

ボロンドープダイヤモンド電極を用いた尿素の電気化学的ミネラル化

Electrochemical Mineralization of Urea with Boron-doped Diamond Electrode

○鈴木孝宗*、寺島千晶**、藤嶋昭**、岡崎晟大***、高木海***、芹澤和泉***

*:東京理科大学（現 東京電機大学）、**:東京理科大学、***:(株)オーク製作所

論文要旨

ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を用いて、尿素を電気化学的に酸化分解した。尿素は完全に分解し、ミネラル化の過程を経てアンモニウムイオン (NH_4^+) の製造に成功した。光触媒反応を併用することで、アンモニウムイオン製造量は増加した。

Urea was completely decomposed by electrochemical oxidation with a boron-doped diamond (BDD) electrode. Production of ammonium ion (NH_4^+) was achieved through the mineralization of urea. When the photocatalyst was used together with BDD electrode, the amount of ammonium ion produced increased.

キーワード：浄化処理、酸化処理、生成物

1. はじめに

アンモニアはアンモニウム塩として窒素肥料の多くに含まれている他、活性な窒素源として窒素化合物の工業生産においても重要な物質である。またアンモニアは水素に比べ、液化しやすく輸送・貯蔵が容易であること、重量水素密度が大きいこと、発火や爆発の危険性が低いことから、最近では水素キャリアとしても注目されている。

アンモニアの合成法としては、水素と窒素を触媒上で反応させる Haber-Bosch 法がよく知られている。1913年に工業化が開始された古いプロセスであるが、その完成度の高さから、100年以上経過した今日においても支配的な工業生産手法である。しかし、高温・高圧下での反応であることや、天然ガス（主成分はメタン）の水蒸気改質による水素ガス製造に莫大なエネルギーが必要であるといった課題もある[1]。

そこで我々は、尿中に含まれる尿素を電気化学的に酸化分解しミネラル化することで、室温・大気圧下で簡便にアンモニアを製造することを目指した。使用する電極によっては尿素を完全には酸化分解できない[2]他、有害な副生成物を発生させる場合すらある[3]ことから、完全な尿素の酸化分解が報告されているボロンドープダイヤモンド(BDD)を電極（陽極）に選択した[2]。

2. ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を用いた尿素のミネラル化

ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極は、物理的・化学的安定性に優れたレアメタルフリーの電極である。その電位窓が広いことから高電圧下における水の酸化が可能であり、オゾンをはじめとする活性酸素種 (Reactive Oxygen Species : ROS) を作り出すことができる[4]。

先行研究により、BDD電極による尿素の完全分解はヒドロキシラジカル($\text{OH}\cdot$)を介した酸化に由来すると報告されている[2]。一方、我々はBDD電極由来 ROS と光触媒反応を組み合わせることで、効率的にヒドロキシラジカルを作り出せることを見だし[5, 6]、難分解性有機化合物であるスルファメトキサゾールの

完全分解を達成している[5, 7]。そこで、図1に示した BDD 電極とメソ多孔性 TiO_2/BDD 光触媒 [8]、深紫外線を組み合わせた実験系を準備し、水由来の ROS を発生させながら、尿中に含まれる尿素的の酸化分解によるミネラル化を行った。なお、実際の尿中には様々な成分が含まれているが、本研究では簡便のため、実際の尿中濃度に調整した尿素と塩化ナトリウムのみから構成される模擬尿を使用した[9]。

図2に処理時間に対する尿素およびイオン（アンモニウムイオン (NH_4^+)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-) の総和) 濃度の経時変化を示す。図2(a)に示すように、時間経過につれ尿素濃度は単調減少し、先行研究[2]同様、尿素的の完全分解を達成した。光触媒を併用（図2(b)）しても尿素濃度の経時変化に顕著な差は見られなかったことから、尿素的分解の初期過程は電気化学反応に起因することが明らかとなった。一方、イオン濃度については光触媒の有無により違いが見られたことから、光触媒はミネラル化の過程に影響を及ぼすことが示唆された。

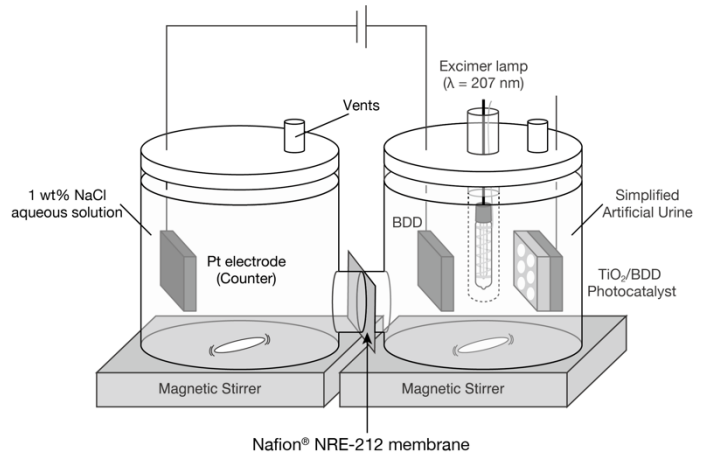


図1. 実験系の模式図

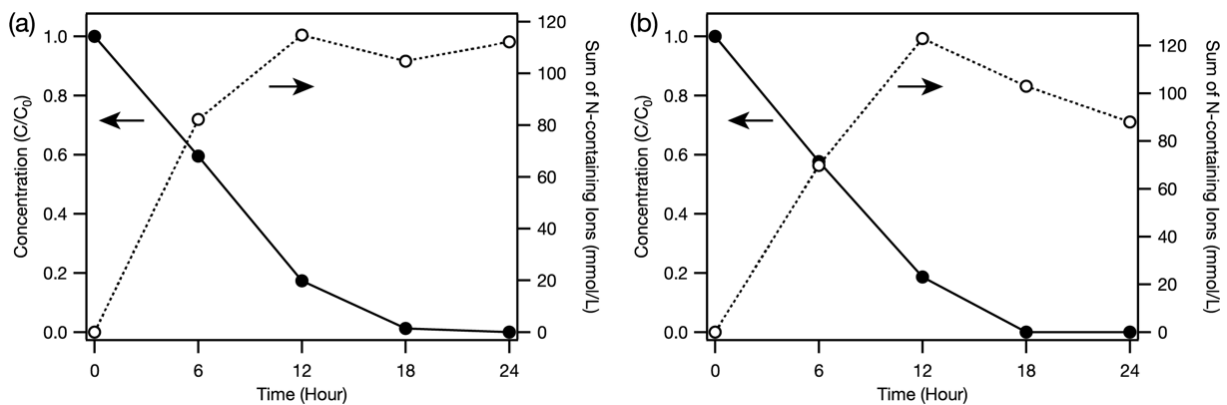


図2. 処理時間に対する(a)BDD 電極のみ、および(b)光触媒を併用した時の尿素(●)およびイオン濃度(○)の経時変化

3. 光触媒が尿素的のミネラル化に与える影響

図3にイオン種ごとの濃度の経時変化を示す。図3(a)に結果を示すが、反応セル中の亜硝酸イオンは増加した後に減少に転じた一方、硝酸イオン濃度は単調増加した。これはミネラル化の過程で生成した亜硝酸イオンが、硝酸イオンまで酸化されたためである。また、本研究の製造目的物であるアンモニウムイオンの濃度は、亜硝酸イオン、硝酸イオンに比べて濃かった。図4に示すように、尿素的のミネラル化は複雑な反応を経るが、最終的にはカルバミン酸がヒドロキシラジカルと反応し、アンモニウムイオンもしくは亜硝酸・硝酸イオンが生成する[10]。本研究では、アンモニウムイオンを生成する反応が優先した考えられる。反応セル中に生成したアンモニウムイオンは、陰極である白金対電極に引き寄せられるため、対セル中のアンモニウムイオン濃度は、処理時間経過につれ増加した（図3(b)）。

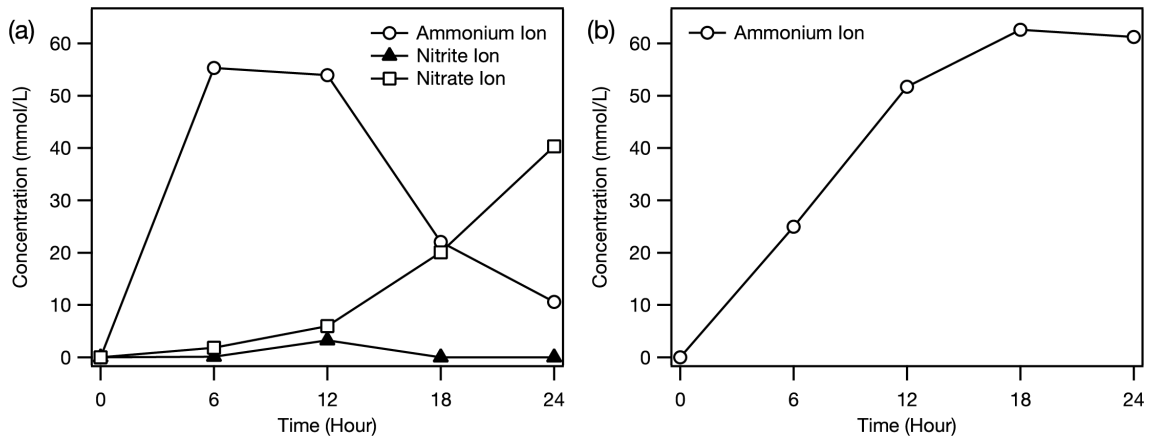


図3. 処理時間に対する(a)反応セル中、および(b)対セル中のアンモニウムイオン(○)、亜硝酸イオン(▲)および硝酸イオン(□)の経時変化。なお、亜硝酸イオン、硝酸イオンは対セル中には検出されていない。

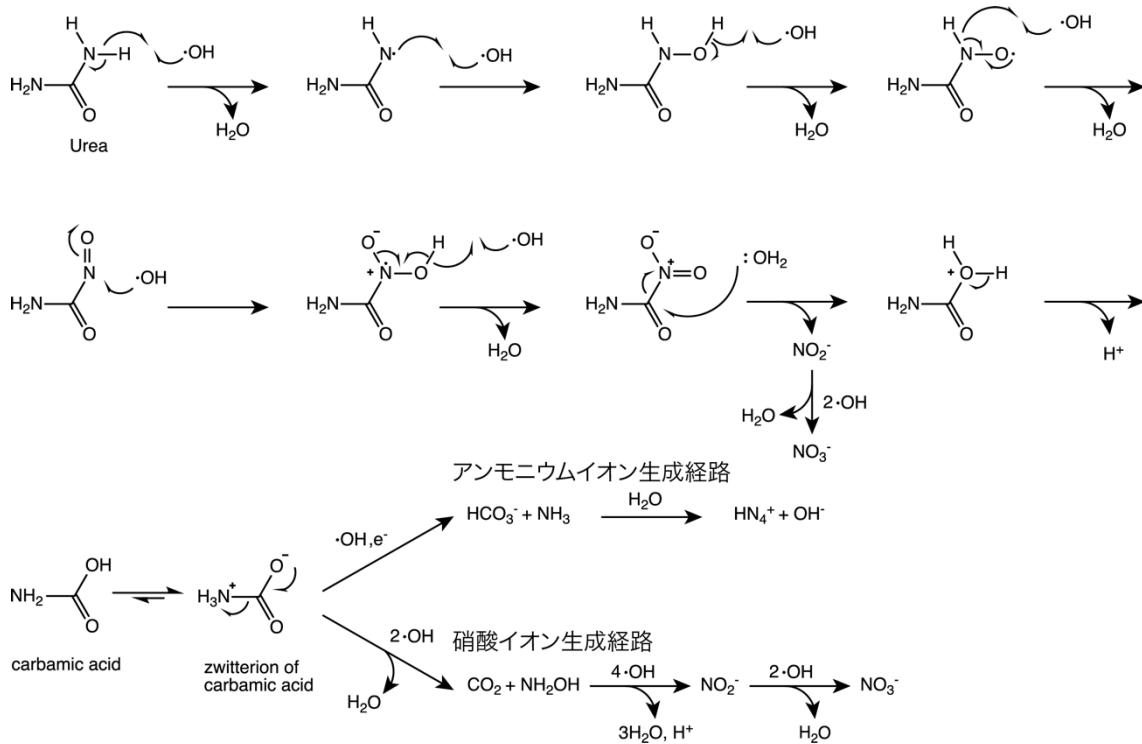


図4. 推定される尿素ミネラル化の過程[10]

光触媒を併用した場合の結果を図5に示すが、反応セル中に亜硝酸イオンは検出されなかった(図5(a))。光触媒により亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化が促進されたためと考えられる。また、硝酸イオン濃度が電気化学反応のみ(図3(a))に比べて低かった一方、対セル中に蓄積されたアンモニウムイオン濃度は増加した(図5(b))。これらの結果より、カルバミン酸からアンモニウムイオンを生成する反応がさらに促進された事が伺えた。正確な理由はまだ不明であるが、カルバミン酸からアンモニウムイオンを生成する反応にはヒドロキシラジカルの他に電子が必要(図4)であることから、光触媒の伝導帯電子が重要な役割を果たしていると考えている。

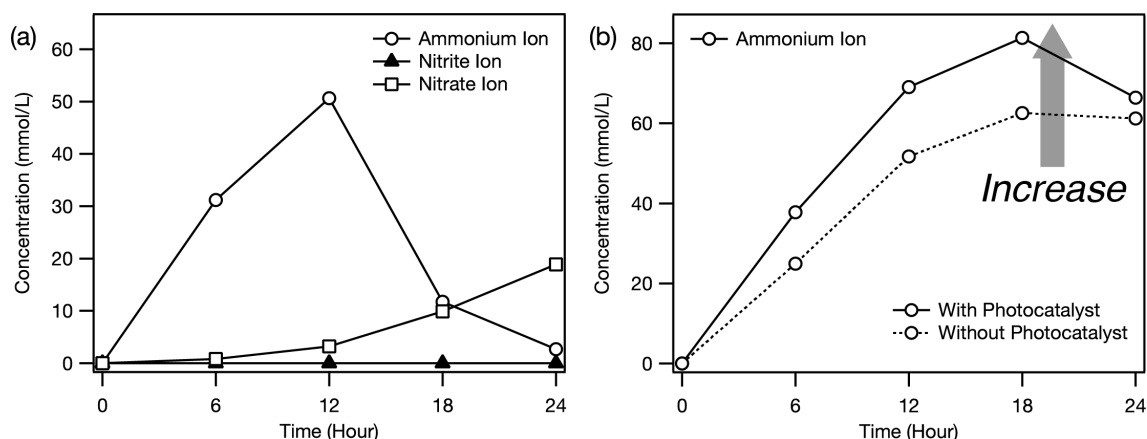


図5. 光触媒を併用した際の処理時間に対する(a)反応セル中、および(b)対セル中のアンモニウムイオン(○)、亜硝酸イオン(▲)および硝酸イオン(□)の経時変化。なお、亜硝酸イオン、硝酸イオンは対セル中には検出されていない。

4. おわりに

本研究で示した尿中に含まれる尿素からのアンモニウムイオン合成は、室温・大気圧下で行えるため、Haber-Bosch法に代わる省エネルギーなアンモニア合成法としての展開が期待される。

また、尿由来のアンモニウムイオンを液体肥料に活用できれば、宇宙ステーションのような極限閉鎖環境下での食糧生産と排泄物処理の双方を可能にするため、人類の宇宙進出に向けた基盤技術となる可能性を秘めている。

参考文献

- [1] 細野 秀雄, アンモニア合成と分解の基礎, セラミックス, 55, 266-268 (2020)
- [2] M. Cataldo Hernández *et al.*, *Diamond Relat. Mater.*, **44**, 109-116 (2014)
- [3] H. Li *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **738**, 14-19 (2015)
- [4] (a) Y. Einaga *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1807-1816 (2010); (b) Y. Einaga *et al.*, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1807-1816 (2018)
- [5] 鈴木 孝宗ら, メソ多孔性 TiO₂/BDD 複合電極の作製と促進酸化による水処理, 第31回 日本オゾン協会年次研究講演会 講演集, 65-68 (2022)
- [6] N. Suzuki *et al.*, *RSC Adv.*, **10**, 1793-1798 (2020)
- [7] N. Suzuki *et al.*, *Chemosphere*, **287**, 132029 (2022)
- [8] N. Suzuki *et al.*, *Molecules*, **23**, 3095 (2018)
- [9] N. Suzuki *et al.*, *New J. Chem.*, **44**, 17637-17640 (2020)
- [10] S. Park *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 1044-1053 (2019)