

## NiSn 触媒による硝酸イオン含有排水の電解処理

中邑敦博\*

Applications of Ni-Sn Catalysts for Nitrate Electroreduction  
Nobuhiro Nakamura

## 1. 緒 言

県内めっき業者においては、製品の前処理やめっき槽のパッシベーション処理(腐食防止を狙った酸化被膜の形成)のため、大量の硝酸を使用する。そのため、上記工程からの排水には硝酸イオン由来の窒素源が多量に含まれる。排水処理における既存技術では、微生物による脱窒や逆電気透析による膜分離プロセス等が挙げられるが、管理コスト、副生成物による二次汚染の問題が残る。また、硝酸イオンの電気分解による排水処理は、利便性が高く、生成物が窒素ガスであることから環境に優しい点が特徴である。しかしながら、電極に担持する触媒に高価な貴金属を使用しなければならないことがこの排水処理プロセス普及の妨げとなっていた。

一方、水電解用電極の触媒として Ni-Sn 触媒が注目されている。電気めっきで合成する Ni-Sn は、従来、高い耐食性や光沢を有することから、防食、装飾といった用途において広く工業利用されてきた。1992 年以降、構造制御が容易に行える点やスケラブルに合成できるという観点から Ni-Sn を水電解用電極の触媒として利用する報告が盛んになされた<sup>1)</sup>。Ni-Sn 触媒が硝酸イオン含有排水の電気分解処理に適応できれば電極材料コストを下げる事が可能と考えられる。

そこで本研究では、Ni-Sn 触媒の硝酸イオンの還元特性について検討した。

## 2. 実験方法

## 2・1 触媒合成

触媒の合成は、作用極に対して陰分極を行う一般的な電気めっきによる方法とした。作用極として使用する基材は、グラッシーカーボン(以下、GC)であり、使用前にアルカリ溶液中での電解脱脂と酸性溶液中での洗浄を行った。めっき浴(pH=8.5, 50℃)は、0.06 M NiCl<sub>2</sub>, 0.02 M SnCl<sub>2</sub>, 0.5 M K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.1 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> からなる。通過電流量が 48 C cm<sup>-2</sup> となるように電流密度 -120 mA cm<sup>-2</sup> を印加した。比較のため、NiCl<sub>2</sub> あるいは SnCl<sub>2</sub> を含まない浴から、上記と同じ電流密度で触媒を合成した。

## 2・2 電気化学測定

すべての電気化学測定は Bio-Logic 製 SP-300 のポテンシostat を用いて行った。3 電極構成のセルを用い、対極に Pt コイル、参照極に Ag/AgCl 電極(3.3 M KCl を充填)を用いた。性能評価のため、リニアスイープボルタモグラ

ム(LSV)を測定した。電解質は、0.1 M NaCl と 50 mM NaNO<sub>3</sub> を用いた。電位は 60% の iR 補償により記録した。測定された各参照極の電位(vs. Ag/AgCl)は次の式により可逆水素電極(以下、RHE)基準に換算した。

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + (0.059 \times \text{pH}) + 0.222$$

測定前に掃引速度 150 mV s<sup>-1</sup>, 200 サイクルの CV(0.05 -1.2 V (vs. RHE))により作用極の前処理を実施した。電流の値が安定したことを確認した上で、性能評価を実施した。

## 3. 実験結果

## 3・1 硝酸塩含有溶液中における還元特性

図 1 に Sn, Ni, Ni-Sn 触媒及び未修飾の GC におけるリニアスイープボルタモグラムを示す。実線が 100 mM NaCl + 50 mM NaNO<sub>3</sub>, 点線が 100 mM NaCl のみの溶液中における結果を示す。還元特性を評価するため、10 mV s<sup>-1</sup> の掃引速度で卑側に分極した。その結果、硝酸塩無添加の NaCl 溶液中では、Ni 触媒で -0.6 V (vs. Ag/AgCl), Ni-Sn 触媒で -0.48 V (vs. Ag/AgCl) 付近から水素発生に由来する電流が発生した。一方、硝酸塩を添加した NaCl 溶液中では、水素発生に由来する電流応答より貴側の電位(Ni 触媒: -0.48 V, Ni-Sn 触媒: -0.35 V (vs. Ag/AgCl))で、硝酸塩の還元によるピーク<sup>2)</sup>が現出した。

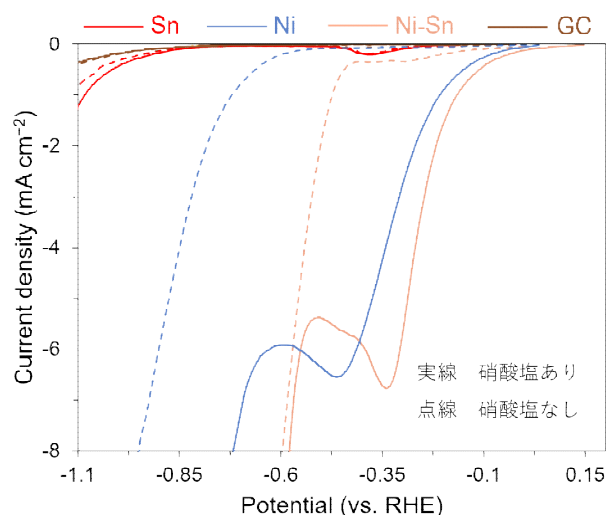


図 1 Sn, Ni, Ni-Sn 触媒及び未修飾の GC 電極における NaCl 溶液中のリニアスイープボルタモグラム

## 3・1 電気分解前後における溶液中の窒素量

図 2 に Ni, Ni-Sn 触媒を陰極とし、電気分解した際の溶液中の全窒素量を示す。陽極は Pt コイルとし、処理時間を

\* 材料技術グループ

2時間とした。全窒素量の測定はビーエルテック製 swAAT のオートアナライザーを使用した。その結果、Ni、Ni-Sn 触媒を用い電気分解すると、共に電解前に比べ溶液中の全窒素量が低下した。除去率は、Ni 触媒で 62%であり、Ni-Sn 触媒では更に向上し、71%であった。

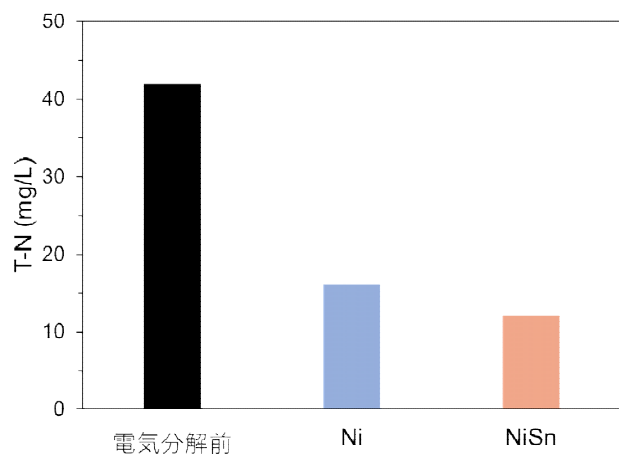


図2 Ni 及び Ni-Sn 触媒で電気分解した際の溶液中に含まれる全窒素量

#### 4. 結 言

Ni-Sn 触媒が硝酸イオン含有排水の電気分解処理に適応できれば電極材料コストを下げる事が可能と考えられることから、Ni-Sn 触媒の硝酸イオンの還元特性について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 硝酸塩を添加した溶液中で Ni-Sn 触媒のリニアスイープボルタモグラムを測定すると、水素発生に至る前の貴側の電位 (-0.35 V(vs. Ag/AgCl)) でピークが現出した。
- 2) 硝酸塩無添加の溶液中では、水素発生に由来する電流応答のみを観測し、上述のピークは現出しないことが分かった。
- 3) Ni-Sn 触媒を陰極とし、硝酸塩含有溶液中で電気分解を行うと 71%の除去率で溶液中の全窒素量が低下した。

#### 参考文献

- 1) M. B. F. Santos, E. P. Silva, R. Andrade Jr., J.A. F. Dias : *Electrochim. Acta*, **37**, p.29-32 (1992).