

博士論文要録

環境負荷低減化のための CO₂ 還元法と環境試料の原子スペクトル
分析法の研究

金子 聡

学位授与：名古屋大学 (2000年10月31日)

近年、環境問題が地域的问题から地球規模の問題に発展し、地球環境の破壊又は人類の危機として認識されている。このような状況下で、人類に直接かかわってくる問題である大気環境、水環境が懸念されており、また重金属元素等の化学物質が環境中を通じて生態系に有害な影響を及ぼす環境リスクも直接関連する問題として重要視されている。大気環境では、地球温暖化が最も深刻な問題の一つになっている。したがって、その対策技術の一つとして、大気中に放出される CO₂ を分離回収し、還元又は固定化する技術の開発研究が重要になるとと思われる。次に、重金属元素等の化学物質の環境リスクは、生活環境と関連して注目されており、環境中の微量金属元素の含有量を調べる研究が進んでいるが、金属元素の低濃度長期摂取と関係が深いと思われる疾患については、将来的に問題化する可能性が高いため、更に微量の金属元素を正確に分析する計測手段の開発が望まれている。以上の背景より、本論文は、新規な CO₂ 還元法、及び環境試料中微量金属元素の原子スペクトル分析法の研究についてまとめたものである。

第1章では、環境負荷低減化につながる本研究の背景と意義を述べ、本研究の必要性を明確にした。

第2章と第3章では、メタノール溶媒を用いた CO₂ の電気化学的還元における支持電解質と電極金属の影響を検討した。銅電極を用いたメタノール溶媒では、これまで支持電解質として塩化ベンザルコニウムが試されたが、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムを支持電解質として用い、メタンやエチレンの電流効率を向上させた。次に、メタノール溶媒を用いた各種金属電極による CO₂ の電気化学的還元を検討した。これまでは、銅電極の還元特性のみが調べられているだけで、他の金属電極による還元特性は明らかにされていないため、金、銀、チタン、インジウム、鉛等の各種金属電極による触媒特性を調べた。メタノール溶媒を用いた電気化学的還元において、支持電解質や金属電極の選択により、ある程度還元生成物を制御できる見通しができた。

第4章では、高圧下での新規な反応場における CO₂ の光化学的還元を行った。まず、電子供与体であるホールスカベンジャーを還元系に添加して、CO₂ の光化学的還元

を行った。メタンの生成速度は、ホールスカベンジャーを添加してない従来の生成速度と比較して8倍以上であった。次に、水に CO₂ を溶かし込むのではなく CO₂ 自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件において、CO₂ の還元反応を行うことを試みた。還元生成物としてギ酸が得られ、液化条件や超臨界条件でも CO₂ の光化学的還元反応を進行させることができた。

第5章では、金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子吸光法による環境試料中の銀、コバルト、ロジウム等の特定元素の高感度・精密分析法の開発を行った。アトマイザーの材質として高融点のモリブデンとタングステンを選択し、直径2mmの金属チューブを原子化部として用いて原子化特性や干渉除去法を調べた。原子化温度、パージガス流量、灰化温度等の因子が原子吸光信号に影響することを明らかにし、その最適条件を見いだした。本法が再現性に優れ、高感度であることを示し、生体試料や海水・河川水等の環境試料に応用した。

第6章では、ICP発光分析/質量分析による粒子中微量金属元素の高感度・個別連続分析システムの開発を行った。まず、液中に懸濁した細胞を空气中で噴霧しながら乾燥し、乾燥細胞を個別にプラズマ内に直接導入し、パルス状の発光信号の高さによって、細胞中に含まれる元素量を定量するシステムを開発した。実試料に応用し、細胞中カルシウム元素量の分布を測定してシステムの有効性を示した。続いて、一般に発光分析よりも2~3けた感度の優れるICP質量分析法を元素検出法に用いて、個々の粒子の連続分析システムを開発した。キャリアーガスの精密な制御、高周波出力、イオンサンプリングの最適条件を選択することにより、分散の小さい波高分布が得られ、亜鉛に対して約3fgの検出限界が見積もられた。

第7章では、本研究を総括した。

公表論文

- 1) S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno: *Intern. J. Energy, Environ. Econ.*, **7**, 153 (1998).
- 2) S. Kaneco, K. Iiba, S. Suzuki, K. Ohta, T. Mizuno: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7456 (1999).
- 3) S. Kaneco, K. Iiba, N. Hiei, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki: *Electrochim. Acta*, **44**, 4701 (1999).
- 4) S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji: *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 221 (1998).

現連絡先の機関 三重大学工学部分子素材工学科: 514-8507
三重県津市上浜町 1515

学会受付 2001年10月9日

- 5) S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji: *Electrochim. Acta*, **44**, 573 (1998).
- 6) T. Mizuno, M. Kawamoto, S. Kaneco, K. Ohta: *Electrochim. Acta*, **43**, 899 (1998).
- 7) S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, S. Itoh, K. Ohta, T. Mizuno: *Environ. Eng. Sci.*, **16**, 131 (1999).
- 8) S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno: *Energy*, **23**, 1107 (1998).
- 9) S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **115**, 223 (1998).
- 10) S. Kaneco, K. Ohta, Y. Shimizu, T. Mizuno: *Rec. Res. Devel. Photochem. Photobiol.*, **2**, 91 (1998).
- 11) S. Kaneco, H. Kurimoto, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **109**, 59 (1997).
- 12) S. Kaneco, H. Kurimoto, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno: *Energy*, **24**, 21 (1999).
- 13) S. Kaneco, K. Sasaki, K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Microchim. Acta*, **131**, 205 (1999).
- 14) K. Ohta, S. Kaneco, S. Itoh, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **267**, 131 (1992).
- 15) S. Kaneco, J. Ogawa, K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Talanta*, **46**, 139 (1998).
- 16) T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, D. Ito, H. Kawaguchi, B. L. Vallee: *Anal. Chem.*, **66**, 3000 (1994).
- 17) H. Kawaguchi, T. Nomizu, T. Tanaka, S. Kaneco: *Anal. Sci. Technol.*, **8**, 411 (1995).
- 18) T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, T. Yamamoto, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **9**, 843 (1993).
- 19) S. Kaneco, T. Nomizu, T. Tanaka, N. Mizutani, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **11**, 835 (1995).



Digest of Doctoral Dissertation

**Electrochemical or photocatalytic reduction of carbon dioxide released to the environment,
and atomic spectrometry for environmental sample analysis**

Satoshi KANECO

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University,
Tsu, Mie 514-8507

(Awarded by Nagoya University dated October 31, 2000)

CO₂ causes the greenhouse effect and consequent natural disruption of the environment. Therefore, it needs to develop technologies for the sequestration and reduction of CO₂. On the other hand, some diseases with the chronic intake of metals at low concentration will possibly become a problem in the future, which means that it is required to develop accurate analytical methods for metals at even lower concentration. Based on these circumstances, the electrochemical or photocatalytic reduction of CO₂ released to the environment, and atomic spectrometry for environmental samples were investigated. First, in the electrochemical reduction of CO₂ in methanol, the reduction products could be controlled by the selections of supporting electrolytes and cathode materials. Furthermore, the photocatalytic CO₂ reduction reaction could proceed in liquid and supercritical CO₂ media. Next, a sensitive and accurate analytical method of specific trace metals, such as cobalt, silver and rhodium, in environmental samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with a metal tube atomizer was developed. Moreover, a direct determination method of elemental content in individual dried biological cells and particulates by ICP-AES or ICP-MS was investigated. These determination methods may play a significant role in various fields, such as environmental science, pharmacy and biochemistry.

(Received October 9, 2001)

Keywords : environment; global warming; carbon dioxide; electrochemical or photocatalytic reduction; atomic spectrometry; trace metal.