットブラスト加工により、梨地仕上げを行い、中心線平均粗さが9.5μmの表面を得た。次に、アセトン溶媒による脱脂処理後、3N塩酸中に30秒間浸漬させて酸水溶液洗浄を行い、水洗してSUS316基体表面処理工程を終了した。

#### 【0036】

次に、化学重合法によって電極活物質である導電性高分子膜を形成する。表面処理工程を終えたSUS316基体表面上に、単量体であるピロールとドーパント剤であるポリビニルスルホン酸テトラエチルアンモニウム(平均分子量100,000)を含むエタノール溶液をスプレーにより塗布後、酸化剤溶液であるポリビニルスルホン酸鉄(III)を溶解させたブタノール溶液を噴霧し、40℃で5分間乾燥するこの一連の工程を繰り返し、厚みが21μmであるポリピロール膜を形成し、電解用陰極電極を作製した。

10

なお、該導電性高分子膜の電気伝導度を測定したところ16S/cmであった。

#### 【0037】

(実施例3)

カーボン基体として高純度黒鉛基体を用いた。高純度黒鉛基体は大きさが50×50mm、厚さが5mmの板材である。該基体に、ガラスビーズを用いたブラスト加工により、梨地仕上げを行い、中心線平均粗さが10.7μmの表面を得た。次に、アセトン溶媒による脱脂処理後、1Nフッ酸中に1分間浸漬させて酸水溶液洗浄を行い、水洗してカーボン基体表面処理工程を終了した。

20

#### 【0038】

次に、表面処理工程を終えた高純度黒鉛基体上に、電解重合法によって電極活物質である導電性高分子膜を形成する。溶媒を炭酸プロピレンとし、単量体としてエチレンジオキシチオフェン0.2mol/L、支持電解質としてテトラエチルアンモニウム-6-[3,6-ビス(ジエチルアミノ)キサンテニウム-9-イル]ベンゼン-1,3-ジスルホン酸0.1mol/Lを含む電解液を用いて、表面処理を施した高純度黒鉛基体を陽極、SUS304を陰極、電極電解重合時間は1時間、電流密度を1mA/cm<sup>2</sup>として電解重合を行い、13μm厚みのポリエチレンジオキシチオフェン膜を形成し、電解用陰極電極を作製した。

なお、該導電性高分子膜の電気伝導度を測定したところ22S/cmであった。

30

#### 【0039】

(実施例4)

金属基体としてリン脱酸銅基体を用いた。リン脱酸銅基体は大きさが50×50mm、厚さが0.5mmの圧延材である。該基体に、アルミナ粒子を用いたブラスト加工により、梨地仕上げを行い、中心線平均粗さが9.9μmの表面を得た。次に、アセトン溶媒による脱脂処理後、1N塩酸中に1分間浸漬させて酸水溶液洗浄を行い、水洗してリン脱酸銅基体表面処理工程を終了した。

#### 【0040】

次に、化学重合法によって電極活物質である導電性高分子膜を形成する。表面処理工程を終えたリン脱酸銅基体表面上に、単量体であるエチレンジオキシチオフェンとドーパント剤であるテトラエチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸を含むエタノール溶液をスプレーにより塗布後、酸化剤溶液であるp-トルエンスルホン酸鉄(III)を溶解させたブタノール溶液を噴霧させ、40℃で5分間乾燥するこの一連の工程を繰り返し、厚みが9μmであるポリエチレンジオキシチオフェン膜を形成し、電解用陰極電極を作製した。

40

なお、該導電性高分子膜の電気伝導度を測定したところ32S/cmであった。

#### 【0041】

(実施例5)

カーボン基体として高純度黒鉛基体を用いた。高純度黒鉛基体は大きさが50×50mm、厚さが5mmの板材である。該基体に、ガラスビーズを用いたブラスト加工により、

50

梨地仕上げを行い、中心線平均粗さが  $8.9 \mu\text{m}$  の表面を得た。次に、アセトン溶媒による脱脂処理後、 $1 \text{ N}$  フッ酸中に  $1$  分間浸漬させて酸水溶液洗浄を行い、水洗して高純度黒鉛基体表面処理工程を終了した。

#### 【0042】

次に、化学重合法によって電極活物質である導電性高分子膜を形成する。表面処理工程を終えた高純度黒鉛基体を、単量体である  $0.1 \text{ M}$  アニリンとドーパント剤である  $0.2 \text{ M}$  ドデシルベンゼンスルホン酸を含む溶液（硫酸にて  $\text{pH} 1$  に調製）に  $1$  分間浸漬させ、引き上げ速度  $10 \text{ mm/min}$  にて引き上げることで表面にアニリン水溶液を塗布させた。続いて、 $2.5 \text{ M}$  過硫酸アンモニウム水溶液をスプレーにて噴霧させ、 $40^\circ\text{C}$  で  $15$  分間乾燥するこの一連の工程を繰り返し、厚みが  $11 \mu\text{m}$  であるポリアニリン膜を形成し、電解用陰極電極を作製した。

10

なお、該導電性高分子膜の電気伝導度を測定したところ  $1.8 \text{ S/cm}$  であった。

#### 【0043】

（比較例 1）

実施例 1 において、電極活物質である導電性高分子膜を形成させなかった以外は、同様に実施して  $\text{Ti}$  製電解用陰極電極を作製した。

#### 【0044】

（比較例 2）

実施例 2 において、電極活物質である導電性高分子膜を形成させなかった以外は、同様に実施して  $\text{SUS} 316$  製電解用陰極電極を作製した。

20

#### 【0045】

（比較例 3）

実施例 3 において、電極活物質である導電性高分子膜を形成させなかった以外は、同様に実施して高純度黒鉛製電解用陰極電極を作製した。

#### 【0046】

（比較例 4）

実施例 4 において、電極活物質である導電性高分子膜を形成させなかった以外は、同様に実施してリン脱酸銅基体製電解用陰極電極を作製した。

#### 【0047】

1：硝酸性窒素還元用電極としての評価

30

このようにして作製した本発明にかかる電解用陰極電極および比較例で作製した電極に対して、電解用電極として作用させて硝酸性窒素を含む溶液を電解還元して比較した。実施例および比較例で作製した電解用電極を陰極、陽極には白金板、溶媒として超純水、支持電解質として硝酸カリウム、基質濃度として  $100 \text{ mM}$  に調製された電解液を用い、 $0.5 \text{ A/dm}^2$  の定電流無隔膜電解にて実施した。反応中、硝酸性窒素が還元されて生成する亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素をイオンクロマトグラフィー法（IC法）にて定量分析することで還元性能を比較した。実施例 1～5 で作製した電極を用いた場合の硝酸性窒素濃度の経時変化を図 1 に、亜硝酸性窒素濃度の経時変化を図 2 に、アンモニア性窒素濃度の経時変化を図 3 に示した。また、比較例 1～4 で作製した電極を用いた場合の硝酸性窒素濃度の経時変化を図 4 に、亜硝酸性窒素濃度の経時変化を図 5 に、アンモニア性窒素濃度の経時変化を図 6 に示した。

40

#### 【0048】

2：過酸化水素生成用電極としての評価

さらに、先の実験条件において、生成される活性酸素を過酸化水素として測定するため、電気化学検出器を備える高速液体クロマトグラフィー法（HPLC法）を用いて定量分析を行い、生成性能を比較した結果を図 7（実施例 1～5 で作製した電極用いた場合）、図 8（比較例 1～4 で作製した電極用いた場合）に示した。

#### 【0049】

その図 1 の結果によれば、本発明にかかる電解用陰極電極を用いた電解では、電解  $10$  時間後には全ての電極において、硝酸性窒素は大きく低下して  $40 \text{ mM}$  以下となり、非常

50



に高い還元能を有していることがわかった。それに対して、比較例で作製した電極を用いた結果である図4によれば、比較例4では硝酸性窒素は大きく低下して硝酸性窒素還元能があることが示されたが、比較例2の電極では60mM以上、比較例1、3での電極では95%以上残っており、硝酸性窒素を処理する電極として適当ではないことが確認された。

#### 【0050】

その図2の結果によれば、本発明にかかる電解用陰極電極を用いた電解では、電解初期には硝酸性窒素が還元され、亜硝酸性窒素が徐々に生成されて一時的に濃度は高くなるが、その亜硝酸性窒素も徐々に還元反応が開始されて減少傾向となる。電解10時間後には全ての電極において、亜硝酸性窒素濃度が50mM以下に抑制され、亜硝酸性窒素を還元する性能に優れていることが確認された。それに対して、比較例で作製した電極を用いた結果である図5によれば、硝酸性窒素を還元能力が高かった比較例4で作製した電極でも、亜硝酸性窒素濃度が電解時間とともに実施例よりも増加し、その後見られるその減少傾向が小さいことから、亜硝酸性窒素の還元性能は低いことが確認された。

10

#### 【0051】

その図3の結果によれば、本発明にかかる電解用陰極電極を用いた電解では、電解時間とともに亜硝酸性窒素が還元されてアンモニア性窒素が生成しており、特に電極活物質であるポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフエンを電解重合で形成したものが優れることが確認された。それに対して、比較例で作製した電極を用いた結果である図6によれば、アンモニア性窒素の生成反応はほとんど起こらないことから、亜硝酸性窒素還元能力に劣ることが確認された。

20

#### 【0052】

その図7の結果によれば、本発明にかかる電解用陰極電極を用いた電解では、過酸化水素の生成が見られ、電極活物質がポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフエンからなる電極では5ppm以上で特に優れることが確認された。それに対して、比較例で作製した電極を用いた結果である図8によれば、比較例で作製した電極では過酸化水素の生成は確認できないことから、金属やカーボンを用いた電解還元による過酸化水素の生成は困難であることがわかった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0053】

本発明の電解用陰極電極は、電気化学的な硝酸性窒素の還元、制菌・殺菌あるいは有機物の分解などに有効な活性酸素を生成するための電極を主たる用途とするが、その他の電気化学反応用電極としても好適に使用できる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0054】

【図1】硝酸イオン還元実験において、実施例1～5で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う硝酸イオン濃度の変化を示した図である。

【図2】硝酸イオン還元実験において、実施例1～5で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う亜硝酸イオンの変化を示した図である。

【図3】硝酸イオン還元実験において、実施例1～5で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴うアンモニウムイオン濃度の変化を示した図である。

40

【図4】硝酸イオン還元実験において、比較例1～4で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う硝酸イオン濃度の変化を示した図である。

【図5】硝酸イオン還元実験において、比較例1～4で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う亜硝酸イオン濃度の変化を示した図である。

【図6】硝酸イオン還元実験において、比較例1～4で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う亜硝酸イオン濃度の変化を示した図である。

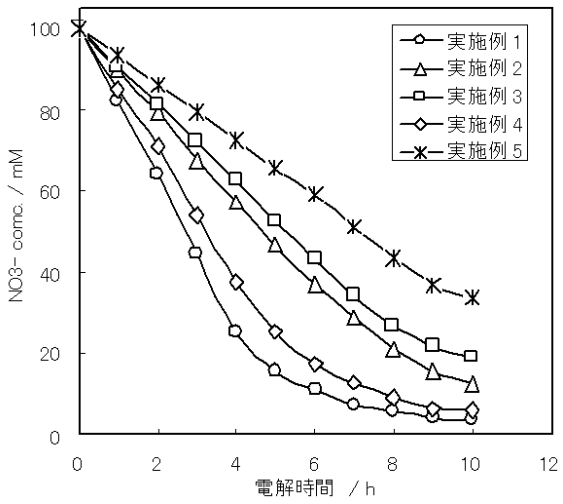
【図7】硝酸イオン還元実験において、実施例1～5で作製した電解用陰極電極を用いた場合の電解時間に伴う過酸化水素濃度の変化を示した図である。

【図8】硝酸イオン還元実験において、比較例1～4で作製した電解用陰極電極を用いた

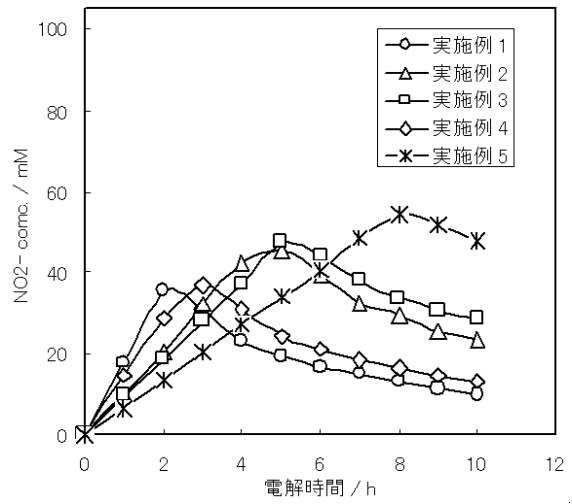
50

場合の電解時間に伴う過酸化水素濃度の変化を示した図である。

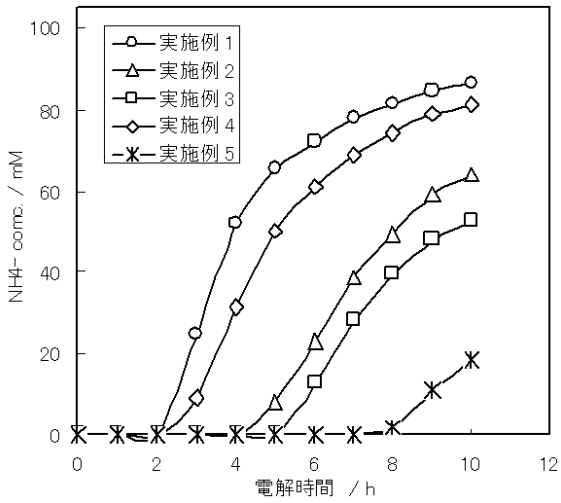
【 図 1 】



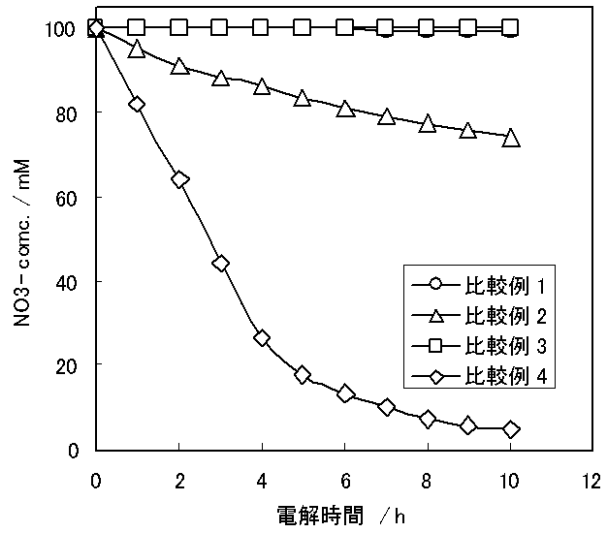
【 図 2 】



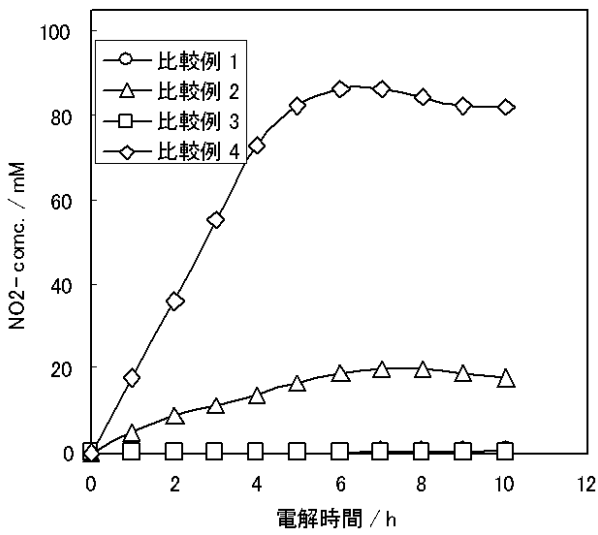
【 図 3 】



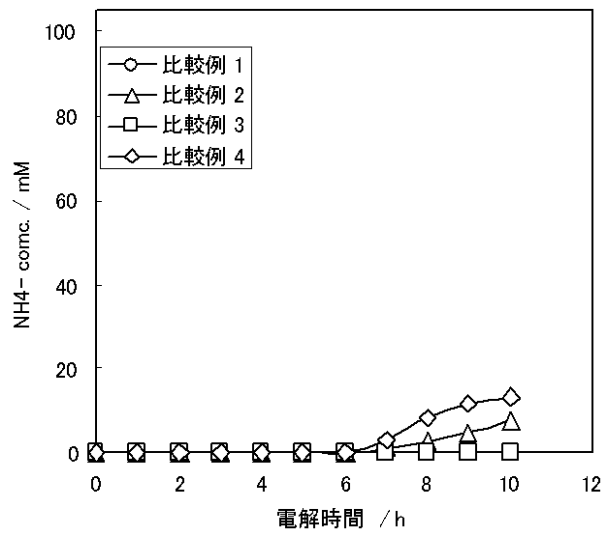
【 図 4 】



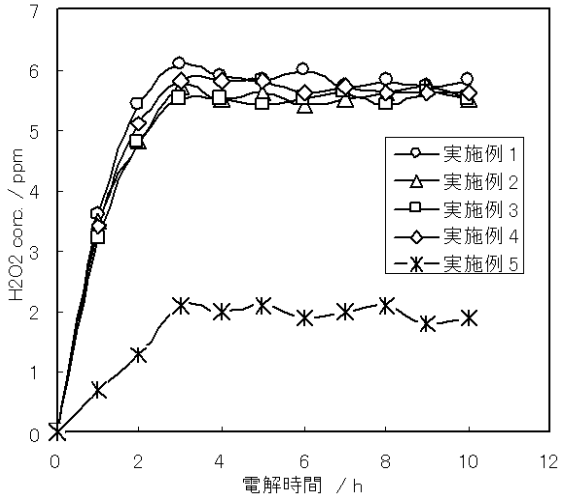
【 図 5 】



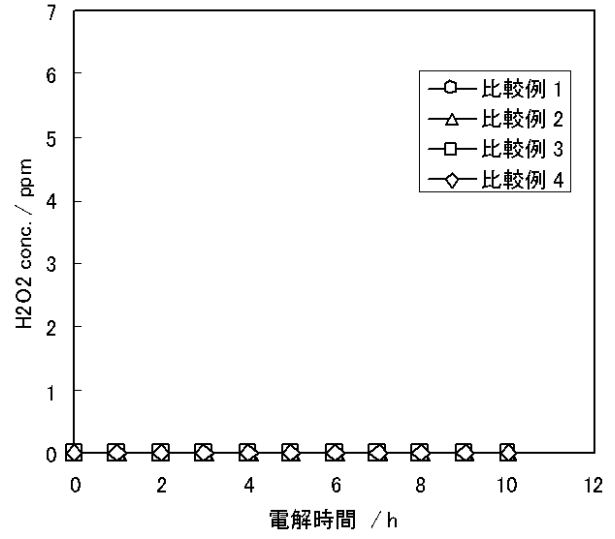
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D061 DA08 DB01 DB09 DB19 DC08 DC14 EA03 EA04 EB14 EB19  
EB27 EB28 EB29 EB30 EB31 EB33  
4G169 AA03 BA08A BA08B BA17 BA18 BA22A BA22B BB14B BC31B BC50B  
BE13A BE13B BE14A BE14B BE21A BE21B CA05 CA08 CA13 CC31  
CC33 DA06 EB05 FA01 FA04 FB21 FB27  
4K011 AA20 AA21 AA22 AA23 AA29 DA11