

Title	環境負荷低減化のための<special>CO2</special>還元法 と環境試料の原子スペクトル分析法の研究
Author(s)	金子, 聡
Journal	
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10076/6129">http://hdl.handle.net/10076/6129</a>
Right	

環境負荷低減化のためのCO<sub>2</sub>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

## 序

21世紀は環境の世紀と呼ばれるほど、最近環境問題が世界的に注目を集めてきている。十数年前まで環境問題の主役は地域公害であったが、近年地球環境という言葉が聞かれるようになった。科学的な観点から見ると、この二つは本質的には違うものではなく、環境問題の中に局所的な問題からグローバルないし地球規模の問題まで含まれるようになってきた。この環境問題の中で、人類及び生態系に直接関わってくる問題である大気環境や水環境問題などが懸念されており、また重金属元素などの化学物質が環境中を通じて人や生態系に有害な影響を及ぼすおそれ、いわゆる環境リスク問題も重要視されている。

まず、大気環境は局所的な大気汚染の問題も深刻さを増しているが、地球規模の問題である「CO<sub>2</sub>による地球温暖化」が最も深刻な問題の一つになっている。この地球温暖化現象と化石燃料の急激な消費との相関関係は必ずしも科学的に明らかになっているわけではない。しかしながら、現在確実に言えるのは、もし化石燃料の消費が地球温暖化の原因になっているなら、それが明らかになった時点で対策を施しても手遅れになるであろうとの予測である。我々は最悪の事態を考えて、今からこの問題に取り組む必要がある。この取り組みとして、CO<sub>2</sub>排出量の低減化につながる代替エネルギーの開発が急務であると同時に、放出されるCO<sub>2</sub>あるいは大気中のCO<sub>2</sub>を還元または固定化するための技術開発も必要であると思われる。CO<sub>2</sub>を燃料・原料に変換する技術として電気化学的還元法及び光化学的還元法は、将来発展が期待される最重要技術の一つとして考えられている。

次に、重金属元素を中心とした化学物質の環境リスク問題は、水環境を通じて起こりやすいことから、重金属元素の環境リスク評価や対策に対して、生体中や水環境中の微量金属元素の含有量や挙動を調べるのが重要である。環境を通じての重金属元素の影響として、生活圏における重金属元素の低濃度長期連続被曝・摂取による慢性毒性の影響が近年懸念されている。したがって、将来的に微量金属元素の長期被曝により起こり得る健康の損失や疾患のために、環境・生体試料中の微量金属元素の高感度分析技術が求められてきている。重金属元素の人体への低濃度長期被曝・摂取と疾患との因果関係は、まだ明らかになっていない部分も多いが、将来的に大きな問題になる前に対策を施しておく必要があり、現在の環境や生体中における微量金属元素の現状を把握しておくことが大切であるので、微量金属元素のさらなる高感度計測技術の必要性が生じている。

著者は、電気化学的還元法と光化学的還元法を用いた新しいCO<sub>2</sub>還元法を開発を行い、新規な反応場で還元反応を進行させることができた。また、原子スペクトル分析法を用いた環

境試料中の微量金属元素の分析法の開発を行い、極めて高感度な計測システムを構築することができ、これらに関する研究成果を本論文にまとめた。

本研究を遂行ならびにまとめるにあたり、終始御指導を賜った三重大学教授 太田清久博士、三重大学名誉教授 水野孝之博士、名古屋大学教授 野水勉博士、名古屋大学名誉教授 河口広司 博士に深く感謝申し上げます。また、本研究において有益かつ多大なる御助言と御鞭撻を賜った名古屋大学教授 平出正孝博士、名古屋大学助手 田中智一博士、日本鋼管株式会社 九津見啓之博士、三重大学助手 鈴木透氏に厚く御礼申し上げます。また、研究を進めるにあたり、三重県津市 伊藤伸一博士、大阪市立環境科学研究所 船坂邦弘博士、加藤敦美氏、田中綾氏、栗本英一氏、飯場顕司氏、清水康弘氏、岩尾良祐氏、小川仁一氏、伊藤大介氏、山本剛氏、水谷尚人氏はじめ多くの方々に御協力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

2000年7月

著 者

# 目 次

第1章	序論	
1. 1	本研究の背景-----	1
1. 2	本研究の目的と意義-----	4
1. 3	本研究の概要-----	9
	文献	
第2章	メタノール溶媒を用いた銅電極によるCO <sub>2</sub> の電気化学的還元における 支持電解質の影響-----	14
2. 1	過塩素酸テトラエチルアンモニウムを支持電解質とした電気化学的還元-----	15
	2.1.1 緒言	
	2.1.2 装置及び実験条件	
	2.1.3 サイクリックボルタモグラム	
	2.1.4 ファラデー効率への電位の影響	
	2.1.5 ターフェルプロット	
	2.1.6 まとめ	
2. 2	水酸化リチウムを支持電解質とした電気化学的還元-----	23
	2.2.1 緒言	
	2.2.2 装置及び実験条件	
	2.2.3 サイクリックボルタモグラム	
	2.2.4 ファラデー効率への電位の影響	
	2.2.5 ターフェルプロット	
	2.2.6 まとめ	
2. 3	水酸化セシウムを支持電解質とした電気化学的還元-----	29
	2.3.1 緒言	
	2.3.2 装置及び実験条件	
	2.3.3 サイクリックボルタモグラム	
	2.3.4 ファラデー効率への電位の影響	
	2.3.5 ターフェルプロット	
	2.3.6 まとめ	
2. 4	反応機構の検討-----	36
2. 5	第2章の要約-----	38
	文献	
第3章	メタノール溶媒を用いた各種金属電極によるCO <sub>2</sub> の電気化学的還元-----	40
3. 1	金電極による電気化学的還元-----	40
	3.1.1 緒言	
	3.1.2 装置及び実験条件	
	3.1.3 サイクリックボルタモグラム	
	3.1.4 ファラデー効率への電位の影響	
	3.1.5 ファラデー効率への温度の影響	
	3.1.6 電流密度への温度の影響	
	3.1.7 ターフェルプロット	
	3.1.8 まとめ	
3. 2	銀電極による電気化学的還元-----	56
	3.2.1 緒言	

3.2.2	装置及び実験条件	
3.2.3	サイクリックボルタモグラム	
3.2.4	ファラデー効率への電位の影響	
3.2.5	ファラデー効率への温度の影響	
3.2.6	電流密度への電位と温度の影響	
3.2.7	まとめ	
3. 3	チタン電極による電気化学的還元	6 6
3.3.1	緒言	
3.3.2	装置及び実験条件	
3.3.3	サイクリックボルタモグラム	
3.3.4	電位の影響	
3.3.5	温度の影響	
3.3.6	まとめ	
3. 4	インジウム電極による電気化学的還元	8 1
3.4.1	緒言	
3.4.2	装置及び実験条件	
3.4.3	サイクリックボルタモグラム	
3.4.4	ファラデー効率への電位の影響	
3.4.5	ターフェルプロット	
3.4.6	まとめ	
3. 5	鉛電極による電気化学的還元	8 6
3.5.1	緒言	
3.5.2	装置及び実験条件	
3.5.3	サイクリックボルタモグラム	
3.5.4	ファラデー効率への電位の影響	
3.5.5	ターフェルプロット	
3.5.6	まとめ	
3. 6	反応機構の検討	9 2
3. 7	第3章の要約	9 4
	文献	
第4章	高圧下での新規な反応場におけるCO <sub>2</sub> の光化学的還元	9 6
4. 1	ホールスカベンジャーを用いたCO <sub>2</sub> の光化学的還元	9 6
4.1.1	緒言	
4.1.2	装置及び実験条件	
4.1.3	ポジティブホールスカベンジャーの効果	
4.1.4	CO <sub>2</sub> 圧力の影響	
4.1.5	光照射時間の影響	
4.1.6	反応機構の検討	
4.1.7	まとめ	
4. 2	液体CO <sub>2</sub> の光化学的還元	1 0 3
4.2.1	緒言	
4.2.2	装置及び実験条件	
4.2.3	液体CO <sub>2</sub> の光化学的還元	
4.2.4	光照射時間の影響	
4.2.5	触媒表面積の影響	
4.2.6	反応機構の検討	
4.2.7	まとめ	

4. 3	超臨界CO <sub>2</sub> の光化学的還元	109
4.3.1	緒言	
4.3.2	装置及び実験条件	
4.3.3	超臨界CO <sub>2</sub> の光化学的還元	
4.3.4	温度と圧力の影響	
4.3.5	光照射時間の影響	
4.3.6	触媒表面積の影響	
4.3.7	プロトン化における水溶液の影響	
4.3.8	反応機構の検討	
4.3.9	まとめ	
4. 4	第4章の要約	114
	文献	
第5章	金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による 環境試料中微量元素分析	116
5. 1	タングステンチューブアトマイザーを用いたコバルトの分析	116
5.1.1	緒言	
5.1.2	装置及び方法	
5.1.3	コバルトの原子化特性	
5.1.4	原子化温度の影響	
5.1.5	灰化温度の影響	
5.1.6	検出限界と再現性	
5.1.7	干渉	
5.1.8	生体試料中のコバルトの定量	
5.1.9	まとめ	
5. 2	モリブデンチューブアトマイザーを用いた銀の分析	127
5.2.1	緒言	
5.2.2	装置及び方法	
5.2.3	原子化温度の影響	
5.2.4	パージガス流量の影響	
5.2.5	灰化温度の影響	
5.2.6	検出限界と再現性	
5.2.7	干渉	
5.2.8	生体試料中の銀の定量	
5.2.9	まとめ	
5. 3	Mg-Wセル/タングステンチューブアトマイザーを用いたロジウムの分析	136
5.3.1	緒言	
5.3.2	装置及び方法	
5.3.3	Mg-Wセル分離濃縮法	
5.3.4	pHと浸漬時間	
5.3.5	電着へのマトリックス元素の影響	
5.3.6	検出限界と再現性	
5.3.7	環境試料中のロジウムの定量	
5.3.8	まとめ	
5. 4	第5章の要約	142
	文献	

第6章	ICP発光分光分析／質量分析による粒子中微量金属元素の高感度・個別連続分析法の開発-----	147
6.1	ICP発光分光分析法による細胞中極微量金属元素の個別連続分析-----	147
6.1.1	緒言	
6.1.2	装置及び方法	
6.1.3	結果と考察	
6.1.4	まとめ	
6.2	ICP質量分析法によるエアロゾル粒子中極微量金属元素の高感度・個別連続分析-----	157
6.2.1	緒言	
6.2.2	装置及び方法	
6.2.3	単分散エアロゾルの生成	
6.2.4	電子増倍管からの出力信号の処理	
6.2.5	単分散酢酸亜鉛粒子の分析	
6.2.6	単分散硝酸鉛粒子の分析	
6.2.7	まとめ	
6.3	ICP質量分析法による個別エアロゾル粒子分析における操作条件の最適化-----	164
6.3.1	緒言	
6.3.2	装置及び方法	
6.3.3	アルゴンキャリアーガス流量の影響	
6.3.4	イオンレンズ電圧及びポールバイアス電圧の影響	
6.3.5	プラズマ操作条件とサンプリング距離の影響	
6.3.6	最適操作条件へのエアロゾル粒子サイズの影響	
6.3.7	ICP質量分析法による粒子分析における信号変動	
6.3.8	粒子中亜鉛元素の検出限界	
6.3.9	まとめ	
第7章	結論-----	173
	本論文に関する発表論文-----	176
	その他の発表論文-----	179

# 第1章 序論

## 1. 1 本研究の背景

21世紀は環境の世紀と呼ばれており、環境問題が世界的関心事となってきている。十数年前まで環境問題の主役は地域公害であったが、近年環境問題が地域的問題からグローバルないし地球規模の問題に発展し、地球環境の破壊または人類の危機として認識されるようになってきた<sup>1)</sup>。現在、オゾン層の破壊、地球温暖化、酸性雨、有害廃棄物の越境移動、海洋汚染、野生生物種の減少、熱帯林の減少、砂漠化、発展途上国の公害問題などの地球規模の問題から、大気汚染、水質汚染、土壌汚染、地盤環境、騒音公害、廃棄物問題などのローカルな問題まで様々な問題が存在し、この環境問題が人類及び生態系に及ぼす影響も大きくなってきた<sup>1-3)</sup>。この環境問題の被害は、長時間かけて徐々に進行する複雑なプロセスを経て発生する場合もあり、科学的な因果関係を立証することが困難なこともあるが、被害が生じてから対策をとったのでは手遅れになる可能性があるため、未然の予防処理などを考えておくことも必要になってきている。

このような状況の中で、人類及び生体系に直接関わってくる問題である大気環境、水環境問題が非常に懸念されており、また重金属元素などの化学物質が環境中を通じて人や生態系に有害な影響を及ぼすおそれ、いわゆる環境リスク問題も直接関連する問題として重要視されている<sup>1-3)</sup>。まず、大気環境は局所的な大気汚染の問題も深刻であるが、地球規模の問題である地球温暖化が最も深刻な問題の一つになってきている<sup>4-6)</sup>。大気中には、CO<sub>2</sub>、メタン、水蒸気などの「温室効果ガス」が含まれており、これらのガスの温室効果により、人類及び生体系にとって住み良い大気温度が保たれてきた。ところが近年、人間活動に伴って温室効果ガスが大量に大気中に排出されるようになった。その結果、温室効果が強まって地球が温暖化するおそれが生じている。

地球温暖化への寄与率が最も高い温室効果ガスはCO<sub>2</sub>であるため、地球温暖化の対策として大気中CO<sub>2</sub>の低減化が最も効果的であると考えられている<sup>5,6)</sup>。大気中のCO<sub>2</sub>を低減化するためには、大きく分けて次のような二通りの方法が考えられる。1) CO<sub>2</sub>放出量を削減する。2) 放出されるCO<sub>2</sub>あるいは大気中のCO<sub>2</sub>を分離回収し、還元または固定化を行う。まず、大気中へのCO<sub>2</sub>放出量を減少させるには、省エネルギーの強力な推進とともに、化石燃料に代わる新エネルギーを開発することが必要である。1997年12月の地球温暖化防止京都会議議定書<sup>7)</sup>で温室効果ガス削減案がまとめられ、CO<sub>2</sub>放出量の低減化と省エネルギーが推進されてはいるが、産業・経済の発展を最優先にしたい発展途上国におけるCO<sub>2</sub>放出量の急増な

ど、地球全体としての省エネルギーの効果は懸念される。化石燃料に代わる一次エネルギーの代表的なものに原子力（核分裂および核融合）、地熱、水力、太陽エネルギーがある。それぞれに長所短所があり、各国の事情に応じた代替エネルギーを模索しているのが現状である。核分裂を利用した原子力については安全性が確立されていないことや放射性廃棄物の問題から将来的な展望には乏しいと思われる。核融合はまだ研究段階であり実用的には全く未知数である。地熱の利用は、有毒ガスの発生や環境汚染の問題がある。また水力は限られた国においてしか得られない。残るは太陽エネルギーだけであり、安全性などの点でも非常に優れている。太陽エネルギーの変換で最も有望なものは、シリコン系の太陽電池であり、変換効率も着実に上昇している。しかし、コスト的にはまだ問題があり、現段階では太陽電池の利用のみで今すぐCO<sub>2</sub>放出量を大幅に削減することは期待できないが、将来需要の増加によって改善される見込みがあると思われる。

代替エネルギーの開発などCO<sub>2</sub>排出抑制技術を早急に確立し、大気中CO<sub>2</sub>濃度をこれ以上増加させないようにすることがまず必要であるが、産業発展のために省エネルギー（CO<sub>2</sub>排出抑制）の効果が現れない事態を想定して、大気中に放出されるCO<sub>2</sub>を分離回収し、還元または固定化する技術の開発研究も極めて重要である<sup>5,6)</sup>。大気中やCO<sub>2</sub>発生源からの分離回収技術として、吸収法、吸着法、膜分離法、蒸留法などがあり、分離回収したCO<sub>2</sub>には、深海への投棄などの貯留処理、化学的固定、鉱物による固定や生物学的固定などの再利用する方法が考えられている<sup>5,6)</sup>。新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の報告書が1991年にまとめられ<sup>8)</sup>、CO<sub>2</sub>の固定化技術の中で電気化学及び光化学法によるCO<sub>2</sub>の還元法は、将来発展が期待される最重要技術の一つとして挙げられている。したがって、電気エネルギーや光エネルギーを用いたCO<sub>2</sub>の還元技術は、将来的な実用化の可能性を考えると極めて有望な方法であると思われる。しかし、電気エネルギーのために化石燃料による火力電力に頼っているのは環境問題の解決には全く意味をなさないのは自明である。そこで、電気化学的還元法のエネルギー源として夜間の余剰電力や、将来的には太陽エネルギーにより得られた電力を用いてCO<sub>2</sub>を還元するシステムが考えられている。太陽電池の発展とともに、太陽エネルギーから得た電力を蓄電や送電を行わずにそのまま用いてCO<sub>2</sub>を還元する太陽エネルギー・電気化学的還元ハイブリッドシステムが注目されている<sup>5,6)</sup>。また、さらに進んだ方式である直接光を用いてCO<sub>2</sub>を還元する半導体光化学的還元システムも大いに注目を集めている<sup>5,6)</sup>。地球温暖化問題と関連してこれらのCO<sub>2</sub>還元技術の開発は、今後もますます必要となるであろう。

次に、重金属元素などの化学物質の環境リスク問題が、生活圏の環境と関連して非常に注

目されている<sup>1)</sup>。この問題は水や大気環境を通じて起こりやすいことから、重金属元素の環境リスク評価や対策のために、生体中や環境中の微量金属元素の含有量や挙動を調べる研究が進んでいる<sup>9-11)</sup>。まず、戦後日本においては水俣病やイタイタイ病など、海水や河川水の重金属汚染に基づく幾多の公害病を経験し、水環境の重金属汚染の怖さを認識している。これらの公害病は、いずれも汚染、魚介類濃縮、経口摂取の過程を経て発病に至っている。魚介類の摂取量が欧米と比較して多い日本においては、水環境の重金属汚染問題は、低濃度でも深刻なものとなるであろう。さらに、近年カドミウム、鉛、水銀、錫などの一部の重金属元素は外因性内分泌攪乱化学物質（俗に環境ホルモン）に指定され、極微量でも悪影響を及ぼすことが指摘され始めた<sup>12)</sup>。内分泌攪乱化学物質の可能性のある重金属元素は、低濃度長期被曝・摂取により徐々に影響を及ぼしてくると思われる。したがって、水環境や大気環境を通じて重金属元素の低濃度連続摂取により引き起こされる可能性のある疾患については、現在のところ因果関係を実証できないが、将来的に問題化する可能性が高いため、現在の環境における極微量重金属元素濃度を把握しておく必要性が生じている。

また、細胞増殖や代謝、遺伝子情報、ガン増殖などに金属酵素が強く関与し、生体中特に細胞中の微量金属元素の有用性がますます明らかになっている<sup>9-11)</sup>。例えば、痴呆症の一種であるアルツハイマー病は脳細胞へのアルミニウムの蓄積が原因であると推定され、また味覚障害症は亜鉛不足から起こることが分かってきた。生体組織中の微量金属元素の存在量は高感度分析法の進歩に伴い、かなり正確に把握されるようになったが、将来的に因果関係を実証でき得る疾患などのために、さらに微量な金属元素の動態が詳細に把握されなければならない。

このような背景から、環境分野と医学・生化学の分野において微量金属元素のさらなる高感度分析法が求められており、それらの目的に用いられる代表的な分析法として、フレイム原子吸光法（AAS）、黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などの原子スペクトル分析法がますます重要性を増している<sup>13-20)</sup>。このほか、中性子放射化分析（NAA）、アノーディックストリッピングボルタンメトリー、蛍光X線分析法なども利用されているが、特殊な設備環境の必要性、感度、汎用性などの点で適用が限定される。

黒鉛炉原子吸光法は<sup>14,15)</sup>、10~50 $\mu$ lと微量の試料で測定でき、多くの元素に対して高感度な分析法である。基本的に単一元素分析法であるが、ランニングコストが比較的安価であり、操作が簡便なため、原子スペクトル分析法の中で最も普及している。ICP発光分光分析法は<sup>16,17)</sup>、多元素同時（または逐次）分析が可能であることから、1970年代後半から普及

し、環境試料中の重金属分析にも利用されてきた。一般的に言えば、ICP発光分光分析法における検出限界はフレイム原子吸光法とほぼ同程度であるが、アルカリ金属やアルカリ土類金属には高感度である。ICP質量分析法は1990年代に入って普及しつつある超微量分析法である<sup>18)</sup>。ICP質量分析法の最大の特徴は、検出限界がICP発光分光分析法と比較して2~3桁以上も改善され、低い検出限界が実現されたことである。しかし、ICP発光分光分析法及び質量分析法とも、ランニングコストが比較的高いこと、多量の試料溶液が必要である(10ml以上)などの欠点も有している。各種の原子スペクトル分析法はそれぞれ固有の特徴があり、最も良い方法は分析しようとする試料や元素により異なってくる。ただし、これら3種類の原子スペクトル分析法は、他の分析法と比較して感度的に優れていることが共通した特徴となっている<sup>19,20)</sup>。

上に述べたように、重金属元素の低濃度連続摂取が様々な疾患と将来関係づけられる可能性があり、環境中や生体中の微量元素元素の存在量を正確に把握することがますます重要になると考えられる。特に、生体から摂取した僅かな試料量の中から、さらに微量な金属元素を正確に分析する計測手段の開発が切望されており、中でも原子吸光分析法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法などの原子スペクトル分析法のさらなる発展が期待されている。

## 1. 2 本研究の目的と意義

### (1) メタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元法

CO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行うためには、溶媒にCO<sub>2</sub>を飽和溶解(吸収)させた後、電気化学的還元を行う系が一般的である。また、CO<sub>2</sub>の分離技術の中で物理吸収法と化学吸収法は、プロセスが簡単のため古くから幅広く用いられてきているが、化学吸収法は吸収液の再生に多大なエネルギーを必要とするため、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元システムの将来的な工業化を考えると、連続的な使用が可能な物理吸収法と電気化学的還元法を組み合わせた方法が、最も現実的な方法であると思われる<sup>21)</sup>。

CO<sub>2</sub>を電気化学的に還元しようという試みは、古くから水溶液系で研究されてきたが、1985年前までは電気化学的方式により得られるCO<sub>2</sub>の還元生成物は、せいぜい2電子還元生成物であるギ酸、シュウ酸、COのみで付加価値の高いものは得られていなかった<sup>5,6)</sup>。ところが、1985年頃に高純度の銅をカソード極に用いると、8電子還元生成物のメタン、さらに12電子還元生成物のエチレンが高いファラデー効率(10~30%)で生成することが、堀らにより発見され、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元法が注目を集めるようになった<sup>22)</sup>。しかし、水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、常温常圧における水溶液中へのCO<sub>2</sub>溶解度が低いため、

CO<sub>2</sub>濃度が低く、競争反応である水素発生反応がかなり起こり、電気エネルギーの利用効率が低くなる問題点がある。また、水よりはるかに効率の良い有機溶媒吸収剤が発見されているため<sup>23)</sup>、水を吸収剤とするCO<sub>2</sub>の吸収分離プロセスは、現在では工業的にほとんど用いられていない。これら二つの理由から、水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を工業化できる可能性は低く、現在工業的に用いられている吸収剤（有機溶媒）にCO<sub>2</sub>を物理吸収させ、電気化学的還元を行うシステムの方が、将来的に有望であると考えられている<sup>21)</sup>。

現在CO<sub>2</sub>の物理吸収液として用いられる有機溶媒には、メタノール（レクチゾール法）、N-メチルピロリドン、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、オリゴエチレングリコールメチルイソプロピルエーテル、プロピレンカーボネートなどが用いられている<sup>23,24)</sup>。特に、メタノール溶媒を吸収剤としたレクチゾール法は、1) 溶媒が熱的、化学的に安定で劣化がない、2) 腐食性が少ない、3) 溶媒が安価である、4) SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> の溶解度が比較的少ないため産業排ガスからCO<sub>2</sub>を選択的に分離できる、などの長所から広く使用されており、これまでレクチゾール法を用いた工業プラントは70基以上の実績がある<sup>23)</sup>。一方、有機溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、これまでメタノールの他に、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネートなどが溶媒として用いられてきた<sup>25-28)</sup>。メタノール溶媒で銅電極を用いると炭化水素類が生成したが、他の有機溶媒ではCO、ギ酸、シュウ酸などの2電子還元生成物のみが生成し、炭化水素類は生成しなかった<sup>25-28)</sup>。

これまでメタノール溶媒では、支持電解質として塩化ベンザルコニウムを用いて銅電極によりCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行っているが、メタンやエチレンのファラデー効率があまり高くなく、その結果CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率が低く、水素発生が比較的高い問題点があった<sup>28)</sup>。また、支持電解質やカソードに用いる金属の触媒特性などの系統的な評価は行っていない。CO<sub>2</sub>の電気化学的還元システムの将来的な工業化の実現性を考えた場合、メタノール吸収法と電気化学的還元過程を組み合わせた方法が有望であり、そのためにも、メタノール溶媒中でのCO<sub>2</sub>の電気化学的還元法の有用性が大きな鍵となっている。そこで、メタノール溶媒中で付加価値の高い炭化水素類を効率的に生成する電気化学的還元システムを実現することができれば、実用的にも大きな意義があると思われる。したがって、堀らの水溶液中での研究を参考にしながら、メタノール溶媒中でのCO<sub>2</sub>の電気化学的還元について、各種支持電解質や電極金属の影響など、系統的な研究を行うことが極めて有意義であると考えられた。

## (2) 高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元法

1972年に本田藤島効果<sup>29)</sup>と呼ばれるTiO<sub>2</sub>の光触媒作用が見出されて以来、TiO<sub>2</sub>半導体光触媒を用いた光化学反応が幅広く研究され、CO<sub>2</sub>の光化学的還元にも積極的に用いられてきた<sup>30-32)</sup>。WO<sub>3</sub>, ZnO, ZnS, CdS, GaP, SiCなどの他の半導体光触媒を用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元も試みられているが<sup>5,6)</sup>、バンドギャップが小さい半導体では光によってそれ自身が溶解してしまう光溶解反応が起こることや、TiO<sub>2</sub>ほどの光活性が得られないことなどから、光化学的還元の将来的な展望を考えると、TiO<sub>2</sub>を用いた方法が最も有望であると思われる。

これまでTiO<sub>2</sub>粉末を用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元は、常温常圧における水溶液中で行われてきた<sup>30-32)</sup>。しかし、この条件下では水溶液へのCO<sub>2</sub>の低い溶解度のため、CO<sub>2</sub>の濃度が非常に低く、競争反応である水素発生反応が起こり、CO<sub>2</sub>還元が妨げられる問題点があった。また、常温常圧条件下における主な還元生成物はCOやギ酸など2電子還元生成物であり、メタンやエチレンなど高次の還元生成物は得られていない<sup>30-32)</sup>。そこで、CO<sub>2</sub>圧力を増加させれば、水溶液中のCO<sub>2</sub>の濃度が増加するため、CO<sub>2</sub>還元の効率が向上することが予想され、高次の還元生成物ができる可能性も期待される。安達らは高圧下において水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行い、常圧下で生成することができなかつたメタンの生成を報告したが<sup>33,34)</sup>、その生成速度は非常に低かつた。Hengleinらは、半導体光触媒における電子とホールスカベンジャーの効果を検討し、ZnSを用いてアルコールの酸化とCO<sub>2</sub>の還元が同時に進行することを見出し、目的の光触媒反応を速やかに進行させるためにはスカベンジャーの役割が重要になることを指摘した<sup>35)</sup>。したがって、ホールスカベンジャーを用いることにより、安達らの高圧下における系で還元反応と同時に起こる酸化反応の速度を増加させれば、還元反応であるメタンの生成速度が増加すると思われた。

また、水にCO<sub>2</sub>を溶かし込むのではなくCO<sub>2</sub>自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件のまま有用なCO<sub>2</sub>の光化学的還元が実現できれば、将来的に有望であると思われる。しかし、これらの条件でCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行った例はこれまでに全くない。

CO<sub>2</sub>の光化学的還元システムの将来的な工業化には、高次の還元生成物を得ることができる高圧下における光化学的還元方法が極めて有望であり、そのためにも高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元システムのさらなる発展が必要である。そこで、ホールスカベンジャーを存在させた系や、液化条件や超臨界条件における系など、高圧下における新規な系で光化学的還元反応を進行させ、高次の還元生成物の生成効率の飛躍的増加に向けた基礎的知見を得ることができれば、実用化に向けて前進するものと思われる。したがって、CO<sub>2</sub>の光化学的還元について、高圧下での新規な還元系で還元反応の基礎的研究を行うことは極めて重要

であると考えられた。

### (3) 金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光分析法による環境試料中微量元素分析

原子吸光法は、1955年にオーストラリアのA.Walshにより提案された<sup>36)</sup>。初期の研究はフレイムを使用するものがほとんどであったが、2~3桁高感度である高温炉を使用する原子吸光の研究もなされ、1959年にL'vovがアークにより試料を気化し、電気を通して加熱した黒鉛管を吸収部とする原子吸光法を発表した<sup>37)</sup>。その後、Massmanは1969年に黒鉛管の中に試料を入れ、電気加熱によるジュール熱のみによる原子化法を報告した<sup>38)</sup>。フレイム原子吸光に比べて高感度であること、10~100 $\mu$ lの微量試料でよいことなどから、黒鉛炉原子吸光法が幅広く普及した。さらに、プラットフォームやタンタルボートを黒鉛炉に挿入する方法の開発や、パイロ化処理、金属炭化物処理などの改良が行われた結果、感度、精度とも向上し、現在では環境や生体試料中などの極微量分析に最も一般的に用いられるまでになった<sup>14,15)</sup>。

一方、炉材の改良の一つの方向として金属アトマイザーを用いた研究も行われている<sup>39)</sup>。金属アトマイザーの材質としては、タングステン、モリブデン、タンタル、白金などの純金属が用いられてきた。黒鉛炉原子吸光法と比較して、試料液の炉壁への浸透がない、耐火性炭化物を生成することがない、長寿命であるなどの特徴を有するが、金属の融点のため原子化温度がタングステンでも2600 $^{\circ}$ C程度までに限定されることや、水溶液での検出限界がほぼ同程度であること、さらに金属の酸化を防ぐために流す不活性ガスに水素を混合しなければならない煩雑さなどの理由から、実際試料の分析に応用した例は黒鉛炉原子吸光法ほど多くなく、一般的に普及するには至っていない。しかし、黒鉛炉の炭素と反応して炭化物が生成し安定化するアルカリ土類金属や、原子化温度が比較的低く、タングステンやモリブデンなどの金属とほとんど相互作用を起こさない一部の元素(Ag, Cd, Co, Mn, Ni, Rhなど)においては原子化が極めて速やかに完了し、黒鉛炉原子吸光法より低い検出限界が報告されているため<sup>40,41)</sup>、これら特定元素の精密定量に応用できる可能性がある。

金属アトマイザーの形状としては線材で作ったループやフィラメント、薄い板から作ったボート状、V字型に折り曲げて試料を受けられるようにしたリボン状のもの、炭素炉と同様にチューブ状としたものが用いられている。金属の加工上の問題からボート型やリボン型のアトマイザーが多く用いられているが、このような開放型では加熱により発生した原子が急速に炉面上から飛散し、より低温の空間に達し再結合などにより原子が消失する。一方、金

属チューブアトマイザーでは熱の均一性が良く、原子の滞留時間が増加し、原子密度が高くなる傾向がある。先に太田らは直径2mmの金属チューブを用いた原子化法を検討し、Cd, Mn, Niなどの元素の定量法を開発した<sup>42-44)</sup>。しかし、他の元素の原子化特性や干渉除去法などは調べられておらず、環境試料などの実際試料の定量には至っていない。

環境試料などのマトリックスが複雑な試料中の特定微量元素を高感度に分析できる原子吸光分析法が開発されれば、実用的にも意義があると思われる。したがって、金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において、高感度なAg, Co, Rhなどの元素の原子化特性を調べて最適条件を見出し、マトリックス修飾剤等の干渉除去法を検討するなど、これら特定元素の高感度・精密定量法の開発研究を行うことが非常に意義深いと考えられた。

#### (4) ICP発光分光分析法／質量分析法による粒子中微量元素の高感度・個別連続分析

これまで生物細胞や大気中エアロゾル粒子の化学組成の測定法は、一般に多数の細胞や粒子を化学的に分解処理して、原子吸光分析法などによる高感度分析が行われており、細胞群や粒子群の平均化された成分量を求めているに過ぎなかった。最近、高感度分析機器の発展に伴い、粒子を個別に分析することが原理的に可能となり、河口らはICP発光分光分析法を利用し、大気中エアロゾル粒子を直接プラズマ内に導入し、個々の粒子中に含まれる元素量を連続的に定量するシステムを開発した<sup>45,46)</sup>。このシステムを生物細胞分析に応用し、細胞を個別に噴霧乾燥させ、粒子の代わりに乾燥させた細胞をプラズマ内に導入することが実現できれば、個別細胞中微量元素を連続的に分析することが可能になると思われた。この方法が開発されれば、細胞中微量元素量の統計分布が得られるため、正常細胞と癌細胞のような複数の細胞群が混在する場合でも分離することなく、測定が可能であると思われる。また、酵素やDNAなどを個々に計測できるフローサイトメトリーに基づくセルソータと組み合わせることにより、細胞中の微量元素含有量と他の情報を関連させることができるため、応用分野が大きく開くと期待される。

また、河口らのICP発光分光分析を利用した大気中エアロゾル粒子の個別分析システムを一般大気試料に応用するには、元素によって検出感度が十分ではなく、実用性に限界があった。そこで、最近急速に発展してきた同じプラズマを用いるものの発光分光分析法よりも一般に2～3桁感度の優れるICP質量分析法を元素検出法として用いることができれば、高感度で分析ができることとなり、実用性が大いに増すと思われた。ICP質量分析を利用し、エアロゾル粒子中の種々の元素をfgレベルまで分析が可能となれば、1 $\mu$ m以下に至る粒

子の多くを個々に連続的に分析できることとなり、多くの分野で利用の可能性が広がると考えられる。特に、粒子組成から大気汚染や環境汚染の原因物質の特定が容易となり、またクリーンルームなどの産業分野における清浄環境の管理上も有用性が大きいと思われた。したがって、ICP発光分光分析法及び質量分析法を用いた生物細胞中や大気浮遊粒子中微量元素の高感度・個別連続分析システムの開発研究は、極めて有意義であると考えられた。

### 1. 3 本研究の概要

本研究では、電気化学的手法と光化学的手法による新規なCO<sub>2</sub>還元法の開発、及び環境試料中微量元素の原子スペクトル分析法の開発を試みた。

CO<sub>2</sub>の電気化学的還元法の開発では、メタノール溶媒を用いた電気化学的還元について各種支持電解質や電極金属の影響などを系統的に調べた。メタノール溶媒を用いたこれまでの研究では、支持電解質として塩化ベンザルコニウムを用いて銅電極によりCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行っているが、本研究では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選択し、これらの支持電解質の還元生成物分布への影響を検討した。過塩素酸テトラエチルアンモニウムを支持電解質として用いた場合、COとギ酸のファラデー効率が大きく向上し、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は約88%まで増加したが、メタンとエチレンなどのファラデー効率はさほど高くなかった。水酸化リチウムを支持電解質とした場合、メタンのファラデー効率が著しく増加し、約60%の極めて高いファラデー効率を達成することができ、メタンが優先的に生成することが分かった。水酸化セシウムを支持電解質とすると、エチレンが優先的に生成し、約30%の高いファラデー効率を得ることができた。

また、メタノール溶媒を用いた種々の金属電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、金属電極の還元特性を調べた。これまでメタノール溶媒では銅電極のみが還元特性を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でないため、金、銀、チタン、インジウム、鉛などの種々の金属電極による触媒特性を明らかにした。メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、1)炭化水素類を生成する金属電極(Cu)、2)COを主に生成する金属電極(Au, Ag)、3)ギ酸を主に生成する金属電極(Pb)、4)CO、ギ酸とも生成する2)と3)の中間的なグループ(Ti, In)などに分類できることが分かった。本研究結果からメタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、支持電解質や電極金属の選択により、メタン、エチレン、CO、ギ酸などの還元生成物のある程度制御できることが分かり、CO<sub>2</sub>のメタノール吸収法と電気化学的還元法を組み合わせたシステムの将来的な工業化の実現性が大いに増したと思

われる。

CO<sub>2</sub>の光化学的還元法の開発では、高圧下でのCO<sub>2</sub>の光化学的還元において新しい反応場での還元を試みた。まず、電子供与体であるホールスカベンジャーとして2-プロパノールを還元系に添加して、CO<sub>2</sub>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が存在しない従来の生成速度と比較して8倍以上になった。この結果から、2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、CO<sub>2</sub>の光化学的還元が促進したと思われる。次に、水にCO<sub>2</sub>を溶かし込むのではなくCO<sub>2</sub>自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件でCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>の光化学的還元反応を進行させることができ、高次の還元生成物の生成効率の向上などの将来的な潜在能力を示す結果となった。

環境試料中微量金属元素の原子スペクトル分析法の開発では、原子吸光分析法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法などを用いて生体、大気中粒子、海水、河川水などの環境試料を高感度に分析するシステムを構築した。まず、金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による環境試料中の銀、コバルト、ロジウムなど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検討した。吸光信号への原子化温度、キャリアーガス流量、灰化温度などの影響を調べて最適条件を見出した。生体試料や海水・河川水などの実際試料に応用し、本法が再現性に優れ、高感度であることを示した。種々の重金属元素の低濃度連続摂取に起因する問題が明らかになるにつれて、本法のような特定元素の高感度・精密分析法の果たす役割が大きくなると思われる。

次に、ICP発光分光分析/質量分析を用いた生物細胞や粒子中の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、溶液中に分散させた生物細胞をネブライザーで噴霧し、細胞を個別にICP発光分光分析装置の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。マウス繊維芽細胞、人の肝細胞や内皮細胞などの実際試料に応用し、生物細胞中カルシウム元素量の分布を測定し、開発された個別細胞計測システムの有効性が示された。続いて、同じプラズマを用いながら一般に2~3桁感度の優れるICP質量分析法を元素検出法に利用したエアロゾル粒子の個別連続分析システムを開発した。エアロゾル粒子をプラズマ内に導入し、その粒子から生じたチャンネルトロンからの出力信号を時定数の大きなプリアンプを使用して積分処理し、波形整形を施した後、波高分析を行うことにより粒子中元素含有量の分布を得ることができた。その結果、単分散エアロゾル発生装置によりエアロゾル粒子中の亜鉛や

鉛を高感度で計測できることを確認したが、分散の大きな波高分布を示した。そこで、プラズマキャリアーガスの精密な制御、高周波出力とサンプリングオリフィスによる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。生物細胞やエアロゾル粒子中の微量金属元素を高感度に個別連続分析できる本システムは、医学・生化学や環境科学、公衆衛生などの分野に役立つことが予想される。

## 文献

1. 環境庁編：“環境白書”，(1998)，環境庁。
2. 多賀光彦，那須淑子：“地球化学と環境”，(1994)，三共出版。
3. 田中稔，船造浩一，庄野利之：“環境化学概論”，(1998)，丸善出版。
4. 環境庁編：“地球温暖化の我が国への影響”，(1997)，環境庁。
5. 井上祥平，泉井桂，田中晃二：“二酸化炭素”，(1994)，東京化学同人
6. M. M. Halmann, Chemical Fixation of Carbon dioxide: Methods for Recycling CO<sub>2</sub> into Useful Products, CRC press, Florida, 1993.
7. Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change, the third session of the conference of the parties to the united nations framework convention on climate change (COP3).
8. NEDO：“地球環境適応型産業技術動向調査，地球環境関連研究動向の調査(CO<sub>2</sub>の環境負荷低減策に関する研究調査)，010005745，(1991)。
9. 日本化学会編：“微量金属の生体作用”，(1995)，学会出版センター。
10. 喜谷喜徳，田中久，中原昭次編：“金属イオンの生物活性”，(1982)，化学同人。
11. G.C. Miller, W.B. Lyons and A.Davis, Environ. Sci. Tech., 30 (1996) 118A.
12. 「化学」編集部編：“環境ホルモン&ダイオキシン”，(1999)，化学同人。
13. 日本化学会編：“地球環境と計測化学”，(1996)，学会出版センター。
14. 日本化学会編：“ファーンエス原子吸光分析”，(1984)，学会出版センター。
15. 日本化学会編：“原子スペクトル測定とその応用”，(1989)，学会出版センター。
16. 日本化学会編：“液体試料の発光分析－ICPを中心として”，(1989)，学会出版センター。
17. 原口紘 編：“ICP発光分析の基礎と応用”，(1986)，講談社サイエンティフィック。
18. 日本化学会編：“プラズマイオン源質量分析”，(1994)，学会出版センター。

19. J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*, 2nd ed, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York, (1996).
20. L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992).
21. 公害資源研究所地球環境特別研究室編：“地球温暖化の対策技術”, (1990), オーム社.
22. Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, (1985) 1695.
23. 川井利長編：“炭酸ガス回収技術”, (1991), エヌ・ティー・エヌ.
24. G. Hochgesand, *Ind. Eng. Chem.*, 62 (1970) 37.
25. K. Ito, S. Ikeda, T. Iida and A. Nomura, *Denki Kagaku*, 50 (1982) 463.
26. K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida and T. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 3027.
27. S. Ikeda, T. Takagi and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2517.
28. A. Naitoh, K. Ohta, T. Mizuno, H. Yoshida, M. Sakai and H. Noda, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2177.
29. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
30. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, 277 (1979) 637.
31. R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 3069.
32. M. Ulman, A. H. A. Tinnemans, A. Mackor, B. A. Blajeni and M. Halmann, *Int. J. Sol. Energy*, 1 (1982) 213.
33. K. Adachi, K. Ohta and T. Mizuno, *Sol. Energy*, 55 (1994) 187.
34. T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta and A. Saji, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98 (1996) 87.
35. A. Henglein, M. Gutierrez and Ch.-H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 170.
36. A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 7 (1955) 108.
37. B.V. L'vov, *J. Eng. Phys.*, 2 (1959) 44.
38. H. Massmann, *Spectrochim. Acta*, 23B (1968) 215.
39. 川瀬晃、札川紀子, *メタルアトマイザーを用いる原子吸光分析*, *ぶんせき*, (1983) 396.
40. 不破敬一郎, 下村滋, 戸田昭三, 熊丸尚宏：“最新原子吸光分析”, (1989), 廣川書店.
41. K. Ohta, S.Y. Su and T. Mizuno, *Anal. Lett.*, 20 (1987) 1399.
42. M. Suzuki and K. Ohta, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1686.

43. K. Ohta, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Anal. Sci.*, 8 (1992) 423.
44. K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Microchim. Acta.*, 129 (1998) 127.
45. H. Kawaguchi, N. Fukasawa and A. Mizuike, *Spectrochim. Acta* 41B (1986) 1277.
46. H. Kawaguchi, K. Kamakura, E. Maeda and A. Mizuike, *Bunseki Kagaku*, 36 (1987) 431.

## 第2章 メタノール溶媒を用いた銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における支持電解質の影響

水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元は、古くから研究がされてきたが、ほとんどの金属電極で得られる還元生成物は、2電子還元生成物のCOとギ酸であった<sup>1)</sup>。ところが、1985年頃に銅電極を用いると炭化水素類が生成することを見出し、銅電極のみが炭化水素類を生成するのに有効であることが分かった<sup>2)</sup>。また、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミドなどの非水溶媒中の銅電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元も研究されたが、炭化水素類は生成せずに、CO、ギ酸、シュウ酸などの2電子還元生成物に留まった<sup>3-5)</sup>。そこで、水野らは塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒を用いて銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、非水溶媒でもメタノール溶媒だけは炭化水素類を生成することを見出した<sup>6)</sup>。しかし、メタノール溶媒においてはこれまで支持電解質として塩化ベンザルコニウムが用いらただけで、他の支持電解質の影響は検討されていない。また、塩化ベンザルコニウムを用いた場合、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率が低く、水素発生が比較的高い問題点があった。

水溶液中の銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、支持電解質の種類が還元生成物の分布に影響することが指摘されている<sup>7)</sup>。そこで、炭化水素類のファラデー効率の向上を目的として、支持電解質の還元生成物分布への影響を検討した。支持電解質は溶媒中でイオンとして働くわけであるから、イオン化しやすいアニオンとカチオンで組み合わせられた塩が望ましい<sup>8)</sup>。カチオンとしては、1) アルカリ金属イオン、2) 第4級アルキルアンモニウムの2種類に大別される。一方、アニオンとしては、1) ハロゲンイオン、2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, 各種スルホン酸イオンなどが挙げられる。本研究では、メタノールへの溶解度、支持電解質を溶かした電解液の導電性、支持電解質の安定性、毒性、価格など考慮して、支持電解質を選択した。まず、過塩素酸テトラエチルアンモニウムを支持電解質として電気化学的還元を試みた。塩化ベンザルコニウムを支持電解質とした場合より、導電性が比較的高く、測定可能な電位範囲が広がり、CO<sub>2</sub>還元を促進することが予想された。次に、水酸化リチウム、水酸化セシウムを支持電解質として選択し、還元生成物の生成物分布への影響を検討した。アルカリ金属塩を支持電解質とした場合、電気二重層の内側の状態がアルカリ金属の種類により異なるため、メタンやエチレンなどの還元生成物を選択的に生成することが期待された。

## 2. 1 過塩素酸テトラエチルアンモニウムを支持電解質とした電気化学的還元

### 2.1.1 緒言

水野らは塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒を用い、銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、非水溶媒でもメタノールだけは炭化水素類を生成することを報告した<sup>6)</sup>。炭化水素類とCO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は、それぞれ44%、68%であり、水素のファラデー効率は21%であった。したがって、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率が比較的低く、水素の効率が低い問題点があった。塩化ベンザルコニウムのメタノールへの溶解度の関係から導電性が低く、電解電位領域が狭く、適切な還元電位を選択することができなかったためであると思われる。また、電流密度が極めて低く、実用性には問題があった。

本節では、過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)を支持電解質としたメタノール溶媒中の銅電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を述べる。支持電解質の溶解量は、同一のカチオンR<sub>4</sub>N<sup>+</sup>を使用した場合、一般にアニオンによって、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup>のような傾向があるため<sup>8)</sup>、TEAPでは大きい溶解量が期待できる。したがって、塩化ベンザルコニウムよりも導電性が得られやすいTEAPを支持電解質として選択した。塩化ベンザルコニウムを用いた場合より、電解電位領域が広いため適切な還元電位を選択することができ、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率の向上と水素発生が抑制が期待される。また、電流密度の増加が見込まれ、還元反応を速く進行させることができるとと思われる。

### 2.1.2 装置及び実験条件

本研究で用いた実験装置をFig. 2.1.1に示し、その実験条件をTable 2.1.1に示す。銅シートをカソード電極に、白金箔をアノード電極に用いた。5mM-TEAP/メタノールを電解液として用いた。支持電解質であるTEAPの沈殿は生じなかった。カソード室とアノード室はナフィオン117膜で仕切った。カソード電位は作用極室と塩橋で介した飽和カロメル電極(SCE)に対して測定した。銅電極、白金電極ともアルミナ研磨剤で物理研磨し、アセトンで脱脂した後、濃リン酸中で200秒間、500mAで電解研磨を行った。最後に、高純度のメタノールと水で洗浄した。電気化学的還元を使用したメタノールは、金属マグネシウムを用いて蒸留することにより水分を除いた。蒸留したメタノール中の水分量は、カールフィシャーテストにより1ppm以下であることを確認した。カソード液、アノード液とも低温槽で-30℃に保った。カソード液にCO<sub>2</sub>を40ml/minで1時間飽和させた後、CO<sub>2</sub>の電気化学的

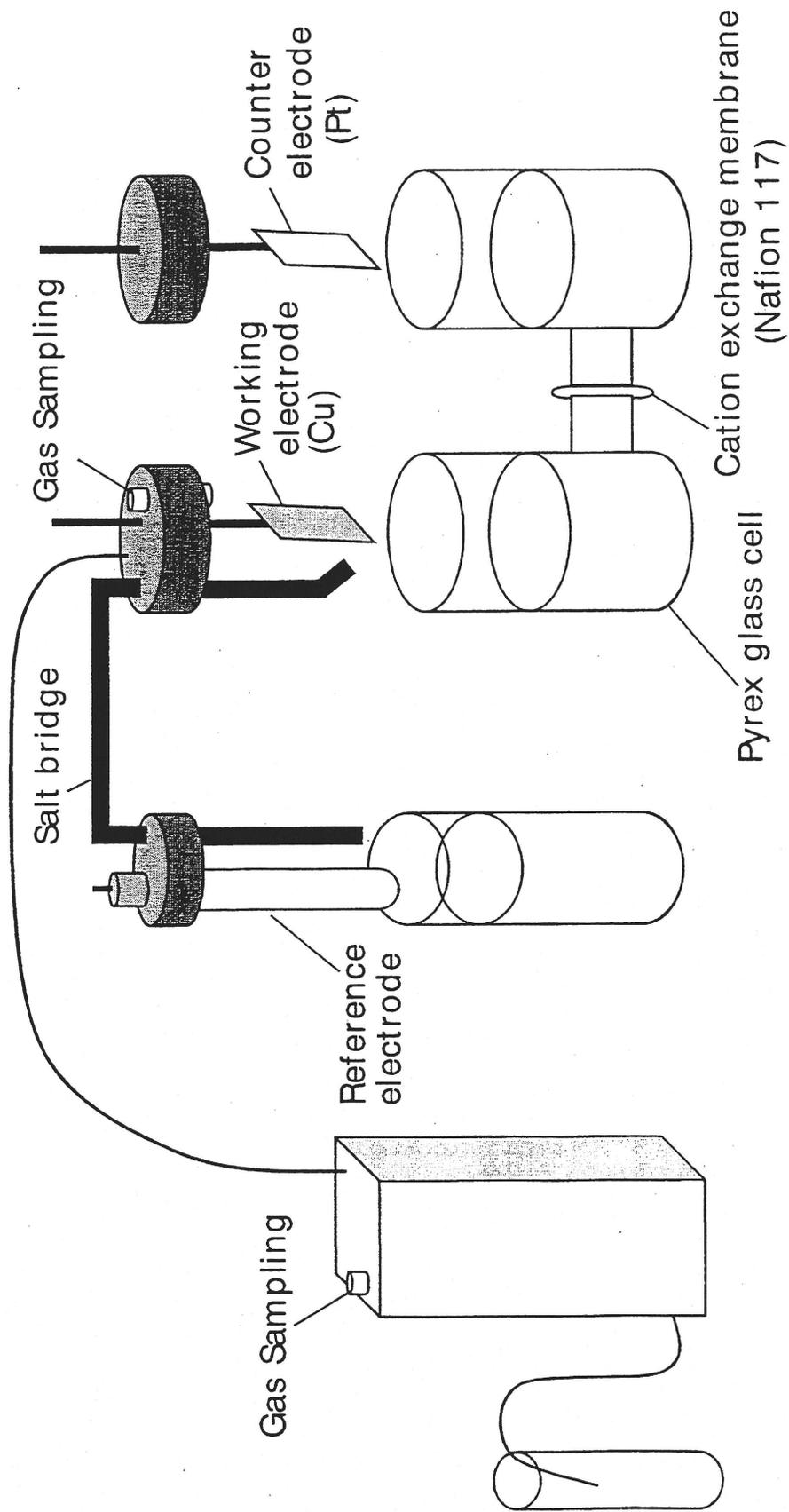


Fig. 2.1.1.1 Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction system using methanol.

Table 2.1.1 Experimental conditions.

Cell	H-type cell
Working electrode	Cu foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.999 % purity)
Counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98 % purity)
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Electrolyte	
Catholyte	5 mM TEAP + methanol
Anolyte	100 mM KOH + methanol
Carbon dioxide	99.9999 % purity
Potential	-2.5 to -4.5 V vs. SCE
Temperature	243 ± 0.5 K

還元を行った。電気化学的還元は定電位で行い、マグネチックスターラーを用いてカソード液の攪拌を行った。流した総電荷量（通電量）は50Cであった。電気化学的還元中に発生したガス状の還元生成物は、ガス収集容器に回収し、ガスクロマトグラフィーで分析した。カソード液中の液体還元生成物の分析には、高速液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを用いた。

### 2.1.3 サイクリックボルタモグラム

TEAP/メタノール溶媒における銅電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。Fig. 2.1.2にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下の銅電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。-4.6Vまでの電位範囲でサイクリックボルタモグラムにピークは見られず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われた。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位と定義している。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位は、それぞれ-1.1Vと-1.5Vであった。メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下での還元電流は、N<sub>2</sub>飽和下での還元電流より大きかった。TEAP/メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下でのサイクリックボルタモグラムは、N<sub>2</sub>飽和下でのサイクリックボルタモグラムより貴な電位に移動した。これは、メタノールにCO<sub>2</sub>を飽和させることにより、pHが低下したことに起因すると考えられる。オンセット電位を考慮して、銅電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-2.5~-4.5Vの電位範囲で行った。

### 2.1.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 2.1.3にTEAP/メタノール溶媒における還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。-4.6V以下の電位では、溶液抵抗が大きいため、50Cまでの電気化学的還元を行うことができなかった。50Cの通電量で電気化学的還元を行うと、還元生成物の生成量が分析装置の定量限界を上まわるため、総電荷量を50Cとした。CO<sub>2</sub>からの還元生成物としてメタン、エチレン、エタン、CO、ギ酸が得られた。メタン生成のファラデー効率は、電位を-4.5Vにすると31.4%まで増加した。エチレンのファラデー効率のグラフは上に凸であり、その最大効率は-3.0Vで11.5%であった。ギ酸のファラデー効率は、電位を低下させると増

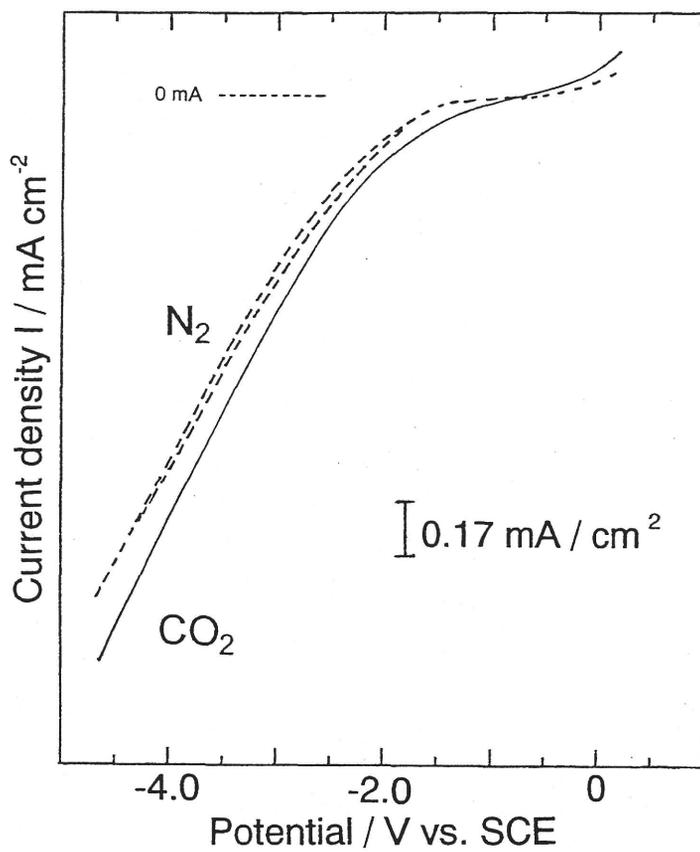


Fig. 2.1.2

Cyclic voltammograms on Cu electrode in methanol at -30 °C.

Solid line: under CO<sub>2</sub> atmosphere

Broken line: under N<sub>2</sub> atmosphere

Catholyte: 5 mM TEAP + methanol

Anolyte: 100 mM KOH + methanol

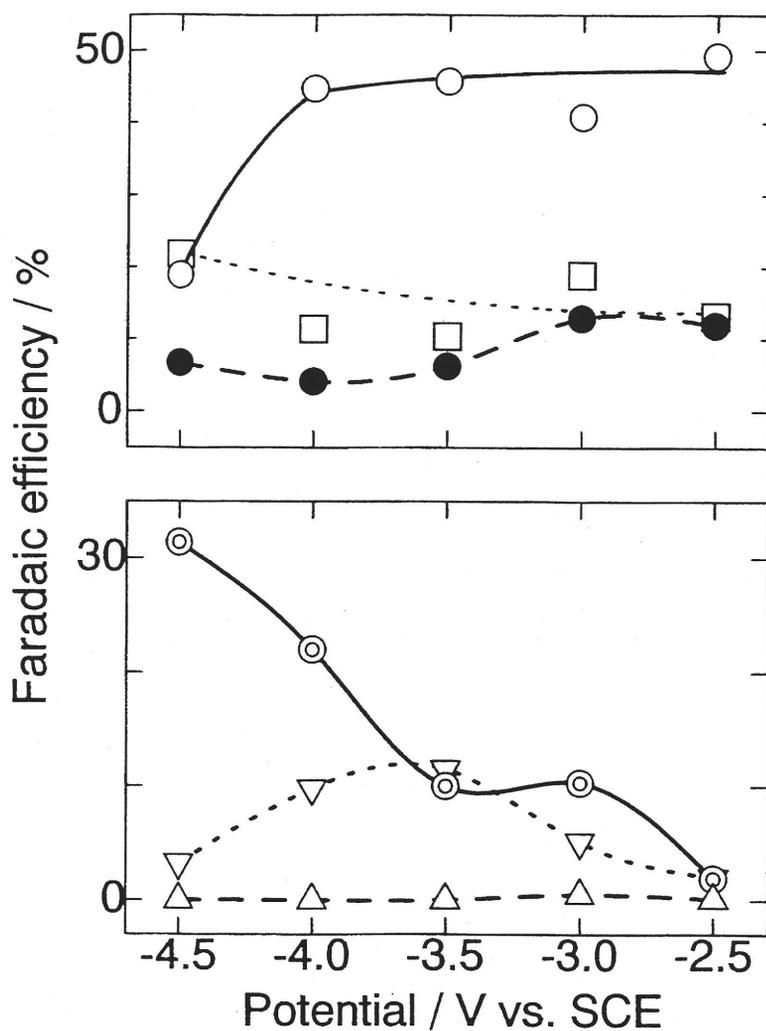


Fig. 2.1.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CH<sub>4</sub>, ⊙; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ▽;

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, △; CO, ○;

HCOOH, □; H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte: 5 mM TEAP + methanol

Anolyte: 100 mM KOH + methanol

加する傾向があった。COのファラデー効率は-4.0Vより貴な電位でほぼ一定であったが、-4.0V以下では減少する傾向であった。エタンのファラデー効率は、全ての電位で0.5%以下であった。CO<sub>2</sub>還元最大のファラデー効率は-4.0Vで得られ、その効率は87.9%であった。堀らは、0.5M-KHCO<sub>3</sub>中でCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、還元生成物はメタン、ギ酸、COであり、そのファラデー効率はそれぞれ38, 2, 16%であると報告した<sup>2)</sup>。坂田らは、0℃で50mM-KHCO<sub>3</sub>溶液中における銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、メタン、エチレン、エタン、CO、ギ酸のファラデー効率はそれぞれ23.7%, 6.5%, 0.015%, 16.5%, 3.0%であることを報告した<sup>9)</sup>。塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒中の銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、メタン、エチレン、COのファラデー効率は、それぞれ39.1%, 4.4%, 24.3%であった<sup>6)</sup>。TEAP/メタノール溶媒を用いた本研究では、メタンのファラデー効率は、水溶液や塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノールの場合より多少低かったが、COとギ酸のファラデー効率が大きく増加し、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率はこれらの場合より高かった。

一般的に、水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっている。還元エネルギー(電気エネルギー)がCO<sub>2</sub>還元ではなく水素生成に用いられるため、CO<sub>2</sub>還元のエネルギー効率が低下する。したがって、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において<sup>6)</sup>、水素のファラデー効率は21%であった。TEAPを支持電解質としたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素発生が13%以下に抑えられ、低温におけるTEAP/メタノール溶媒は、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元における水素発生の抑制に有効であることが分かった。

### 2.1.5 ターフェルプロット

一般的にターフェル領域では電荷移動律速になっており、限界電流領域では物質移動と化学反応が律速段階になっていると考えられる。CO<sub>2</sub>の電気化学的還元において限界電流領域では、電極表面へのCO<sub>2</sub>の拡散が律速段階の主な要因になっていると考えられ、本研究で行われた50Cまでの電荷量において電極上での化学反応が律速因子になることはほとんど考えられない<sup>1,2)</sup>。したがって、ターフェルプロットより直線性が得られれば、電荷移動律速領域であり、電極表面へのCO<sub>2</sub>の拡散が反応の律速になっていない。TEAP/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、電極表面へのCO<sub>2</sub>の拡散を検討するために銅電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。ターフェル

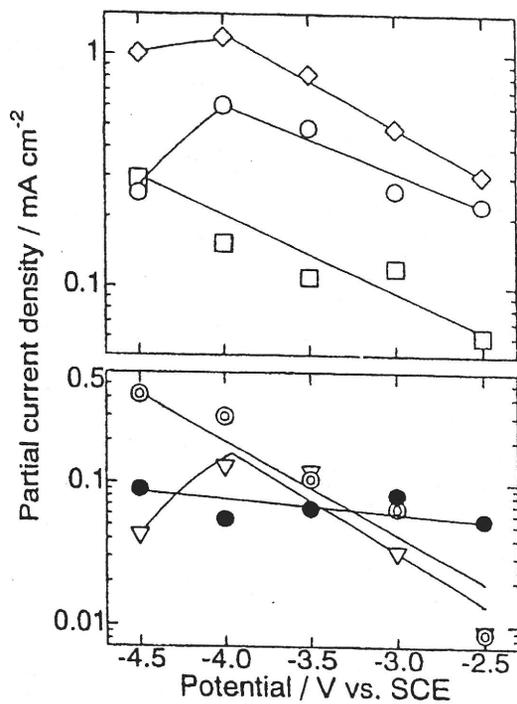


Fig. 2.1.4

Tafel plots of H<sub>2</sub> evolution and the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CO<sub>2</sub> reduction,  $\diamond$  CH<sub>4</sub>,  $\odot$ ;

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $\nabla$ ; CO,  $\circ$ ;

HCOOH,  $\square$ ; H<sub>2</sub>,  $\bullet$ ;

Catholyte: 5 mM TEAP + methanol

Anolyte: 100 mM KOH + methanol

プロットを正確に評価する場合、高電流領域ではIR損を補正することが必要である。本還元系においても、ルギン毛管などをカソード電極にできるだけ近づけて参照電位とするなど、IR損をできるだけ生じないように試みたが、補正しきれないIR損が残ったままであった。電位-電流線図の直線の勾配からオームの法則を用いて補正することもできるが、本研究では電流密度の変化（ターフェルプロットの直線性）のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。-30℃におけるターフェルプロットをFig. 2.1.4に示す。COとエチレンでは、-4.0V付近で部分電流密度が増加せず、物質の拡散に反応が支配されていると思われる。一方、メタン、ギ酸、水素生成の部分電流密度は、卑な電位範囲でも直線的に増加した。メタンとギ酸の生成において、この電位範囲ではCO<sub>2</sub>の拡散により反応を制限されないと思われる。ゆえに、メタノール中でカソードへの十分高いCO<sub>2</sub>供給が-30℃の低温でさえ達成されていると思われる。

#### 2.1.6 まとめ

TEAP/メタノール溶媒を用いた銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はメタン、エチレン、エタン、CO、ギ酸であった。CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は最大で88%であった。水素発生は13%以下に抑制された。特に、COのファラデー効率が大きく増加した。塩化ベンザルコニウムを支持電解質とした場合より、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率を増加させ、水素発生を抑制することができたが、メタンを含めた炭化水素類の総ファラデー効率は減少した。反応速度である電流密度は増加し、CO<sub>2</sub>の還元反応を速く進行させることができた。

## 2. 2 水酸化リチウムを支持電解質とした電気化学的還元

### 2.2.1 緒言

TEAPを支持電解質としたメタノール溶媒中の銅電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、塩化ベンザルコニウムを支持電解質とした場合より、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は大きく増加し、最大で約88%を示した。COとギ酸のファラデー効率は大きく向上したが、メタンとエチレンの最大ファラデー効率はそれぞれ約30%と10%であり、炭化水素類の効率は塩化ベンザルコニウムを用いた場合より減少した。

本節では、水酸化リチウムを支持電解質とした銅電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の

電気化学的還元を述べる。Li<sup>+</sup>のような小さいカチオンは、その強い水和力のため電極表面にほとんど吸着せず、また多くの水分子を電極付近に運んでくることが知られており、電極表面に吸着プロトンを増加させることから、電気化学的還元過程においてプロトンを効率良く供給できることが分かっている<sup>10)</sup>。一方、有機溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、微量に含まれる水が重要な役割を果たすことが近年報告されている<sup>11)</sup>。したがって、メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、支持電解質としてリチウム塩を用いれば、メタノール中に含まれる微量な水分子が電極近傍に運ばれ、吸着プロトンが増加することにより、CO<sub>2</sub>の還元過程においてプロトン化反応が効率良く起こり、メタン生成を増加させることが期待される。

## 2.2.2 装置及び実験条件

実験条件をTable 2.2.1に示す。還元装置は、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。支持電解質として80mM水酸化リチウムを用いた。80mM水酸化リチウム/メタノール溶液のpHは約14であり、CO<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは6.2であった。電気化学的還元を行った-30℃において、80mM水酸化リチウム/メタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度は約18ml/mlであった。これは、約800 $\mu$ molCO<sub>2</sub>/ml-methanolに相当する。15℃における純メタノールと水へのCO<sub>2</sub>の溶解度は、それぞれ4.6ml/ml、0.821ml/mlであることを考慮すると、CO<sub>2</sub>の溶解度が極めて高いことを確認した。メタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度から計算すると、中和するために用いられたCO<sub>2</sub>の量は、カソード中の全CO<sub>2</sub>量の5%以下であり、大部分のCO<sub>2</sub>はカソード中にそのまま物理的に溶存していると考えられた。数分間CO<sub>2</sub>をバブリングした後、メタノール中の一部の水酸化リチウムは炭酸水素リチウムに変わる可能性があるが、沈殿が見られないため、炭酸水素リチウムはほとんど生成していないと思われる。

## 2.2.3 サイクリックボルタモグラム

初めに、水酸化リチウム/メタノール溶媒における銅電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。電位を走査速度50mV/sで走査した。Fig. 2.2.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下の銅電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。-5.2Vまでの電位範囲でピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなるCO<sub>2</sub>還元が起こっていると考えられた。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のファラデー効率が

Table 2.2.1 Apparatus and experimental conditions.

Electrochemical Reduction	
cell	H-type cell
potentiostat/galvanostat	Hokuto HA-105
coulometer	Integrator 1109 (Fusou Seisakujo, Inc., Japan)
potential sweep	Hokuto HB-111 function generator
XY recorder	Graphtec WX1100
thermostat	NES Lab., Instruments, Inc., RTE-110
working electrode	Cu foil (30 mm × 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl (Horiba, 2060A-10T)
electrolyte	
catholyte	80 mmol dm <sup>-3</sup> LiOH in methanol
anolyte	300 mmol dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
carbon dioxide	99.9999% purity
potential	-2.0 to -5.0 V vs Ag/AgCl sat. KCl
temperature	243 ± 0.5 K
	Product Analysis
gas products	Gas-chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gas) FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> carrier gas)
liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

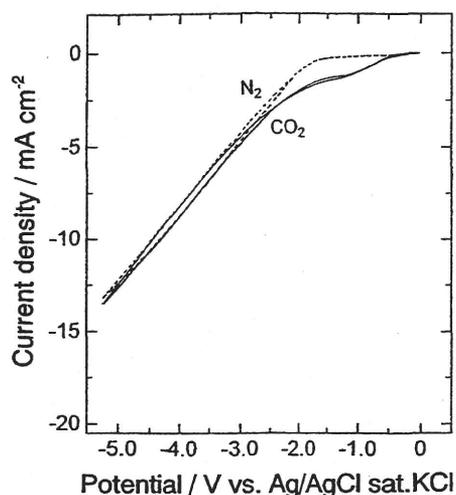


Fig. 2.2.1

Cyclic voltammograms on Cu electrode in methanol at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Solid line ;  $\text{CO}_2$  atmosphere

Broken line;  $\text{N}_2$  atmosphere

Catholyte ;  $80\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  LiOH/methanol

Anolyte ;  $300\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KOH/methanol

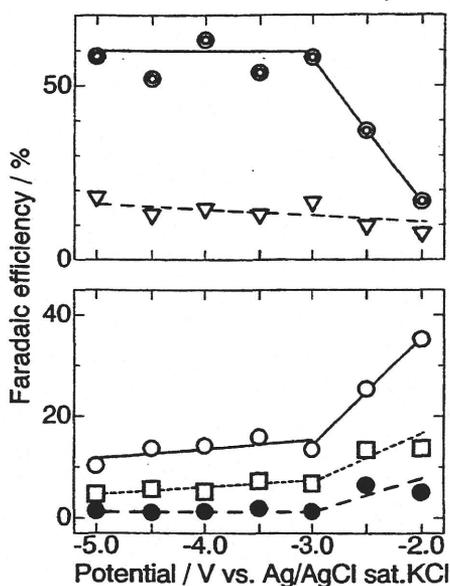


Fig. 2.2.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at Cu electrode in methanol at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{CH}_4$  ;  $\odot$ ,       $\text{C}_2\text{H}_4$  ;  $\nabla$ ,       $\text{CO}$  ;  $\circ$ ,  
 $\text{HCOOH}$ ;  $\square$ ,       $\text{H}_2$  ;  $\bullet$ .

Catholyte ;  $80\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  LiOH/methanol

Anolyte ;  $300\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KOH/methanol

約98%であり、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とすると、CO<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位は-0.5Vであった。この電位から卑な電位に走査するにつれて、-2.0Vまで電流密度は徐々に増加し、-2.0Vから急激に増加した。-2.0V以下の電位では、CO<sub>2</sub>飽和下での還元電流曲線はN<sub>2</sub>飽和下での電流曲線と類似していた。電流電位特性は動力学、吸着、脱着、拡散などの様々な過程に起因していると思われる。Ortizらは、NaClO<sub>4</sub>を支持電解質としたメタノール溶媒において銅電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した<sup>11)</sup>。その測定では、オンセット電位は-0.6V(vs.Ag/AgCl)であり、-0.6から-1.3Vまでの電位範囲で電流密度は徐々に増加し、-1.3V以下の電位で急激に増加した。したがって、水酸化リチウム/メタノール溶媒中のサイクリックボルタモグラムの形状は、NaClO<sub>4</sub>を支持電解質としたボルタモグラムと類似していた。水酸化リチウム/メタノール溶媒におけるN<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位は、CO<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位より卑な電位に移動した。80mM水酸化リチウム/メタノール溶液においてN<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは約14であり、CO<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは6.2であったため、カソード液のpHが還元電位とオンセット電位に影響したのであろう。オンセット電位を考慮して、銅電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-2.0~-5.0Vの電位範囲で行った。

#### 2.2.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 2.2.2に水酸化リチウム/メタノール溶媒における還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO<sub>2</sub>からの還元生成物としてメタン、エチレン、CO、ギ酸が得られた。メタンのファラデー効率は、-2.0から-3.0Vまでの電位で20%から60%に増加した。-3.0V以下の電位において、60%近い高い効率が維持された。電位を卑にするにつれて、エチレンのファラデー効率は18%まで徐々に増加した。測定された電位範囲で、メタンのファラデー効率はエチレンの効率より大きかった。炭化水素類(メタンとエチレン)の最大ファラデー効率は、-4.0Vで観測され、その効率は78%であった。-3.0V以下の電位で、貴な電位にするにつれてCOとギ酸のファラデー効率は徐々に増加し、-3.0V以上では両方とも急激に増加した。水酸化リチウム/メタノールにおいて、エタンは生成されなかったが、メタンのファラデー効率は水溶液(24.7%, 32.2%, 26%)<sup>7,9,12)</sup>や塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒(39%)<sup>6)</sup>より極めて高かった。

一般的に、水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっており、水素発生抑制が極めて重要である。水酸化リチウムを支持電解質とした銅電極を

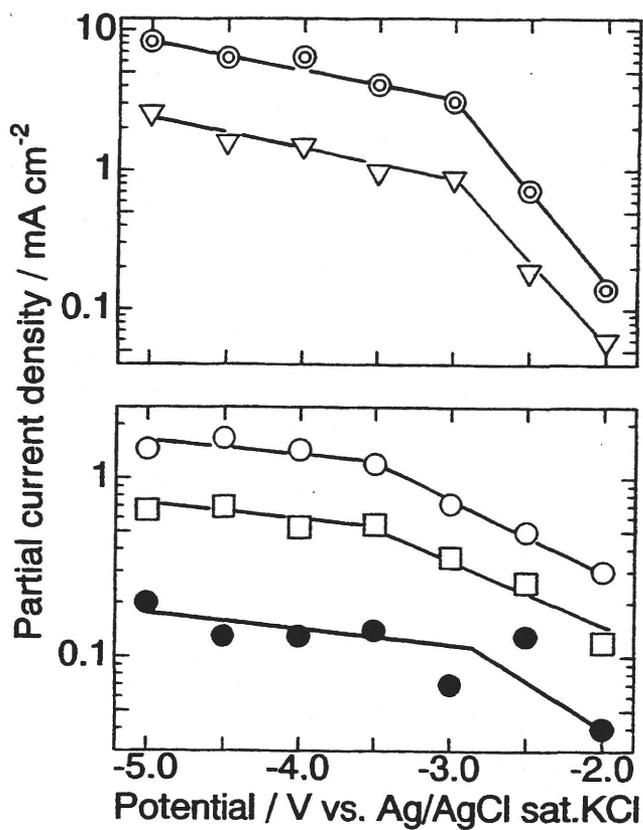


Fig. 2.2.3

Tafel plots of the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CH<sub>4</sub> formation; ⊙, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> formation ; ▽,  
 CO formation ; ○, HCOOH formation; □,  
 H<sub>2</sub> evolution ; ●.

Catholyte ; 80 mmol-dm<sup>-3</sup> LiOH/methanol

Anolyte ; 300 mmol-dm<sup>-3</sup> KOH/methanol

用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、-3.0V以下の電位において水素発生が2%以下に抑えられた。銅電極による水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において<sup>7,9,12)</sup>、水素ファラデー効率は炭酸水素リチウム塩では60.5%と68%であり、炭酸水素カリウム塩を用いた場合では52%であった。したがって、低温におけるメタノール溶媒では水素発生が抑制されることが分かった。この現象は、低温でのメタノール溶媒において電極上の吸着水素の安定化のため、水素発生反応の反応性が非常に乏しいためであろう。

### 2.2.5 ターフェルプロット

水酸化リチウム/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度への電位の影響を調べ、そのターフェルプロットをFig. 2.2.3に示す。前節2.1.5と同様に電流密度の変化（ターフェルプロットの直線性）のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。メタン、エチレン生成と水素発生では、約-3.0V付近から部分電流密度が増加せず、物質の拡散に反応が支配されていると思われる。炭化水素類に対する最大部分電流密度は、-5.0Vで約10mA/cm<sup>2</sup>であった。COとギ酸では、-3.5V付近で拡散が反応の律速になっていると思われる。電極上の反応速度は、動力学、吸着、脱着、拡散などの様々な因子に起因する。本還元系では、電極表面へのCO<sub>2</sub>の供給の制限ために、電極上のCO<sub>2</sub>還元反応が制限されていると思われる。CO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度の比は、-3.0Vより卑な電位で47以上であった。

### 2.2.6 まとめ

水酸化リチウムを支持電解質としたメタノール溶媒における銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行った。本還元系では、還元生成物としてメタン、エチレン、CO、ギ酸が得られた。メタンの最大ファラデー効率は-4.0Vで63%であり、極めて高い効率を達成した。メタンの優勢な生成が、比較的卑な電位で観測された。卑な電位において、水素のファラデー効率は2%以下であった。リチウム塩を支持電解質に用いると、メタン生成が優先的に起こることが分かった。

## 2. 3 水酸化セシウムを支持電解質とした電気化学的還元

### 2.3.1 緒言

Table 2.3.1 Apparatus and experimental conditions.

---

<i>Electrochemical reduction</i>	
Cell	H-type cell
Potentiostat/ galvanostat	Hokuto HA-105
Coulometer	Integrator 1109 (Fusou Seisakujyo Inc., Japan)
Potential sweep	Hokuto HB-111 function generator
XY recorder	Graphtec WX1100
Thermostat	NES Lab., Instruments, Inc., RTE-110
Working electrode	Cu foil (30 × 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
Reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl (Horiba, 2060A-10T)
Electrolyte	
Catholyte	80 mmol dm <sup>-3</sup> CsOH in methanol
Anolyte	300 mmol dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
Carbon dioxide	99.9999% purity
Potential	-3.0 to -5.0 V vs. Ag/AgCl sat. KCl
Temperature	243 ± 0.5 K
<i>Product analysis</i>	
Gas products	Gas chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gas) FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> carrier gas)
Liquid prod- ucts	HPLC with UV detector (Hitachi L4000)  TCD and FID-GC

---

水酸化リチウム/メタノール溶媒を用いた場合、メタンのファラデー効率は最大で63%であり、水素発生は2%以下に抑制された。しかし、エチレンのファラデー効率は最大で18%であり、より付加価値の高い還元生成物であるエチレンのファラデー効率の向上が望まれる。本節では、水酸化セシウムを支持電解質としたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を述べる。Cs<sup>+</sup>イオンはほとんど水和しないため、Cs<sup>+</sup>イオンが電極表面に吸着しやすいことが分かっている<sup>10)</sup>。反応中間体Cu=CH<sub>2</sub>のエチレンへの二量化は、電極表面の吸着プロトンの存在を必要としない。したがって、セシウム塩を支持電解質として用いると、Cs<sup>+</sup>イオンが電極表面上に吸着し、吸着プロトンがほとんど存在しなくなるため、中間体の二量化が進行し、エチレンの生成が増加すると予想される。

### 2.3.2 装置及び実験条件

実験条件をTable 2.3.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。80mM水酸化セシウムが支持電解質として用いられた。80mM水酸化セシウム/メタノール溶液のpHは約14であり、CO<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは7.1であった。実験条件の-30℃において、80mM水酸化セシウム/メタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度は約18ml/mlであった。メタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度から計算すると、中和するために用いられたCO<sub>2</sub>の量は、カソード中の全CO<sub>2</sub>量の5%以下であり、大部分のCO<sub>2</sub>はカソード中にそのまま物理的に溶存していると考えられた。数分間CO<sub>2</sub>をバブリングした後、メタノール中の一部の水酸化セシウムは炭酸水素セシウムに変わる可能性があるが、その生成反応は-30℃では極めて遅いため、炭酸水素セシウムの生成はほとんど起こっていないと思われる。

### 2.3.3 サイクリックボルタモグラム

水酸化セシウム/メタノール溶媒における銅電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。電位を走査速度50mV/sで走査した。Fig. 2.3.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下での銅電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とすると、CO<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位は-1.5Vであり、N<sub>2</sub>雰囲気下におけるオンセット電位とほぼ類似していた。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。全体

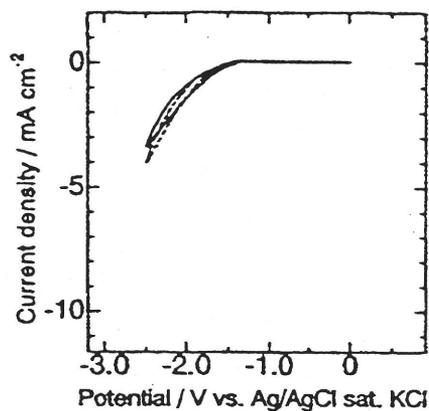


Fig. 2.3.1

Cyclic voltammograms on Cu electrode in methanol at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Solid line ;  $\text{CO}_2$  atmosphere

Broken line;  $\text{N}_2$  atmosphere

Catholyte ;  $80\text{ mmol-dm}^{-3}$  CsOH/methanol

Anolyte ;  $300\text{ mmol-dm}^{-3}$  KOH/methanol

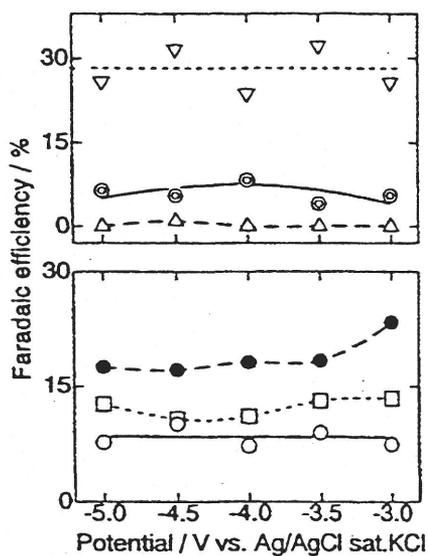


Fig. 2.3.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at Cu electrode in methanol at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{CH}_4$ ;  $\odot$ ,

$\text{C}_2\text{H}_4$  ;  $\nabla$ ,

$\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\triangle$ ,

$\text{CO}$  ;  $\circ$ ,

$\text{HCOOH}$ ;  $\square$ ,

$\text{H}_2$  ;  $\bullet$ .

Catholyte ;  $80\text{ mmol-dm}^{-3}$  CsOH/methanol

Anolyte ;  $300\text{ mmol-dm}^{-3}$  KOH/methanol

的に、CO<sub>2</sub>雰囲気下における還元電流密度は、N<sub>2</sub>雰囲気下における電流密度より小さかった。80mM水酸化セシウム/メタノール溶液においてN<sub>2</sub>雰囲気下のpHは約14であり、CO<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは7.1であったため、カソード液のpHが還元電位とオンセット電位に影響したと思われる。-5.2Vまでの電位範囲でピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなるCO<sub>2</sub>還元が起こっていると考えられた。オンセット電位を考慮して、銅電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-3.0~-5.0Vの電位範囲で行った。

### 2.3.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 2.3.2に水酸化セシウム/メタノール溶媒における還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO<sub>2</sub>からの還元生成物としてメタン、エチレン、エタン、CO、ギ酸が得られた。エチレンのファラデー効率は電位にほとんど依存せず、23.7%から32.3%の範囲であった。メタンのファラデー効率のグラフは上に凸であり、その最大効率(8.3%)は-4.0Vで得られた。実験が行われた電位範囲で、エチレンのファラデー効率はメタンの効率より大きかった。エタンのファラデー効率は、1%以下であった。ギ酸のファラデー効率は、-4.5V以上の電位範囲で卑な電位になるにつれて徐々に減少し、-4.5V以下で僅かに増加した。COのファラデー効率はほぼ一定であり、その効率は約8.3%であった。坂田らは、20℃で50mM-KHCO<sub>3</sub>溶液中における銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、メタン、エチレン、エタンのファラデー効率はそれぞれ17.8%, 12.7%, 0.039%であることを報告した<sup>9)</sup>。さらに、0℃ではメタン、エチレン、エタンのファラデー効率はそれぞれ24.7%, 6.5%, 0.015%であった。また堀らは、100mM-CsHCO<sub>3</sub>水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、メタンとエチレンのファラデー効率はそれぞれ16.3%と30.5%であると報告した<sup>7)</sup>。Kyriacouらは、15℃における500mM-CsHCO<sub>3</sub>水溶液中でCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、メタンとエチレンのファラデー効率は15%と14%であると報告した<sup>12)</sup>。塩化ベンザルコニウム/メタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において<sup>6)</sup>、エチレンのファラデー効率は2.4%であり、TEAPが支持電解質の場合、エチレンの効率は11.5%であった。したがって、水酸化セシウム/メタノール溶媒中の銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元におけるエチレンのファラデー効率は、水溶液やこれまでの支持電解質を用いたメタノール溶媒より高かった。

一般的に、水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、還元エネルギー（電気エネルギー）をCO<sub>2</sub>還元ではなく水素生成に用いることを避けるため、水素発生が極めて重要である。水酸化セシウムを支持電解質とした-30℃における銅電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素発生が23%以下に抑えられた。銅電極による水溶液

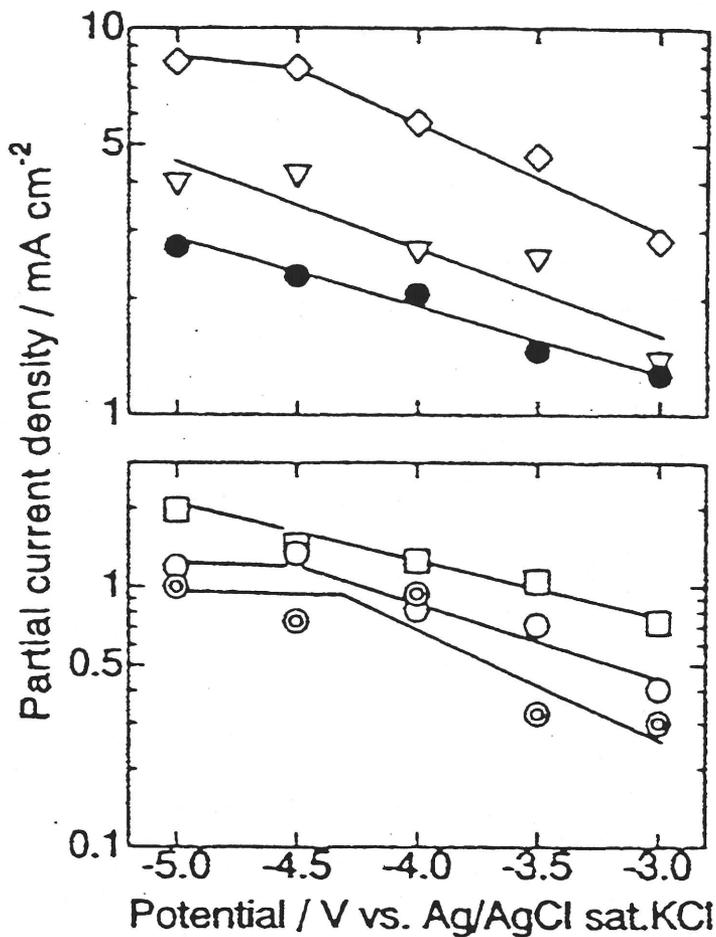


Fig. 2.3.3

Tafel plots of the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CO<sub>2</sub> reduction; ◇, H<sub>2</sub> evolution ; ●,  
 CH<sub>4</sub> formation; ⊙, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> formation ; ▽,  
 CO formation ; ○, HCOOH formation; □.  
 Catholyte ; 80 mmol-dm<sup>-3</sup> CsOH/methanol  
 Anolyte ; 300 mmol-dm<sup>-3</sup> KOH/methanol

中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において<sup>7,9,12)</sup>、水素のファラデー効率は炭酸水素セシウム塩では24.4%と56%であり、炭酸水素カリウム塩を用いた場合52%であった。したがって、低温におけるメタノール溶媒では、水素発生が抑制されることが分かった。この現象は、メタノール溶媒における水素発生反応の反応性が非常に乏しいためであろう。

メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元は、ファラデー則に従うと考えられるため総ファラデー効率は理論上100%になる。しかし、本システムにおいて総ファラデー効率は70%程度であり、100%に達しなかった。水溶液中の銅電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元でメタノールとエタノールの生成が報告されているため<sup>13)</sup>、残りのファラデー効率はアルコールの生成である可能性が考えられる。

### 2.3.5 ターフェルプロット

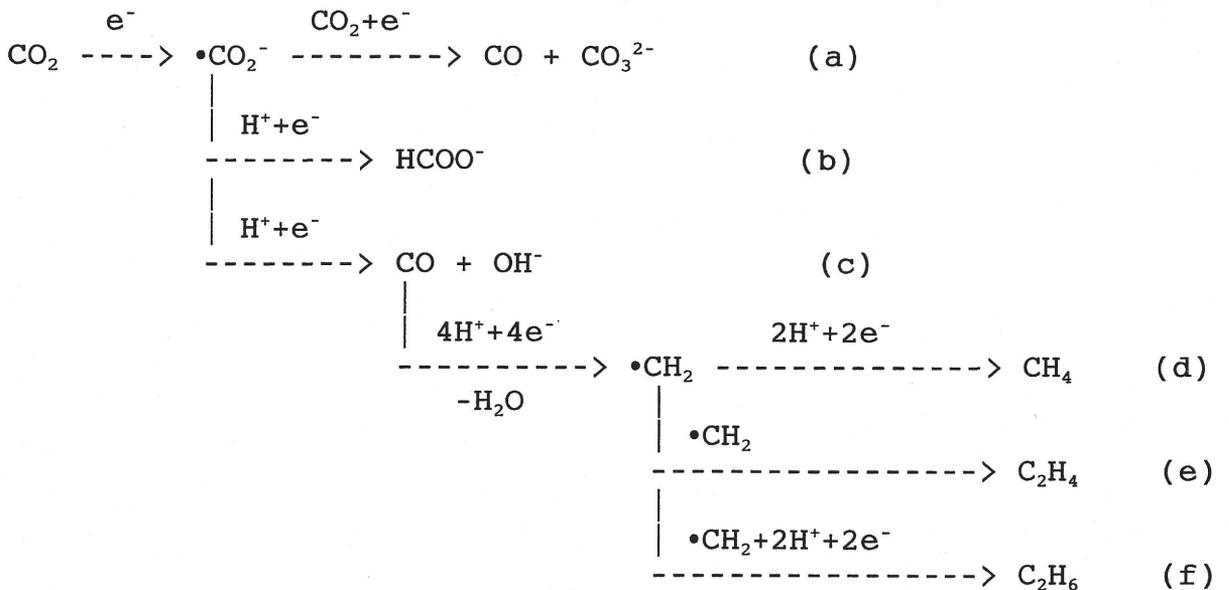
水酸化セシウム/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度への電位の影響を調べ、そのターフェルプロットをFig. 2.3.3に示す。前節2.1.5と同様に電流密度の変化のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。エチレン、ギ酸生成と水素発生の部分電流密度は、卑な電位でも直線的に増加した。メタンとCO生成では、約-4.0V付近から部分電流密度が増加せず、電極表面からまたは表面への物質の拡散が反応の律速になっていると思われる。エチレンの部分電流密度は、-4.5V以下の電位で4.0mA/cm<sup>2</sup>であった。CO<sub>2</sub>還元に対する最大部分電流密度は、-5.0Vで8.2mA/cm<sup>2</sup>であった。本研究において、各還元生成物のターフェルスロープは比較的大きかった(エチレンに対して4.1V/decade)。これは、補正することができなかつたオーム損が大きかったためと思われる。電極上の反応速度は、動力学、吸着、脱着、拡散などの様々な因子に起因する。本還元系では電極へのCO<sub>2</sub>の供給の制限のために、電極上の還元反応が制限されていると思われる。CO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度の比は、2.2~3.4であった。

### 2.3.6 まとめ

水酸化セシウムを支持電解質としたメタノール溶媒における銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行った。還元生成物としてメタン、エチレン、CO、ギ酸が得られた。エチレンの最大ファラデー効率は、-3.5Vで32.3%であった。エチレンの優勢な生成が、今回の実験における全ての電位範囲で観測された。メタンの最大ファラデー効率は、-4.0Vで8.3%であった。水酸化セシウムを支持電解質とした本還元系では、エチレンが優先的に生成することが分かった。

## 2. 4 反応機構の検討

メタノール溶媒系における銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元のマカニズムを検討した。メタノール中のCO<sub>2</sub>の化学還元において、溶媒メタノールからメタンが生成するという報告もあるため、全ての支持電解質において窒素雰囲気下で電気化学的還元を行い、水素のみの発生を確認した。また、重水素化したメタノールを用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物は、重水素を含まないことがガスクロマトグラフィー-質量分析装置(GC-MS)で確認された。したがって、本実験の還元生成物はメタノールから生じたのではなく、CO<sub>2</sub>から生成されていると考えられる。また、支持電解質の違いにより反応経路が異なるのではなく、同一であると思われる。文献<sup>2,7,9)</sup>と実験結果から考えられるメタノール中の銅電極によるメタン、エチレン、エタン、CO、ギ酸の生成プロセスを以下に示した。



炭化水素類は連続的な電子/プロトン化反応により生成すると思われる。最初の反応により生成した $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルが、次の電子/プロトン化反応により中間化学種COになる。この中間化学種COから、4個の電子/プロトン化反応により吸着活性メチレン基が生成する。このメチレン基が、さらに2個の電子/プロトン化反応によりメタン分子として安定化する。また、2量化によりエチレン、エタンを生成する。COとギ酸の生成は、比較的簡単な反応経路により生成すると思われる。1電子還元で生じた $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルがさらなる電子とプロトンを受け取り、ギ酸が生成する。また、 $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの

不均化反応により、COと炭酸イオンを生じると思われる。

これまで、水野らは塩化ベンザルコニウムを支持電解質としたメタノール溶媒を用い、銅電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、非水溶媒でもメタノールだけは炭化水素類を生成することを確認したが<sup>6)</sup>、支持電解質の影響については検討していない。還元生成物の分布に影響する因子として、支持電解質の種類、導電性（電流密度、反応速度）、吸着能（電気二重層内における吸着）など様々な要因が考えられる。本還元システムでは、支持電荷質のメタノールへの溶解度、支持電解質を溶解した電解液の導電性、支持電解質の安定性などを考慮して、支持電解質を選択し、その還元特性への影響を検討した。代表的な結果をTable 2.4.1にまとめた。

Table 2.4.1 Faradaic efficiencies of the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on Cu electrode in methanol-based electrolyte.

Salt	Potential (V)	Faradaic efficiency (%)						
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	HCOOH	H <sub>2</sub>	Total
TEAP (5 mM)	-4.0 <sup>1</sup>	22.0	9.8	0.01	44.7	11.4	4.1	92.0
LiOH (80 mM)	-4.0 <sup>2</sup>	63.0	14.7	-	14.2	5.2	1.3	99.3
CsOH (80 mM)	-3.5 <sup>2</sup>	4.1	32.3	0.05	9.0	13.1	18.4	76.8
-----								
Benzalkonium (80 mM)	-2.3 <sup>1</sup>	39.1	4.4	-	24.3	-	21.0	88.8

<sup>1</sup> vs. SCE, <sup>2</sup> vs. Ag/AgCl sat.KCl.

塩化ベンザルコニウムを支持電解質として用いた場合、メタノールへの溶解度があまり大きくなかったため、導電性が低く、電解電位領域が狭く、適切な還元電位を選択できなかった。イオンに解離しやすく、溶解度が大きいなどの理由から、TEAPを支持電解質と用いたところ、メタン、エチレンなどの炭化水素類のファラデー効率は10~30%とほとんど増加しなかったが、COとギ酸の効率は大きく向上し、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は最大で約88%となり、水素発生を抑制することができた。水溶液系では、•CO<sub>2</sub><sup>-</sup>ラジカルの電極上での吸着安定性が高いとCO生成が優勢になることが指摘されている<sup>1,2)</sup>。したがって、TEAPを支持電解質に用いるとCOのファラデー効率が大きく増加した理由は、電極表面上で中間種である•CO<sub>2</sub><sup>-</sup>が吸着安定化したことに大いに起因すると思われる。また、導電性が

増加したことにより、最適な反応速度（電位）を選択でき、 $\text{CO}_2$ から $\cdot\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの生成反応や、さらなる反応(a)が促進されたことも関係していると思われる。

一方、水酸化リチウムやセシウムを支持電解質に用いた場合、中間体 $\cdot\text{CO}_2^-$ ラジカルが電極表面上でさほど吸着安定化せず、反応(c), (d), (e)が連続的に進行し、炭化水素類のファラデー効率が増加したと思われる。水酸化リチウムを支持電解質とした場合、炭化水素類の中でメタンのファラデー効率が大きく増加した。近年、非水溶媒中の $\text{CO}_2$ の電気化学的還元において、微量に含まれる水が重要な役割を果たすことが報告されている<sup>11)</sup>。 $\text{Li}^+$ のような小さいカチオンは、その強い水和力のため電極表面にあまり吸着せず、また多くの水分子を電極付近に運んでくることが知られており<sup>10)</sup>、電極表面に吸着プロトンを増加させ、電気化学的還元過程においてプロトンを効率良く供給できると思われる。メタノール溶媒中の $\text{CO}_2$ の電気化学的還元において、支持電解質としてリチウム塩を用いることにより、メタノール中に含まれる微量な水分子が電極近傍に運ばれ、電極表面上に吸着プロトンが増加すると思われる。したがって、まず $\text{CO}_2$ から生成された $\cdot\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルが、次の電子/プロトン化反応(c)により中間化学種COとなり電極表面上に生成する。吸着プロトンが豊富な電極表面上で、さらなるプロトン化反応(d)が効率良く起こり、メタン生成が増加したと思われる。

一方、水酸化セシウムを支持電解質として用いた場合、エチレンのファラデー効率が大きく増加した。 $\text{Cs}^+$ イオンはほとんど水和しないため、電極表面に吸着しやすいことが分かっている<sup>10)</sup>。反応中間体 $\text{Cu}=\text{CH}_2$ のエチレンへの二量化は、電極表面の吸着プロトンの存在を必要としない。したがって、セシウム塩を支持電解質として用いると、 $\text{Cs}^+$ イオンが電極表面上に吸着し、吸着プロトンがほとんど存在しないため、水酸化リチウムの場合と異なり、さらなるプロトン化反応(d)が進行せずに、中間体の二量化反応(e)が進行し、エチレンの生成が増加したと思われる。

全ての支持電解質において、塩化ベンザルコニウムを支持電解質とした場合より水素発生反応を抑制することができた。これは、溶解度が大きいため適度な導電性があり、電流密度が著しく低くなかったため、適切な反応速度（還元電位）を選択できたことに大いに起因すると思われる。

## 2. 5 第2章の要約

炭化水素類のファラデー効率の向上を目的として、メタノール溶媒系における銅電極によ

るCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における支持電解質の影響を調べた。支持電解質の種類により還元生成物の分布に変化を及ぼすことが判明した。支持電解質として水酸化リチウムを用いるとメタンのファラデー効率が著しく増加した。一方、水酸化セシウムを用いると、エチレンのファラデー効率がメタンの効率より大きくなり、エチレンが主還元生成物となった。また、TEAPを支持電解質を用いると、COのファラデー効率が低い傾向を示した。水酸化リチウムと水酸化セシウムを支持電解質に用いることにより、メタンやエチレンなどの炭化水素類の極めて高いファラデー効率が実現できた。支持電解質の種類により還元生成物の分布が異なることから、本還元系において還元生成物の制御を行うことも可能となろう。これらの高い効率は、これまでCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において全く報告がなく、将来的な工業化への道に大いに寄与すると思われる。

## 文献

1. M. M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon dioxide: Methods for Recycling CO<sub>2</sub> into Useful Products*, CRC press, Florida, 1993, pp. 67-120.
2. Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, (1985) 1695.
3. K. Ito, S. Ikeda, T. Iida and A. Nomura, *Denki Kagaku*, 50 (1982) 463.
4. K. Ito, S. Ikeda, N. Yamauchi, T. Iida and T. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 3027.
5. S. Ikeda, T. Takagi and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2517.
6. A. Naitoh, K. Ohta, T. Mizuno, H. Yoshida, M. Sakai and H. Noda, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2177.
7. A. Murata and Y. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 123.
8. 藤島昭, 相澤益男, 井上徹: "電気化学測定法", (1984), 技報堂出版.
9. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1772.
10. M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B.C. Toma and L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 875.
11. R. Ortiz and O.P. Marquez, J. Marquez and C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.*, 390 (1995) 99.
12. G.Z. Kyriacou and A.K. Anagnostopoulos, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 483.
13. K. W. Frese, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3338.

## 第3章 メタノール溶媒を用いた各種金属電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元

水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、各種金属をカソード電極として用い、電極としての金属触媒特性を調べている<sup>1,2)</sup>。それに基づいて金属電極を次のような4種類に分類できることを示した。1) 炭化水素類を生じるもの、2) COを主に生じるグループ、3) ギ酸を主に生じるグループ、4) CO<sub>2</sub>の還元をほとんど行わず、水素のみを生じるグループ。また、プロピレンカーボネート中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では<sup>3)</sup>、1) COを主に生成するグループ、2) シュウ酸を主として生成するグループ、3) 水素のみを生じるグループに分類することができ、プロピレンカーボネート中ではギ酸はほとんど生成しなかった。

これまでメタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、銅電極が用いられているだけで、他の金属電極の触媒特性は検討されていない。したがって、第1章の各種支持電解質の影響の検討と並行して、電極としての金属触媒の影響を検討した。本章では、金、銀、チタン、インジウム、鉛などの各種金属電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元の研究結果を述べる。水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元の結果と比較するために、これまで水溶液中で一般的な炭酸水素カリウムを支持電解質として用いることを試みたが、メタノールには溶解しなかった。メタノールへの溶解度、導電性などを考慮し、水溶液で得られた結果との比較において支持電解質の影響を小さくするために、同じカリウム塩である水酸化カリウムを支持電解質として選択した。

### 3.1 金電極による電気化学的還元

#### 3.1.1 緒言

金は銀、銅につぐ電気の良導体であり、様々な電気化学の分野で電極として用いられてきた。腐食が少ないことから、実際の電気化学産業における電極として長時間用いることができ、メタノールを用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元の工業化を考えると、有望な電極材質の一つである。金電極を用いた水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、主にCOが生成することが報告されており<sup>1,2)</sup>、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元でも、主にCOの生成が報告されている<sup>3)</sup>。水溶液及びアセトニトリルなどの非水溶媒中の金電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素の発生が

比較的少なく、CO<sub>2</sub>の還元が高効率で進行するため、金電極はメタノール溶媒でもCO<sub>2</sub>の電気化学的還元非常に有効であると予想される。本節では、メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における金電極の還元特性について述べる。

### 3.1.2 装置及び実験条件

実験条件をTable 3.1.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は飽和カロメル電極を用いた。0.1M水酸化カリウムを支持電解質として用いた。0.1M水酸化カリウム/メタノール溶液のpHは13.9であり、CO<sub>2</sub>を飽和させた後のpHは8.5であった。流した総電荷量は50Cであった。0.1M水酸化カリウム/メタノールへのCO<sub>2</sub>の溶解度を15, 0, -15, -30°Cで調べ、水と純メタノールの溶解度と比較して、その結果をTable 3.1.2に示す<sup>4)</sup>。15°Cにおける0.1M水酸化カリウム/メタノールと純メタノールの溶解度の違いは、水酸化カリウム/メタノール溶媒中に炭酸水素イオンが形成されたためであろう。15°Cでメタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度は水より5倍大きく、0°C以下で8~15倍大きかった。ゆえに、本還元系におけるメタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度は、水より極めて高いことを確認した。

### 3.1.3 サイクリックボルタモグラム

メタノール溶媒における金電極によるサイクリックボルタモグラムを15, 0, -15, -25°Cで測定した。Fig. 3.1.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下における金電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とすると、CO<sub>2</sub>雰囲気下における還元電流は-1.0V付近から増加し始め、オンセット電位は-1.0Vであった。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。N<sub>2</sub>雰囲気下のオンセット電位は、-1.5Vであった。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のみを発生するため、この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。全ての温度において、CO<sub>2</sub>雰囲気下のオンセット電位は、N<sub>2</sub>雰囲気下より貴な電位であった。また、これらの両雰囲気下におけるオンセット電位は、温度を下げるにつれて減少した。オンセット電位及び還元電位は、電解液のpHと関係があると思われる。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われる。CO<sub>2</sub>雰囲気下の還元電流密度は、N<sub>2</sub>雰囲気下より大きかった。両雰囲気下とも、温度が増加するにつれて電流密度が増加した。オンセット電位を考慮して、金電極を用いたメタ

Table 3.1.1 Experimental conditions.

Cell	H-type cell
Working electrode	Au foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.999 % purity)
Counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.98 % purity)
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Electrolyte	
Catholyte	0.1 M KOH-methanol
Anolyte	0.1 M KOH-methanol
Carbon dioxide	99.9999 % purity
Potential	-1.6 to -2.4 V vs. SCE
temperature	-25, -15, 0, 15 °C

Table 3.1.2 Solubility of carbon dioxide in methanol and water.

Temperature (°C)	Solubility of CO <sub>2</sub> (ml ml <sup>-1</sup> )	
	100 mM KOH-methanol	Water
15	6.7 (4.6)	1.07
0	8.2	1.72
-15	12.8	-
-30	16.0	-

Parentheses: pure methanol

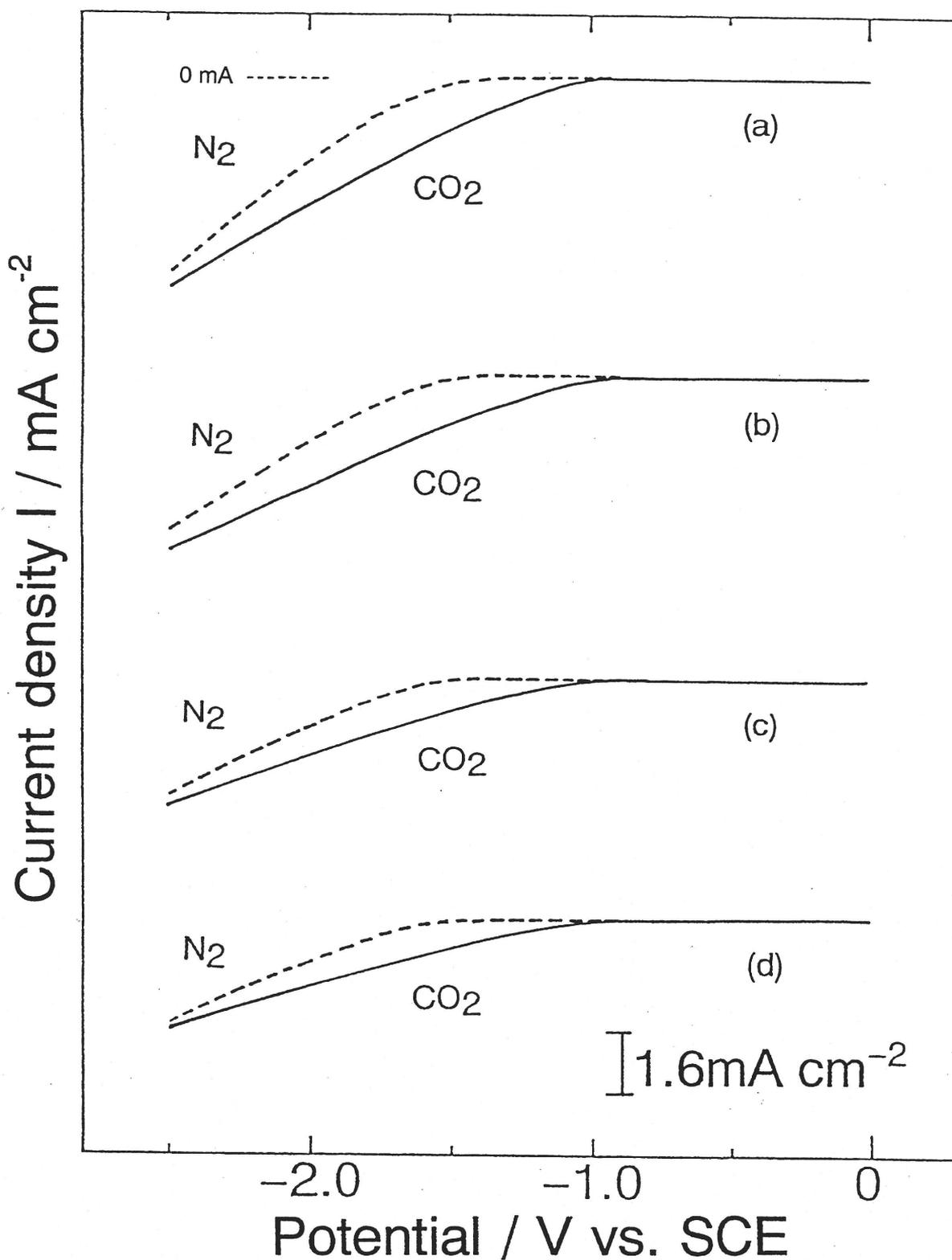


Fig. 3.1.1

Cyclic voltammograms on Au electrode in 100 mM KOH-methanol.

Solid line; CO<sub>2</sub> atmosphere, broken line; N<sub>2</sub> atmosphere,

(a); 15 °C, (b); 0 °C, (c); -15 °C, (d); -25 °C

ノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-1.6~-2.4Vの電位範囲で行った。

### 3.1.4 ファラデー効率への電位の影響

還元生成物のファラデー効率への電位の影響をFig. 3.1.2から3.1.5に示す。還元生成物は、COとギ酸であった。15℃における結果をFig. 3.1.2に示す。COのファラデー効率は、電位を卑にするにつれて10.2%から72.5%まで増加した。水素のファラデー効率は、-2.0Vで最大49.7%であった。次に、0℃の結果をFig. 3.1.3に示す。CO<sub>2</sub>と競争反応である水素発生反応は、電位を卑にすると増加した。-2.2Vより貴な電位範囲では、水素発生時のファラデー効率は、6.4%以下に抑えられた。COの最大ファラデー効率は、50.9%であった。Fig. 3.1.4に-15℃での電気化学的還元の結果を示す。-2.2Vより貴な電位では、水素のファラデー効率は9.6%以下に抑えられた。COのファラデー効率は凸型の曲線であり、-2.2Vで最大値43.2%であった。ギ酸のファラデー効率は、9.3~14.7%の範囲であった。-25℃における電気化学的還元の結果をFig. 3.1.5に示す。COとギ酸のファラデー効率は、-2.0V以下の電位では一定であったが、-2.0Vより貴な電位では減少した。水素発生時のファラデー効率は、-2.0V以上の電位で9.8%以下に抑えられた。水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素発生が大きな問題の一つになっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。金電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、15℃を除いて-2.2Vより貴な電位において10%以下に抑えられた。

金電極によるプロピレンカーボネート溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、CO、ギ酸、シュウ酸の生成が報告されている<sup>3)</sup>。その電気化学的還元は、比較的卑な電位(-2.8V vs.SCE)を必要とした。しかし、メタノール溶媒では比較的貴な電位でCOとギ酸が生成した。シュウ酸が生成しなかった理由は、本実験に使用したメタノール溶媒中に含まれる水分量が少なかったためであろう。メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元は、ファラデー則に従うので総ファラデー効率は理論上100%になる。しかし、本システムにおいて総ファラデー効率は100%に達しなかった。水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元でメタノールとエタノールの生成が報告されているため<sup>5)</sup>、残りのファラデー効率はアルコールの生成である可能性が考えられる。

### 3.1.5 ファラデー効率への温度の影響

金電極によるメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元に対する温度の影響を調べた。その結果をFig. 3.1.6から3.1.10に示す。-1.8Vにおける電気化学的還元への温度の影響をFig.

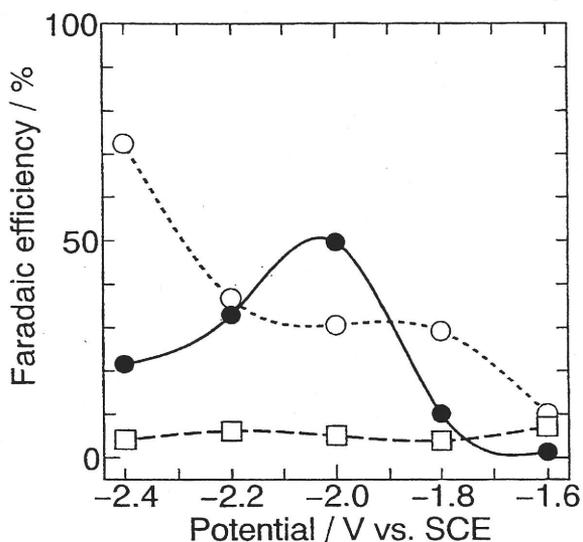


Fig. 3.1.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at 15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

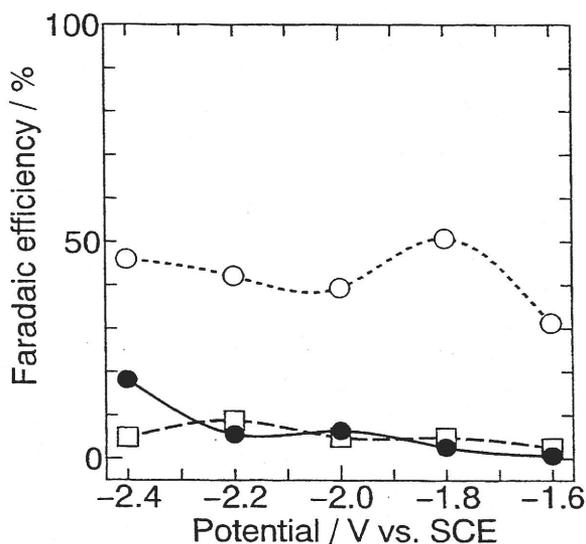


Fig. 3.1.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at 0 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

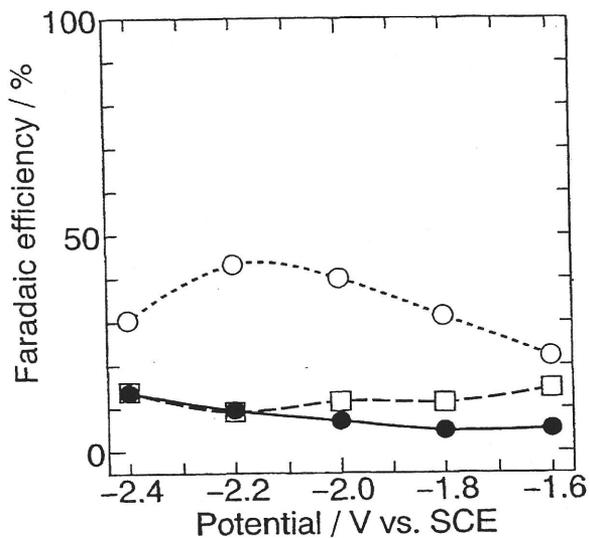


Fig. 3.1.4

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

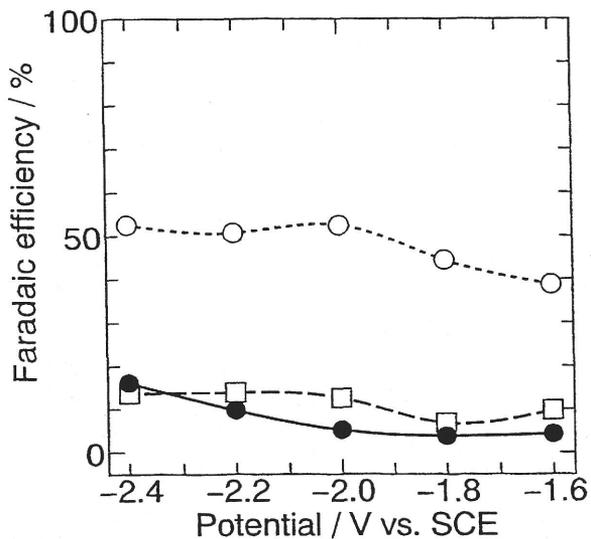


Fig. 3.1.5

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

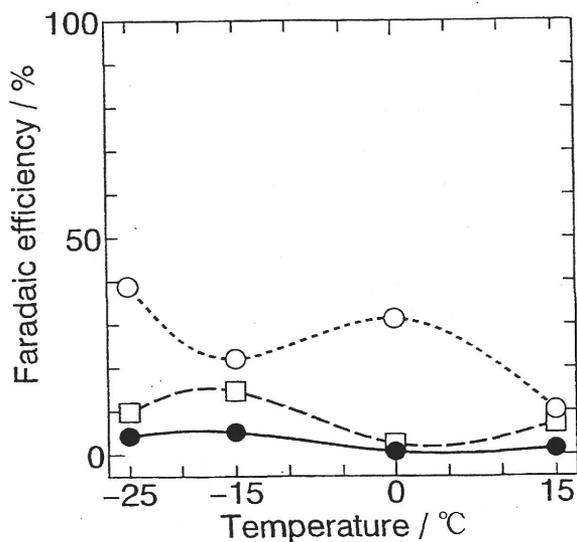


Fig. 3.1.6

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -1.6 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

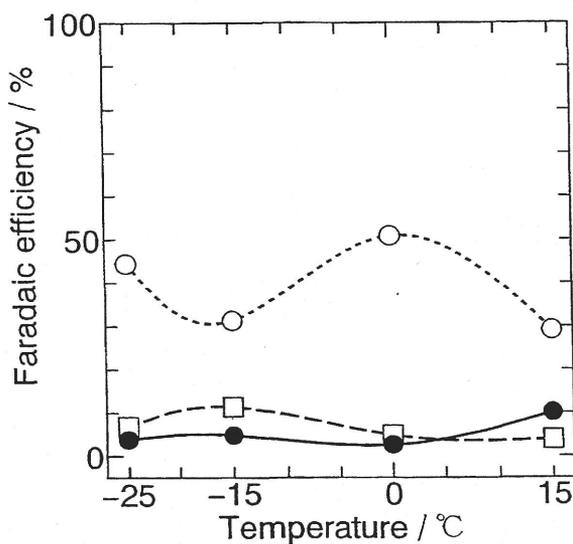


Fig. 3.1.7

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -1.8 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

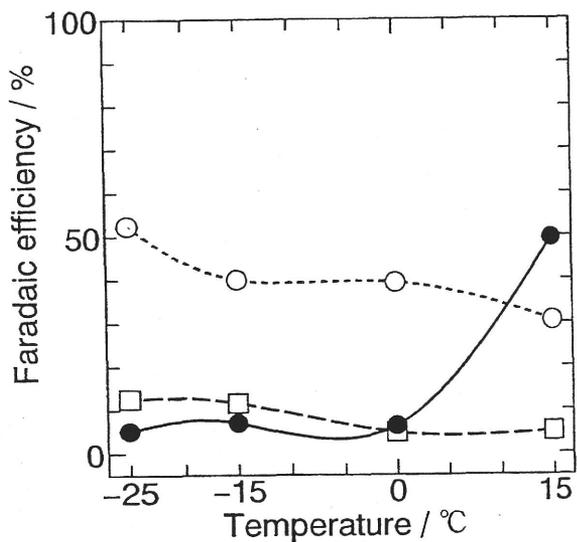


Fig. 3.1.8

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -2.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

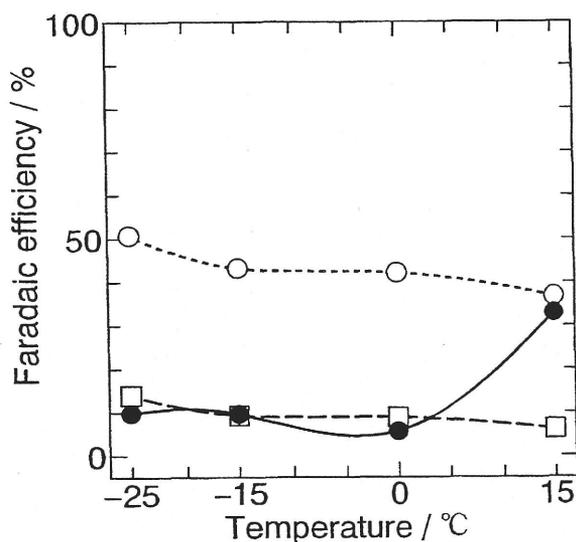


Fig. 3.1.9

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -2.2 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

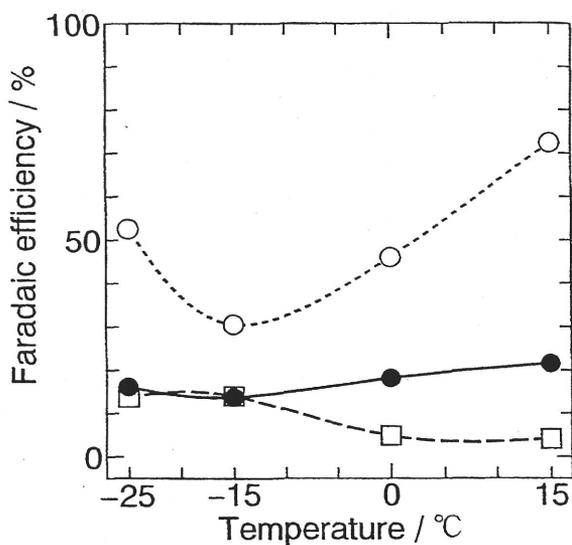


Fig. 3.1.10

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode in methanol at -2.4 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

3.1.7に示す。水素のファラデー効率は温度の減少とともに減少した。しかし、COのファラデー効率は増加傾向にあった。ギ酸のファラデー効率は、 $-15^{\circ}\text{C}$ で最大となり15%であった。 $-1.6\text{V}$ におけるCOとギ酸のファラデー効率への温度の影響の傾向は、 $-1.8\text{V}$ の傾向と類似していた(Fig. 3.1.6)。 $-2.0\text{V}$ における温度の影響をFig. 3.1.8に示す。COとギ酸のファラデー効率は温度を低下させると増加した。一方、水素発生は急激に減少した。 $-2.2\text{V}$ における温度の影響の傾向は、 $-2.0\text{V}$ の傾向と非常に類似していた(Fig. 3.1.9)。 $-2.4\text{V}$ における温度の効果をFig. 3.1.10に示す。水素発生はファラデー効率は、温度を減少させると低下した。しかし、ギ酸のファラデー効率は増加した。COのファラデー効率は凹型を示し、最小値は $-15^{\circ}\text{C}$ で30.6%であった。坂田らは、 $0^{\circ}\text{C}$ において各種金属電極による $\text{KHCO}_3$ 水溶液中の $\text{CO}_2$ の電気化学的還元を行い、金電極では低温において水素発生が増加することを報告した<sup>2)</sup>。しかし、メタノール溶媒中の金電極では $0^{\circ}\text{C}$ 以下の低温が水素発生の抑制に極めて有効であることが分かった。この温度の効果は、低温においてメタノール電解液中の水素イオンと金電極表面との反応性が乏しいことに起因すると考えられる。

### 3.1.6 電流密度への温度の影響

$\text{CO}_2$ の電気化学的還元において、電流密度への温度の影響はこれまでほとんど検討されていない。したがって、各還元生成物の部分電流密度と総電流密度への温度の影響を調べた。まず、全ての電位において、温度を増加させると総電流密度は増加した。これは、サイクリックボルタモグラムで得られた結果と一致した。 $-2.4\text{V}$ における電流密度への温度の影響をFig. 3.1.11に示す。ここで、水素発生の部分電流密度に対する $\text{CO}_2$ 還元の部分電流密度の比を、水素発生に対する $\text{CO}_2$ 還元の選択性として定義した。 $\text{CO}_2$ 還元の部分電流密度のグラフは、上に凸であり、 $0^{\circ}\text{C}$ で最も高い値であった。しかし、水素発生の部分電流密度は、温度を低下させると著しく減少した。したがって、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の低温における選択性は、 $15^{\circ}\text{C}$ より増加した。 $-2.2\text{V}$ における結果をFig. 3.1.12に示す。 $\text{CO}_2$ 還元の部分電流密度は、 $-15^{\circ}\text{C}$ まで温度を低下させても、僅かに減少しただけであった。一方、水素発生の部分電流密度は、温度を減少させると著しく低下した。したがって、水素発生に対する $\text{CO}_2$ 還元の選択性は、低温にすると著しく向上した。 $-2.0\text{V}$ における結果をFig. 3.1.13に示す。 $\text{CO}_2$ 還元と水素発生の部分電流密度とも、温度を下げるるとほぼ同じように減少したが、最も高い選択性を示したのは、 $-25^{\circ}\text{C}$ であった。各電位における最も高い選択性を示した温度をTable 3.1.3にまとめた。最も高い選択性は、低温領域( $0^{\circ}\text{C}$ 以下)で得られた。したがって、金電極におけるメタノール溶媒中の $\text{CO}_2$ の電気化学的還元では、低温にすると水素発生に対する $\text{CO}_2$ 還元の選

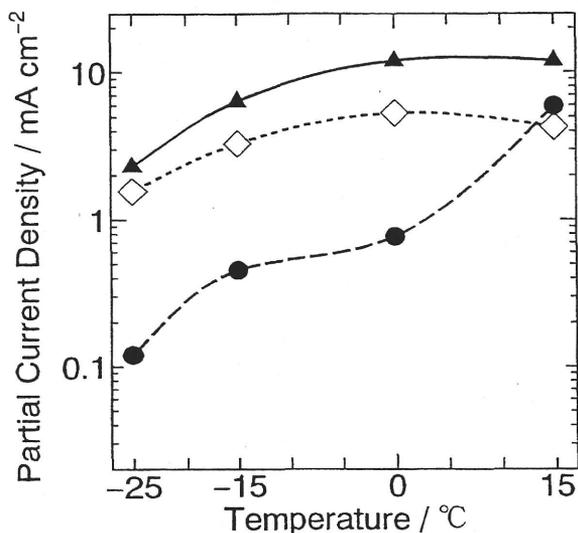


Fig. 3.1.11

Effect of temperature on partial current densities for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> evolution by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode at -2.4 V.

Total current density; ▲  
 PCD for CO<sub>2</sub> reduction; ◇  
 PCD for H<sub>2</sub> evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

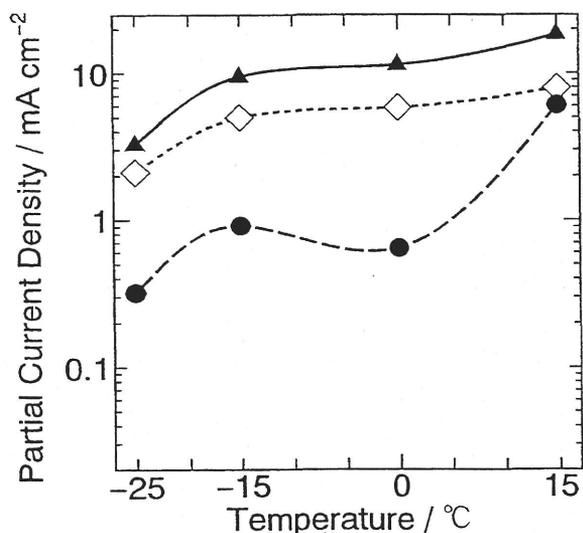


Fig. 3.1.12

Effect of temperature on partial current densities for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> evolution by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode at -2.2 V.

Total current density; ▲  
 PCD for CO<sub>2</sub> reduction; ◇  
 PCD for H<sub>2</sub> evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

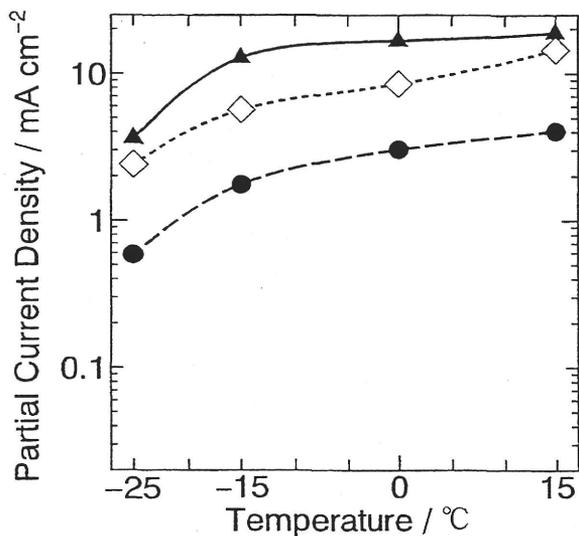


Fig. 3.1.13

Effect of temperature on partial current densities for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> evolution by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode at -2.0 V.

Total current density; ▲

PCD for CO<sub>2</sub> reduction; ◇

PCD for H<sub>2</sub> evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

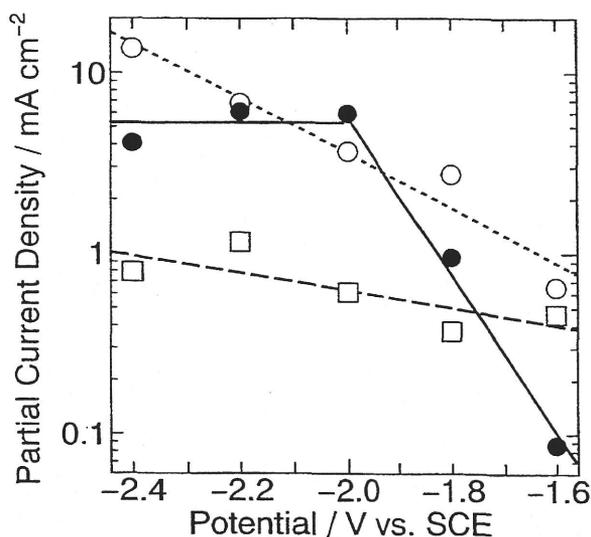


Fig. 3.1.14

Tafel plots of H<sub>2</sub> evolution and the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode at 15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

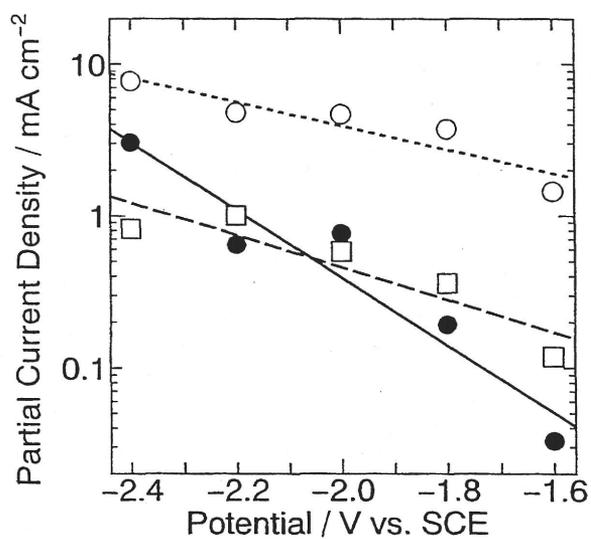


Fig. 3.1.15

Tafel plots of H<sub>2</sub> evolution and the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Au electrode at 0 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

Table 3.1.3

Best selectivity of CO<sub>2</sub> reduction at each potential.

Potential (V vs. SCE)	Temperature (°C)	Selectivity <sup>a</sup>
-2.4	-25	4.1
-2.2	0	9.0
-2.0	-25	12
-1.8	0	21
-1.6	0	47

<sup>a</sup> ratio of partial current density for CO<sub>2</sub> reduction to PCD for H<sub>2</sub> evolution.

択性が向上することが分かった。本研究で得られた値は、金電極によるプロピレンカーボネート中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元で得られた値<sup>3)</sup>より大きかった。

### 3.1.7 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において溶媒中のCO<sub>2</sub>の拡散を検討するために、金電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。ターフェルプロットを正確に評価する場合、高電流領域ではIR損を補正することが必要であるため、本還元系においても、ルギン毛管などをカソード電極にできるだけ近づけて参照電位とするなど、IR損をできるだけ生じないように試みたが、補正しきれないIR損が残ったままであった。電位-電流線図の直線の勾配からオームの法則を用いて補正することもできるが、本研究ではターフェルプロットの直線性のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。(他の金属電極によるターフェルプロットでも、見かけ電位で評価を行った。) 15°CにおけるターフェルプロットをFig. 3.1.14に示す。水素生成では、-2.0V付近から部分電流密度が増加せず、物質の拡散が反応の律速になっていると思われる。しかし、COとギ酸の部分電流密度は-2.4Vまで直線的に増加した。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO<sub>2</sub>の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソード電極への高いCO<sub>2</sub>供給が15°Cにおいて達成されているであろう。次に、Fig. 3.1.15に0°Cにおけるターフェルプロットを示す。この電位では、CO、ギ酸、水素生成の部分電流密度は、卑な電位でさえ直線的に増加した。さらに、同様な傾向が-15°Cと-25°Cにおいても見られた。したがって、カソード電極への高いCO<sub>2</sub>供給が0°C以下の温度においても達成されていると思われる。

### 3.1.8 まとめ

メタノール溶媒を用いた金電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。CO生成はギ酸生成より優勢であった。15°Cを除いて水素発生は電位を貴にすると減少した。COのファラデー効率も温度を下げると増加したが、一方水素は減少した。したがって、水酸化カリウム/メタノール溶媒において低温にすると、水素発生を抑制すると思われる。メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、電極に金を用いると、COが主還元生成物として得られることが分かり、水溶液中やプロピレンカーボネート中の電気化学的還元結果<sup>1-3)</sup>と類似する傾向を示した。

## 3. 2 銀電極による電気化学的還元

### 3.2.1 緒言

銀は電気伝導性が金属中最大であり、合金、電気接点などに用いられている。また、良伝導性の特徴のため電極材料として用いられることも多い。銀電極による水溶液におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、主にCOが生成し、周期律表の同族である金電極と還元特性が類似している<sup>1,2)</sup>。アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒中の銀電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元も報告されており、COが主に生成することが報告されている<sup>3)</sup>。これまでの銀電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素発生が比較的少なく、CO<sub>2</sub>の還元が高効率で進行するため、銀電極はメタノール溶媒でもCO<sub>2</sub>の電気化学的還元非常に有効であると予想される。

### 3.2.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.2.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、飽和カロメル電極を用いた。0.1M水酸化カリウムを支持電解質として用いた。定電位で-25~0℃において電気化学的還元を行った。流した総電荷量は50Cであった。

### 3.2.3 サイクリックボルタモグラム

メタノール溶媒における銀電極によるサイクリックボルタモグラムを-25~0℃で測定した。Fig. 3.2.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下の銀電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とすると、CO<sub>2</sub>雰囲気下における還元電流は、-1.7V付近から増加し始め、オンセット電位は-1.7Vであった。そのオンセット電位は全ての温度においてN<sub>2</sub>飽和下より貴な電位であった。水溶液系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、銀電極のオンセット電位は約-1.4V(vs.SCE)であり<sup>1)</sup>、メタノール溶媒で得られたオンセット電位はより卑な電位であった。両雰囲気下とも、オンセット電位は温度を下げると貴な電位に移動する傾向があった。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なっていることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO<sub>2</sub>雰囲気下の還元電流密度は、N<sub>2</sub>雰囲気下より大きかった。CO<sub>2</sub>を飽和した後のカソード液のpHは8.5であり、N<sub>2</sub>を飽和した後のpHは13.9であったため、pHの違いがオンセット

Table 3.2.1 Experimental conditions.

Cell	H-type cell
Working electrode	Ag foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.999 % purity)
Counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.98 % purity)
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Electrolyte	
Catholyte	0.1 M KOH-methanol
Anolyte	0.1 M KOH-methanol
Carbon dioxide	99.9999 % purity
Potential	-3.0 to -6.0 V vs. SCE
temperature	-25, -15, 0 °C

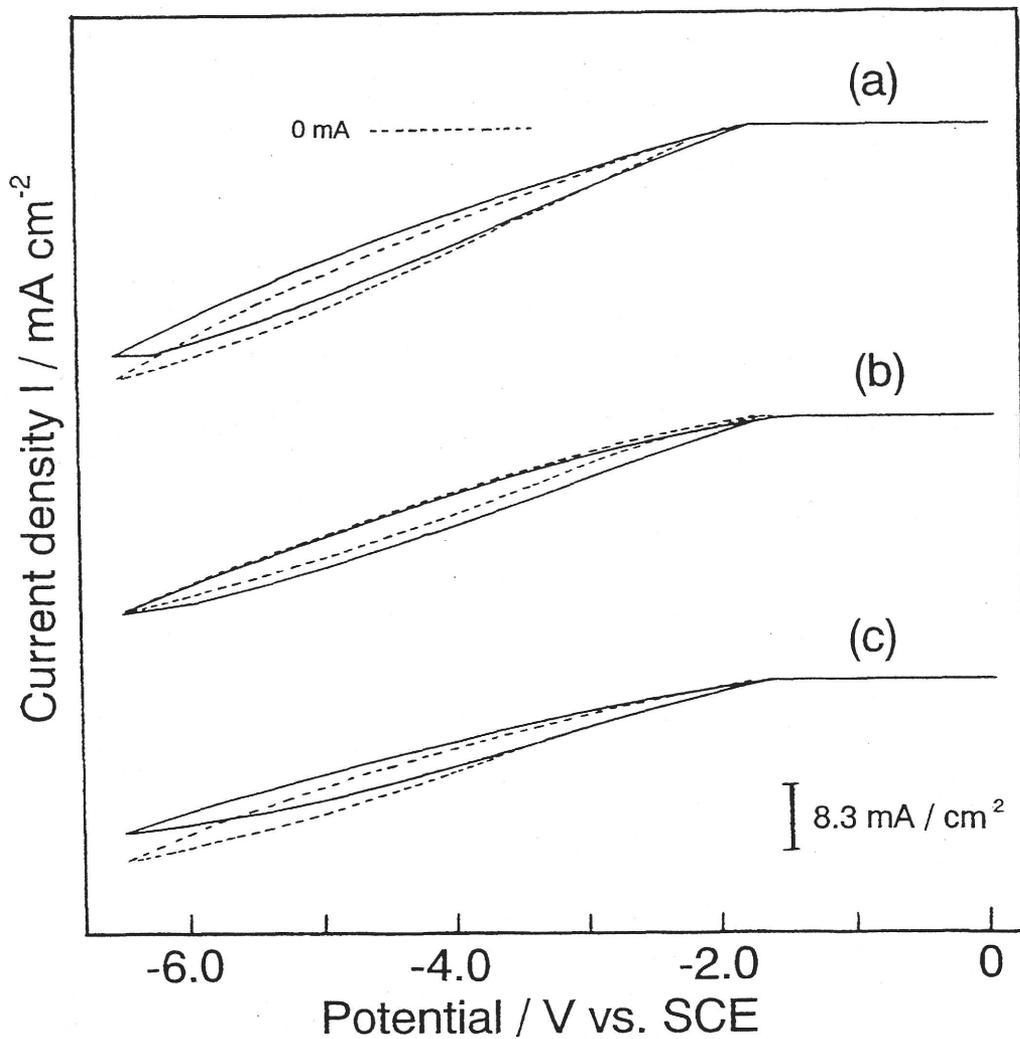


Fig. 3.2.1

Cyclic voltammograms on Ag electrode in 100 mM KOH-methanol.

Solid line;  $\text{CO}_2$  atmosphere, broken line;  $\text{N}_2$  atmosphere,

(a); 0 °C, (b); -15 °C, (c); -25 °C.

電位やボルタモグラムの形状に影響したのであろう。ボルタモグラムの形状から判断して、メタノール溶媒は大きなIR損を示した。通常、ルギン毛管などをカソード電極にできるだけ近づけて参照電位とする。本システムでも、できるだけ電位降下が出ないようにしたが、完全に溶液抵抗による電位降下を取り除くことはできなかった。温度を上げるとこのオーム損が小さくなるため、両雰囲気下とも還元電流密度は増加した。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、卑な電位ではさらなる還元反応が進行していると思われた。オンセット電位を考慮して、銀電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-3.0~-6.5Vの電位範囲で行った。

### 3.2.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 3.2.2から3.2.4に還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。還元生成物はCOとギ酸であった。まず、0°Cの結果をFig. 3.2.2に示す。水素とギ酸のファラデー効率は、電位を卑にするにつれて増加した。COの形成は-4.0Vより卑な電位ではほぼ一定であり(56%)、-4.0Vより貴にするにつれて16%に減少した。Fig. 3.2.3に-15°Cでの電気化学的還元の結果を示す。COのファラデー効率は電位を減少させるにつれて、66%まで増加した。ギ酸の生成は、電位に関わらずほぼ一定であり、約7%であった。水素生成のグラフは上に凸であり、全ての電位で12%以下に抑制することができた。-25°Cにおける電気化学的還元の結果をFig. 3.2.4に示す。-6.5Vでは、溶液抵抗が大きいため50Cまでの電気化学的還元を行うことができなかった。COのファラデー効率は、電位を卑にするにつれて、88%まで急激に増加した。この温度ではCO<sub>2</sub>の還元反応と競争反応である水素発生反応が3%以下に抑制できた。また、ギ酸のファラデー効率は、ほぼ一定であった。

一般的に水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質とした銀電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、-25°Cにおいて3%以下に抑えられた。プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、COとシュウ酸の生成が銀電極を含む種々の金属電極で報告されている<sup>3)</sup>。坂田らは、0.05M-KHCO<sub>3</sub>水溶液中において銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であり、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は47%であることを報告した<sup>2)</sup>。水酸化カリウム/メタノールでは、シュウ酸は生成されなかったが、CO<sub>2</sub>還元のファラデー効率は卑な電位では水溶液の場合より大きかった。シュウ酸が生成されなかった理由は、メタノール電解液中に含まれる水分量が少ないことに起因すると思われる。

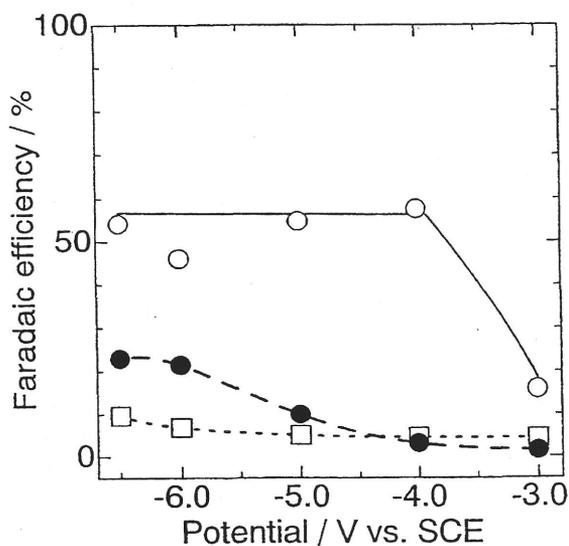


Fig. 3.2.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at Ag electrode in methanol at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{CO}$ ;  $\circ$ ,  $\text{HCOOH}$ ;  $\square$ ,  $\text{H}_2$ ;  $\bullet$

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

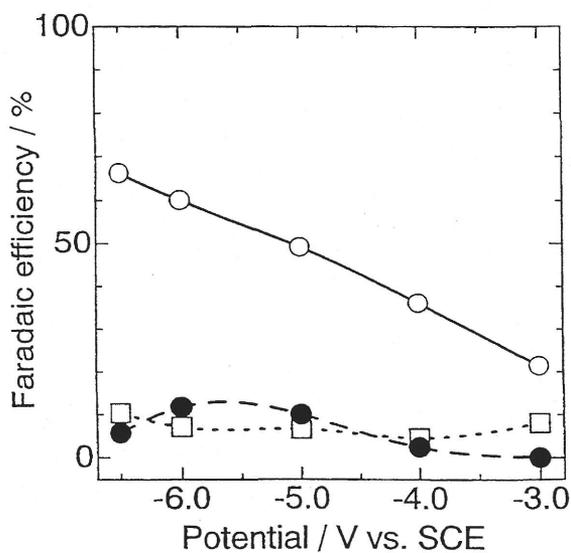


Fig. 3.2.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at Ag electrode in methanol at  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{CO}$ ;  $\circ$ ,  $\text{HCOOH}$ ;  $\square$ ,  $\text{H}_2$ ;  $\bullet$

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

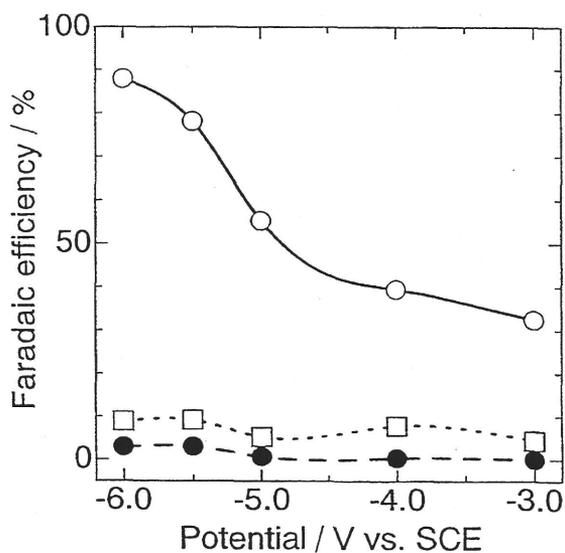


Fig. 3.2.4

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode in methanol at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

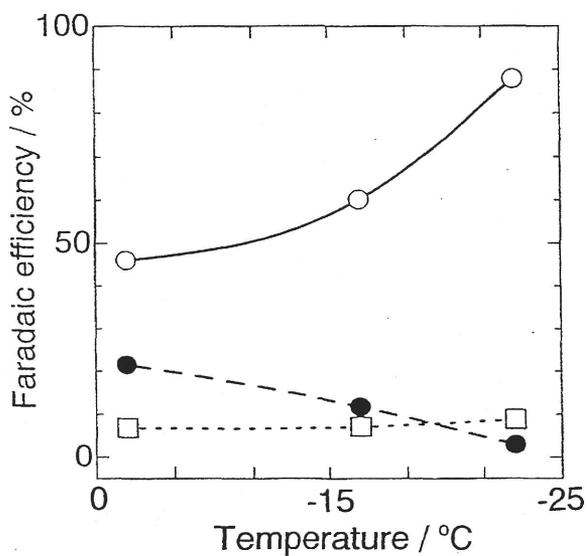


Fig. 3.2.5

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode in methanol at -6.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

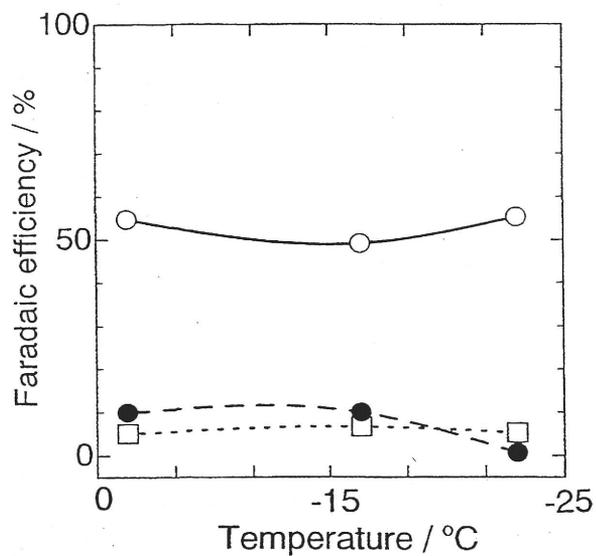


Fig. 3.2.6

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode in methanol at -5.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

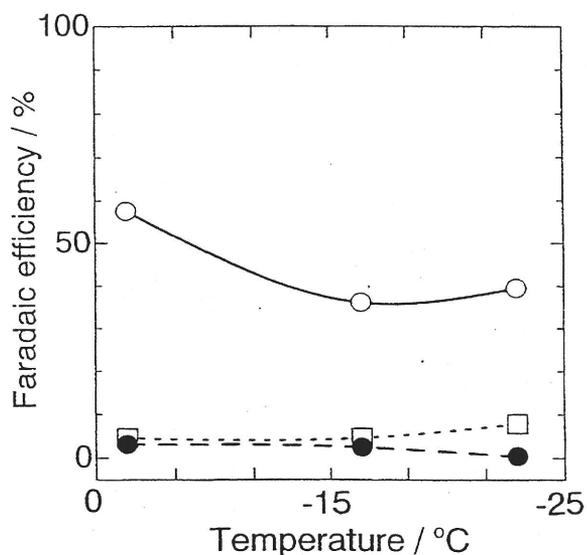


Fig. 3.2.7

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode in methanol at -4.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

### 3.2.5 ファラデー効率への温度の影響

銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元に対する低温の影響は、水溶液中で全く調べられていない。したがって、銀電極によるメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元に対する温度の影響を調べた。その結果をFig. 3.2.5から3.2.7に示す。-6.0Vにおける電気化学的還元への温度の影響をFig. 3.2.5に示す。この電位では、温度を減少させると水素のファラデー効率は減少したが、COの効率は急激に上昇した。ギ酸のファラデー効率はほぼ一定であった。これは、CO<sub>2</sub>の溶解度の増加により電極表面におけるCO<sub>2</sub>反応の増加に至ったためであろう。-5.0Vの電位における温度の効果をFig. 3.2.6に示す。水素生成のグラフは、温度を減少させるにつれて減少した。COとギ酸のファラデー効率は温度に依らずほぼ一定であり、その効率は、それぞれ53%と6%であった。Fig. 3.2.7に-4.0Vにおける温度の効果を示す。水素生成は、全ての温度で3%以下に抑えられた。COのファラデー効率は温度を減少させると減少した。ギ酸のファラデー効率はほぼ一定であり、5%から7%の範囲であった。-3.0Vでは、温度を下げるとCOのファラデー効率は16%から32%に増加した。ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸であり、最大値は-15℃で得られ、8%であった。水素のファラデー効率は全ての温度で1.5%以下であった。坂田らは、0.05M-KHCO<sub>3</sub>水溶液中において銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を20℃と0℃で行い、温度を0℃に減少させると水素発生が33%に減少することを報告した<sup>2)</sup>。銀電極を用いた水酸化カリウム/メタノール溶媒においても、同様に低温が水素発生の抑制に極めて有効であることが分かった。これらの効果は、低温におけるメタノール溶媒中の銀電極表面と水素イオンとの反応性が乏しいことに起因すると考えられる。

### 3.2.6 電流密度への温度と電位の影響

メタノール溶媒中の銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、電流密度への温度の影響を-6.0~-3.0Vで調べた。まず、全ての電位において、温度を増加させると総電流密度は増加した。これは、サイクリックボルタモグラムで得られた結果と一致した。CO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度への温度効果の典型的なグラフをFig. 3.2.8に示す。ここで、水素発生の部分電流密度に対するCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度の比を、水素発生に対するCO<sub>2</sub>還元の選択性として定義した。全ての電位において、CO<sub>2</sub>還元の部分電流密度のグラフは温度を低下させてもほぼ一定であったが、水素発生の部分電流密度は温度を下げると急激に減少した。したがって、温度を減少させると選択性が著しく増加した。-25℃で得られた選択性の値は、

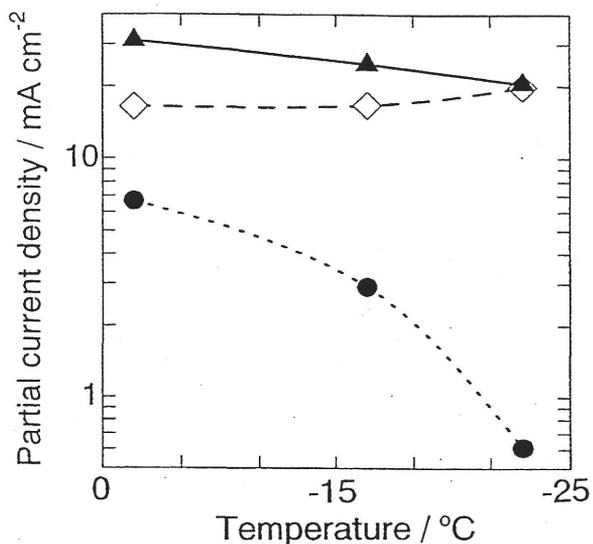


Fig. 3.2.8

Effect of temperature on partial current densities for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> evolution by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode at -6.0 V.

Total current density; ▲  
 PCD for CO<sub>2</sub> reduction; ◇  
 PCD for H<sub>2</sub> evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

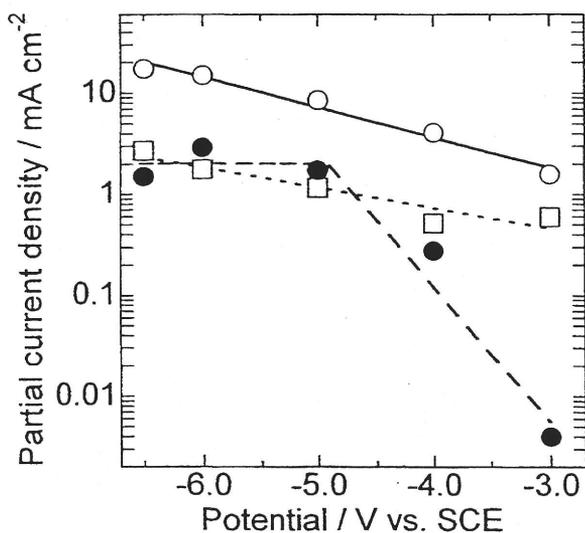


Fig. 3.2.9

Tafel plots of H<sub>2</sub> evolution and the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode at -15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

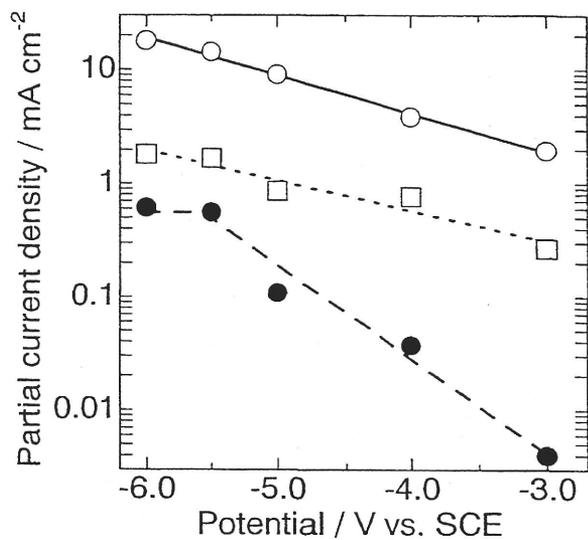


Fig. 3.2.10

Tafel plots of H<sub>2</sub> evolution and the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ag electrode at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H<sub>2</sub>; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

プロピレンカーボネート中の銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における選択性<sup>3)</sup>よりほぼ同じか、高い値であった。したがって、メタノール中の銀電極によるCO<sub>2</sub>還元の選択性の向上に低温は非常に効果的であった。

溶媒中のCO<sub>2</sub>の拡散を検討するために、銀電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。典型的なターフェルプロットをFig. 3.2.9, 3.2.10に示す。全ての温度で、COとギ酸の部分電流密度は-6.0Vまで直線的に増加した。一方、-25℃と-15℃では、水素発生において-5.0~-5.5Vで物質の拡散が律速になっていると思われる。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO<sub>2</sub>の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソード電極への高いCO<sub>2</sub>供給が低温においても達成されているであろう。

### 3.2.7 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いた銀電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。CO生成はギ酸生成より優勢であった。CO生成は電位を卑にすると増加した。比較的卑な電位では、温度を低下させるとCOのファラデー効率は増加したが、水素のファラデー効率は減少した。水素発生に対するCO<sub>2</sub>還元の選択性は温度を下げることにより向上した。低温は水酸化カリウム/メタノール溶媒中の水素発生の抑制に効果があると思われる。メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、銀電極を用いると、主にCOが生成することが分かった。この結果は、水溶液中やプロピレンカーボネート溶媒中の結果<sup>1-3)</sup>と類似していた。

## 3. 3 チタン電極による電気化学的還元

### 3.3.1 緒言

金属チタンは水素吸蔵金属の一つである<sup>7,8)</sup>。水素吸蔵金属は、水素に対して非常に高い親和性を持ち、チタン金属上での吸着は可逆で起こる。Zakharianらは、最近CO<sub>2</sub>吸着化学種が水素吸蔵金属上で多く形成されることを報告した<sup>9)</sup>。藤島らは、水溶液中でパラジウム金属上での水素の脱着と同時にCO<sub>2</sub>還元が増加することと、電荷移動反応が比較的速い電位範囲において水素の吸着がCO<sub>2</sub>還元に対して有効であることを報告した<sup>10)</sup>。チタン電極を用いた水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学還元では、水素しか発生しないことが報告されているが<sup>1,2)</sup>、水

素を吸蔵させることによりCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応が起こることが期待される。本節では、メタノール溶媒中のチタン電極及び水素吸蔵チタン電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元について述べる。

### 3.3.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.3.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極には、飽和カロメル電極を用いた。チタン線と白金メッシュはアルミナ研磨剤で物理研磨し、アセトンで脱脂した。チタン線（水素吸蔵無し）は数秒間6.6M硝酸で化学研磨した。水素吸蔵チタン電極は、チタン線を6.6M硝酸で化学研磨した後、200Cの電荷量まで0°Cで1M硫酸中において100mA電流を流すことにより作製した<sup>11)</sup>。白金メッシュは1分間18M硫酸で化学処理した。最後に、これらの電極は高純度のメタノールと水で洗浄した。

### 3.3.3 サイクリックボルタンメトリー

メタノール溶媒におけるチタン電極及び水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムを15, 0, -15, -25°Cで測定した。Fig. 3.3.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるチタン電極及び水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とすると、CO<sub>2</sub>雰囲気下におけるチタン電極による還元電流は-1.8V付近から増加し始めたので、そのオンセット電位は-1.8Vであり、全ての温度においてN<sub>2</sub>飽和下より卑な電位であった。水溶液系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、チタン電極のオンセット電位は約-1.0V(vs.SCE)であり<sup>12)</sup>、メタノール溶媒で得られたオンセット電位はより卑な電位であった。両雰囲気下とも、オンセット電位は温度を下げると卑な電位に移動する傾向があった。水素吸蔵チタン電極では、CO<sub>2</sub>雰囲気下で還元電流は-1.7V付近から増加し始めたので、オンセット電位は-1.7Vであり、その電位は全ての温度においてチタン電極と同様にN<sub>2</sub>飽和下より卑な電位であった。しかし、CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位の差は、チタン電極より水素吸蔵チタン電極の方が小さかった。水素吸蔵チタン電極でも、両雰囲気下ともオンセット電位は温度を下げると卑な電位に移動する傾向であった。CO<sub>2</sub>雰囲気下の還元電流密度は、N<sub>2</sub>雰囲気下より小さかった。チタン電極と水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムの形状は、ほぼ類似していた。CO<sub>2</sub>を飽和した後のカソード液のpHは8.5であり、N<sub>2</sub>を飽和した後のpHは13.9であったため、pHの違いがオンセット電位やボルタモグラムの形状に影響したと思われる。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のみが発生し、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含

Table 3.3.1 Experimental conditions for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ti electrode in methanol.

Cell:	H-type cell
Working electrode:	Ti wire ( $\phi$ 0.50 $\times$ 250 mm, 99.9% purity)
Counter electrode:	Pt mesh (100 mesh, $\phi$ 0.07 $\times$ 50 $\times$ 50 mm, 99.98% purity)
Reference electrode:	Saturated calomel electrode
Electrolyte:	100 mM KOH/methanol
Carbon dioxide:	99.9999% purity
Potential:	-2.0 to -2.4 V vs SCE
Temperature:	15, 0, -15, -30°C

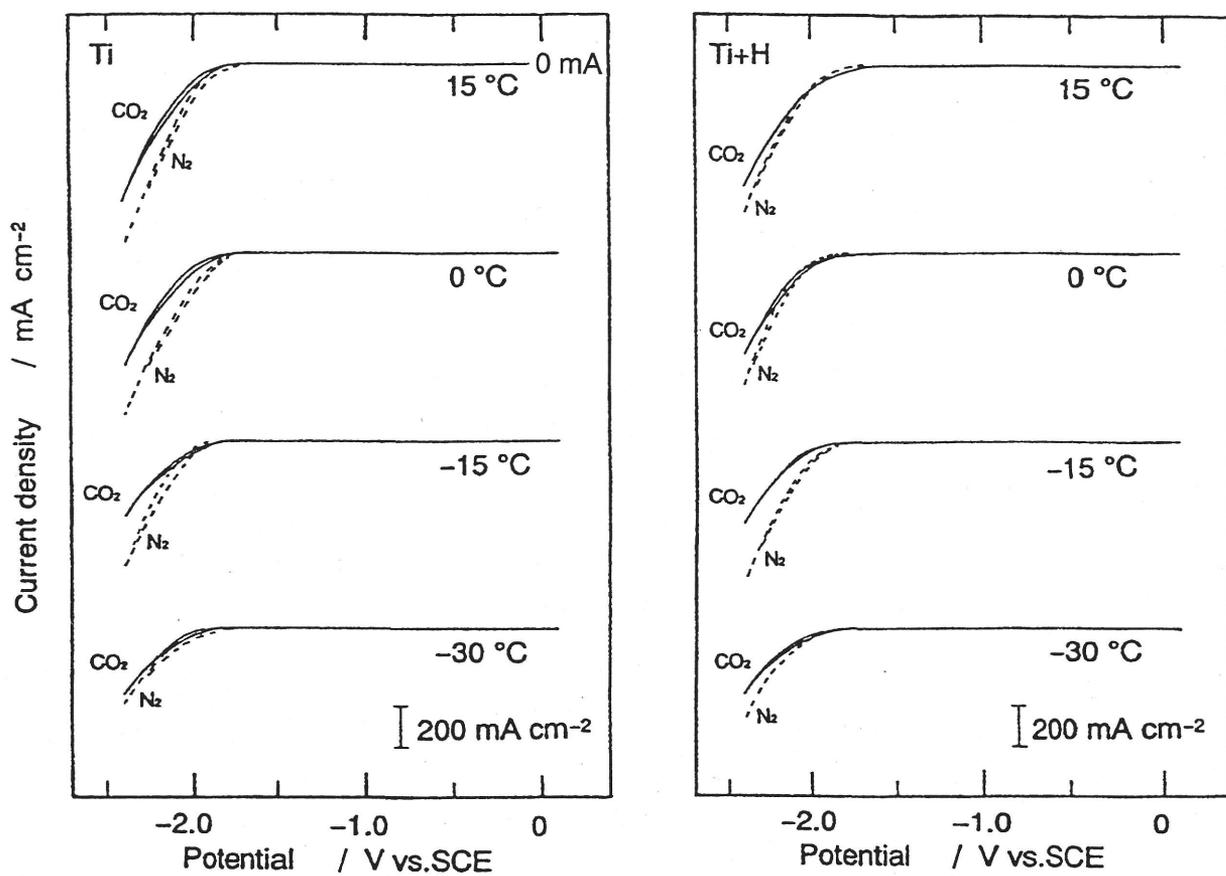


Fig. 3.3.1

Cyclic voltammograms on Ti and Ti+H electrodes in 100 mM KOH-methanol.

Solid line: CO<sub>2</sub> atmosphere; broken line: N<sub>2</sub> atmosphere.

まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われた。オンセット電位を考慮して、チタン電極及び水素吸蔵チタン電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-2.0~-2.4Vの電位範囲で行った。

### 3.3.4 電位の影響

Fig. 3.3.2から3.3.7は、-30~15°Cにおけるチタン及び水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO<sub>2</sub>からの還元生成物は、COとギ酸であった。15°Cでは、Fig. 3.3.2, 3.3.3に示すようにチタン電極によるCOのファラデー効率は電位が貴になるにつれて、4%から20%に増加し、水素吸蔵チタン電極では5%から28%に増加した。チタン電極では、ギ酸の最大ファラデー効率は-2.1Vで20%であったが、水素吸蔵チタン電極では電位を下げるにつれて、ギ酸のファラデー効率は減少した。両電極とも微量のメタンが生成した。CO<sub>2</sub>還元と競争反応である水素生成は、両電極とも電位を卑にするにつれて増加し、その効率は40%から100%であった。Fig. 3.3.4, 3.3.5は、0°Cにおけるチタン電極と水素吸蔵チタン電極による結果を示す。チタン電極によるCOとギ酸の最大ファラデー効率は、-2.1Vでそれぞれ12%と25%であった。水素吸蔵チタン電極では、COの最大効率は-2.2Vで得られ、26%であった。ギ酸のファラデー効率のグラフは下に凸で、最小効率は10%であり、-2.2Vで得られた。水素生成は電位を下げるにつれて、40%から87%に増加した。0°Cにおいて、チタン電極と水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>還元の違いは、ほとんど見られなかった。-15°Cでは、チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は-2.1Vで15%であった。ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸で、最大効率は-2.2Vで得られ、30%であった。しかし、水素吸蔵チタン電極では、ギ酸のファラデー効率のグラフは、-2.1Vで下に凸であり、最大効率は41%であった。水素吸蔵チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は、-2.1Vで28%であり、両電極ともCOの最大ファラデー効率は-2.1Vで得られた。水素生成はチタン電極では電位が卑になるにつれて増加し、最大効率は-2.4Vの電位で79%であった。しかし、水素吸蔵チタン電極での水素発生はチタン電極の場合より小さく、-2.3Vまで電位を卑にするにつれて51%まで増加したのみであった。Fig. 3.3.6, 3.3.7は、-30°Cにおける結果を示す。チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は、-2.2Vの電位で31%であった。水素吸蔵チタン電極では、COのファラデー効率の曲線は

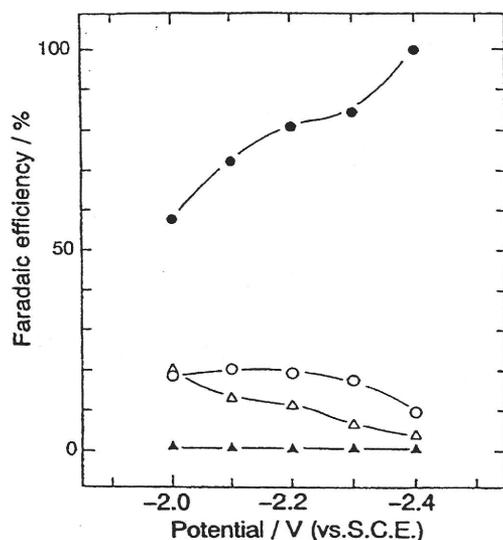


Fig. 3.3.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                      H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

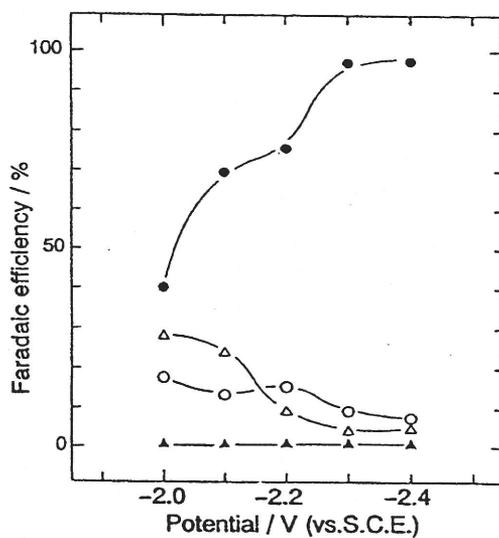


Fig. 3.3.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                      H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

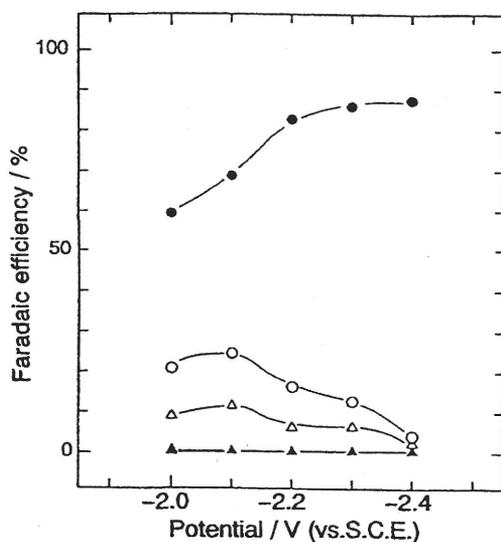


Fig. 3.3.4  
Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at 0 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
CH<sub>4</sub>, ▲;                         H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

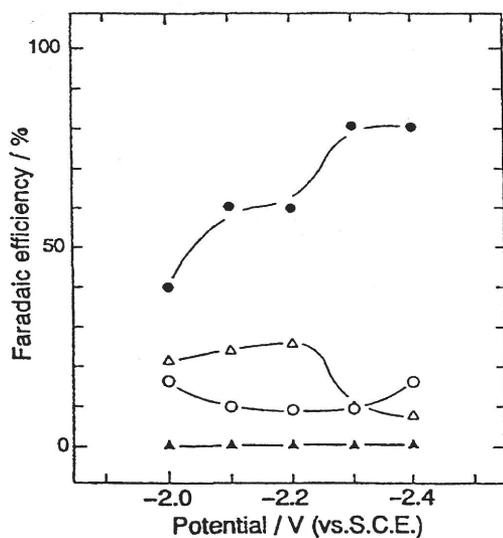


Fig. 3.3.5  
Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at 0 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
CH<sub>4</sub>, ▲;                         H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

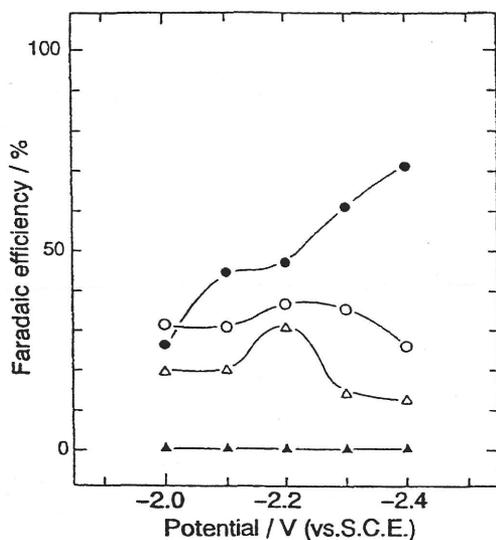


Fig. 3.3.6

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -30 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

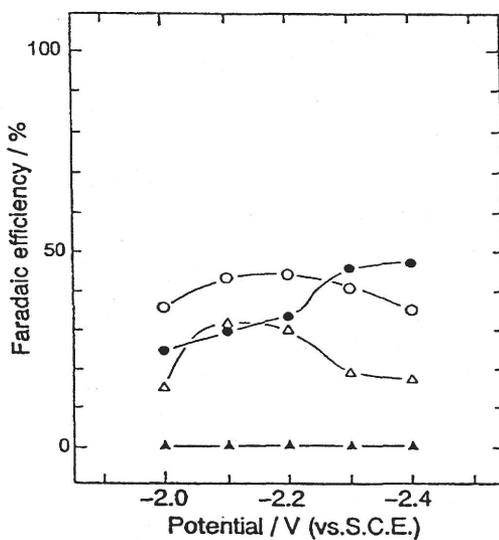


Fig. 3.3.7

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -30 °C.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.



-2.1Vで最大となり、その電位以下では電位が卑になるにつれて減少した。ギ酸のファラデー効率は、-2.2Vまでの電位では37%まで増加し、その電位以下では減少した。水素吸蔵チタン電極では、ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸であり、最大値は-2.1Vで得られ、その効率は44%であった。-30℃では、チタン電極による水素発生は電位を卑にするにつれて急激に増加したが、水素吸蔵チタン電極では電位を卑にするにつれて徐々に増加した。比較的卑な電位で低温では、CO<sub>2</sub>還元ファラデー効率は水素吸蔵チタン電極の方がチタン電極より大きかった。両電極とも15℃では電位を下げるにつれてCO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は増加した。

CO<sub>2</sub>還元と水素発生の部分電流密度への電位の影響を調べた。典型的なターフェルプロットをFig. 3.3.8, 3.3.9に示す。全ての温度でチタン及び水素吸蔵チタン電極とも卑な電位にするにつれて水素発生の部分電流密度は増加した。チタン電極では-30~15℃においてCOとギ酸の部分電流密度が、-2.2V付近から増加せず、物質の拡散が律速になっていると思われる。また、水素吸蔵チタン電極では、低温においてのみ-2.2V付近で、COとギ酸の生成はCO<sub>2</sub>の拡散により制限されていると思われる。CO<sub>2</sub>還元の最大部分電流密度は、チタン電極では-2.3Vで得られた。一方、チタン電極ではCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度は電位とともに増加した。水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度は、チタン電極の部分電流密度より大きかった。

チタン電極及び水素吸蔵チタン電極による水酸化カリウム/メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元への電位の影響をまとめると、次のようになる。(1) 主な還元生成物は、ギ酸とCOであった。(2) 15℃を除いて、COの形成は最大となる電位が存在する。(3) チタン電極によるギ酸の最大ファラデー効率は、-2.1Vまたは-2.2Vで得られた。(4) 両電極とも、電位を卑にするにつれて水素生成が増加した。(5) 水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度は、チタン電極の部分電流密度より高かった。

プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド溶媒中のチタン電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、CO、シュウ酸及びギ酸の生成が報告されている<sup>3)</sup>。その有機溶媒中では、比較的高い電位(-2.8V vs.SCE)がCO<sub>2</sub>の電気化学的還元に必要なであった。水酸化カリウム/メタノールでは、COとギ酸が比較的低い電位でチタン及び水素吸蔵チタン電極により生成された。シュウ酸が生成されなかった理由は、メタノール電解液中に含まれる水分量が少ないことに起因すると思われる。

### 3.3.5 温度の影響

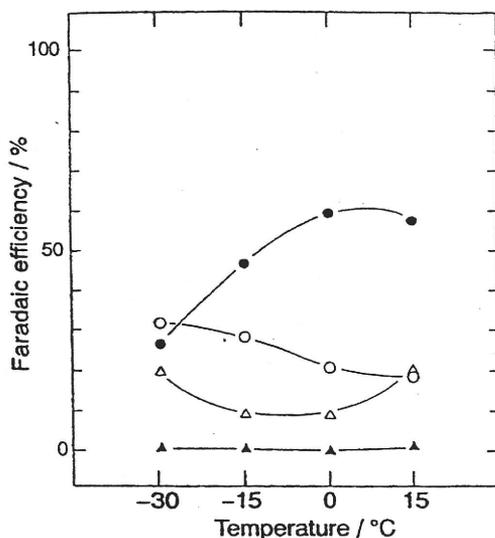


Fig. 3.3.10

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.0 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

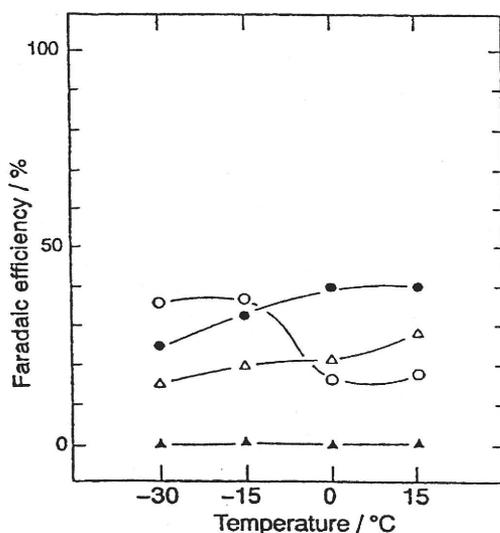


Fig. 3.3.11

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.0 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

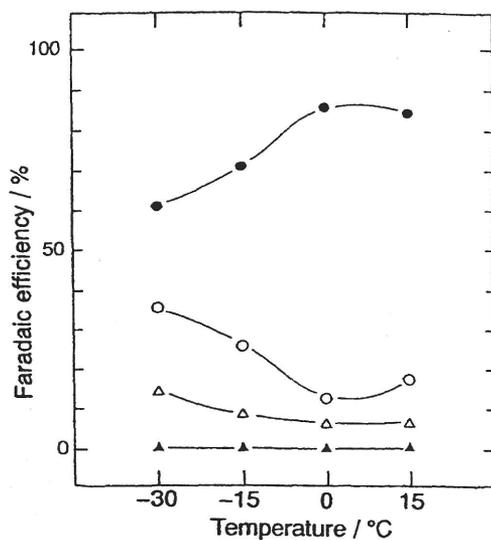


Fig. 3.3.12

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.2 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

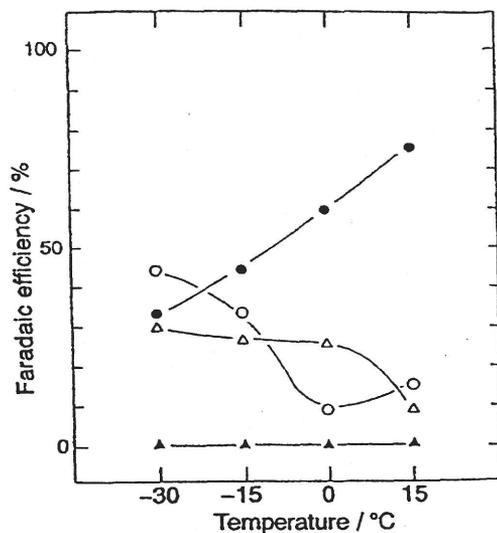


Fig. 3.3.13

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.2 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

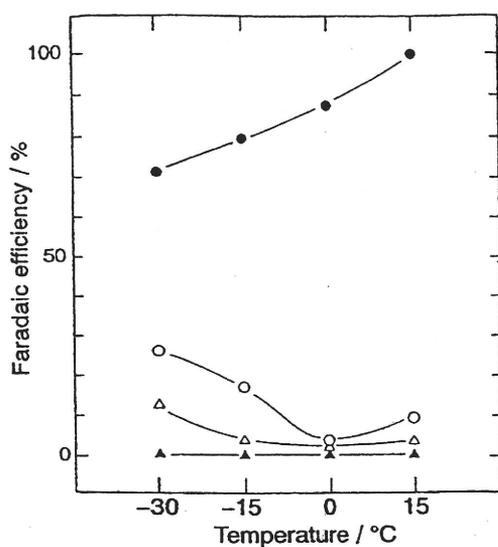


Fig. 3.3.14

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.4 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

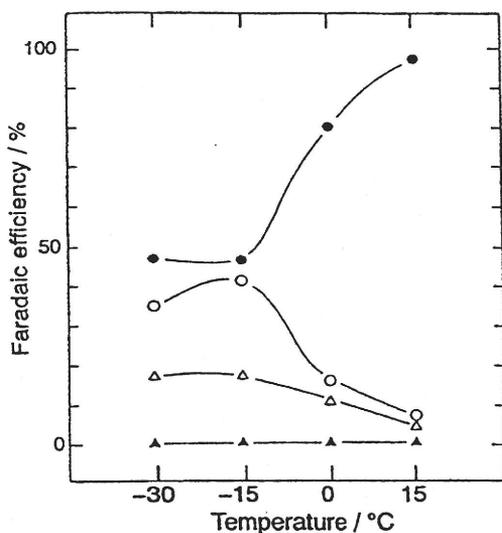


Fig. 3.3.15

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.4 V.

HCOOH, ○;                      CO, △;  
 CH<sub>4</sub>, ▲;                        H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

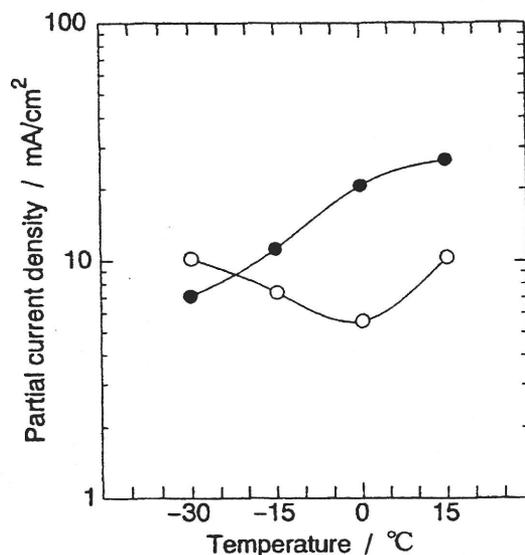


Fig. 3.3.16

Effect of temperature on partial current density for hydrogen formation and total current density for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.2 V.

Total of CO<sub>2</sub> reduction, ○; H<sub>2</sub>, ●;  
Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

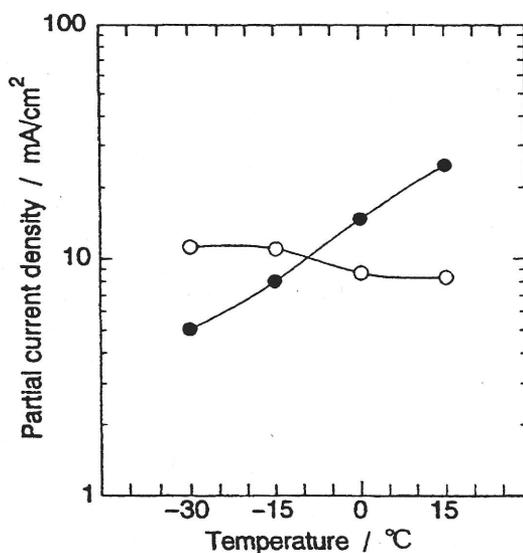


Fig. 3.3.17

Effect of temperature on partial current density for hydrogen formation and total current density for the products by CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.2 V.

Total of CO<sub>2</sub> reduction, ○; H<sub>2</sub>, ●;  
Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

水溶液中のCO<sub>2</sub>還元に対する温度の影響は、これまでほとんど調べられていない。したがって、チタン電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率に対する温度の影響を、水酸化カリウム/メタノール溶媒中で調べた。Fig. 3.3.10から3.3.15にチタン及び水素吸蔵チタン電極による還元生成物のファラデー効率に対する温度の影響を示す。-2.0Vでチタン電極によるギ酸生成の効率は、温度が増加するにつれて減少したが、水素の効率は、温度の増加とともに増加した(Fig. 3.3.10)。-2.1Vでも同じ傾向が見られた。比較的卑な電位(-2.2, -2.3, -2.4V)では、0℃以下の低温領域でチタン電極によるギ酸のファラデー効率は、温度の増加とともに減少したが、水素発生は増加した(Fig. 3.3.12, 3.3.14)。Fig. 3.3.11, 3.3.13, 3.3.15に示すように、全ての電位範囲で水素吸蔵チタン電極によるギ酸のファラデー効率のグラフは、チタン電極によるグラフと類似していた。チタン及び水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、比較的卑な電位で温度の増加とともに減少したが(Fig. 3.3.12-3.3.15)、-2.0Vでは、チタン電極によるCOのファラデー効率のグラフは下に凸であり(Fig. 3.3.10)、温度の増加とともにCOの生成は増加した。

水素発生とCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度への典型的な温度効果を、Fig 3.3.16, 3.3.17に示す。チタン及び水素吸蔵チタン電極による水素発生の部分電流密度は、温度の増加とともに増加した。水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度の最大は、-15℃で得られた。一方、チタン電極では、CO<sub>2</sub>還元の部分電流密度は比較的貴な電位で温度の増加とともに増加したが、卑な電位では部分電流密度は0℃で最小であった。

チタン電極及び水素吸蔵チタン電極による水酸化カリウム/メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元への温度の影響をまとめると次のようになる。(1) 低温領域では、ギ酸のファラデー効率はCOのファラデー効率より高かった。(2) ギ酸とCOのファラデー効率は、温度を減少させるにつれて増加した。(3) 水素発生は、温度の増加とともに増加した。

### 3.3.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いたチタン及び水素吸蔵チタン電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、チタン電極での効率より高かった。チタン電極によるギ酸のファラデー効率は、COのファラデー効率より大きかった。しかし、水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、貴な電位における比較的高い温度でギ酸の効率より大きかった。最も高いCOのファラデー効率(32%)は、水素吸蔵チタン電極により-2.2V, -30℃の条件で得られた。この結果は水素吸蔵チタン電極に吸着した水素の特性を考えると妥当である。水溶

液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、チタン電極は水素のみが生成するが<sup>1,2)</sup>、メタノール溶媒ではCO<sub>2</sub>の電気化学的還元が進行することが分かった。

### 3. 4 インジウム電極による電気化学的還元

#### 3.4.1 緒言

インジウムは比較的安価であり合金など工業的に幅広く用いられ、電気化学工業における電極材質として有望であると思われる。水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、インジウム電極を用いるとギ酸が主還元生成物として得られることが分かっている<sup>1,2)</sup>。一方、アセトニトリル溶媒を用いると、COが主に生成することが報告されている<sup>3)</sup>。水溶液及び非水溶液中におけるインジウム電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素の発生が比較的少なく、CO<sub>2</sub>の還元が高効率で行われるので、インジウムの電極触媒特性は、メタノール溶媒のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元にも非常に有効であると思われる。

#### 3.4.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.4.1に示す。電気化学的還元は、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。水酸化カリウムを支持電解質として用いたが、電流密度が金、銀、チタン電極と比較して著しく低いため、濃度を0.3Mに増加した。15℃における0.3M水酸化カリウム/メタノールへのCO<sub>2</sub>の溶解度は、7.3ml/ml (330 $\mu$ molCO<sub>2</sub>/ml-methanol)であった。

#### 3.4.3 サイクリックボルタモグラム

初めに、メタノール溶媒におけるインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。Fig. 3.4.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のみが発生し、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。還元電流が0.1mA/cm<sup>2</sup>流れた電位をオンセット電位とし、CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるオンセット電位は、それぞれ-1.6Vと-1.9Vであった。堀らは、CO<sub>2</sub>を飽和した0.1M-KHCO<sub>3</sub>水溶液中とN<sub>2</sub>を飽和した0.1Mリン酸

Table 3.4.1 Experimental conditions.

Electrochemical reduction	
Cell	H-type cell
Working electrode	In wire
	$\varnothing 2.0 \times 75$ mm, 4.71 cm <sup>2</sup> , 99.99% purity
Counter electrode	Pt foil
	30 mm $\times$ 20 mm, 0.1-mm thickness, 99.98% purity
Reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl
Electrolyte	
Catholyte	300 mmol dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
Anolyte	300 mmol dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
Carbon dioxide	99.9999% purity
Potential	-1.8 to -4.0 V vs. Ag/AgCl sat. KCl
Temperature	288 $\pm$ 0.5 K
Product analysis	
Gas products	Gas-chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gases)
	FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N <sub>2</sub> , and H <sub>2</sub> carrier gases)
Liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

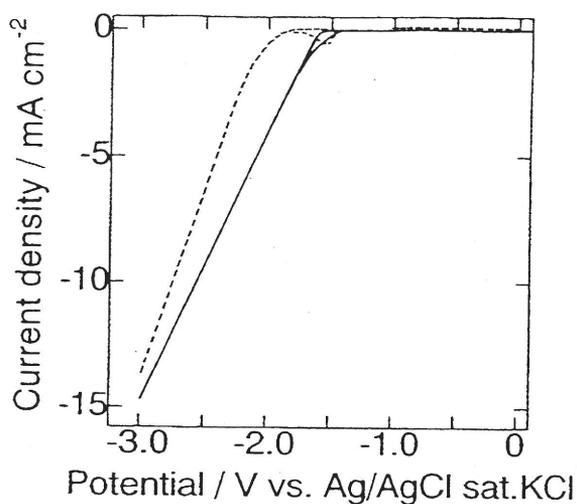


Fig. 3.4.1

Cyclic voltammograms on In electrode with surface area of 4.71 cm<sup>2</sup> in methanol at 15 °C.

Solid line: under CO<sub>2</sub> atmosphere

Broken line: under N<sub>2</sub> atmosphere

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm<sup>-3</sup> KOH in methanol

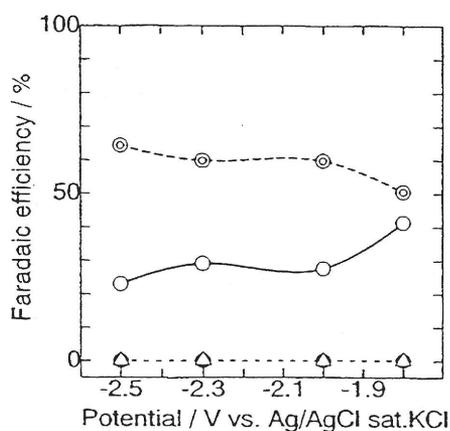


Fig. 3.4.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at In electrode (4.71 cm<sup>2</sup> of surface area) in methanol at 15 °C.

HCOOH, ⊙;

CO, ○;

CH<sub>4</sub>, △;

H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm<sup>-3</sup> KOH in methanol

緩衝溶液中におけるオンセット電位は、両方とも-1.5V(vs.Ag/AgCl)であると報告した<sup>1)</sup>。メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下での還元電流は、N<sub>2</sub>飽和下における還元電流より大きかった。水酸化カリウム/メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下でのインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムは、N<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムより貴な電位に移動した。カソード液のpHが還元電流やオンセット電位に影響したと思われる。オンセット電位を考慮して、メタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-1.8~-2.5Vの電位範囲で行った。

#### 3.4.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 3.4.2に水酸化カリウム/メタノール溶媒中のインジウム電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO<sub>2</sub>からの還元生成物は、ギ酸、CO、少量のメタンであった。ギ酸生成のファラデー効率は、電位を卑にするにつれて51%から64%まで増加した。一方、COのファラデー効率は、電位を貴にするにつれて23%から41%まで増加した。また、少量のメタンが生成した。坂田らは、20℃で50mM-KHCO<sub>3</sub>水溶液中におけるインジウム電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、ギ酸、CO、メタン、エチレン、エタンのファラデー効率はそれぞれ33.3, 14.7, 0.050, 0.0046, 0.0067%であることを報告した<sup>2)</sup>。さらに、0℃ではファラデー効率は、70.0%ギ酸、3.0%CO、0.001%メタン、0.00035%エチレン、0.0006%エタンであった<sup>2)</sup>。水酸化カリウム/メタノール中のインジウム電極では、エチレンとエタンは生成されなかったが、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は水溶液の場合より高かった。一般的に水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質としたインジウム電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素発生が0.2%以下に抑制された。ゆえに、メタノール溶媒中のインジウム電極は、他の金属電極と比較して水素がほとんど発生しない電極であると思われる。

水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、還元生成物の生成量は通電量に比例して増加することが確認されている<sup>2)</sup>。メタノール中で得られる還元生成物も、ファラデー則に従うことが期待される。したがって、還元生成物が電気化学的に生成していることを確認するため、メタノール中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における還元生成物の生成量への通電量の影響をFig. 3.4.3に示す。ギ酸、CO、メタン、水素の生成量は150Cまで通電量とともに直線的に増加した。これらの結果は、還元生成物のファラデー効率がほぼ一定であり、還元生成物は電気化

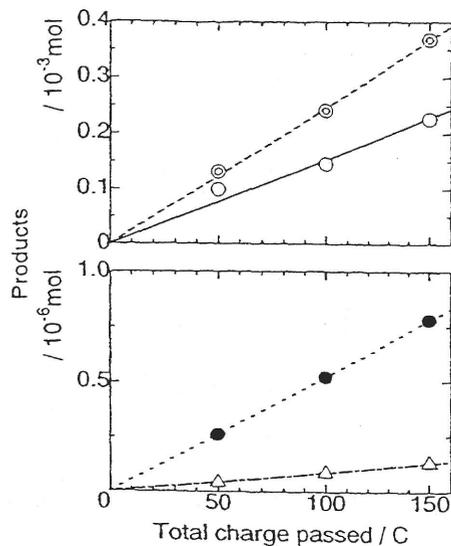


Fig. 3.4.3

Amounts of the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  on In electrode in methanol at  $15^\circ\text{C}$  plotted against the charge passed through the cell.

$\text{HCOOH}$ ,  $\odot$ ;                       $\text{CO}$ ,  $\circ$ ;  
 $\text{CH}_4$ ,  $\triangle$ ;                               $\text{H}_2$ ,  $\bullet$ ;

Surface area of cathode;  $4.71\text{ cm}^2$

Electrode potential;  $-1.8\text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl sat. KCl}$

Catholyte/anolyte:  $300\text{ mM-dm}^{-3}$   $\text{KOH}$  in methanol

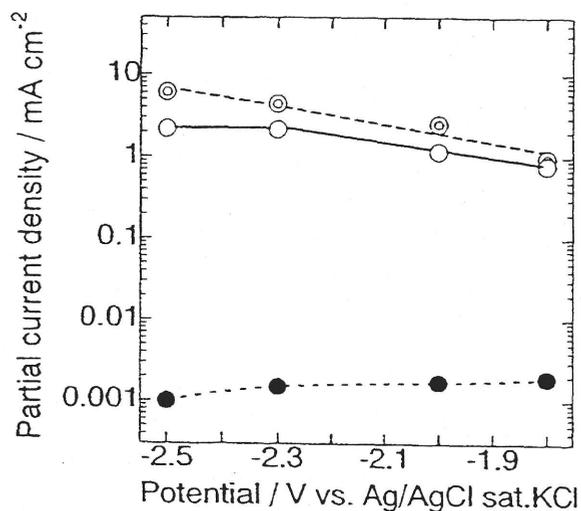


Fig. 3.4.4

Tafel plot of the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  with  $4.71\text{ cm}^2$  of surface area of In electrode in methanol at  $15^\circ\text{C}$ .

$\text{HCOOH}$ ,  $\odot$ ;                       $\text{CO}$ ,  $\circ$ ;                               $\text{H}_2$ ,  $\bullet$ ;

Catholyte/anolyte:  $300\text{ mM-dm}^{-3}$   $\text{KOH}$  in methanol

学的に生成したことを示していると思われる。0.3M水酸化カリウム/メタノール中へのCO<sub>2</sub>の溶解度は7.3ml/ml(330 $\mu$ molCO<sub>2</sub>/ml methanol)であるため、メタノールカソード液60ml中に438ml(19.6mmol)のCO<sub>2</sub>が存在している。50Cの通電量により、5.15ml(0.230mmol)のCO<sub>2</sub>を還元した。したがって、カソードの電極劣化を無視すると、カソード液中の全CO<sub>2</sub>を還元するためには、理論的には4000Cの通電量が必要になると推測された。

#### 3.4.5 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、溶媒中のCO<sub>2</sub>の拡散を検討するために、インジウム電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。その結果をFig. 3.4.4に示す。水素発生の部分電流密度は、電位を下げると徐々に減少した。ギ酸の部分電流密度は卑な電位範囲でも直線的に増加した。CO生成では、-2.3V付近から部分電流密度が増加せず、拡散が反応の律速となっていると思われる。CO<sub>2</sub>還元の最大電流密度は、-2.5Vの電位で8.3mA/cm<sup>2</sup>であった。水素発生の部分電流密度に対するCO<sub>2</sub>の部分電流密度の比は、429倍以上であった。

#### 3.4.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いたインジウム電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はギ酸、CO、少量のメタンであった。インジウム電極によるメタノール中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、ギ酸が優先的に生成したが、COも10~30%の効率で生成した。研究された電位範囲で、CO<sub>2</sub>還元のファラデー効率は86%以上であった。水素発生に対するCO<sub>2</sub>還元の部分電流密度の比は、約430以上であった。メタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、インジウム電極ではCO、ギ酸とも生成することが分かった。

### 3. 5 鉛電極による電気化学的還元

#### 3.5.1 緒言

鉛は重金属中では最も多量に産出される元素であり、工業的にも鉛管、鉛板などに用いられており、工業用電極材料として用いられやすい。水溶液中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、鉛電極を用いるとギ酸が主に生成することが報告されている<sup>1,2)</sup>。一方、アセトニトリル

Table 3.5.1 Apparatus and experimental conditions.

---

Electrochemical reduction	
cell	H-type cell
potentiostat/galvanostat	Hokuto HA-310
coulometer	Integrator 1109 (Fusou Seisakujo, Inc., Japan)
potential sweep	Hokuto HB-111 function generator
XY recorder	Graphtec WX1100
thermostat	NES Lab. Instruments, Inc., RTE-110
working electrode	Pb wire ( $\phi$ 0.5 mm $\times$ 180 mm, 99.9% purity)
counter electrode	Pt foil (30 mm $\times$ 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl (Horiba, 2060A-10T)
electrolyte	
catholyte	300 mmol-dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
anolyte	300 mmol-dm <sup>-3</sup> KOH in methanol
carbon dioxide	99.9999% purity (Kawase Sangyou, Inc., Japan)
potential	- 1.8 to - 2.5 V vs. Ag/AgCl sat. KCl
temperature	15 $\pm$ 0.5°C
Product analysis	
gas products	Gas-chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gas) FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> carrier gas)
liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

---

中の鉛電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元も報告されており、シュウ酸が主還元生成物であることが確認されている<sup>3)</sup>。これまで報告されている電気化学的還元結果のように、単一の還元生成物のみしか生成せず、還元生成物の選択性が高い場合、分離工程が必要でないため、そのような還元系は産業的には非常に有望であると思われる。本節では、メタノール溶媒中の鉛電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元について述べる。

### 3.5.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.5.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。水酸化カリウムを支持電解質として用いたが、電流密度が金、銀、チタン電極と比較して著しく低かったため、濃度を0.3Mに増加した。定電位で15℃において電気化学的還元を行った。流した総電荷量は50Cであった。

### 3.5.3 サイクリックボルタモグラム

初めに、メタノール溶媒における鉛電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。Fig. 3.5.1にCO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下の鉛電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。-2.6Vまでの電位範囲でサイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われた。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO<sub>2</sub>雰囲気下ではCO<sub>2</sub>還元が起こっていることが予想された。N<sub>2</sub>雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO<sub>2</sub>還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO<sub>2</sub>飽和下及びN<sub>2</sub>飽和下における還元電流は、それぞれ-1.7Vと-2.2V付近から増加し始めた。堀らは、CO<sub>2</sub>を飽和した0.1M KHCO<sub>3</sub>水溶液中と窒素を飽和した0.1Mリン酸緩衝溶液中におけるオンセット電位は、それぞれ-1.6V, -1.8V(vs.Ag/AgCl)であると報告した<sup>1)</sup>。メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下での還元電流は、N<sub>2</sub>飽和下における還元電流より大きかった。水酸化カリウム/メタノール溶媒におけるCO<sub>2</sub>飽和下での鉛電極によるサイクリックボルタモグラムは、N<sub>2</sub>飽和下におけるサイクリックボルタモグラムより貴な電位に移動した。カソード液のpHが還元電流やオンセット電位に影響したと思われる。オンセット電位を考慮して、鉛電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を-1.8~-2.5Vの電位範囲で行った。

### 3.5.4 ファラデー効率への電位の影響

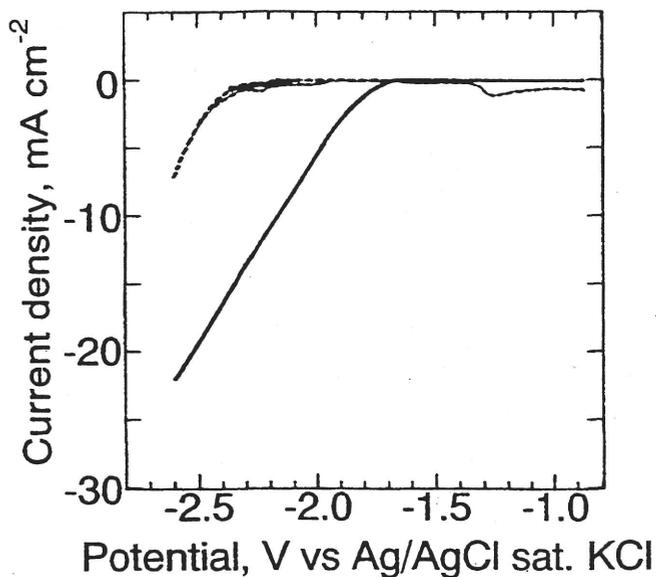


Fig. 3.5.1

Cyclic voltammograms on Pb electrode in methanol at 15 °C.

Solid line: under a CO<sub>2</sub> atmosphere;

broken line: under an N<sub>2</sub> atmosphere;

catholyte/anolyte: 300 mM-dm<sup>-3</sup> KOH in methanol.

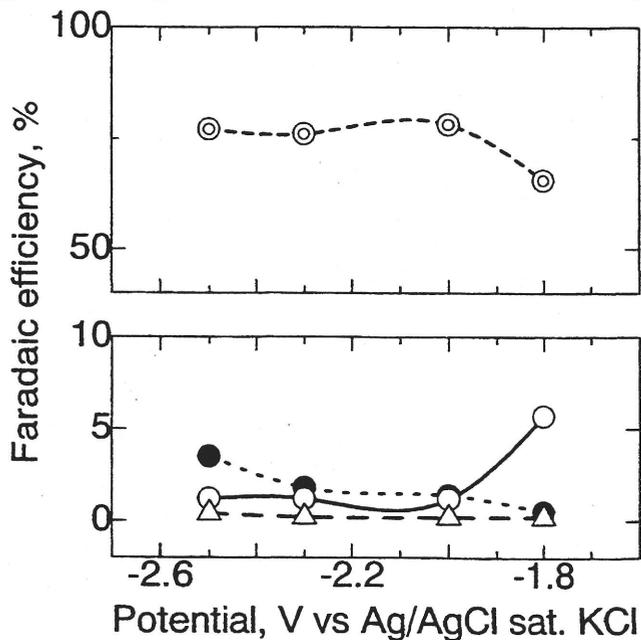


Fig. 3.5.2

Effect of the potential on the faradaic efficiencies for products from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at a Pb electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ⊙;

CO, ○;

CH<sub>4</sub>, △;

H<sub>2</sub>, ●;

Catholyte/anolyte: 300 mM dm<sup>-3</sup> KOH in methanol.

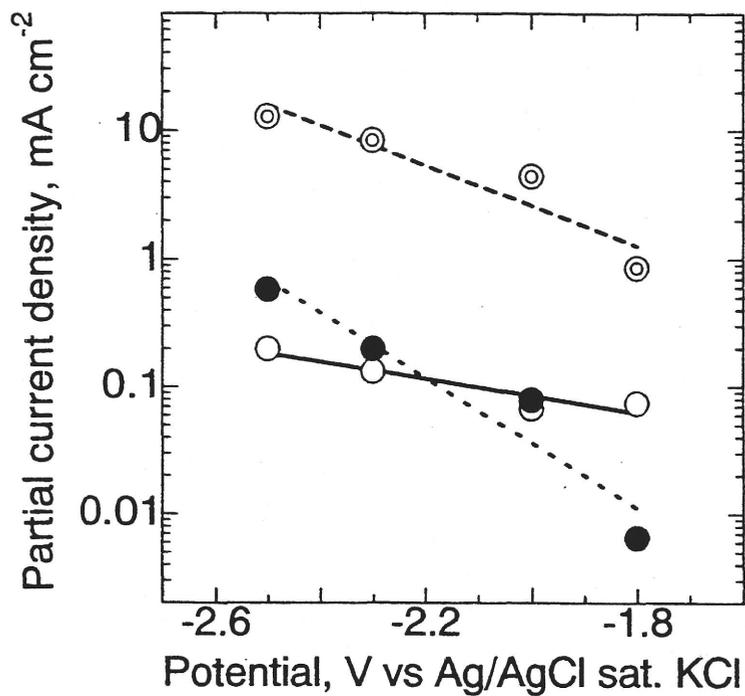


Fig. 3.5.3

Tafel plot of the products by electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at a Pb electrode in methanol at 15 °C.

$\text{HCOOH}$ ,  $\odot$ ;  $\text{CO}$ ,  $\circ$ ;  $\text{H}_2$ ,  $\bullet$ ;  $\text{HCOOH}$ ;

Catholyte/anolyte: 300  $\text{mM dm}^{-3}$  KOH in methanol.

Fig. 3.5.2に水酸化カリウム/メタノール溶媒中の鉛電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO<sub>2</sub>からの還元生成物は、ギ酸、CO、少量のメタンであった。-2.5V以下の電位では、溶液抵抗が大きいため50Cまでの電気化学的還元を行うことができなかった。ギ酸生成のファラデー効率は、-2.0V以下ではほぼ一定であったが、それより貴な電位では66%まで徐々に減少した。COのファラデー効率は、-2.0Vより卑な電位ではほぼ一定であったが、-2.0V以上では電位とともに増加した。メタンは全ての電位範囲で0.4%以下であった。坂田らは、20℃で50mM-KHCO<sub>3</sub>水溶液中における鉛電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、ギ酸とCOのファラデー効率はそれぞれ9.9%、0.06%であることを報告した<sup>2)</sup>。さらに、0℃ではギ酸とCOのファラデー効率はそれぞれ16.5%、0.12%であった。しかし、水酸化カリウム/メタノール溶媒中の鉛電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、CO<sub>2</sub>からギ酸への生成が高い効率で優勢に起こることが分かった。一般的に、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質とした鉛電極を用いたメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、水素発生が3.5%以下に抑えられた。

### 3.5.5 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元において、溶媒中のCO<sub>2</sub>の拡散を検討するために、鉛電極を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。その結果をFig. 3.5.3に示す。ギ酸、CO、水素生成の部分電流密度は、卑な電位範囲でも直線的に増加した。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO<sub>2</sub>の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソードへの十分高いCO<sub>2</sub>供給が達成されているのであろう。水素発生の部分電流密度に対するCO<sub>2</sub>の部分電流密度の比は、22倍以上であった。

### 3.5.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いた鉛電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はギ酸、CO、少量のメタンであった。今回の実験における全ての電位範囲で、ギ酸生成が高い効率で選択的に起こることが分かった。水素生成の電流密度は、3.5%以下に抑えられた。本還元系では、水溶液中の還元結果<sup>1,2)</sup>と類似して、ギ酸が主に生成することが分かった。



化水素類を生成する金属電極(Cu)、2) COを主に生成する金属電極(Au, Ag)、3) ギ酸を主に生成する金属電極(Pb)、4) COとギ酸とも生成する2) と3) の中間的なグループ(Ti, In)などに分類することができた。

Table 3.6.1 Electrochemical reduction products of CO<sub>2</sub> on various metallic electrodes in methanol-based catholyte.

Cathode	Potential /V	Faradaic efficiency (%)				
		CO	HCOOH	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Total
Au	-2.4 <sup>1</sup>	72.5	4.2	-	21.6	98.3
Ag	-6.0 <sup>1</sup>	87.9	8.9	-	3.0	99.8
Ti	-2.0 <sup>1</sup>	19.5	32.0	0.1	26.5	78.1
In	-1.8 <sup>2</sup>	41.4	50.6	0.1	0.1	92.2
Pb	-2.5 <sup>2</sup>	5.4	76.0	0.2	1.3	82.9

<sup>1</sup> vs. SCE, <sup>2</sup> vs. Ag/AgCl sat.KCl.

CO<sub>2</sub>の電気化学的還元における還元生成物の分布により、金属電極がグループ分けできることは、水溶液中やプロピレンカーボネート溶媒中で確認されている<sup>1-3)</sup>が、その明確な理由はまだ説明されていない。 $\bullet\text{CO}_2^-$ は、やや折れ曲がった構造を持つが、吸着されたときの配位モードは、C-Oの2原子が吸着するside-on型、C原子の位置で吸着するC配位型、O原子の一つのみが吸着するend-on型が考えられている。CO<sub>2</sub>の電気化学的還元における反応選択性は、 $\bullet\text{CO}_2^-$ の吸着がside-on型で起こるか、C配位型で起こるかによって説明できるとした報告があるが<sup>18)</sup>、それを十分に支持するに足る十分な根拠は示されていない。

金属電極のこのような反応選択性に関して、過去の報告からいくつかの示唆が得られる。まず、水溶液やメタノール中でギ酸を生成させる鉛のような金属では、Aylmer-Kellyらは電極上で紫外可視スペクトルの測定結果により、 $\bullet\text{CO}_2^-$ は電極上に吸着しておらず、電解溶液中に存在していることを報告している<sup>19)</sup>。また、Saveantらは、鉛や水銀電極上でのCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を種々の反応条件で調べ、その結果から水溶液中のギ酸の生成スキームは、中間種が電極にほとんど吸着しないと仮定して理解できることを示した<sup>20)</sup>。また、堀らは様々な実験結果より、CO生成金属では $\bullet\text{CO}_2^-$ は電極表面で吸着により著しく安定化されて

いることを推定した<sup>21)</sup>。以上のことから、メタノール溶媒中でのCO<sub>2</sub>の電気化学的還元においても、中間種 $\bullet\text{CO}_2^-$ の金属電極表面における吸着安定性により、反応選択性が生じたと思われる。メタノール溶媒中において、 $\bullet\text{CO}_2^-$ が電極表面上で吸着安定化する金や銀電極は、CO生成が優勢に起こり、ほとんど吸着安定化しない鉛電極などは、ギ酸生成が優先的に起こると思われる。チタンやインジウム電極では、メタノール溶媒中において中間的な吸着安定性を示したため、ギ酸とCOとも生成したと予想される。

第2章で述べたようにメタノール溶媒中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、銅電極のみが炭化水素類を生成し、他の金属電極では炭化水素類はほとんど生成しなかった。この炭化水素類の発生機構を明確に説明することはできないが、以下のような要因の可能性が考えられる。銅の原子間距離は2.05Åであり、 $\bullet\text{CO}_2^-$ の炭素・酸素原子間の距離に非常に近い<sup>18)</sup>。したがって、 $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの2つの酸素イオンが両方とも銅表面に存在することが可能であると思われる。すると、 $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの一方のO原子が切れて、反応中間体COが生成し、さらにO原子が切れると同時に水素イオンと反応し、前節2.4で述べたように吸着中間種であるメチレン基を生成することができる。その後、メタン、エチレンなどの炭化水素類として安定化すると思われる。ゆえに、原子間距離などの要因により、二つのO原子を切ることにより中間種であるメチレン基を生成できる銅金属のみが、炭化水素類を生成すると思われる。

### 3. 7 第3章の要約

メタノール溶媒を用いて各種金属電極によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元を行った。金と銀電極では、主にCOが主還元生成物となり、水溶液やプロピレンカーボネート中の還元特性と類似していた。鉛電極を用いると、ギ酸が主として生成され、水溶液中とは類似していたが、シュウ酸を生成するプロピレンカーボネート溶媒とは異なる結果となった。チタンとインジウム電極では、CO、ギ酸とも比較的高いファラデー効率で生成した。チタン電極は、水溶液中ではほとんどCO<sub>2</sub>の還元を行わず、水素を発生するが、メタノール溶媒ではCO<sub>2</sub>の還元が進行し、CO、ギ酸とも生成された。インジウム電極は、水溶液中ではギ酸の生成が報告され、プロピレンカーボネート溶媒ではCOが主として生成されることが報告されているが、メタノール溶媒中ではCO、ギ酸とも生成することが分かった。これらの金属電極による反応選択性は、金属電極表面上での反応中間体 $\bullet\text{CO}_2^-$ の吸着安定性に依存すると思われる。本研究で得られた結果から、将来的に本システムが工業化された場合、電極金属の種類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。

文献

1. Y. Hori, H. Wakabe, T. Tsukamoto and O. Koga, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 897.
2. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe and T. Sakata, *T. J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1772.
3. S. Ikeda, T. Takagi and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2517.
4. D.R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 72 nd edn., CRC Press, Boston, MA, 1991, pp. 6-4, 3-321.
5. K. W. Frese, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3338.
6. 藤島昭, 相澤益男, 井上徹 : "電気化学測定法", (1984), 技報堂出版.
7. R. J. Clarke, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, (Edited by J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson), pp. 359-362, Pergamon Press, Oxford (1973).
8. K. Christmaun, *Surf. Sci. Ref.*, 9 (1988) 163.
9. A. V. Zakharian, N. V. Ositrova and YuB Vassiliev, *Elektrokhimiya*, 12 (1976) 1854.
10. K. Ohkawa, Y. Noguchi, S. Nakayama, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Electroanal. Chem.*, 369 (1994) 247.
11. X. Jiang, S. Li, C. Duan and M. Li, *Lubr. Eng.*, 46 (1990) 529.
12. S. Nakabayashi and A. Kira, *Electroanal. Chem.*, 319 (1991) 381.
13. A. Naitoh, K. Ohta, T. Mizuno, H. Yoshida, M. Sakai and H. Noda, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2177.
14. D. Canfield and K.W. Frese, Jr., *J. electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1772.
15. K.W. Frese, Jr. and D. Canfield, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) No.11.
16. K.W. Frese, Jr. and S. Leach, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 259.
17. M. Beley, J.P. Collin, R. Ruppert and J.P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7461.
18. 橋本和仁, 日本化学会第59回春季年会講演要旨集, III (1990) 2200.
19. A.W.B. Aylmer-Kelly, A. Bewick, P.R. Bantrill and A.M. Tuxford, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 56 (1973) 96.
20. C. Amatore and J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5021.
21. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi and S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 728.

## 第4章 高圧下での新規な反応場におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元

これまでのTiO<sub>2</sub>粉末を用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元は、常温常圧における水溶液中で幅広く研究されてきた<sup>1-3)</sup>。しかし、この条件下ではCO<sub>2</sub>の低い溶解度のため<sup>4)</sup>、水溶液中のCO<sub>2</sub>の濃度は非常に低く、競争反応である水素発生反応が起こり、CO<sub>2</sub>還元が妨げられる問題点があった。また、常温常圧条件下ではこれまでCOとギ酸が主な還元生成物であり、メタンやエチレンなどの高次な還元生成物は得られていない<sup>1-3)</sup>。そこで、CO<sub>2</sub>圧力を増加させれば、水溶液中のCO<sub>2</sub>の濃度を増加させ、CO<sub>2</sub>還元の効率を向上させることができると思われ、高次な還元生成物ができる可能性も期待される。安達らは2.5MPaまでの高圧下における水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行い、常圧下で生成することができなかつたメタンの生成を報告したが<sup>5,6)</sup>、その生成速度は非常に低かつた。本研究では、2-プロパノールをホールスカベンジャーとして用い、安達らの高圧下における系で還元反応と同時に起こる酸化反応の速度を増加させ、メタンの生成速度を増加させることを試みた。続いて、水にCO<sub>2</sub>を溶かし込むのではなくCO<sub>2</sub>自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件のままでCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行うことを試みた。

### 4. 1 ホールスカベンジャーを用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元

#### 4.1.1 緒言

半導体光触媒を用いた光化学的還元では、還元反応と酸化反応が近傍で起こるため、それぞれの反応を分離することは難しく、同じ系でそれぞれの反応を進行させることになる。通常の水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元では、酸化反応として水の分解が起こり、酸素が発生するが、この酸化反応の速度を増加させれば、CO<sub>2</sub>還元反応の速度も増加すると思われる。したがって、酸化されやすい有機溶媒をホールスカベンジャーとして還元系に添加すれば、CO<sub>2</sub>の光化学的還元を促進させることができると思われる。

これまで高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元では、常圧の光化学的還元では生成することができなかつたメタンやエチレンなどの炭化水素類を生成することが報告されたが<sup>5,6)</sup>、その生成速度は非常に低かつた。本研究では、2-プロパノールをホールスカベンジャーとして用いて高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行い、還元生成物であるメタンの生成速度の増加を試みた。

#### 4.1.2 装置及び実験条件

CO<sub>2</sub>光化学的還元のための高圧用ステンレスセルをFig. 4.1.1に示す。この高圧用ステンレスセルの容積は43mlであり、側面には市販の高圧用窓(直径21mm)を取り付けた。この窓は340nm以上の光を透過し、340~390nmの光はTiO<sub>2</sub>のバンドギャップのエネルギー(3.0eV)より大きいいため、電子とホールを生成することができる。ステンレスセルからの汚染とそのCO<sub>2</sub>還元への触媒効果を防ぐために、セルの内側をテフロンで完全に覆った。光照射している間、ステンレスセルは20℃で一定に保った。TiO<sub>2</sub>(100mg)を1.0Mの2-プロパノール水溶液(純水中7.6%プロパノール)に懸濁し、ステンレスセルに移した。高純度のCO<sub>2</sub>(99.9999%)を30分間流して内部を置換した後、バルブを閉じて、目的のCO<sub>2</sub>圧力まで増加させた。光還元を行う前にCO<sub>2</sub>中の微量の汚染物(炭化水素類、CO)を調べたが、検出されなかった。キセノンランプ(4.2kW)で光照射している間、マグネチックスターラーで水溶液中にTiO<sub>2</sub>粉末を連続的に分散した。光強度は0.62kW/m<sup>2</sup>であった。ガス状の還元生成物の分析には、FID及びTCDガスクロマトグラフィーを用いた。液体還元生成物の分析には、UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフィー及びFIDガスクロマトグラフィーを用いた。

#### 4.1.3 ポジティブホールスカベンジャーの効果

光半導体触媒を用いた光化学的還元は、電気化学的手法と異なり、還元反応と酸化反応が近傍でおこるため、それぞれの反応を分離することは難しい。光半導体触媒によるCO<sub>2</sub>の光化学的還元では、酸化反応として水の分解が起こり、酸素が発生する。還元反応と酸化反応は同時に起こるため、CO<sub>2</sub>の還元反応を促進させるためには、同時に起こる酸化反応を促進させる必要がある。ポジティブホールが消費されずに残ったままになると、還元反応の進行を妨げることになる。したがって、水の分解(酸化)より、反応が進行しやすい有機溶媒を還元系に添加し、有機溶媒を酸化させてポジティブホールを消費することにより、CO<sub>2</sub>の光化学的還元を進行させることができると思われる。Hengleinらは、半導体光触媒における電子とホールのスカベンジャーの効果を検討し、ZnSを用いてアルコールの酸化とCO<sub>2</sub>の還元が同時に進行することを見出し、目的の光触媒反応を速やかに進行させるためにはスカベンジャーの役割が重要になることを指摘した<sup>7)</sup>。さらに、ChoiとHoffmann<sup>8)</sup>は、TiO<sub>2</sub>を用いた四塩化炭素の光化学的分解において2-プロパノール、メタノール、t-ブタノールなどの電子供与体の効果を検討した。四塩化炭素の光化学的分解において、2-プロパノールの添加が最も効果的であることが分かったため、本研究では2-プロパノールをホールスカベンジャー

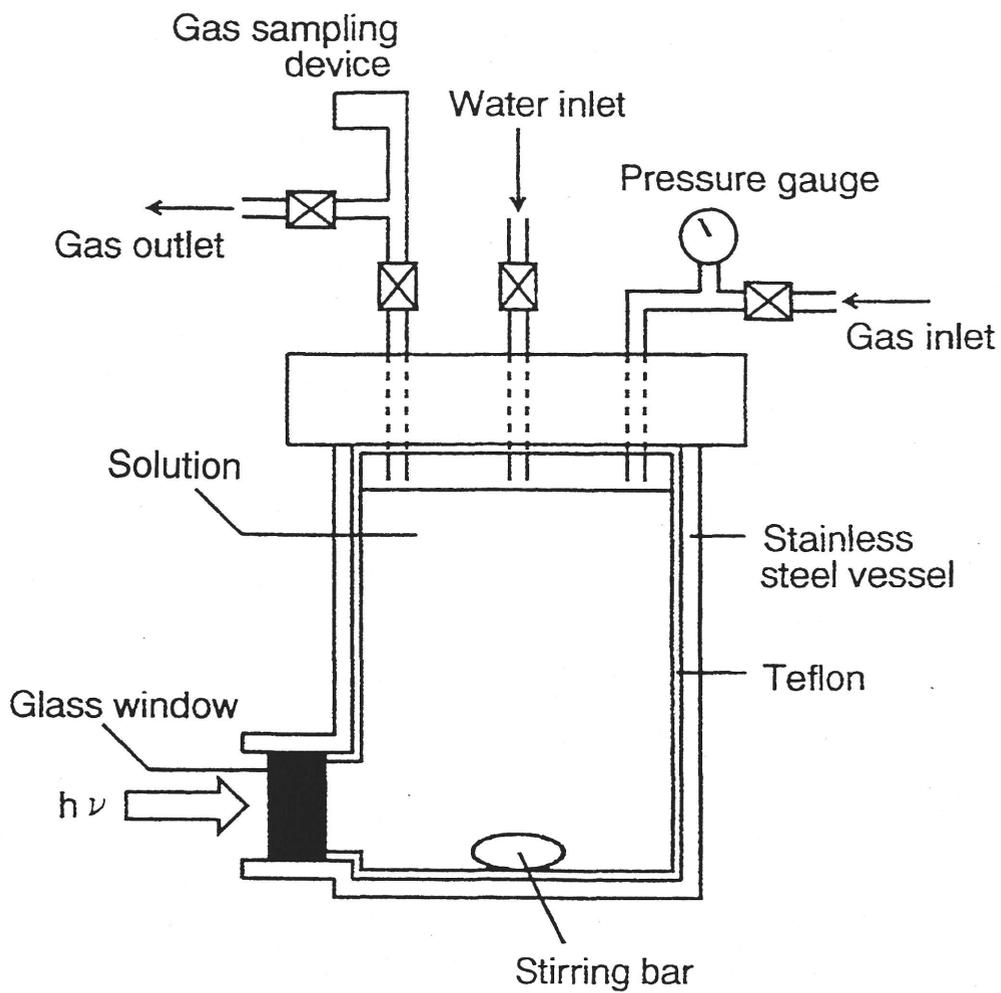


Fig. 4.1.1  
 Stainless steel vessel for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under high CO<sub>2</sub> pressure.

として用いた。

光照射時間を5時間として、高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元において2-プロパノールの効果を検討した(Table 4.1.1)。2-プロパノールが存在しない系では、CO<sub>2</sub>は還元されなかった。しかし、2-プロパノールを添加するとCO<sub>2</sub>の光化学的還元によりメタンが生成した。2-プロパノールの酸化生成物であるアセトンの生成も確認された。これらの結果から、高圧下でのCO<sub>2</sub>の光化学的還元において2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、2-プロパノールの添加がメタンの生成を促進したと考えられる。本研究では、1.0Mの2-プロパノール水溶液(純水中7.6%プロパノール)を溶媒として用いた。

#### 4.1.4 CO<sub>2</sub>圧力の影響

井上<sup>3)</sup>は、常圧における水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元によりギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールが生成することを報告したが、ガス状の還元生成物は検出されなかった。しかし、高圧下におけるTiO<sub>2</sub>を用いた水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元において、メタンとエチレンの生成を観測した<sup>5,6)</sup>。したがって、2-プロパノールを添加した系におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元におけるCO<sub>2</sub>圧力の影響を検討した(Table 4.1.2)。CO<sub>2</sub>圧力が2.8MPaまで増加するにつれてメタンの生成は増加した。同様な傾向が、2-プロパノールを添加していない系でのCO<sub>2</sub>の光化学的還元においても見られた<sup>6)</sup>。したがって、TiO<sub>2</sub>を用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元において、高い圧力がメタン生成に効果的であることを確認した。これは、圧力が増加するにつれてTiO<sub>2</sub>の表面サイトの吸着化学種が水素から炭素に変化し、炭素と水素化学種の反応が促進され、メタンなどの炭化水素類の生成が増加したと考えられる。水溶液中では、2.5MPaのみで少量のエチレンが生成された<sup>6)</sup>。しかし、2-プロパノール存在下では、より高圧領域でさえエチレンの生成は観測されなかった。これは、メタンの生成が促進されたため二量化が起こらず、エチレンの生成が抑制されたと考えられる。0.75MPaの圧力のみでギ酸の生成が観測された。数回測定を行ったが、この圧力のみでギ酸が生成された。この理由は明らかではないが、高圧下におけるTiO<sub>2</sub>を用いた水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元において、メタノールの生成曲線は1.0MPa付近でピークとなった<sup>6)</sup>。したがって、1.0MPa付近におけるCO<sub>2</sub>の光触媒還元は特異的であると思われる。

還元生成物の燃焼熱の総計を照射された光のエネルギーの合計で割ることにより、光変換効率を計算した(Table 4.1.2)。最大のエネルギー変換効率は0.0065%であった。この値は、TiO<sub>2</sub>を用いた常圧における水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元の値より大きかった<sup>9)</sup>。

Table 4.1.1

Effect of iso-propyl alcohol on the photocatalytic reduction of high pressure CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>.

Concentration of 2-propanol, mol L <sup>-1</sup>	Yield of CH <sub>4</sub> 10 <sup>-6</sup> mol•(g-Ti) <sup>-1</sup>
0	0
1.0	1.2
3.0	0.62

TiO<sub>2</sub>, 100mg; irradiation time, 5h; pressure 2.8 MPa, temperature, 293 K.

Table 4.1.2

Effect of CO<sub>2</sub> pressure on the photocatalytic reduction of high pressure CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> suspensions in iso-propyl alcohol solution.

CO <sub>2</sub> pressure MPa	Products, 10 <sup>-6</sup> mol•(g-Ti) <sup>-1</sup>		Energy Conversion Efficiency, % <sup>b</sup>
	CH <sub>4</sub>	HCOOH	
0.20	0.10	- <sup>a</sup>	0.00055
0.75	0.42	2.3	0.0059
1.6	0.70	- <sup>a</sup>	0.0038
2.3	0.62	- <sup>a</sup>	0.0034
2.8	1.2	- <sup>a</sup>	0.0065

TiO<sub>2</sub>, 100 mg; irradiation time, 5 h; temperature, 293 K;  
Medium, 1.0 mol L<sup>-1</sup> iso-propyl alcohol.

<sup>a</sup> less than detectable level (< 0.1)

<sup>b</sup> 100(Heat of combustion of products) / (Incident light energy)

#### 4.1.5 光照射時間の影響

メタン生成のための最適な光照射時間を選択するために、光照射時間の影響を調べた(Fig. 4.1.2)。メタンの生成は光照射3時間まで急激に増加した。3時間以後は、メタンの生成は10時間までに徐々に減少した。これらの現象は、光触媒の活性の低下、気液界面におけるメタンの分解に起因すると思われる。最大のメタン生成量は光照射3時間で $1.3\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}\text{h}^{-1}$ であり、これは還元生成速度 $0.43\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}\text{h}^{-1}$ に相当する。2℃の低温において $\text{CO}_2$ と水蒸気の存在下における光化学的還元において、メタン $0.044\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}$ が6時間において生成した<sup>10)</sup>。石谷らは、650Torrにおける $\text{TiO}_2$ を用いた $\text{CO}_2$ の光化学的還元において、光照射5時間で $0.078\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}$ のメタンが生成した<sup>11)</sup>。本研究で得られたメタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在していない従来の生成速度と比較して8倍以上であった<sup>6)</sup>。また、最大生成量はホールスカベンジャーを添加していない場合と同程度であり<sup>6)</sup>、他の条件で得られた場合より多かった<sup>9-12)</sup>。ホールスカベンジャーとして2-プロパノールの添加は、 $\text{TiO}_2$ を用いた高圧 $\text{CO}_2$ の光化学的還元におけるメタンの生成速度の増加に効果的であることが分かった。

#### 4.1.6 反応機構の検討

$\text{CO}_2$ の光触媒還元のマカニズムに関する研究報告が多数報告されてきている。 $\text{TiO}_2$ と銅の粉末を含む $\text{CO}_2$ 飽和の水溶液において、メタノール、ホルムアルデヒド、メタン、 $\text{CO}$ の形成反応が $\text{TiO}_2$ 上で起こり、銅上で $\text{O}_2$ が形成されることを平野らは提案した<sup>9)</sup>。安保と千葉<sup>12)</sup>は、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の存在下で $\text{TiO}_2$ 触媒にUV照射すると、中間体として $\cdot\text{C}$ ラジカル、 $\text{H}$ 原子、 $\text{Ti}^{3+}$ が生成することを電子スピン共鳴により確認した。実験結果と文献<sup>1-3,5-12)</sup>から、 $\text{TiO}_2$ 粉末を半導体光触媒とした高圧下における $\text{CO}_2$ の光化学的還元におけるメタンとギ酸の生成プロセスは、Fig. 4.1.3であると考えられる。 $\text{CO}_2$ 圧力が高い領域では、光照射している間 $\cdot\text{C}$ ラジカルの形成が促進させられると思われ、高い $\text{CO}_2$ 圧力がメタンの生成に効果的であろう。さらに、酸化反応が促進されたため、全体的な $\text{CO}_2$ の還元反応も促進したと考えられる。

#### 4.1.7 まとめ

$\text{TiO}_2$ 光触媒を用いた高圧下における $\text{CO}_2$ の光化学的還元において、ホールスカベンジャーとして2-プロパノールの効果を検討した。 $\text{CO}_2$ からの主な還元生成物はメタンであった。ホールスカベンジャーを用いた本還元システムでは、エチレンは生成されなかったが、メタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在しない従来の生成速度と比較して8倍以上に



なった。この結果から、2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光触媒還元においてメタンの生成速度を増加させることが分かった。ホールスカベンジャーとして用いた2-プロパノールは、アセトンへの酸化が確認させた。半導体光触媒を用いた光化学的還元では、還元反応と酸化反応が近傍で起こるため、それぞれの反応を分離することは難しく、同じ系でそれぞれの反応を進行させることになる。したがって、ホールスカベンジャーを用いて酸化反応を増加させれば、CO<sub>2</sub>還元反応の速度も増加するため、高圧下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元のような高次の還元生成物を生成できる系においても、ホールスカベンジャーの添加が非常に効果的であったと思われる。

## 4. 2 液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元

### 4.2.1 緒言

半導体光触媒を利用したCO<sub>2</sub>の光化学的還元に関する研究は幅広く行われてきているが<sup>1-3)</sup>、それらの研究では、これまで常温常圧条件下で水溶液中にCO<sub>2</sub>を飽和して行ってきた。近年、高圧下における水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元が検討されているが、この方法も水溶液にCO<sub>2</sub>を溶かし込む方法であり、CO<sub>2</sub>自身を溶媒とする高圧下でのCO<sub>2</sub>の光化学的還元に関する報告は全く無かった。液体CO<sub>2</sub>を溶媒として用いる場合、液体CO<sub>2</sub>が非極性、非導電性であるため電気化学的還元や光電気化学的還元では支持電解質の添加を必要とする<sup>13)</sup>。しかし、半導体光触媒を用いた光化学的還元ではこれらの性質は問題にならない。また、半導体光触媒を用いた液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元では、系に多量のCO<sub>2</sub>が存在することにより、多量のCO<sub>2</sub>を固定化できる可能性がある。本研究では、ステンレス製耐圧セルの中でCO<sub>2</sub>を液化させ、液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行い、液化条件下でCO<sub>2</sub>の還元反応を進行させることを試みた。

### 4.2.2 装置及び実験条件

#### 1. 光化学的還元

液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元を用いた高圧用ステンレスセルは、Fig. 4.1.1に示したものと同様なセルを用いた。光照射している間、ステンレスセルは20℃で一定に保った。粉末TiO<sub>2</sub>(50mg)をステンレスセル内に入れ、高純度のCO<sub>2</sub>(99.9999%)を30分間流して、内部を置換した後、バルブを閉じて、6.5MPaまで圧力を増加させた。ステンレスセル側面に備

え付けられた窓より、この圧力でCO<sub>2</sub>が液化することを確認した。キセノンランプ(990W)で光照射している間、マグネチックスターラーを用いて液体CO<sub>2</sub>中にTiO<sub>2</sub>粉末を連続的に分散した。光照射した後、CO<sub>2</sub>圧力は常圧に戻され、CO<sub>2</sub>雰囲気下で純水5mlを加えた。ガス状の還元生成物の分析には、FID及びTCDガスクロマトグラフィーを用いた。ガス状の還元生成物は、光照射終了後及び純水を加えた後の2回行った。液体還元生成物の分析には、UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフィー及びFIDガスクロマトグラフィーを用いた。

## 2. 電子スピン共鳴測定

光照射した後、CO<sub>2</sub>圧力を常圧に戻し、TiO<sub>2</sub>粉末をCO<sub>2</sub>雰囲気下でESR管に移した。TiO<sub>2</sub>粉末のESRスペクトルはJES-TE200(JEOL, X-band, 100 kHz)を用いて77Kで測定した。g値は、DPPH(2.0036)を参照した。

### 4.2.3 液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元

水は液体CO<sub>2</sub>にほとんど溶けないため<sup>14)</sup>、水を添加しない条件で液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行った。光照射した後、気層中には還元生成物を検出することはできなかった。しかし、還元生成物(または反応中間体)が光照射したTiO<sub>2</sub>表面上に吸着していることが考えられたため、CO<sub>2</sub>圧を常圧に戻し、CO<sub>2</sub>雰囲気下で少量の純水(5ml)を添加し、その純水の中でTiO<sub>2</sub>粉末を攪拌した。ガス状の還元生成物は得られなかったが、純水中にギ酸を検出することができた。この結果は、TiO<sub>2</sub>表面上の反応中間体が水と反応し、ギ酸が生成したと考えられる。ゆえに、1)液体CO<sub>2</sub>中におけるTiO<sub>2</sub>への光照射、2)純水の添加、の2段階によって液化条件下におけるCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行うことにした。同様な方法が、CO<sub>2</sub>が無い高純度の窒素雰囲気下で行われたが、還元生成物は得られなかった。さらに、光照射を行わずに実験を行ったが、同様に還元生成物は得られなかった。これらの結果から、ギ酸はCO<sub>2</sub>の光化学的還元より生成したと結論づけられた。ギ酸の生成量への温度と圧力の影響を検討するため、TiO<sub>2</sub>粉末への光照射を様々な温度(0, 5, 10, 15, 20, 25 °C)と圧力(5.0, 6.0, 6.5, 7.0, 8.0 MPa)の条件下で行った。しかし、ギ酸の生成量はほとんど一定で、温度と圧力による影響はほとんど見られなかった。液体CO<sub>2</sub>の密度は、これらの条件下でほとんど変化しない<sup>14)</sup>。したがって、TiO<sub>2</sub>の表面サイトとCO<sub>2</sub>の相互作用、またはTiO<sub>2</sub>の触媒能が温度と圧力にほとんど影響を受けないと思われる。ギ酸生成の再現性を考慮して、温度20°C及び圧力6.5MPaの条件で以後の光照射を行った。

#### 4.2.4 光照射時間の影響

最適な照射時間を選択するために、ギ酸の生成量への照射時間の影響を調べた(Fig. 4.2.1)。光照射時間が5時間まではギ酸の生成量は急激に増加した。5時間から30時間まではギ酸の生成量の増加割合は徐々に抑制された。この間、分散されたTiO<sub>2</sub>粒子の凝集が観測され、粉末粒子の分散状態が悪くなった。したがって、5時間以降におけるギ酸の生成量の増加割合の減少は、TiO<sub>2</sub>粒子の凝集による光触媒活性の低下に起因していると考えられた。ギ酸の生成量は、30時間で最大 $8.4\mu\text{mol}\cdot(\text{g-cat})^{-1}$ に達した。この値は、石谷ら<sup>11)</sup>及び平野ら<sup>9)</sup>により得られた値より大きかった。30時間以上で、ギ酸の生成量は増加から減少に変わった。この理由は明らかではないが、凝集による光触媒活性の低下、TiO<sub>2</sub>粉末の吸着能の低下、反応中間体によるTiO<sub>2</sub>表面の吸着サイトの飽和、TiO<sub>2</sub>表面のポジティブホールと反応中間体との再結合などの理由から起こったと思われる。

#### 4.2.5 触媒表面積の影響

CO<sub>2</sub>からの反応中間体がTiO<sub>2</sub>の表面上に蓄積しているとする、光触媒TiO<sub>2</sub>の総表面積の増加とともにギ酸の生成量は増加するはずである。このことを確かめるために、ギ酸の生成量へのTiO<sub>2</sub>の表面積の影響を検討した(Fig. 4.2.2)。TiO<sub>2</sub>の表面積は、約1.0m<sup>2</sup>までTiO<sub>2</sub>の量とほぼ比例関係であることをBET吸着法により確かめた。約0.4m<sup>2</sup>までTiO<sub>2</sub>の表面積の増加とともにギ酸の生成量は直線的に増加した。それ以上の表面積では、ギ酸生成量の増加割合は低下した。この現象は、液体CO<sub>2</sub>中のTiO<sub>2</sub>の量が多すぎるため、光散乱が起り、光が全ての触媒粒子に到達しないためであろう。得られた結果から、TiO<sub>2</sub>表面上の反応中間体の密度を推測した。全ての反応中間体がTiO<sub>2</sub>表面上に存在し、純水によりギ酸にプロトン化されると仮定すると、反応中間体は1mm<sup>2</sup>当たり約 $5.8 \times 10^{12}$ 個と見積もられた。この値は、CO<sub>2</sub>の単分子層の密度より数十分の1であった<sup>4)</sup>。したがって、密度は希薄であり、反応中間体はTiO<sub>2</sub>の特別な表面サイトに存在していると考えられる。

#### 4.2.6 反応機構の検討

TiO<sub>2</sub>粉末を用いた液体CO<sub>2</sub>中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元における反応メカニズムを明らかにするために、TiO<sub>2</sub>粉末のESR解析を行った。光照射した後、TiO<sub>2</sub>触媒のESRスペクトルをFig. 4.2.3に示した。ESRスペクトルは、2個の異なったラジカル種から構成されていると考えられた。これまでに報告された文献<sup>12)</sup>から、 $g_{\perp}$ 値1.981のシグナルは光生成したTi<sup>3+</sup>の特徴的なピークである。Hengleinら<sup>15)</sup>は、近年2電子還元において1電子を取得した時に形成さ

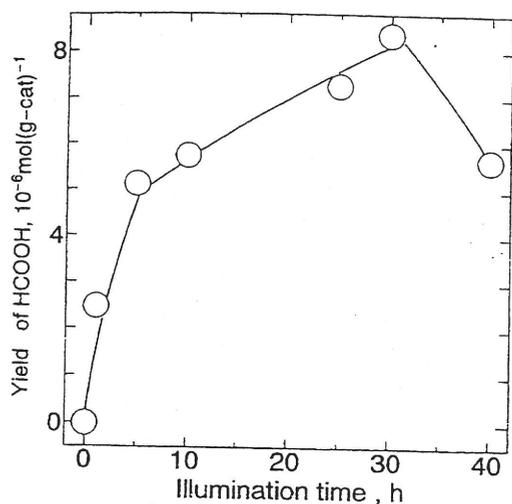


Fig. 4.2.1

Effect of illumination time on yield of formic acid.

$\text{TiO}_2$ : 50 mg, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

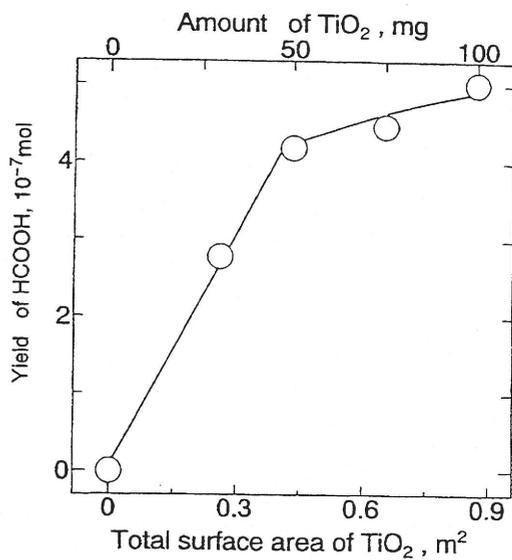


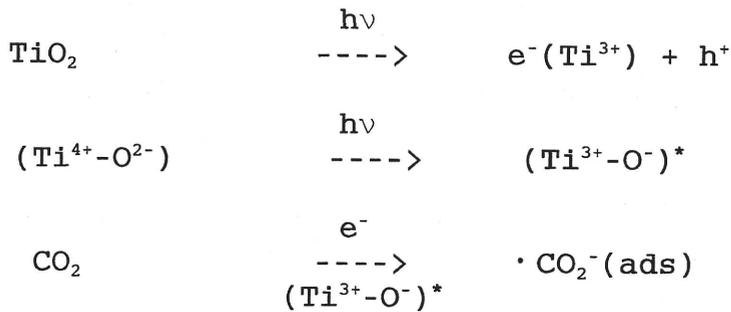
Fig. 4.2.2

Effect of total surface area of  $\text{TiO}_2$  on yield of formic acid.

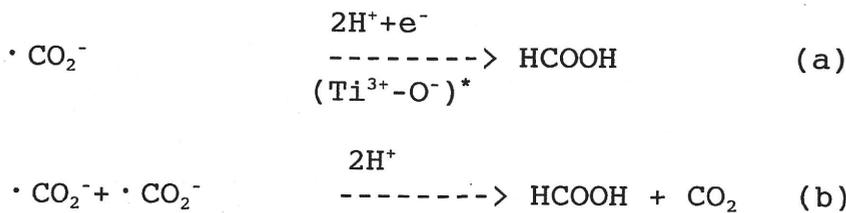
Illumination time: 30 h, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

れる $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルはZnS粒子に強く吸着していることを示した。また、山中ら<sup>16,17)</sup>は $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルをESR測定によりg値2.00付近に検出したと述べた。したがって、 $g_{\perp}$ 値2.015のもう一つのシグナルは、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルから構成されていると思われる。ブランク実験として高純度の窒素雰囲気下で $\text{TiO}_2$ の光照射を行ったところ、このシグナルは観測されなかった。本実験で得られた結果と文献<sup>1-3,5-12)</sup>から、液体 $\text{CO}_2$ 中の $\text{TiO}_2$ への光照射及び純水によるプロトン化によるギ酸の生成プロセスは、以下のように推測された。

#### 光照射過程



#### プロトン化過程



$\text{TiO}_2$ のバンドギャップより大きいエネルギーを有する光は、 $\text{TiO}_2$ により吸収された時、電子( $e^-$ )と正孔( $h^+$ )の対、すなわち励起状態 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ が触媒中に形成される。次に、格子中の電子と正孔は分離され、再結合をさけるために $\text{TiO}_2$ の適当な表面サイトにより捕捉される。 $\text{CO}_2$ 分子は、励起状態の $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ と相互作用し、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルが形成されるのであろう。本系では、光照射している間、ポジティブホールスカベンジャーが存在していないため、正孔は適当なサイトに残存したままであると思われる。したがって、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルと正孔は、電荷の中和のために $\text{TiO}_2$ の表面に捕捉されたままであると考えられる。光照射が終了した後もESR測定により $\text{Ti}^{3+}$ が検出されているため、触媒は高い反応性を有する表面状態 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ が存在している、すなわち多数の電子と正孔を有していると思われる。純水でプロトン化されている間、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルは純水から供給されたプロトンと、触媒表面 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ もしくは他のラジカルから供給されたもう1電子と反応し、ギ酸を生成すると思われるが、反応中間体の密度を考えると、 $\text{TiO}_2$ からさらに1電子を受け取るプロセス(a)の方が優勢であると考えられる。

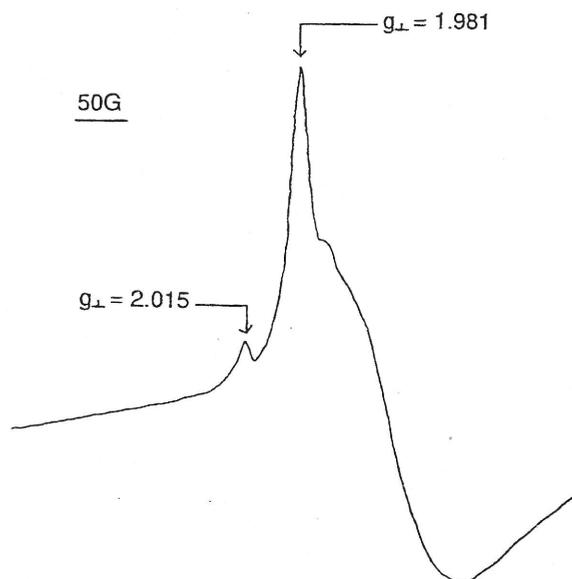


Fig. 4.2.3

ESR signals measured at 77 K with the  $\text{TiO}_2$  powders after illumination in liquid  $\text{CO}_2$  medium.

$\text{TiO}_2$ : 50 mg, illumination time: 30 h, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

#### 4.2.7 まとめ

液体CO<sub>2</sub>を溶媒としてTiO<sub>2</sub>粉末を用いたCO<sub>2</sub>の光化学的還元を行った。プロトン化反応が光照射終了後に行われ、還元生成物としてギ酸が得られた。反応中間体であるラジカルのプロトン化によりギ酸が生成すると思われる。本研究において液化条件下においても、粉末半導体の光化学的還元反応が進行することが確かめられた。将来的に、前節4.1で述べた高圧下での水溶液中のCO<sub>2</sub>の光化学的還元でホールスカベンジャーとして有効であった2-プロパノールを本還元系に応用することができれば、この条件でメタンなどを生成できる可能性があると思われ、今後液化状態のCO<sub>2</sub>を用いた還元方法の開発が大きく進展すると予想される。

### 4. 3 超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元

#### 4.3.1 緒言

臨界点の温度と圧力を越えた条件における流体は、超臨界状態であると考えられる。臨界点付近の流体において、その流体の密度は温度と圧力に強く依存している。また、温度と圧力はその溶媒特性に著しい変化を及ぼす<sup>18)</sup>。したがって、物理的及び化学的性質が温度と圧力の少しの変化により変えることができるため、超臨界流体は化学反応を起こす媒体として非常に注目を集めている<sup>19)</sup>。CO<sub>2</sub>の臨界点は比較的实现しやすいため(P:7.4MPa, T:31°C)、特別な設備が無くても超臨界CO<sub>2</sub>を溶媒として用いることが可能である。

前節4.2では、液体CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行ったが、超臨界状態は臨界点付近の温度と圧力の変化により溶媒特性が変化するため、超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行うことにより還元生成物の反応速度や量が向上することが期待させる。本研究では、ステンレス製耐圧セルの中でCO<sub>2</sub>を超臨界状態にして、TiO<sub>2</sub>を用いた超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元を試みた。

#### 4.3.2 装置及び実験条件

CO<sub>2</sub>光化学的還元を用いた高圧用ステンレスセルは、Fig. 4.1.1に示したものと同様なセルを用いた。粉末TiO<sub>2</sub>(50mg)をステンレスセル内に入れ、高純度のCO<sub>2</sub>(99.9999%)を30分間流して、内部を置換した後、バルブを閉じて、9.0MPaまで圧力を増加させた。ステンレスセル側面に備え付けられた窓より、この圧力でCO<sub>2</sub>が超臨界状態であることを確認した。光照射した後、CO<sub>2</sub>圧力は常圧に戻され、CO<sub>2</sub>雰囲気下で純水5mlが加えられた。還元生成物分析と電子スピン共鳴測定は、前節4.2.2と同じ方法で測定した。

### 4.3.3 超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元

水は超臨界CO<sub>2</sub>にほとんど溶けないため<sup>14)</sup>、水素源なしの条件でTiO<sub>2</sub>を用いた超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行った。光照射した後、気層中には還元生成物を検出することはできなかった。しかし、還元生成物(または反応中間体)が光照射されたTiO<sub>2</sub>表面上に吸着していることが考えられたため、CO<sub>2</sub>圧を常圧に戻し、CO<sub>2</sub>雰囲気下で少量の純水(5ml)を添加し、その純水の中でTiO<sub>2</sub>を攪拌した。ガス状の還元生成物は得られなかったが、純水の中にギ酸を検出することができた。この結果は、TiO<sub>2</sub>表面上の反応中間体が水と反応し、ギ酸を生成したと考えられる。ゆえに、1)超臨界CO<sub>2</sub>中におけるTiO<sub>2</sub>への光照射、2)純水の添加、の2段階によって超臨界CO<sub>2</sub>の光化学的還元を行い、CO<sub>2</sub>からの還元生成物を得ることにした。同様な方法が、CO<sub>2</sub>が無い高純度の窒素中で行われたところ、還元生成物は得られなかった。また、光照射を行わずに実験を行ったところ、同様に還元生成物は得られなかった。これらの結果から、ギ酸はCO<sub>2</sub>の光化学的還元より生成したと結論づけられた。

### 4.3.4 温度と圧力の影響

ギ酸の生成量への温度と圧力の影響を検討した。TiO<sub>2</sub>粉末への光照射を様々な温度(35, 40, 45, 50 °C)と圧力(8.0, 9.0, 10.0 MPa)の条件下で行った。プロトン化反応は、純水を用いて行った。しかし、ギ酸の生成量はほとんど一定で、温度と圧力による影響はほとんど見られなかった。臨界点付近の超臨界流体の物理的及び化学的性質は、温度と圧力の少しの変化により劇的に変化することが知られている<sup>18,19)</sup>。しかし、得られた結果は期待したものとは異なった。この結果より、TiO<sub>2</sub>の表面サイトとCO<sub>2</sub>の相互作用、またはTiO<sub>2</sub>の触媒能が温度と圧力にほとんど影響されないことが考えられる。ギ酸生成の再現性を考慮して、温度35°C及び圧力9.0MPaの条件で以後の光照射を行った。

### 4.3.5 光照射時間の影響

最適な照射時間を選択するために、ギ酸の生成量への照射時間の影響を調べた(Fig. 4.3.1)。光照射時間が5時間まではギ酸の生成量は急激に増加した。5時間以降、ギ酸の生成量は徐々に減少し、分散したTiO<sub>2</sub>粒子の凝集が観測され、粉末粒子の分散状態が悪くなった。ギ酸の生成量は、5時間で最大8.8 $\mu\text{mol}\cdot(\text{g-cat})^{-1}$ に達した。この値は、石谷ら<sup>11)</sup>及び平野ら<sup>9)</sup>により得られた値より大きかった。また、超臨界条件で生成されたギ酸の量を得るためには、前節4.3の液化条件では30時間の光照射時間を必要としたが、超臨界状態では5時間で得ることができた。5時間以上で、ギ酸の生成量が増加から減少に変わった理由は明らかではない

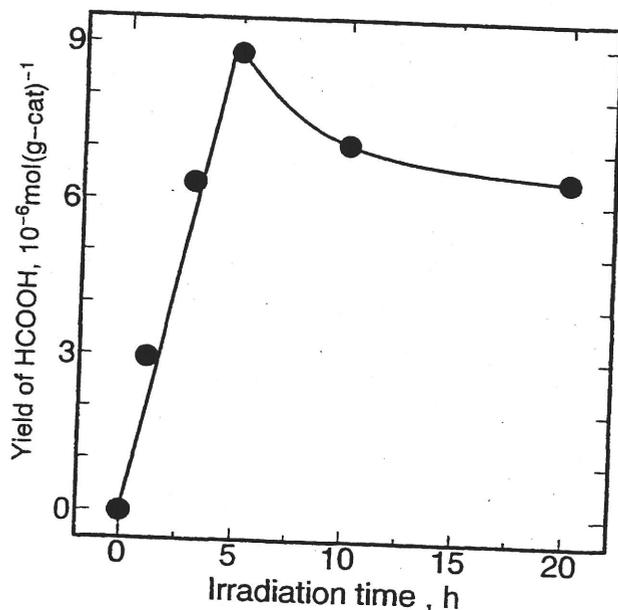


Fig. 4.3.1 Effect of irradiation time on the yield of formic acid.  $\text{TiO}_2$ : 50 mg; temperature:  $35^\circ\text{C}$ ; pressure: 9.0 MPa; protonation: pure water.

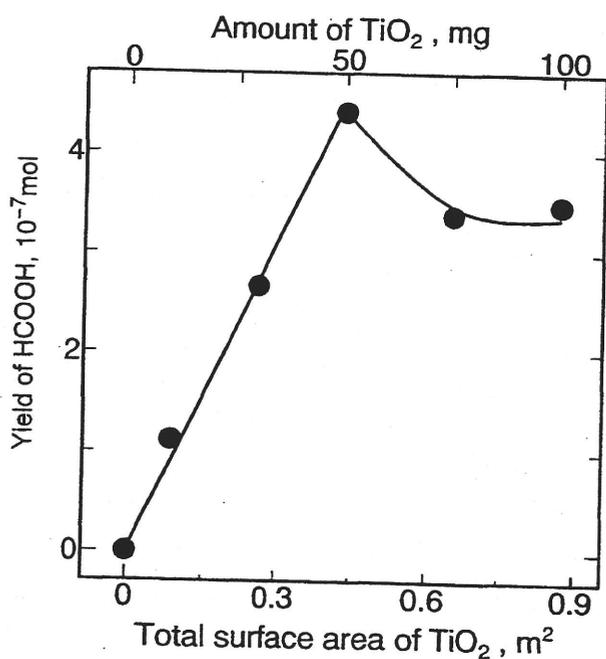


Fig. 4.3.2 Effect of total surface area of  $\text{TiO}_2$  on the yield of formic acid. Irradiation time: 5 h; temperature:  $35^\circ\text{C}$ ; pressure: 9.0 MPa; protonation: pure water.

が、凝集による光触媒活性の低下、 $\text{TiO}_2$ 粉末の吸着能の低下、反応中間体による $\text{TiO}_2$ 表面の吸着サイトの飽和、 $\text{TiO}_2$ 表面のポジティブホールと反応中間体との再結合などによると考えられた。

#### 4.3.6 触媒表面積の影響

$\text{CO}_2$ からの反応中間体が $\text{TiO}_2$ の表面上に蓄積しているとする、光触媒 $\text{TiO}_2$ の総表面積の増加とともにギ酸の生成量は増加するはずである。これを確かめるために、ギ酸の生成量への $\text{TiO}_2$ の表面積の影響を調べた(Fig. 4.3.2)。約 $0.4\text{m}^2$ まで $\text{TiO}_2$ の表面積の増加とともにギ酸の生成量は直線的に増加した。それ以上の表面積では、ギ酸生成量の増加割合は低下した。これは、超臨界 $\text{CO}_2$ 中の $\text{TiO}_2$ の量が多すぎるため、光が散乱し全ての触媒粒子に到達しないためであろう。これらの結果より、反応中間体が $\text{TiO}_2$ 表面上に存在し、表面上に蓄積していると考えられた。

#### 4.3.7 プロトン化における水溶液の影響

ギ酸の生成量を増加させるためには、反応中間体のプロトン化において有効な水溶液を選択しなければならない。したがって、ギ酸の生成量へのプロトン化水溶液の影響を調べた。まず、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール水溶液(50%)を用いてプロトン化を行った。しかし、これらの溶液を用いた場合、純水でプロトン化を行った時のギ酸の生成量とほとんど変わらなかった。次に、硝酸、塩酸、リン酸を用いてプロトン化を行った。その結果をFig. 4.3.3に示す。全ての酸性溶液でpHが減少するとともにギ酸の生成量は増加した。これは、酸性溶液中には多量の $\text{H}^+$ が存在しており、 $\text{TiO}_2$ 表面から反応中間体の脱着に酸性溶液が有効であるためであろう<sup>19)</sup>。したがって、光照射終了した後、反応中間体のプロトン化には酸性溶液が効果的であることが分かった。

#### 4.3.8 反応機構の検討

$\text{TiO}_2$ 粉末を用いた超臨界 $\text{CO}_2$ の光化学的還元における反応メカニズムを明らかにするために、 $\text{TiO}_2$ 粉末のESR解析を行った。光照射した後、 $\text{TiO}_2$ 触媒のESRスペクトルをFig. 4.3.4に示す。ESRスペクトルは、2個の異なったラジカル種から構成されていると考えられた。得られたESRスペクトルが、前節4.2の液化条件で得られたスペクトルとほぼ類似していたため、反応機構は液化条件の場合と同じであると思われる。得られた結果から、 $\text{TiO}_2$ 表面上の反応中間体の密度を推測した。全ての反応中間体が $\text{TiO}_2$ 表面上に存在し、純

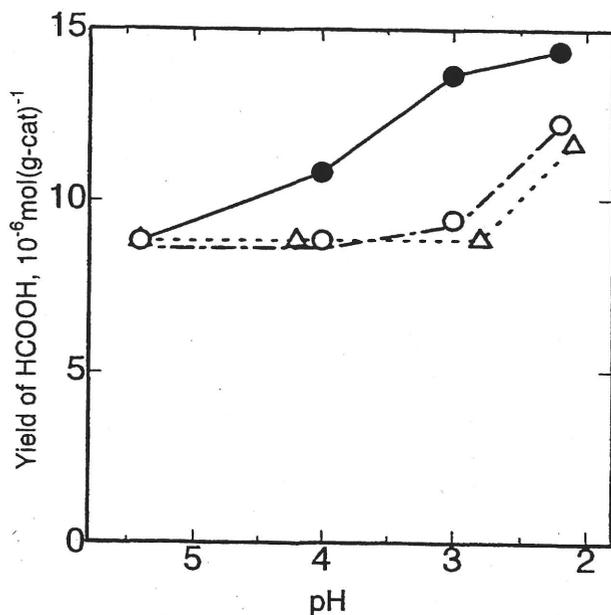


Fig. 4.3.3 Effect of acid solutions on the yield of formic acid. Irradiation time: 5 h; temperature: 35 °C; pressure: 9.0 MPa; protonation: phosphoric acid, ●; nitric acid, ○; hydrochloric acid, △.

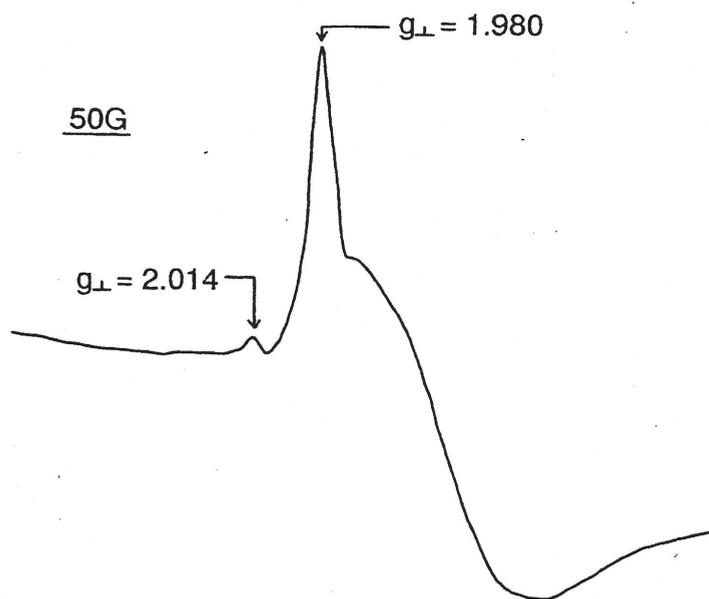


Fig. 4.3.4 ESR signals measured at 77 K with the  $\text{TiO}_2$  powders after irradiation in supercritical fluid  $\text{CO}_2$ .  $\text{TiO}_2$ : 50 mg; irradiation time: 5 h; temperature: 35 °C; pressure: 9.0 MPa.

水によりギ酸にプロトン化されると仮定すると、反応中間体は $1\text{mm}^2$ 当たり約 $5.8 \times 10^{12}$ 個と見積もられた。この値は、 $\text{CO}_2$ の単分子層の密度より数十分の1であった<sup>4)</sup>。したがって、密度は希薄であり、反応中間体は $\text{TiO}_2$ の特別な表面サイトに存在していると考えられる。反応中間体の密度から考察すると、 $\text{TiO}_2$ からさらに1電子を受け取る反応の方が、プロトン化において優勢であろう。

#### 4.3.9 まとめ

超臨界 $\text{CO}_2$ を溶媒として $\text{TiO}_2$ 粉末を用いた $\text{CO}_2$ の光化学的還元を行った。プロトン化反応が光照射終了後に行われ、還元生成物としてギ酸が得られた。超臨界条件を用いた $\text{CO}_2$ の還元は、液化条件下より還元速度が大きいことが分かった。ギ酸の生成には、純水よりリン酸などの酸性溶液の方が効果的であった。本研究から超臨界条件下においても、光化学的還元反応が進行することが確かめられた。反応機構は、液体条件と同じであると思われる。

## 4. 4 第4章の要約

高圧下での新規な反応場における $\text{CO}_2$ の光化学的還元を行った。まず、 $2.8\text{MPa}$ までの高圧下における水溶液中の $\text{CO}_2$ の光化学的還元において、電子供与体であるホールスカベンジャーとして2-プロパノールを添加し、 $\text{CO}_2$ の還元反応を促進させた。メタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在しない従来の生成速度と比較して8倍以上であった。2-プロパノールがアセトンに酸化される反応が速やかに進行したため、メタンの生成速度が増加したと思われる。続いて、これまで全く $\text{CO}_2$ の光化学的還元が行われていない液化及び超臨界条件下で、還元反応を進行させることを試みた。液化条件及び超臨界条件下とも還元生成物としてギ酸が得られ、 $\text{CO}_2$ の光化学的還元反応を進行させることができた。超臨界条件下での $\text{CO}_2$ の光化学的還元では、液化条件より還元速度が大きい結果が得られた。将来的に、高圧下での光化学的還元でホールスカベンジャーとして有効であった2-プロパノールを液化条件や超臨界条件での還元に応用することができれば、これらの条件でメタンなど高次の還元生成物を生成できる可能性がある。 $\text{CO}_2$ の光化学的還元の実用化には高次の還元生成物の生成効率のさらなる増加が必要であり、高圧下での還元系はその可能性を大いに秘めていると考えられる。

文献

1. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, 277 (1979) 637.
2. R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 3069.
3. M. Ulman, A. H. A. Tinnemans, A. Mackor, B. A. Blajeni and M. Halmann, *Int. J. Sol. Energy*, 1 (1982) 213.
4. D. R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed, CRC Press, Boston, 1991, p. 6-4, 9-8.
5. K. Adachi, K. Ohta and T. Mizuno, *Sol. Energy*, 55 (1994) 187.
6. T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta and A. Saji, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98 (1996) 87.
7. A. Henglein, M. Gutierrez and Ch.-H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 170.
8. W. Choi and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 89.
9. K. Hirano, K. Inoue and T. Yatsu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 255.
10. H. Yamashita, N. Kamada, H. HE, K. Tanaka, S. Ehara and M. Anpo, *Chem. Lett.*, (1994) 855.
11. O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki and T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72 (1993) 269.
12. M. Anpo and K. Chiba, *J. Mol. Catal.*, 207 (1992) 74.
13. T. Saeki, K. Hashimoto, N. Kimura, K. Omata and A. Fujisima, *Chem. Lett.*, (1995) 361.
14. J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3016.
15. A. Henglein, M. Gutierrez and C. H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 170.
16. H. Kohno, C. Yamanaka, M. Ikeya, S. Ikeda and Y. Horino, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B91 (1994) 366.
17. M. Hirai, M. Ikeya, Y. Tsukamoto and C. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 1453.
18. R. K. Helling and J. W. Tester, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 1319.
19. J. K. Jain, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 807.
20. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.

## 第5章 金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光分析法による環境試料中微量元素分析

黒鉛炉原子吸光法は、微量の試料量で測定でき、操作も簡便であるため、現在環境試料中の微量元素の分析に幅広く用いられてきている<sup>1)</sup>。原子化部に用いられている黒鉛炉は、プラットフォームやタンタルボートを挿入する方法や、パイロ化処理、金属炭化物処理などの改良が行われ、感度・精度とも向上している。一方、炉材の改良の一つの方向として金属アトマイザーを用いた研究も行われている。金属アトマイザーの材質としては、タングステン、モリブデン、タンタルなどの純金属が用いられてきた。黒鉛炉原子吸光法と比較して、試料液の炉壁への浸透がない、耐火性炭化物を生成することがない、長寿命であるなどの長所を有するが、金属の融点のため原子化温度がタングステンでも2600℃程度までに限定されることや、金属の酸化を防ぐために流す不活性ガスに水素を混合しなければならない煩雑さなどの理由から、実際試料の分析に応用した例は多くない。しかし、原子化温度が比較的low、タングステンやモリブデンなどの金属とほとんど相互作用を起こさない一部の元素(Ag, Cd, Co, Mn, Ni, Rhなど)においては原子化が極めて速やかに完了し、黒鉛炉原子吸光法より低い検出限界が報告されているため<sup>1,2)</sup>、これら特定元素の精密定量に応用できる可能性がある。

金属アトマイザーの形状としてはループやフィラメント、薄い板から作ったボート状、V字型に折り曲げて試料を受けられるようにしたりボン状のもの、炭素炉と同様にチューブ状としたものが用いられている。金属の加工上の問題からボート型やリボン型のアトマイザーが多く用いられているが、このような開放型では加熱により発生した原子が急速に路面上から飛散し、より低温の空間に達し再結合などにより原子が消失する。一方、金属チューブアトマイザーでは熱の均一性が良く、原子の滞留時間が増加し、原子密度が高くなる傾向がある。先に太田らは直径2mmの金属チューブを用いた原子化法を検討し、Cd, Mn, Niなどの元素の定量法を開発した<sup>3,4,5)</sup>。本研究では、タングステンやモリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において、高感度なAg, Co, Rhなどの元素の原子化特性を調べて最適条件を見出し、マトリックス修飾剤等の干渉除去法を検討して、これら特定元素の高感度・精密定量法を開発し、環境試料などの実際試料の分析に応用した。

### 5. 1 タングステントチューブアトマイザーを用いたコバルトの分析

### 5.1.1 緒言

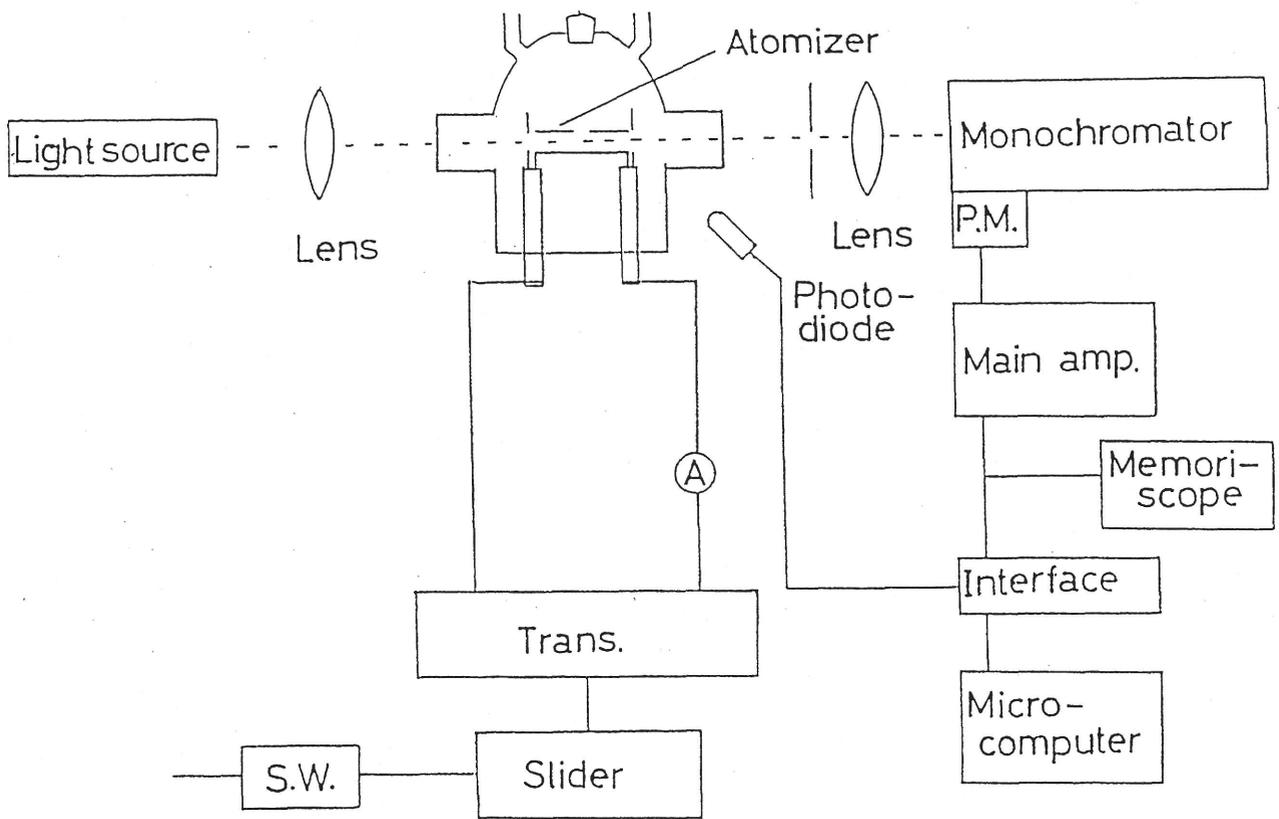
コバルトは動物にとって必須元素であり、ビタミンB<sub>12</sub>に必要不可欠な成分である。しかし、作業環境における低濃度被曝により毒性を生じる金属として認識されてきている。特に、金属工業、化学工業、製薬工業などの職業を通じたコバルトの被曝により、人体の健康を損い、肺の繊維症や喘息などの病気を生じる可能性がある<sup>6)</sup>。コバルトダストは、作業者を皮膚炎にする危険性もある。このため、環境問題の一つとして、環境または職業を通じたコバルトの低濃度被曝が問題となっており、この被曝による健康の損失を避けるために、生体試料中のコバルトの分析は大変意義深いと思われる。フレイム原子吸光法<sup>7,8)</sup>、ICP発光分光分析法<sup>8-10)</sup>、黒鉛炉原子吸光法<sup>11-30)</sup>などの原子スペクトル分析法が、コバルトの定量のために用いられてきた。ICP発光分光分析法は高感度であるが、スペクトル干渉や化学干渉の問題が大きく<sup>31,32)</sup>、またフレイム原子吸光法は感度が悪いため、生体試料中の微量金属元素を定量することはできない。黒鉛炉原子吸光法は世界中で幅広く用いられているが、化学干渉の問題があり、そのマトリックス元素の影響を抑制するために、標準添加法<sup>19)</sup>、化学修飾剤<sup>12,13,18)</sup>、液-液抽出<sup>15,21)</sup>、共沈<sup>25)</sup>、イオン交換クロマトグラフィー<sup>17,20)</sup>、収着や吸着(ポリマー<sup>33)</sup>、藻<sup>23)</sup>、タングステンワイヤー<sup>11)</sup>)などが用いられている。

本研究では、黒鉛炉原子吸光法における原子化温度を参考にして、タングステンをアトマイザーの材質として選択し、タングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法におけるコバルトの原子化特性を検討を行い、生体試料中のコバルトの定量を試みた。実際分析への応用のために、化学修飾剤としてチオシアン酸アンモニウムを添加することにより、マトリックス干渉の抑制を検討した。

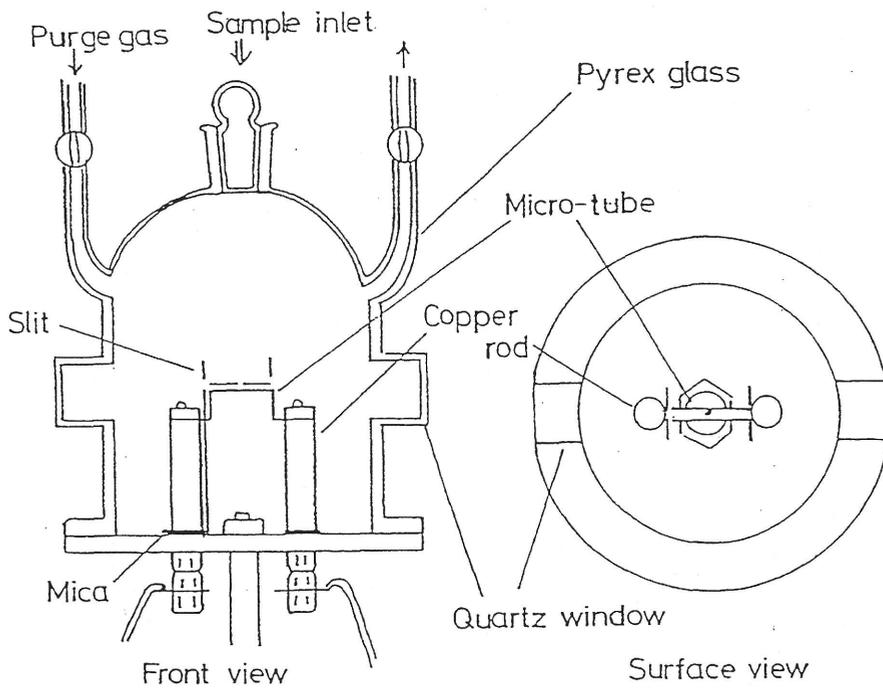
### 5.1.2 装置及び方法

#### 1. 実験装置

実験で用いた装置図をFig. 5.1.1に示す。原子吸光は中空陰極ランプを用いてコバルトの共鳴線240.7 nmで測定した。原子吸光信号の検出はモノクロメーター (Nippon Jarrel-Ash Co. 0.5m エバート型)、R943高電子増倍管 (浜松ホトニクス Co.)、増幅器、メモリースコープ (Iwatsu Co.)、M223マイクロコンピューター (Sord Co.) を接続した装置で行い、入力信号はマイクロコンピューターで演算処理を行い、必要に応じてCRTに表示し、必要であればプロッターに出力した。タングステンアトマイザーは高純度タングステン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径1.8mm、長さ20mm、厚さ0.05mm)を使用した。アトマ



Block diagram of the instrument.



Metal micro tube atomizer

Fig. 5.1.1 Electrothermal atomic absorption spectrometry with metal tube atomizer.

イザーの中央に直径0.3mmの穴を開け、試料溶液を注入した。アトマイザーの前後にはそれぞれ一つずつ直径1.0mmのピンホールを開けた板を置き、ホロカソードランプからの光を平行にし、アトマイザーからの長波長のバックグラウンド発光を抑えて感度の上昇を図った。分子吸収信号については重水素ランプを用いて補正を行った。アトマイザーの温度は光温度計で校正したフォトダイオードで測定した。フォトダイオードからの信号もコンピューターに入力され、吸光信号同様に演算処理された。増幅器からの吸光信号とフォトダイオードからのアトマイザー温度の信号は同時にコンピューターに入力された。原子吸光信号とバックグラウンド信号は交互に測定し、吸光信号からバックグラウンド信号を差し引き、時間によるベースライン変動は0吸光を与えるように補正した。入力したデータはコンピュータによりスムージングを行い、ディスクに保存した。実験結果はこれらの過程を少なくとも5回以上繰り返して得た。

## 2. 実験方法

干渉の研究では、コバルト100pg/mlとマトリックス元素0.1~1μl/mlを含む試料溶液1μlを分取し、タングステンチューブアトマイザーに注入した。試料は、120℃で10秒間乾燥し、580℃で10秒間灰化し、2300℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、6.6℃/msに相当した。パージガス流量比はアルゴン480ml/min+水素20ml/minとした。約1~3gの生体試料を精秤し、3ml硝酸(14M)と1ml過酸化水素(30%)とともに高压分解容器に入れ、電気オーブンを用いて120℃で3時間加熱を行った。加熱分解した後、溶液はテフロンピーカーに移し、110℃のポリエチレングリコールバスにより蒸発乾固を行った。残渣は5ml硝酸(1M)で溶解した。その溶液を50mlメスフラスコに移し、チオシアン酸アンモニウム溶液(5mg/ml)で希釈した。原子吸光測定でさらなる希釈が必要な時は、チオシアン酸アンモニウム水溶液を用いて調製した。

### 5.1.3 コバルトの原子化特性

タングステンチューブアトマイザーを用いた原子化特性を調べるために、種々のコバルト化合物の原子吸光信号を観測することが重要である。したがって、各種コバルト化合物におけるコバルト100pgの原子吸光信号を測定した。硫酸塩、塩化物、硝酸塩、硫化物、酢酸塩のコバルト化合物を用いた。これらの試料溶液は、それぞれの高純度のコバルト化合物を純水に溶解して使用した。得られた結果をTable 5.1.1に示す。コバルトの吸光度は、塩化物>>硫化物>>(硝酸塩、酢酸塩、硫化物)の順で高くなった。これまでに報告されているガリウムの原子化特性では、塩化物と硝酸塩からの信号はほぼ同じであった<sup>34)</sup>。また、鉛の原

Table 5.1.1 Atomization characteristics of cobalt.

Compound	Peak-height absorbance
Chloride	0.146±0.032 (21.9%)
Sulfate	0.130±0.029 (22.3%)
Nitrate	0.118±0.008 (6.8%)
Acetate	0.117±0.014 (12.0%)
Sulfide	0.111±0.023 (20.7%)

Cobalt 100 pg.

Purge gas; Ar 480 ml/min + H<sub>2</sub> 20 ml/min.

Pyrolysis temperature; 580 °C.

Atomization temperature; 2300 °C.

Number of measurement >5.

Values in parentheses are r.s.d.

子化特性では、吸光度が(硝酸塩、塩化物)>>硫化物の順で高かった<sup>35)</sup>。このように化合物により吸光信号に違いが生じるのは、原子化メカニズムの違いに起因するのであろう。再現性と調製の簡便性から、硝酸塩を用いて以下の実験を行った。

#### 5.1.4 原子化温度の影響

タングステンチューブアトマイザーを用いたコバルトの吸光信号への原子化温度の影響を調べるために、様々な原子化温度(1580, 1820, 2080, 2300, 2400°C)で吸光信号を測定した。この時の加熱速度は、2.4, 4.4, 4.9, 6.6, 7.0°C/msに相当した。コバルト100pgを用いて得られた結果をFig. 5.1.2に示す。2100°Cまで原子化温度の増加とともに、コバルトの吸光度は徐々に増加した。2100°C以上では、コバルトの吸光信号は急激に増加した。これは、温度の増加とともに金属コバルトの蒸気圧が急激に増加するためであろう(2000°C:0.0057 atm, 2100°C:0.014 atm, 2200°C:0.032 atm, 2300°C:0.068 atm, 2400°C:0.14 atm<sup>36)</sup>)。しかし、実際試料の分析においては、金属管アトマイザーの寿命を考慮して2300°Cを最適な原子化温度として選択した。タングステンコイルにおいても、原子化温度の増加とともにコバルトの吸光信号の増加が観測された<sup>37)</sup>。原子吸光法では、目的元素のピーク吸光度0.0044を与えるアトマイザー温度を出現温度として定義している。コバルト信号の出現温度は1320°Cであり、これは加熱速度に影響されずに一定であった。しかし、ピーク温度(最も高い吸光信号でのアトマイザー温度)は、7.0°C/msでは1630°C、6.6°C/msでは1610°C、4.9°C/msでは1600°C、4.4°C/msでは1590°C、2.4°C/msでは1590°Cであった。したがって、信号のピーク温度は加熱速度に依存することが分かった。

#### 5.1.5 灰化温度の影響

コバルトの高感度な分析を行うために、最適な灰化温度を選択することが重要である。タングステンチューブアトマイザーを用いたコバルトの吸光信号への灰化温度の影響をFig. 5.1.3に示す。最も高い吸光信号は、灰化温度580°Cで得られ、チオシアン酸アンモニウムを添加した場合も580°Cであった。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加していない場合ともコバルト信号の減少が580°C以上で起こった。硝酸コバルトは600°C以上の温度で酸化物に変わるが、水素の存在下で酸化物を加熱することにより金属コバルトの形成が以前に報告されている<sup>38)</sup>。灰化温度580°C以上では、硝酸塩は化合物蒸気の損失を伴って金属コバルトに分解されるであろう。チオシアン酸アンモニウムは幾つかの元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると主に金属硫化物、二硫化炭素、ジシアン、窒素に分解

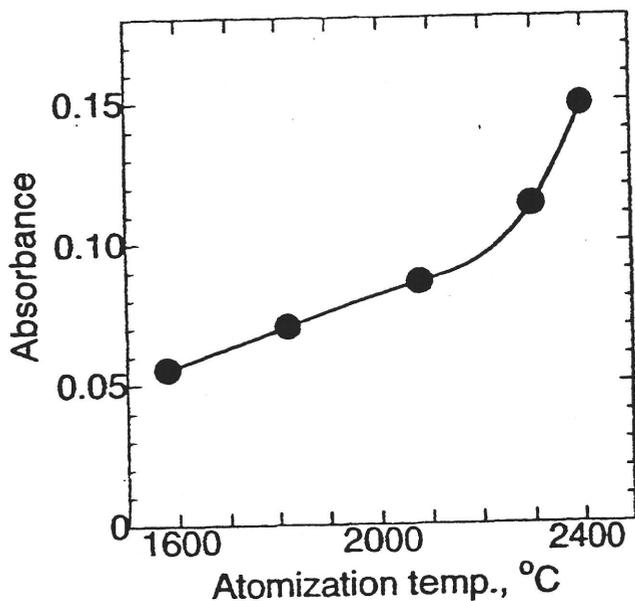


Fig. 5.1.2 Effect of the atomization temperature in the tungsten tube atomizer on the signal for cobalt.

Cobalt ; 100 pg.

purge gas ; 480 ml/min argon +  
20 ml/min hydrogen.

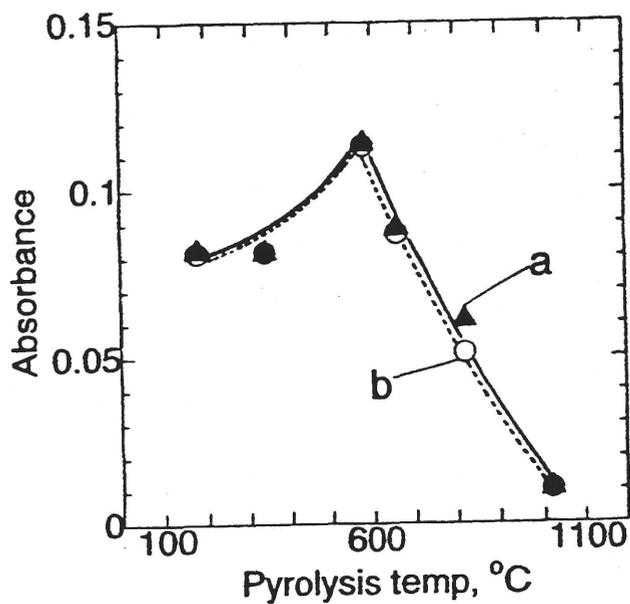


Fig. 5.1.3 Effect of pyrolysis temperature on the signal for cobalt with and without ammonium thiocyanate.

a; 100 pg of cobalt only,

b; cobalt in the presence of 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

する<sup>39)</sup>。チオシアン酸アンモニウム存在下における灰化温度580℃では、大部分のコバルトは硫化物であると思われる。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加しない場合の灰化温度の影響は類似していた。これは、アトマイザー中の硫化物と硝酸塩における安定性の違いがほとんどなかったためであろう。黒鉛炉アトマイザーの場合では、コバルトの最適灰化温度は1200℃<sup>13,42)</sup>、1300~1500℃<sup>11)</sup>、1450℃<sup>22)</sup>であることが分かっている。したがって、タングステンチューブアトマイザーを用いた最適灰化温度は、黒鉛炉原子吸光法における温度より低かった。この違いは、タングステンアトマイザーではコバルトの炭化物の形成が起こらないためであろう。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加しない場合とも、580℃を最適灰化温度として選択した。

#### 5.1.6 検出限界と再現性

原子吸光法では、吸光度0.0044を与える目的元素量を感度として定義している。本法の感度は、チオシアン酸アンモニウムを添加しない場合5.8pgであった。チオシアン酸アンモニウム存在下では5.7pgであった。検出限界はバックグラウンド信号の標準偏差の3倍に相当する目的元素量として定義し、コバルトの原子吸光信号のピーク高さから計算した。本法の検出限界は6.5pgであり、10 $\mu$ lをアトマイザーに注入するとすれば、これは0.65ppbに相当する。この値は、グラファイトアトマイザーの感度(120pg<sup>31)</sup>)及び検出限界(6ppb<sup>31)</sup>)、ICP-AES(7ppb<sup>32)</sup>)、ICP-MS(10ppb<sup>40)</sup>)の検出限界と同じ程度か、良い値であった。コバルト100pgを10回測定した時の再現性は、相対標準偏差(RSD)で6.8%であり、チオシアン酸アンモニウム存在下でも、6.8%であった。

#### 5.1.7 干渉

黒鉛炉原子吸光法による生体試料中のコバルトの分析において、マトリックス元素の干渉が問題となることが報告されている<sup>12,13,18,22,41,42)</sup>。したがって、タングステンチューブアトマイザーにおいて生体試料中に多く存在するマトリックス元素(Al、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Na、Pb、Zn)の吸光信号への影響を検討した。コバルト100pgに対して共存元素10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>倍共存下で測定を行った。マトリックス元素存在下におけるコバルトの吸光信号測定はピーク高さ法とピーク面積法で行った。その結果をTable 5.1.2に示す。マトリックス元素(アルミニウム)による干渉の典型的な例をFig. 5.1.4に示す。マトリックス干渉を抑制するために、液-液抽出<sup>15,21)</sup>、化学修飾剤(干渉抑制剤)<sup>12,13,18)</sup>、標準添加法<sup>19)</sup>などがコバルトの精度良い定量のために報告されている。干渉抑制剤添加法は簡便で効果的であるため、フッ化アンモニ

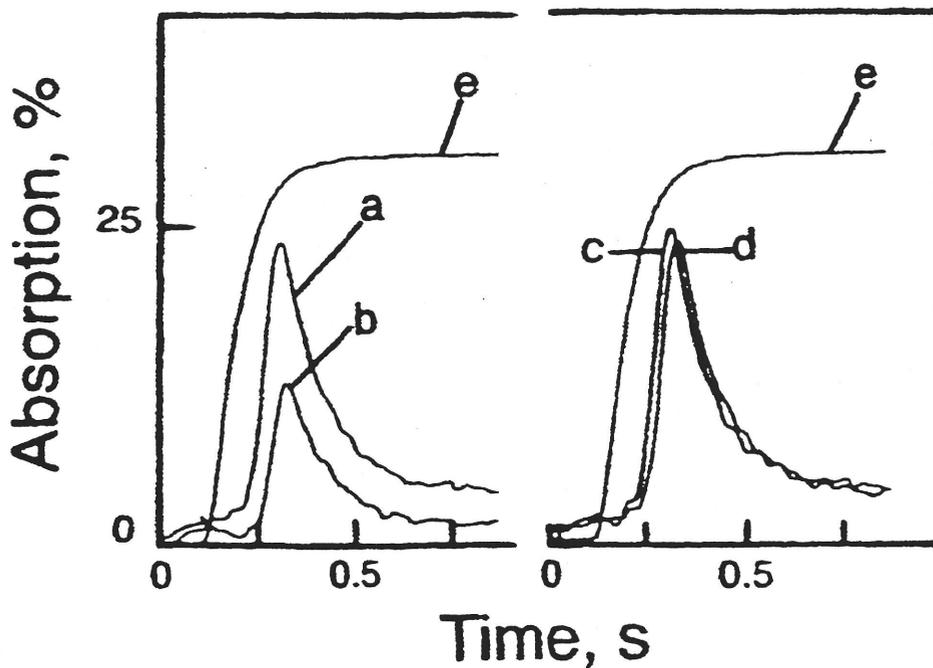


Fig. 5.1.4 Interferences of aluminum and effect of ammonium thiocyanate on the elimination of the interference.

a; 100 pg of Co only

b; 100 pg of Co + 100 ng of Al

c; 100 pg of Co + 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$

d, 100 pg of Co + 100 ng of Al + 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$

e; increasing temperature

Table 5.1.2 Interferences for the atomic absorption signal in the case of cobalt and effect of a matrix modifier (ammonium thiocyanate) on the interferences.

Interferent		Without NH <sub>4</sub> SCN		With NH <sub>4</sub> SCN	
Element	Amount	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance•time	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance•time
No interferent	100 pg	0.118±0.008	12.78±0.52	0.117±0.008	12.98±0.44
Al	100 ng	0.075±0.006	6.85±0.57	0.109±0.007	13.38±0.57
Ca	100 ng	0.069±0.005	7.32±0.31	0.105±0.006	13.02±0.46
Cu	100 ng	0.076±0.006	6.43±0.55	0.114±0.007	13.12±0.29
Fe	100 ng	0.067±0.005	8.12±0.61	0.108±0.005	11.65±0.34
K	100 ng	0.070±0.007	7.54±0.47	0.115±0.006	12.27±0.28
K	1 µg	0.074±0.005	7.79±0.52	0.111±0.008	11.85±0.36
Mg	100 ng	0.077±0.006	8.11±0.55	0.114±0.008	13.75±0.52
Na	100 ng	0.066±0.006	6.95±0.48	0.112±0.006	13.28±0.41
Na	1 µg	0.071±0.008	7.42±0.51	0.109±0.008	12.74±0.29
Pb	100 ng	0.074±0.007	8.39±0.65	0.105±0.006	11.91±0.47
Zn	100 ng	0.073±0.006	7.78±0.54	0.110±0.007	12.81±0.33

Number of measurement > 5.

Table 5.1.3 Determination of cobalt in NIST SRM biological samples.

Sample	Concentration of cobalt (µg g <sup>-1</sup> )	
	Found <sup>a</sup>	Reported value <sup>b</sup>
Oyster tissue SRM 1566	0.37±0.02	0.40
Bovine liver SRM 1577a	0.17±0.01	0.18
Citrus leaves SRM 1572	0.018±0.004	0.02

<sup>a</sup> Number of analyses = 3.

<sup>b</sup> Information value (uncertified).

ウム<sup>18)</sup>、アスコルビン酸<sup>13)</sup>、パラジウム<sup>41)</sup>、硫酸アンモニウム<sup>12)</sup>、硝酸<sup>22)</sup>などが化学修飾剤として黒鉛炉原子吸光法によるコバルトの定量において報告されている。しかし、これらの干渉抑制剤を用いてもマトリックス干渉を完全に除去することはできなかった。金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において、チオシアン酸アンモニウムを添加すると感度の向上が報告されている<sup>2,43)</sup>。したがって、マトリックス元素の干渉抑制のためにチオシアン酸アンモニウムを用いた。典型的な抑制効果の結果をFig. 5.1.4に示す。他の共存元素の結果をTable 5.1.2にまとめた。ほとんどのマトリックス元素において、チオシアン酸アンモニウムを添加するとコバルトの吸光信号への干渉が抑制された。ピーク高さ法及びピーク面積法はほぼ同じ結果を示したが、ピーク高さ法の方が簡便であるため、生体試料中のコバルトの分析にはピーク高さ法を用いた。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると金属硫化物に分解すると思われる<sup>39)</sup>。本研究の結果からタングステンチューブアトマイザー中の干渉抑制メカニズムを詳細に説明することはできないが、マトリックス干渉はチオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制できることが分かった。

#### 5.1.8 生体試料中のコバルトの定量

生体試料を酸で分解した後、最適条件下においてチオシアン酸アンモニウム存在下でコバルトの分析を行った。本法のダイナミックレンジは、0~1.5 $\mu\text{g/ml}$ であった。Table 5.1.3にNIST(米国標準局)の標準生体試料の分析結果を報告値と併せて示す。標準試料のコバルトの報告値は、保証値ではないが、NISTにより報告されている値である。3回分析を行った相対標準偏差は、22%以下であった。分析で得られた結果は、報告値と比較してほぼ満足の行く結果であった。

#### 5.1.9 まとめ

タングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による生体試料中のコバルトの定量を行った。原子化温度、灰化温度などの原子化特性を調べ、アルゴン-水素雰囲気において開発されたシステムは、従来の黒鉛炉原子吸光法より10倍程度高感度であり、長寿命(加熱5000以上)であった。他元素( $10^3\sim 10^4$ 倍)による干渉は、チオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制することができた。干渉抑制剤とタングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法により、マトリックスが複雑な環境試料中のコバルトの精度良い定量が可能であると思われる。

## 5. 2 モリブデンチューブアトマイザーを用いた銀の分析

### 5.2.1 緒言

銀は一般的には毒性が低く、生体にほとんど吸収されない非必須元素であるが、銀化合物の多量な投与による刺激及び浸食作用から生じる毒性の存在が知られてきている<sup>44,45)</sup>。したがって、生体試料中の銀の分析は興味深く、黒鉛炉原子吸光法による銀の分析例が多数報告されている<sup>45-50)</sup>。しかし、マトリックス干渉の問題<sup>45-58)</sup>があり、液-液抽出<sup>47,51,52)</sup>、化学修飾剤（リン酸、アスコルビン酸、イリジウム、パラジウム、銅など）の添加<sup>45,54-57)</sup>、標準添加法<sup>48,58)</sup>などの方法と原子吸光法を組み合わせ分析を行っている。

本研究では、黒鉛炉原子吸光法における原子化温度を参考にしてモリブデンをアトマイザーの材質として選択し、電熱原子化原子吸光法による生体試料中の銀の定量を試みた。原子化温度、キャリアーガス流量、灰化温度などの原子化特性を検討して最適条件を調べた。また、マトリックス干渉とその干渉除去の方法を検討し、前節のコバルト元素に有効であったチオシアン酸アンモニウムを化学修飾剤として用い、干渉を抑制することを試みた。

### 5.2.2 装置及び方法

#### 1. 実験装置

原子吸光は中空陰極ランプを用いて銀の共鳴線328.1nmで測定した。原子吸光信号の検出は、前節5.1.2で述べたものを用いた。モリブデンアトマイザーは高純度モリブデン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径1.8mm、長さ20mm、厚さ0.05mm)を使用した。

#### 2. 実験方法

干渉の研究では、銀0.3ng/mlとマトリックス元素3~30 $\mu$ l/mlを含む試料溶液1 $\mu$ lを分取し、モリブデンチューブアトマイザーに注入した。試料は、90℃で10秒間乾燥し、500℃で10秒間灰化し、2070℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、2.3℃/msに相当した。約0.5gの生体試料を精秤し、3ml硝酸(14M)と1ml過酸化水素(30%)とともに高压分解容器に入れ、電気オープンを用いて120℃で3時間加熱を行った。加熱分解した後、溶液はテフロンピーカーに移し、110℃のポリエチレングリコールバスにより蒸発乾固を行った。残渣は、5ml硝酸(1M)で溶解した。その溶液を50mlメスフラスコに移し、チオシアン酸アンモニウム溶液(5mg/ml)で希釈した。

### 5.2.3 原子化温度の影響

モリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による高感度な銀の分析を行うため、銀の吸光信号への原子化温度の影響を検討した。その結果をFig. 5.2.1に示す。原子化温度が増加するにつれて、加熱速度が増加した。原子化温度（加熱速度）が増加するにつれて、吸光信号は鋭く、ピーク幅も狭くなった。原子吸光法では、目的元素のピーク吸光度0.0044を与えるアトマイザー温度を出現温度として定義している。銀信号の出現温度は880℃であり、加熱速度に依存しなかった。しかし、ピーク温度（最も高い吸光信号でのアトマイザー温度）は、3.2℃/msでは1190℃、2.7℃/msでは1170℃、2.3℃/msでは1150℃、1.9℃/msでは1125℃、1.5℃/msでは1110℃であり、信号のピーク温度は加熱速度に依存することが分かった。最も高い吸光信号は、3.2℃/msの加熱速度で得られた。バックグラウンド吸光及びアトマイザーの寿命を考慮して、原子化温度2070℃(加熱速度2.3℃/ms)を最適条件として選択した。

### 5.2.4 パージガス流量の影響

アルゴンパージガス中の少量の残存酸素による金属管アトマイザーの酸化を防ぐために、少量の水素をアルゴンパージガスに添加する必要がある。また、金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法における種々の元素の原子化において、少量の水素の添加が効果的であることが報告されている<sup>59-62</sup>。したがって、銀の吸光信号を様々なアルゴン-水素パージガス流量比で測定した。総流量は500ml/minとし、アルゴン-水素の流量比を変化させた。その結果をFig. 5.2.2に示す。アルゴンのみの吸光信号と比較して、水素を添加するにつれて銀の吸光信号は細く、低くなった。銀の吸光信号への水素の影響は、水素の高い比熱のためであると思われる。金属管アトマイザーの寿命と再現性を考慮して、最適なパージガス流量比はアルゴン480ml/min + 水素20ml/minとした。アルゴン-水素雰囲気下で出現温度とピーク温度は、それぞれ880℃と1160℃であった。これらの温度は、金属銀の沸点（2212℃）から説明することができない<sup>63</sup>。硝酸銀は、444℃で完全に金属銀に分解する<sup>63,64</sup>。970℃における液化状態の銀の蒸気圧は、 $3.11 \times 10^{-6}$  atmであり、これは金属管アトマイザー中の $4.3 \times 10^{-9}$  gに相当する<sup>64</sup>。この温度における吸光信号から計算された銀の吸光度は、0.183であり、銀100pgで吸光度0.0043を生じる。この値は、本法の感度と検出限界からかけ離れた値である。したがって、銀は融点より低い温度で昇華するのであろう。

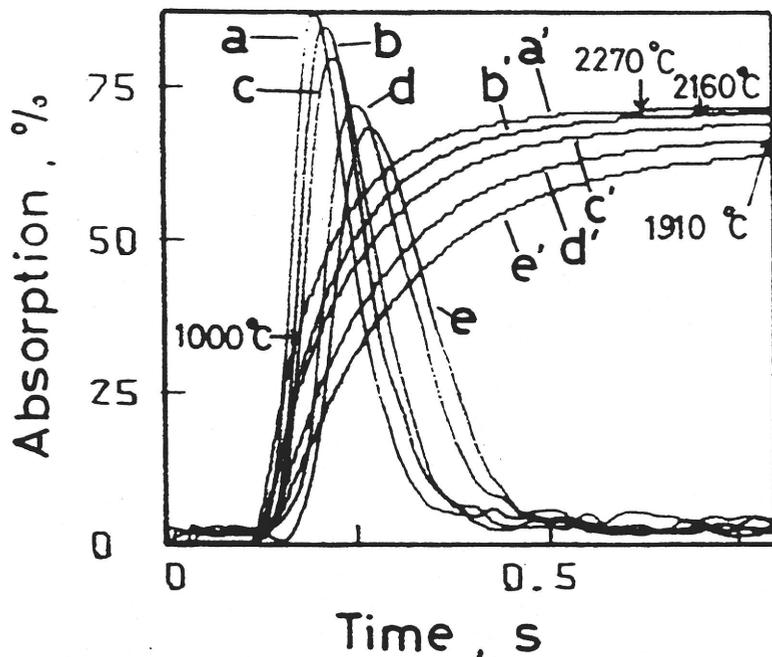


Fig. 5.2.1 Effect of heating rate of the molybdenum atomizer on atomic absorption of silver.

a and a' ; 3.2 °C/ms

b and b' ; 2.7 °C/ms

c and c' ; 2.3 °C/ms

d and d' ; 1.9 °C/ms

e and e' ; 1.5 °C/ms

a-e ; atomization profiles

a'-e' ; increasing temperature.

Silver, 1.0 pg;

purge gas ; 480 ml/min argon +

20 ml/min hydrogen

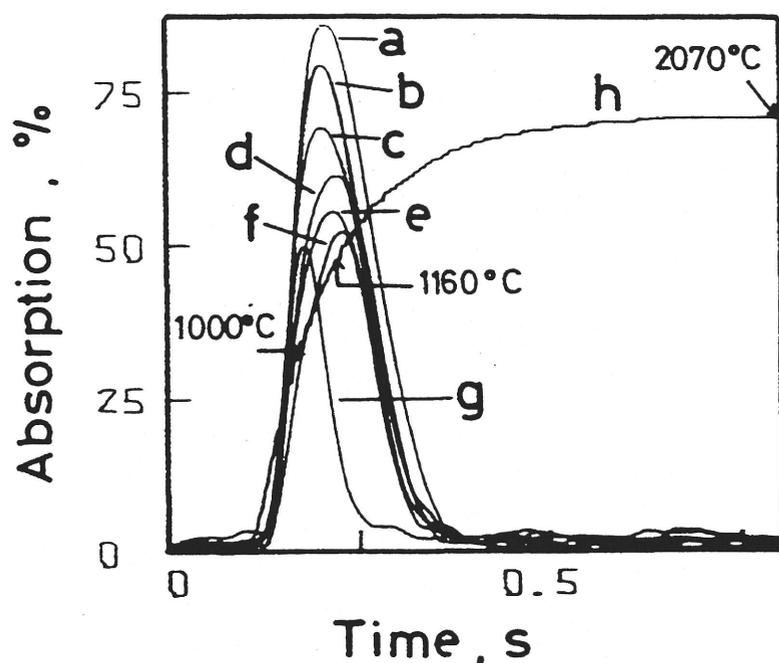


Fig. 5.2.2 Effect of hydrogen on atomic absorption of silver.

a; 500 ml/min Ar

b; 480 ml/min Ar + 20 ml/min H<sub>2</sub>

c; 400 ml/min Ar + 100 ml/min H<sub>2</sub>

d; 300 ml/min Ar + 200 ml/min H<sub>2</sub>

e; 200 ml/min Ar + 300 ml/min H<sub>2</sub>

f; 100 ml/min Ar + 400 ml/min H<sub>2</sub>

g; 500 ml/min H<sub>2</sub>

h, increasing temperature

Silver, 1.0 pg; heating rate; 2.3 °C/ms.

### 5.2.5 灰化温度の影響

電熱原子化原子吸光法において、高温灰化を行うと高感度に分析できることが報告されており<sup>62)</sup>、銀の高感度分析のために、最適な灰化温度を選択することが重要である。Fig. 5.2.3に銀の吸光信号への120~800℃の灰化温度の影響を示す。最も高い吸光度は、チオシアン酸アンモニウムを添加しない場合では300℃で得られ、添加した場合は500℃で得られた。600℃以上では、吸光信号は急激に減少した。硝酸銀は空気中で350℃まで安定であり、444℃で金属銀に分解する<sup>63,64)</sup>。300℃以上の灰化温度では、硝酸銀は蒸気の損失を伴いながら金属銀に分解するのであろう。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると主に金属硫化物、二硫化炭素、ジシアン、窒素に分解する<sup>63)</sup>。銀溶液にチオシアン酸アンモニウムを添加すると、白色の沈殿 (AgSCN) が得られる<sup>64)</sup>。この沈殿は、適度な加熱によって硫化銀に変わり、硫化物は200℃以上で水素により金属に還元される<sup>39,64)</sup>。しかし、この研究では水素濃度は低いため、チオシアン酸アンモニウムが添加された場合、500℃では大部分の銀は硫化物として存在しているのであろう。モリブデンチューブアトマイザーでは、チオシアン酸アンモニウム存在下における銀の吸光信号の出現温度は960℃であった。硫化銀の融点は825℃であるため<sup>63)</sup>、約500℃では硫化物は酸化物より安定であると思われる。したがって、チオシアン酸アンモニウム存在下における灰化温度の影響は、硝酸銀のみ場合より高温側に移動したのであろう。

### 5.2.6 検出限界と再現性

原子吸光法では、吸光度0.0044を与える目的元素量を感度として定義している。本法の感度は、チオシアン酸アンモニウム存在下において5.0fgであり、添加しない場合では5.4fgであった。検出限界はバックグラウンド信号の標準偏差の3倍に相当する目的元素量として定義し、本法では3.7fgであった。10 $\mu$ lをアトマイザーに注入するとすれば、これは0.37pg/mlに相当する。この値は、グラフィトアトマイザーの感度(0.10pg)<sup>31)</sup>及び検出限界(6ppt)<sup>65)</sup>より10~30倍良い値である。このような低い検出限界は、銀の出現温度(約960℃)が沸点(2212℃)と比較してかなり低いことに起因していると思われる。出現温度付近の銀の蒸気圧から計算すると、銀100pgで吸光度0.0044を生じることになるが、この値は本システムの感度と比べると約2万倍大きいため、沸点以下の温度で昇華が起こったと考えられる。したがって、アトマイザーの形状がマイクロチューブであるため、原子蒸気の気散が起こりぬく、高密度の原子蒸気が維持され、原子状態の有効寿命が長いために、低い検出限界が達成できたのであろう。銀0.3pgを10回測定した時の再現性は、相対標準偏差 (RSD) で3.3%で

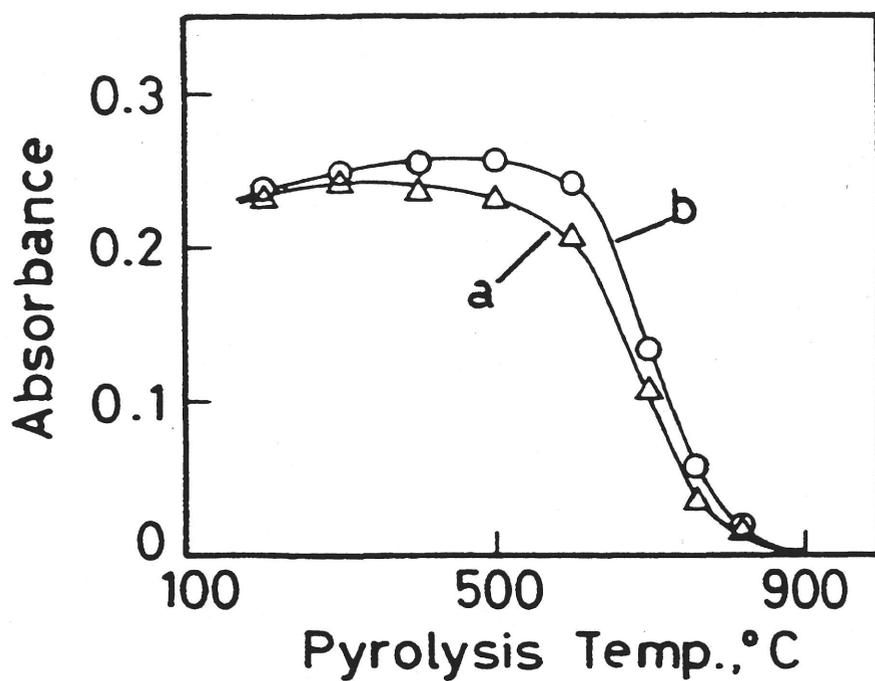


Fig. 5.2.3 Effect of pyrolysis temperature on atomic absorption signal of silver with and without ammonium thiocyanate.

a; 0.3 µg of silver alone,

b; silver in the presence of 5 µg of NH<sub>4</sub>SCN.

あり、チオシアン酸アンモニウム存在下では、2.9 %であった。

### 5.2.7 干渉

黒鉛炉原子吸光法による生体試料中の銀の分析においてマトリックス元素による干渉の問題が報告されている<sup>45-50</sup>。したがって、モリブデンチューブアトマイザーにおけるマトリックス元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) の吸光信号への影響を検討した。その結果をTable 5.2.1に示す。ピーク高さ法では、カリウム、ナトリウム、亜鉛を除く全ての元素で銀の吸光信号への干渉が見られた。ピーク面積法では、銅、鉄、マグネシウム、鉛、亜鉛が銀の吸光信号に干渉を及ぼした。銅は、どちらの方法においても銀の吸光信号をかなり抑制した。マトリックス干渉を抑制するために、液-液抽出<sup>47,51,52</sup>、化学修飾剤(干渉抑制剤)<sup>45,54-57</sup>、標準添加法<sup>48,58</sup>などが銀の精度良い定量のために報告されている。干渉抑制剤添加法は、簡便で効果的であるため、リン酸、アスコルビン酸、イリジウム、パラジウム、銅などが化学修飾剤として銀の定量において報告されている<sup>45,54-57</sup>。しかし、これらの干渉抑制剤を用いてもマトリックス干渉を完全に除去することはできなかった。したがって、マトリックス元素の干渉抑制のために前節5.1.7で有効であったチオシアン酸アンモニウムを試みた。典型的なマトリックス干渉とその抑制効果をFig. 5.2.4に示す。他の共存元素の結果をTable 5.2.1にまとめた。ほとんどのマトリックス元素において、チオシアン酸アンモニウムを添加すると銀の吸光信号に対する干渉が抑制された。ピーク高さ法及びピーク面積法は、ほぼ同じ結果を示したが、ピーク高さ法の方が簡便であるため、生体試料中の銀の分析にはピーク高さ法を用いた。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると金属硫化物に分解すると思われる<sup>39</sup>。本研究結果からモリブデンチューブアトマイザー中の干渉抑制メカニズムを詳細に説明することはできないが、マトリックス干渉はチオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制できることが分かった。

### 5.2.8 生体試料中の銀の定量

生体試料を酸で分解した後、最適条件下において銀の分析が行われた。本法のダイナミックレンジは、0~5ng/mlであった。Table 5.2.2にNIST(米国標準局)の標準生体試料の分析結果を保証値と併せて示す。3回分析を行った相対標準偏差は、11.8 %以下であった。分析で得られた結果は、保証値の範囲内であった。Orchard leaves試料では、銀0.2ng/mlの溶液0.5~1ml添加し、回収率を調べた。得られた分析値は、生体試料中の定量において満足の行く結果であった。

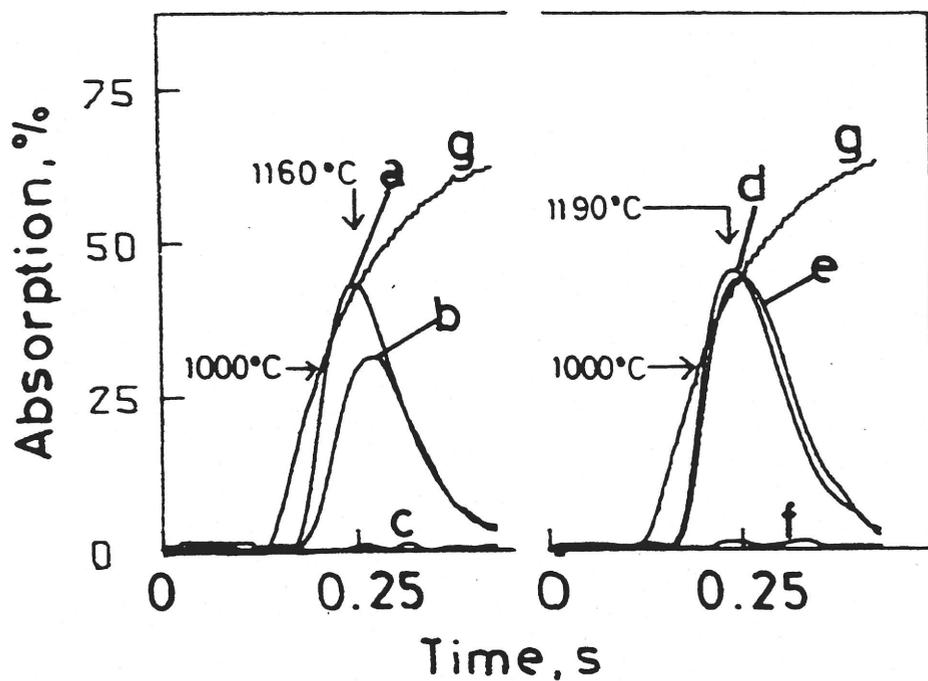


Fig. 5.2.4 Interferences of copper on the silver signal.

a; 0.3 pg of Ag alone

b; 0.3 pg of Ag + 30 ng of Cu

c; 30 ng of Cu alone

d; 0.3 pg of Ag + 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$

e, 0.3 pg of Ag+ 30 ng of Cu + 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$

f; 30 ng of Cu + 5  $\mu$ g of  $\text{NH}_4\text{SCN}$

g; increasing temperature

Table 5.2.1 Interferences on the atomic absorption signal of silver and effect of ammonium thiocyanate.

Interferent		Without NH <sub>4</sub> SCN		With NH <sub>4</sub> SCN	
Element	Amount (ng)	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance · time	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance · time
Ag	0.3 pg	0.243 ± 0.008	6.69 ± 0.11	0.261 ± 0.007	7.36 ± 0.22
Al	30	0.229 ± 0.008	6.60 ± 0.24	0.251 ± 0.009	7.18 ± 0.25
Ca	30	0.228 ± 0.009	6.76 ± 0.39	0.251 ± 0.013	7.07 ± 0.31
Cu	30	0.169 ± 0.016	5.31 ± 0.42	0.253 ± 0.012	7.56 ± 0.14
Fe	30	0.229 ± 0.014	6.18 ± 0.41	0.250 ± 0.007	7.06 ± 0.14
K	30	0.245 ± 0.015	6.79 ± 0.45	0.269 ± 0.004	7.70 ± 0.13
Mg	30	0.213 ± 0.008	5.84 ± 0.30	0.249 ± 0.006	7.19 ± 0.23
Na	30	0.245 ± 0.012	6.92 ± 0.39	0.257 ± 0.003	7.57 ± 0.15
Pb	30	0.212 ± 0.019	5.85 ± 0.48	0.236 ± 0.016	6.77 ± 0.58
	3	0.226 ± 0.004	6.10 ± 0.13	0.254 ± 0.012	7.11 ± 0.27
Zn	30	0.234 ± 0.007	6.34 ± 0.33	0.251 ± 0.008	7.37 ± 0.18

Number of measurements ≥ 5.

Table 5.2.2 Determination of silver in biological materials.

Sample	Concentration of silver			
	Added (ng g <sup>-1</sup> )	Found (ng g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Recovery (%)	Certified value (ng g <sup>-1</sup> )
Bovine liver SRM 1577a <sup>a</sup>		37 ± 1		40 ± 10
Non-fat milk SRM 1549 <sup>a</sup>		0.30 ± 0.04		< 0.3 <sup>c</sup>
Orchard leaves SRM 1571 <sup>a</sup>	—	Not detected	—	—
	0.200	0.194 ± 0.015	97.0	
	0.300	0.297 ± 0.016	99.0	

<sup>a</sup> NIST standards. <sup>b</sup> Number of analyses = 3. <sup>c</sup> Uncertified concentration.

### 5.2.9 まとめ

原子化部にモリブデンチューブアトマイザーを用いて、電熱原子化原子吸光法による生体試料中の銀の定量を行った。モリブデンチューブアトマイザーによる銀の原子化特性を調べ、原子化温度、パージガス流量、灰化温度などの因子が原子吸光信号に影響することが分かった。開発された分析法は、従来の黒鉛炉原子吸光法と比較して10~30倍程度高感度であり、長寿命(加熱5000回以上)であった。他元素( $10^4\sim 10^5$ 倍)による干渉は、チオシアン酸アンモニウムを添加することにより、抑制することができた。干渉抑制剤とモリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法により、環境試料中の高感度で精度良い銀の定量が可能であると思われる。

## 5. 3 Mg-Wセル/タングステンチューブアトマイザーを用いたロジウムの分析

### 5.3.1 緒言

様々な試料中の微量金属元素の分離・濃縮法として、これまでイオン交換クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィー、液-液抽出、共沈(水酸化鉄、水酸化ランタン、水酸化ジルコニウムなど)、電着、ストリッピングボルタンメトリー、電気泳動、浮選、コールドトラップ、吸着(活性炭、アルミナ、シリカゲル、タングステンワイヤーなど)、限外濾過などが報告されてきている<sup>66-78)</sup>。これらの分離濃縮法と高感度な機器分析が組み合わされて、複雑なマトリックス試料中の微量金属元素の定量が行われてきている。これらの多くは、煩雑で長時間を要するなどの欠点がある。吸着法は簡便で安価であるが、感度が低い。電着はポテンションスタットなどの電源を必要とするが、比較的高感度である。Mg-Wセルは、電着と吸着の利点を有する新しい分離濃縮法である。

ロジウムは、触媒として自動車の排ガス抑制に用いられ、また電機部品の鍍金の原料などに幅広く使用されており<sup>79)</sup>、環境中に広範囲に散布されるようになった。本研究では化学修飾剤を用いない新しい干渉除去法の試みとして、安価で簡便な分離・濃縮法であるMg-Wセル濃縮法とタングステンチューブアトマイザーを用いた原子吸光法を組み合わせ、環境試料中のロジウムの定量を行った。

### 5.3.2 装置及び方法

## 1. 実験装置

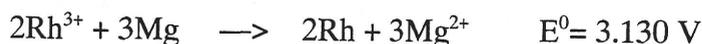
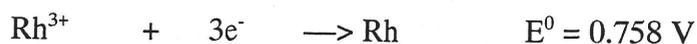
ロジウムの前濃縮のために用いられたガルバノセルをFig. 5.3.1に示す。カソードとして、タングステンシート(2.5×2.5mm, 厚さ0.05mm, 純度99.95%)、アノードとして、マグネシウムシート(8×8mm, 厚さ0.10mm, 純度99.95%)を用い、両方の電極をクリップを用いて銅線でつないだ。タングステニアトマイザーは高純度タングステン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径2.0mm, 長さ20mm, 厚さ0.05mm)を使用した。アトマイザーの中央にスリット(0.08×2.7mm)を備えつけ、タングステン板を挿入した。

## 2. 実験方法

電着の前に、電極として用いたマグネシウムとタングステン板はアセトンで脱脂し、0.1M塩酸で洗浄した。試料溶液3mlをセルの中に入れ、pHを硝酸で1.0に調整した。銅線でつながれたMg-W板を、攪拌しながら溶液中に120秒間浸漬した。その後、タングステン板を脱イオン水で洗浄し、タングステニアトマイザーのスリットの中に挿入した。タングステン板の上部は、アトマイザーからはみ出していた。タングステンに電着したロジウム試料を、80℃で10秒間乾燥し、590℃で10秒間灰化し、2230℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、5.5℃/msに相当した。パージガスは、アルゴン480ml/min+水素20ml/minを用いた。

### 5.3.3 Mg-Wセル分離濃縮法

マグネシウムとタングステンを銅線で結びつけ、酸性溶液に浸すと自発的に溶液中で酸化還元反応が進行する。これはガルバノセルであり、このセルは電圧を生じ、電子が回路を流れる。これから生じた電圧と電子の流れが溶液中の金属イオンの析出のために利用される。したがって、Mg-Wセルを試料溶液中のロジウムの分離濃縮に用いることを試みた。タングステン金属を比較的薄い酸性溶液中に浸すと、セル中の酸化還元半反応は以下の通りである<sup>63)</sup>。



したがって、反応は左から右に進行するであろう。ネルンストの式に基づいて、Mg<sup>2+</sup>イオン濃度が0.01Mである時、Rh<sup>3+</sup>イオンの理論濃度は7.0×10<sup>-163</sup>Mになり、ほとんど電着されると思われる。ゆえに、Mg-Wセルはタングステン板へのロジウムの分離濃縮のために非常に

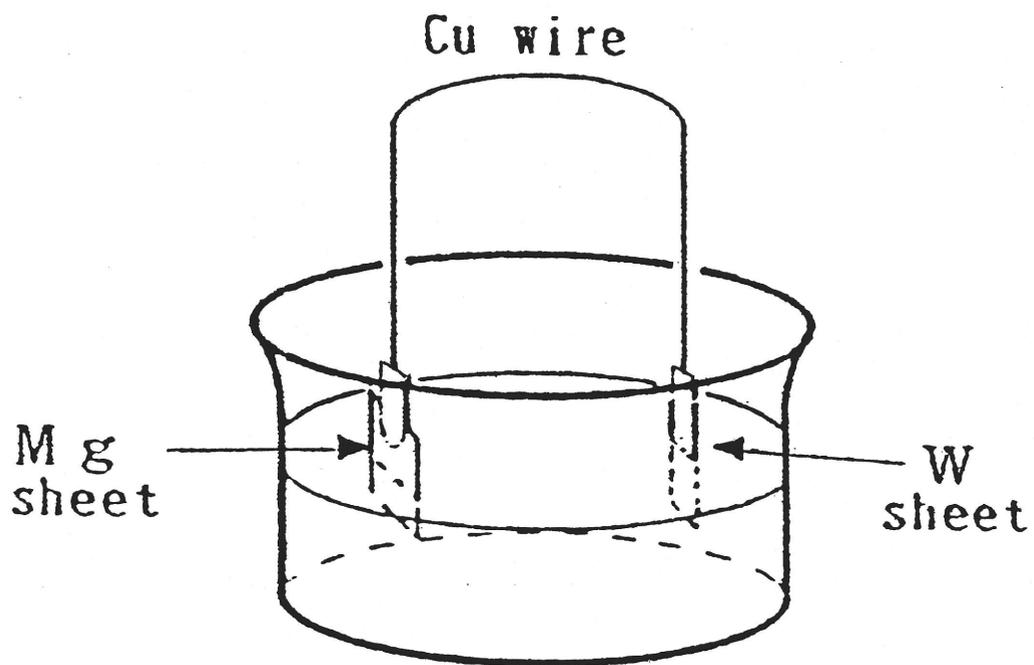


Fig. 5.3.1 Mg-W electrodeposition cell.

有効であると思われる。

#### 5.3.4 pHと浸漬時間の影響

電着、収着、脱着法において、pHと浸漬時間が極めて影響することが報告されている<sup>66-69</sup>)。したがって、Mg-Wセルによるロジウムの電着へのpHと浸漬時間の影響を調べた。得られた結果をFig. 5.3.2とFig. 5.3.3に示す。pHの影響は、浸漬時間120秒で評価された。

pH 2以上では、ロジウムの電着量はpHとともに減少した。1.5M硝酸中では、マグネシウム板の消費が非常に大きかったため、ロジウムの電着における最適なpHは1.0であった。ロジウムの吸光度は浸漬時間120秒まで増加し、その後一定になったため、浸漬時間を120秒とした。

#### 5.3.5 電着へのマトリックス元素の影響

電熱原子化原子吸光法によるロジウムの定量において、マトリックス元素による干渉が報告されている<sup>80</sup>)。したがって、 $10^3 \sim 10^4$ 倍の共存元素(Ca、Cu、Fe、K、Na、Pb、Zn)の存在下で、タングステン板へのロジウムの電着を調べた。ロジウムの吸光信号を、ピーク高さ法とピーク面積法で測定した。得られた結果をTable 5.3.1に示す。全ての元素は、ロジウムの吸光度に影響を及ぼさなかった。マトリックス元素の標準電位は以下の通りである<sup>63</sup>)。

$$E^0 = 0.342 \text{ V (Cu}^{2+})$$

$$E^0 = -0.037 \text{ V (Fe}^{3+})$$

$$E^0 = -0.126 \text{ V (Pb}^{2+})$$

$$E^0 = -0.762 \text{ V (Zn}^{2+})$$

これらの値より、銅を除いて、Mg-Wセルにおいてロジウムは優先的に電着すると思われる。したがって、マトリックス元素によるロジウムの吸光信号への影響がほとんど見られないのは妥当な結果と考えられた。Mg-Wセルを用いた本法はマトリックス元素の影響を受けないため、環境試料中のロジウムの分析に用いられた。

#### 5.3.6 検出限界と再現性

Mg-Wセルと電熱原子化原子吸光法を組み合わせた本法によるロジウムの検出限界は、13ng/mlであった。この検出限界は、グラファイトアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による値<sup>81</sup>)とほぼ同じであり、ICP-AESで得られた検出限界<sup>32</sup>)より良かった。500 ng/mlロジウム溶液を10回測定した時の再現性は、相対標準偏差(RSD)で4.1 %であった。

#### 5.3.7 環境試料中のロジウムの定量

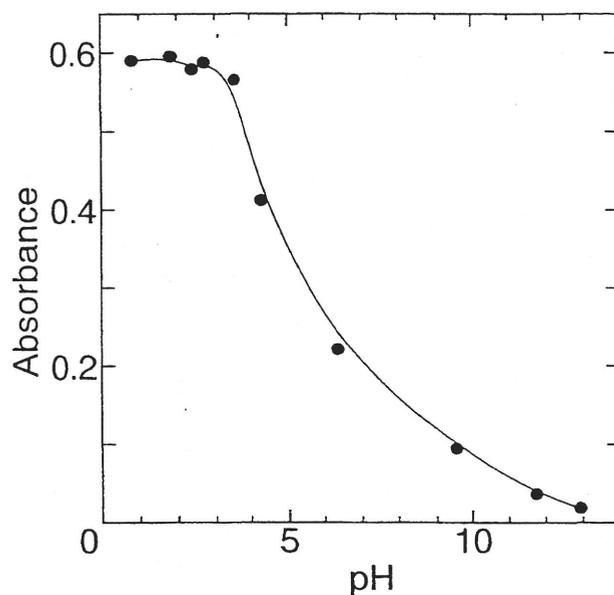


Fig. 5.3.2 Effect of pH of electrolyte on absorbance of rhodium.

Rh 500 ng ml<sup>-1</sup>, Immersing time 120 s,  
 Purge gas; 480 ml Ar min<sup>-1</sup> + 20 ml H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>,  
 Pyrolysis temperature; 590 °C,  
 Atomization temperature; 2230 °C

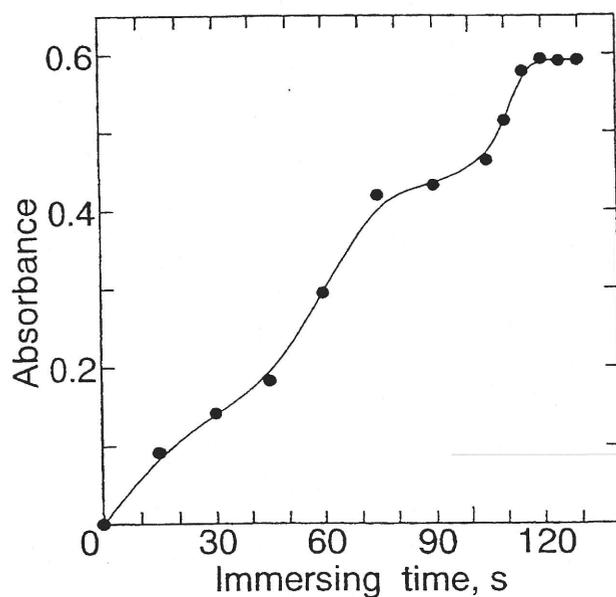


Fig. 5.3.3 Effect of electrodeposition time on absorbance of rhodium.

Rh 500 ng ml<sup>-1</sup>, pH 1.0,  
 Purge gas; 480 ml Ar min<sup>-1</sup> + 20 ml H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>,  
 Pyrolysis temperature; 590 °C,  
 Atomization temperature; 2230 °C

Table 5.3.1 Effect of Mg-W cell electrodeposition on the interferences.

Interfering element (amount)	Peak height	Peak area
	Abs.	Abs. *t
Rh (250 ng ml <sup>-1</sup> )	0.298 ± 0.073	0.309 ± 0.055
Ca (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.294 ± 0.026	0.283 ± 0.043
(2.5 mg ml <sup>-1</sup> )	0.296 ± 0.026	0.293 ± 0.051
Cu (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.319 ± 0.053	0.303 ± 0.028
Fe (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.305 ± 0.072	0.296 ± 0.048
K (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.300 ± 0.021	0.292 ± 0.060
(2.5 mg ml <sup>-1</sup> )	0.292 ± 0.026	0.283 ± 0.063
Na (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.316 ± 0.060	0.306 ± 0.015
(2.5 mg ml <sup>-1</sup> )	0.313 ± 0.024	0.300 ± 0.024
Pb (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.296 ± 0.001	0.291 ± 0.070
Zn (250 µg ml <sup>-1</sup> )	0.312 ± 0.025	0.301 ± 0.053

The number of measurement > 3.

Table 5.3.2 Determination of rhodium in sew and river water.

Sample	Amount of rhodium, ng ml <sup>-1</sup>		
	Added	Found	Recovery, (%)
Sea water			
Ise bay	—	nd	—
	100	107 ± 11	107
	250	266 ± 10	106
River water			
Iwata river	—	nd	—
	100	109 ± 10	109
	250	248 ± 7	99.2
Shitomo river	—	nd	—
	100	102 ± 8	102
	250	239 ± 8	95.6

The number of analysis > 3.

nd, not detected.

ロジウム100~250ng/mlが添加された環境試料を、最適条件下でMg-Wセル/電熱原子化原子吸光法により分析した。ロジウムの標準溶液から作成された検量線のダイナミックレンジは、0~350ng/mlであった。環境試料の結果をTable 5.3.2に示す。ロジウムを添加した海水及び河川水における回収率は、95.6から109%であった。環境試料の分析を3回行った相対標準偏差は、10%以下であった。

### 5.3.8 まとめ

前濃縮法として開発されたMg-Wセル濃縮法は、簡便かつ安価であり、マトリックス元素による影響がほとんど見られなかった。このMg-Wセルとタングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法を組み合わせることにより、Mg-W電極を酸性溶液に浸すだけで複雑なマトリックス中のロジウムを精度良く、迅速に定量することができた。本法は、海水のような環境試料中のin-siteサンプリングに有効であると思われ、またサンプリングした後、その電極を長時間汚染なしで保存することも可能であるため、将来的に貴重な試料として役立つ可能性も大きいと予想される。

## 5. 4 第5章の要約

金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による環境試料中のコバルト、銀、ロジウムなどの特定元素の高感度・精密分析法の開発を行った。直径2mm、長さ20mm程度の金属マイクロ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検討した。吸光信号への原子化温度、キャリアーガス流量、灰化温度などの影響を調べて最適条件を見出した。マトリックス元素による干渉は、チオシアン酸アンモニウムをマトリックス修飾剤として添加する方法や、Mg-Wセルを用いる方法により除去することができた。生体試料や海水・河川水などの実際試料に応用し、本法が再現性に優れ、高感度であることを示した。従来の黒鉛炉原子吸光法と比較して10~30倍程度高感度であった。種々の重金属元素の低濃度連続摂取に起因する問題が明らかになるにつれて、本法のような特定元素の高感度・精密分析法の果たす役割が大きくなると思われる。

### 文献

1. 不破敬一郎, 下村滋, 戸田昭三, 熊丸尚宏: "最新原子吸光分析", (1989), 廣川書店.

2. K. Ohta, S.Y. Su and T. Mizuno, *Anal. Lett.*, 20 (1987) 1399.
3. M. Suzuki and K. Ohta, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1686.
4. K. Ohta, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Anal. Sci.*, 8 (1992) 423.
5. K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Microchim. Acta*., 129 (1998) 127.
6. R. Lauwerys and D. Lison, *Sci. Tot. Environ.*, 150 (1994) 1.
7. X. Liu and Z. Fang, *Anal. Chim. Acta*, 316 (1995) 329.
8. E. M. Skelly Frame, J. A. King, JR., D. A. Anderson and W. E. Balz, *Appl. Spectrosc.*, 47 (1993) 1276.
9. G. C. Gomez, A. G. de Torres and C. B. Ojeda, *Anal. Lett.*, 28 (1995) 1181.
10. A. J. Kim, S. Y. Kim and W. C. Lee, *Anal. Sci. Technol. (Korean)*, 11 (1998) 29.
11. Y. Hoshino, T. Utsunomiya and K. Fukui, *Chem. Lett.*, (1976) 947.
12. C. L. Chakrabarti, C. C. Wan and W. C. Li, *Spectrochim. Acta*, 35B (1980) 547.
13. D. J. Hydes, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 959.
14. J. Angerer and R. Heinrich, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 318 (1984) 37.
15. I. Andersen and A. C. Hogetveit, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 318 (1984) 41.
16. R. Heinrich and J. Angerer, *J. Environ. Anal. Chem.*, 16 (1984) 305.
17. P. Taylor, B. Desmet and R. Dams, *Anal. Lett.*, 18 (1985) 2477.
18. R. Kuroda, T. Nakano, Y. Miura and K. Oguma, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1 (1986) 429.
19. J. W. McMahon, A. E. Docherty, J. M. A. Judd and S-R. Gentner, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 24 (1986) 297.
20. J. Anderson and A. H. Victor, *Geostand. Newl.*, 10 (1986) 27.
21. M. C. Mitchell, M. L. Berrow and C. A. Shand, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 261.
22. M. M. Kimberly. G. G. Bailey and D. C. Paschal, *Analyst*, 112 (1987) 287.
23. M. Shengjun and J. A. Holcombe, *Talanta*, 38 (1991) 503.
24. P. Vinas, N. Campillo, I. L. Garcia and M. H. Cordoba, *At. Spectrosc.*, 16 (1995) 86.
25. M. Hiraide, Z. S. Chen and H. Kawaguchi, *Talanta*, 43 (1996) 1131.
26. Y. Okamoto, K. Fujiwara and T. Kumamaru, *Anal. Sci.*, 12 (1996) 803.
27. J. Mierzwa, Y. Sun and M. Yang, *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997) 277.
28. M. S. Jimenez and J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 1397.
29. D. T. Takuwa, G. Sawula, G. Wibetoe and W. Lund, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997)

30. T. Balaji, P. Chiranjeevi and G. R. K. Naidu, *Anal. Lett.*, 31 (1998) 1081.
31. J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*, 2nd ed, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York, 1996, pp. 187,203.
32. L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pp.203, 230, 231.
33. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.
34. K. Ohta and M. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, 85 (1976) 83.
35. K. Ohta and M. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 381.
36. D. Nicholls, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry J. Vol 3* (J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, ed.), Pergamon, Oxford, 1973, pp. 1053-1107.
37. C. G. Bruhn, F. E. Ambiado and R. Garcia, *Anal. Chim. Acta*, 306 (1995) 183.
38. K. Ohta and T. Mizuno, *Anal. Chim. Acta*, 217 (1989) 377.
39. K. Ohta and T. Mizuno, *Spectrochim. Acta, Part B*, 44 (1989) 95.
40. G. E. M. Hall, *J. Geochem. Explor.*, 49 (1993) 89.
41. A. Hulanicki, R. Karwowska and J. Sowinski, *Talanta*, 28 (1981) 455.
42. S. Akman and G. Doner, *Spectrochim. Acta*, 50 (1995) 975.
43. K. Ohta, H. Uegomori, S. Itoh and T. Mizuno, *Microchem. J.*, 56 (1997) 343.
44. H. Vik, K.J. Andersen, K. Julshamn and K. Todnem, *Lancet*, (1985) 872.
45. K.J. Andersen, A. Wikshaaland, A. Utheim, K. Julshamn and H. Vik, *Clin. Biochem.*, 19 (1986) 166.
46. H.V, Warren, S.J. Horsky and J.J. Barakso, *CIM Bull.*, 77 (1984) 95.
47. G. Kacimi, P.L. Nguyen, P. Fabiani and R. Truhaut, *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, 302 (1986) 421.
48. J.C. Arniard, A. Pineau, H.L. Boiteau and C. Amiard-Tri-quet, *Water Res.*, 21 (1987) 693.
49. C.M. Lau, A.M. Ure and T.S. West, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 79.
50. K.S. Subramanian, *At. Spectrosc.*, 9 (1988) 169.
51. B. Ebarvia. E. Macalalad, N. Rogue and I. Rubeska, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 199.

52. I.M. Gibalo, S.G. Dmitrienko, A.N. Shkil and N.R. To-gaeva, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (1988) 819.
53. Y.M. Yukhin, T.A. Udaloa, V.G. Tsimbalist and S.S. Shatskaya, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (1988) 1020.
54. P. Luo and S.Wu, *Fenxi Huaxue*, 15 (1987) 739.
55. S. Huang, *Yankuang Ceshi*, 6 (1987) 23.
56. D.C. Manning and W. Slavin, *Spectrochim. Acta, Part B*, 42 (1987) 755.
57. H. Niskavaara and E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 273.
58. F. Liu, *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, 8 (1988) 71.
59. K. Ohta and M. Suzuki, *Talanta*, 22 (1975) 465.
60. M. Suzuki and K. Ohta, *Prog. Anal. Atom Spectrosc.*, 6 (1983) 49.
61. K. Ohta, S. Itoh and T. Mizuno, *Talanta*, 38 (1991) 325.
62. K. Ohta, T. Sugiyama and T. Mizuno, *Analyst*, 115 (1990) 279.
63. D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 72nd edn., 1991; pp. 4-95,96,8-20.
64. N.R. Thompson, in J.C. Bailar Jr., H.J. Emejeus, R. Ny-holm and A.P. Trotman-Diekeson (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Voi. 3, Siiver. Pergamon, Orford, 1973, pp. 96, 97, 104, 105.
65. A.I. Sumchuk. *Ukr. Khim. Zh.*, 55 (1989) 491.
66. Yu. A. Zolotov and N. M. Kuz'min, "Preconcentration of trace elements", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1990.
67. Z. B. Alfassi and C. M. Wai, "Preconcentration Techniques for Trace Elements", CRC press, Boca Raton, 1992.
68. C. Kantipuly, S. Katragadda, A Chow and H. D. Gesser, *Talanta*, 37 (1990) 491.
69. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.
70. H. B. Evans, C. A. A. Bloomquist and J. P. Hughes, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1692.
71. A. Diamantatos and A. A. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 91 (1977) 287.
72. Z. Marczenko and E. Kowalczyk, *Anal. Chim. Acta*, 108 (1979) 261.
73. E. W. Berg and D. M. Downey, *Anal. Chim. Acta*, 121 (1980) 239.
74. S. J. Al-Bazi and A. Chow, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1073.
75. K. Brajter, K. Slonawska and J. A. Cox, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2405.

76. B. J. Mueller and R. J. Lovett, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2693.
77. H. Niskavaara and E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 273.
78. R. Boisvert, M. Bergeron and J. Turcotte, *Anal. Chim. Acta*, 246 (1991) 365.
79. R. Gaita and S. J. Al-Bazi, *Talanta*, 42 (1995) 249.
80. K. Ohta, J. Ogawa and T. Mizuno, *Anal. Lett.*, 30(4) (1997) 787.
81. Z. Aneva, S. Arpadjan, I. Kalaidjieva, *Anal. Chim. Acta*, 236 (1990) 385.

## 第6章 ICP発光分光分析／質量分析による粒子中微量元素の高感度・個別連続分析法の開発

従来の一般的な生物細胞や大気中エアロゾル粒子分析は、数多くの細胞や粒子を集め、それらをまとめて化学的に分解処理し、その細胞群や粒子群の平均値化された化学組成を求めているに過ぎなかった。近年、金属元素分析法の高感度化に伴い、粒子を個別に分析することが原理的に可能となり、河口らはICP発光分光分析を利用し、大気中エアロゾルを直接プラズマに導入し、個々の粒子中に含まれる元素によるパルス状の発光信号を電気パルスに変換し、そのパルス高さを計測することによって個々の粒子中の元素量を定量するシステムを開発した<sup>1-3)</sup>。このシステムを生物細胞分析に応用し、細胞を個別に噴霧乾燥させ、粒子の代わりに乾燥させた細胞をプラズマ内に導入することが実現できれば、個別細胞中微量元素を連続的に分析するシステムが可能となる。したがって本研究では、まず液中に懸濁した細胞を空気中で噴霧しながら乾燥し、細胞粒子を個別にICP発光分光分析装置の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の開発を試み、細胞中カルシウム元素の個別分析を行った。また、河口らのICP発光分光分析を利用した大気中エアロゾル粒子の個別分析システムを一般大気試料に応用するには、元素によって検出感度が十分ではなく、実用性に限界があった。そこで、最近急速に発展してきた同じプラズマを用いるものの発光分光分析法よりも一般に2～3桁感度の優れるICP質量分析法を元素検出法として用いることができれば、高感度で分析ができることとなり、実用性が大いに増すと思われる。ゆえに、高感度なICP質量分析法を元素検出法として用いたエアロゾル粒子の個別連続分析システムの開発を行い、最適な信号処理法やシステムの操作条件を詳細に検討した。

### 6.1 ICP発光分光分析法による生物細胞中微量元素の個別連続分析

#### 6.1.1 緒言

近年、生化学・医学などの分野において生物細胞中微量元素の存在が生体物質の合成や代謝、細胞の増殖や遺伝情報の伝達・複製に深く関与していることが明らかになってきている<sup>4-6)</sup>。これまでの細胞中微量元素の分析値は、数千個以上の細胞を分解処理した後、高感度分析法によって細胞一個あたりの平均値を求めてきた。しかし、細胞の大きさにも分布があり、細胞数の計数もあまり正確でない。さらに、異種細胞の混入や、正常細胞とがん細胞

の混在がある場合、平均分析値は意義を失う。高速な流れの中でレーザー光散乱法とレーザー蛍光法を用いたフローサイトメトリーにより、個々の細胞の大きさと生化学的組成を同時に測定できることが報告されているが<sup>7)</sup>、この方法により細胞中の微量元素を測定することはできない。また、細胞内の遊離カルシウムイオンは、Fura-2, Quin-2, Aequorinなどの高感度な蛍光性カルシウム指示薬を用いた蛍光分析により個別に測定されているが<sup>8)</sup>、細胞中の全カルシウム含有量を定量することはできない。さらに、蛍光顕微鏡像による細胞中のカルシウムや他の重金属元素の局所的イオン濃度を測定する方法が開発されているが<sup>9)</sup>、多数の細胞を連続的に定量することはできない。

近年、大気中エアロゾル粒子を誘導結合プラズマ（ICP）に直接導入し、個々の粒子に基づくプラズマ内での閃光をパルス状の電気信号に変換し、閃光の強度（電気パルスの波高）から粒子に含まれる任意の元素の含有量を個別に連続的に計測するシステムが開発され、個々の粒子中のpgレベルの元素含有量を測定している<sup>1-3)</sup>。本研究では、この個別粒子分析システムを生物細胞分析に応用して、液中に分散させた細胞をネブライザーで噴霧しながら乾燥し、粒子の代わりに乾燥させた細胞をプラズマ内に吸引導入し、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個々に定量するシステムの開発を試みた。

### 6.1.2 装置及び方法

実験装置：システム構成図をFig. 6.1.1に示す。HPLCポンプにより流速0.2ml/minで70%エタノール溶液が連続的に空気圧式ネブライザーに供給され、細胞懸濁溶液1mlをロータリーバルブによりその流れの中に注入した。ネブライザーは乾燥筒の中央部にあり、空気流量1.3ml/minで細胞懸濁溶液を噴霧した。噴霧してできた液滴を乾燥させるために、コールドトラップにより除湿した空気を乾燥筒内に流速10ml/minで流した。乾燥筒の外壁は、リボンヒーターにより約70℃に加熱した。乾燥空気の乱流を抑えるために、径3mmの穴を有するプレートが乾燥筒内に組み込まれた。細胞の帯びた電荷を中和するために、乾燥筒の内壁に<sup>241</sup>Amを取り付け、乾燥筒や搬送チューブの壁に細胞が付着するのを防いだ。乾燥した細胞を運ぶ空気流の一部を、別の空気圧式ネブライザーの吸引により流速50ml/minでプラズマ内に導入した。信号処理を除いて、セイコー電子SPS-1100H誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いた。プラズマ内で細胞中のカルシウム元素から生じた閃光を高電子増倍管でパルス状の電気信号に変換し、マルチチャンネル波高分析装置により測定した。

細胞試料：細胞試料は複数の研究者から提供された。測定に用いられた細胞は、マウス繊維芽細胞、人の臍臓細胞と内皮細胞であった。測定する前に、細胞をリン酸緩衝溶液PBS(-)

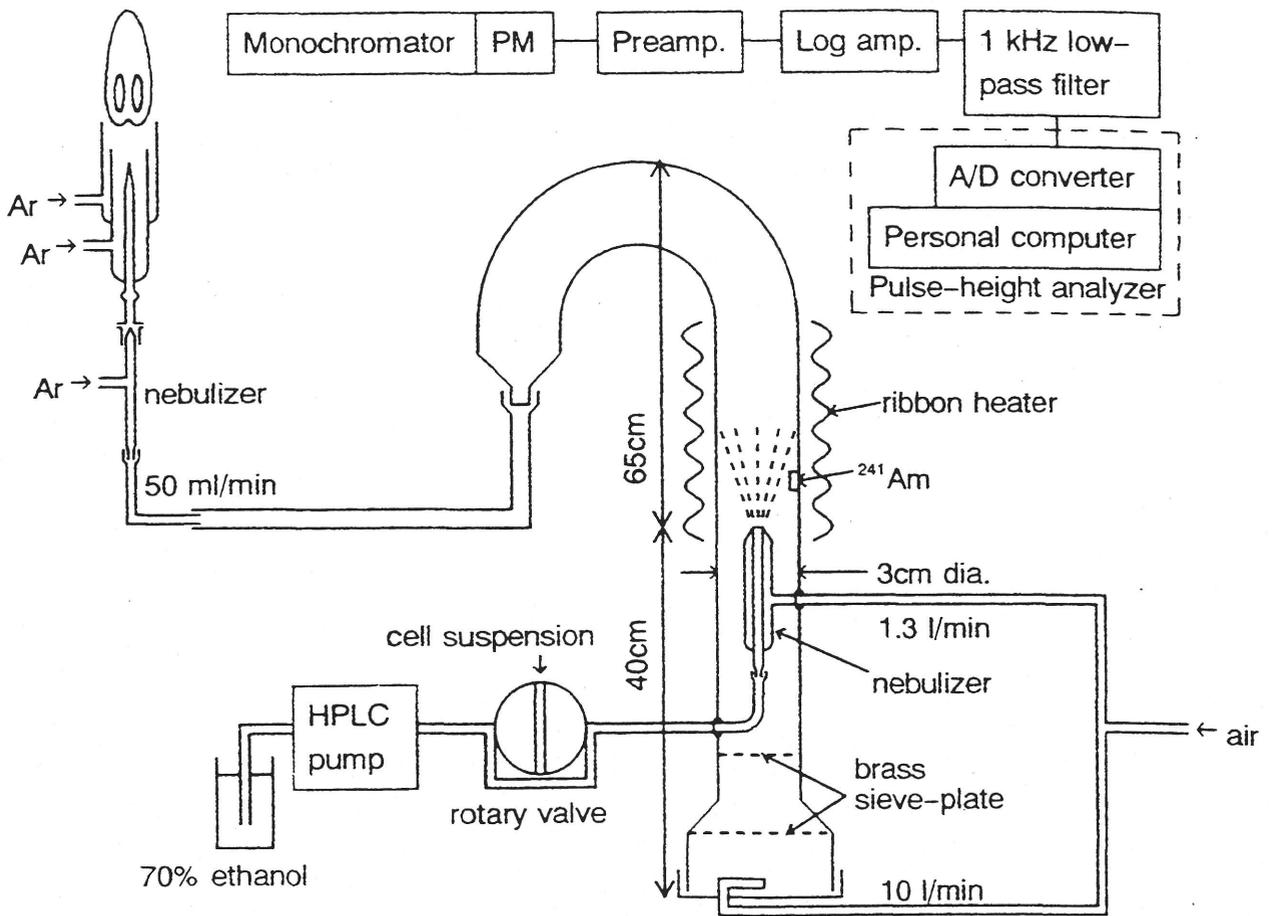


Fig. 6.1.1 Schematic diagram of the experimental system.

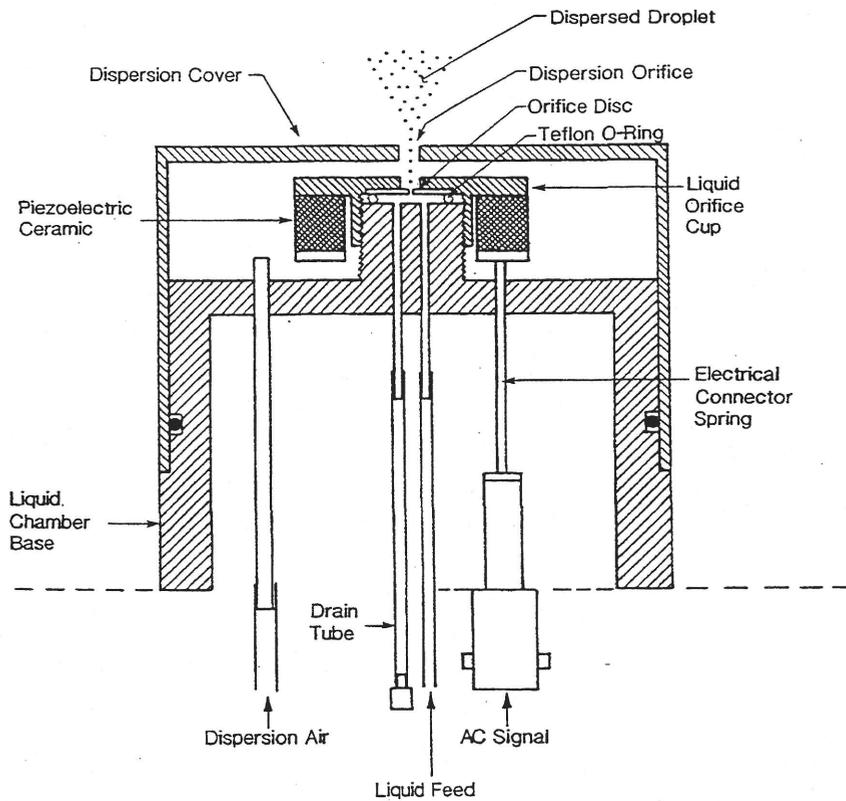
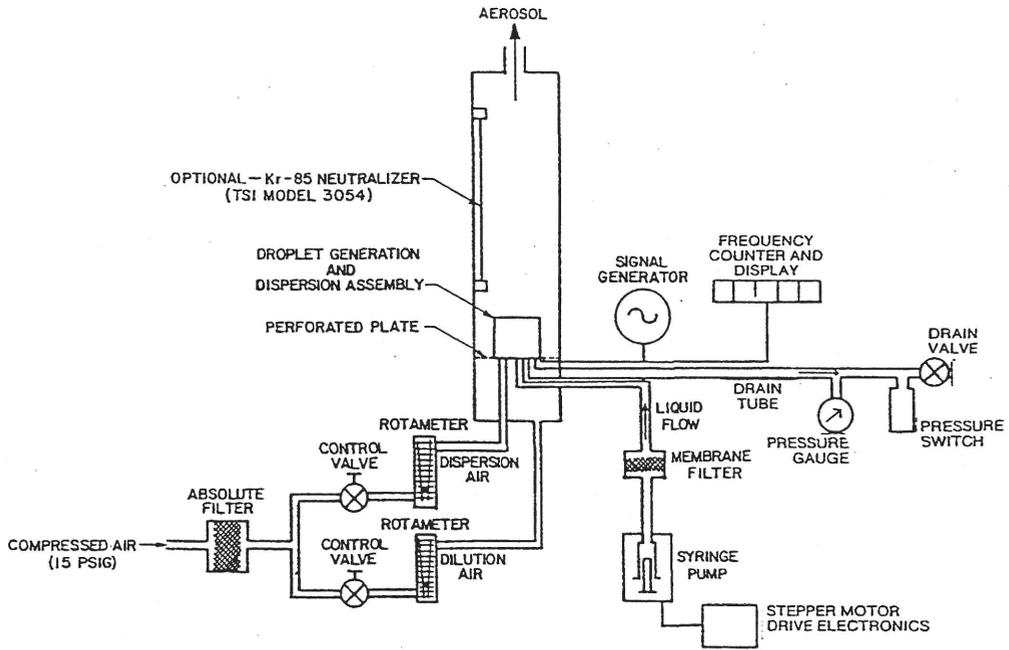


Fig. 6.1.2 Schematic diagram of the vibrating orifice monodisperse aerosol generator.

で洗浄した。緩衝溶液中のカルシウム濃度は、 $0.7\mu\text{g/ml}$ であった。細胞を自然沈降させた後、上澄みをピペティングで除去し、この洗浄を少なくとも5回以上繰り返した。最後に緩衝溶液を除去し、 $10^6$ - $10^7$ 個/mlの数密度に調整し、70%エタノール中に細胞を懸濁した。70%エタノール中のカルシウム濃度は、 $1.0\text{ng/ml}$ であった。

較正曲線： 測定システムを較正するために、振動オリフィス単分散エアロゾル粒子発生装置(Model 3450, TSI)を用いて単分散エアロゾル粒子を生成した(Fig. 6.1.2)。直径 $20\mu\text{m}$ のオリフィスを振動数 $79.5\text{kHz}$ で振動させた。10, 3,  $1\mu\text{gZn/ml}$ の酢酸カルシウム水溶液(50%プロパノール)を装置に流入量 $0.17\text{ml/min}$ で供給し、カルシウム0.35, 0.11,  $0.036\text{pg}$ を含む単分散粒子を生成した。これらの単分散エアロゾル粒子をプラズマ内に導入し、得られた波高スペクトルをFig. 6.1.3に示す。信号処理に対数増幅器を用いているため、波高分析装置のチャンネル数は発光信号強度の対数に比例する。Fig. 6.1.3におけるピークのチャンネル数は、それぞれの単分散粒子中カルシウム含有量と直線関係が得られた(Fig. 6.1.4)。Fig. 6.1.3におけるチャンネル数50以下の信号は、プラズマからの連続的な発光信号に起因するバックグラウンド信号と思われる。

### 6.1.3 結果と考察

ICP-AESで通常用いられる空気圧式ネブライザーにより生成される液滴の大きさは、直径 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ である<sup>11)</sup>。一般的な動物細胞は $5\sim 20\mu\text{m}$ の大きさであるため、懸濁溶液中の細胞数密度が非常に高い場合、1個の液滴中に複数個の細胞が含まれる可能性があるが、懸濁溶液中の細胞数密度を低くすれば、大部分の液滴は1個の細胞を含むか、もしくは細胞を含まない状態になる。70%エタノール溶媒中のカルシウム濃度は非常に低いため、細胞を含まない液滴からカルシウムの発光信号は生じなかった。分光器の波長をカルシウム共鳴線( $393.4\text{nm}$ )から離れた場合、細胞粒子が観測ゾーンを通過したとしても、発光信号は生じず、バックグラウンド信号も変化しなかった。細胞組織から生じる発光強度は非常に低いため、バックグラウンド信号を増加させなかったと思われる。

細胞中のカルシウム含有量を測定するためには、緩衝溶液中に懸濁し、生きたままの細胞を乾燥筒内に導入することが望ましいが、本研究では乾燥条件を考慮し、細胞試料を70%エタノールで固定した。70%エタノールは細胞膜を溶解しないが、細胞膜に小さいピンホールを開けることが知られている。しかし、固定直後では、細胞構造や組成がほとんど変化しないため、フローサイトメトリーにおける一般的な固定剤として用いられており、大部分のカルシウムは細胞中の組織に存在し<sup>12)</sup>、細胞液の流失はカルシウム含有量にほとんど影

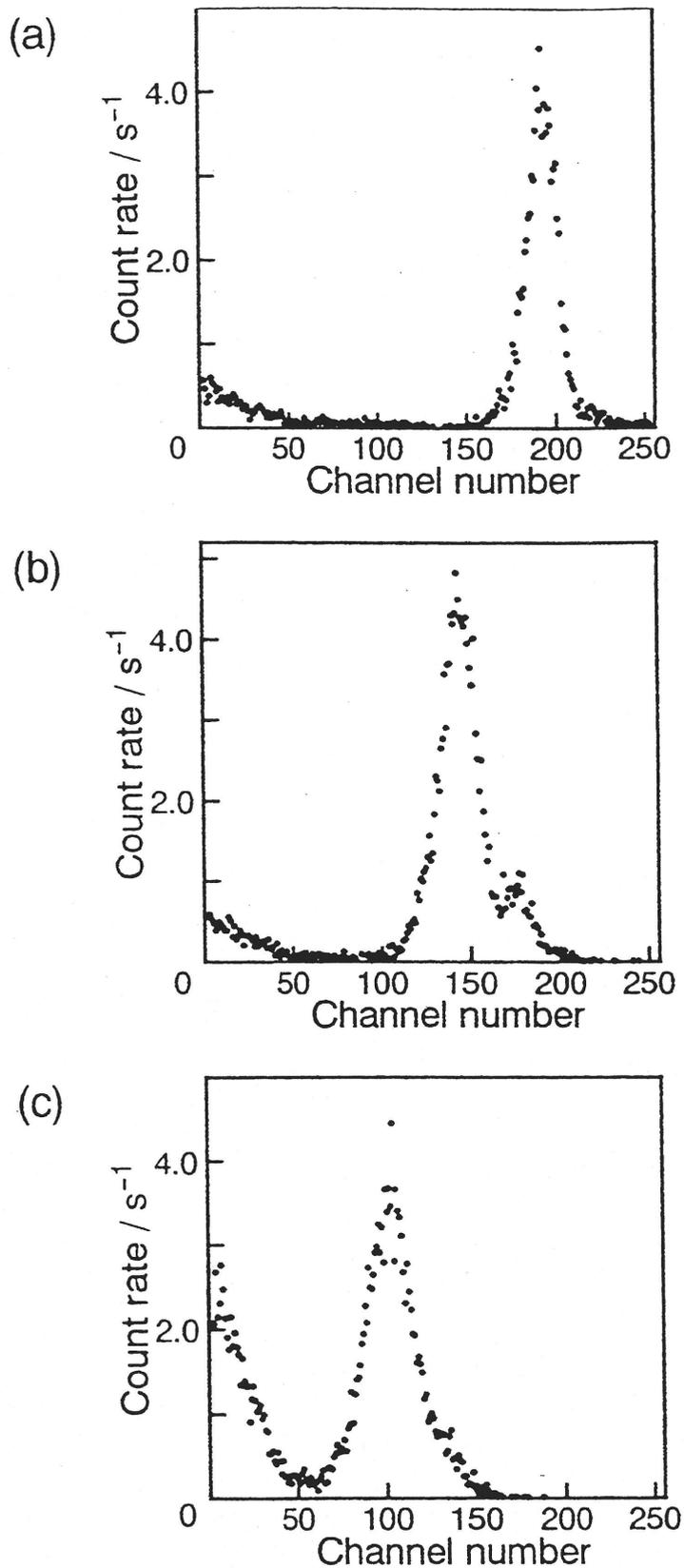


Fig. 6.1.3 Pulse height spectra for calcium emission obtained with monodisperse calcium acetate aerosols containing (a) 0.36, (b) 0.11 and (c) 0.036 pg of calcium.

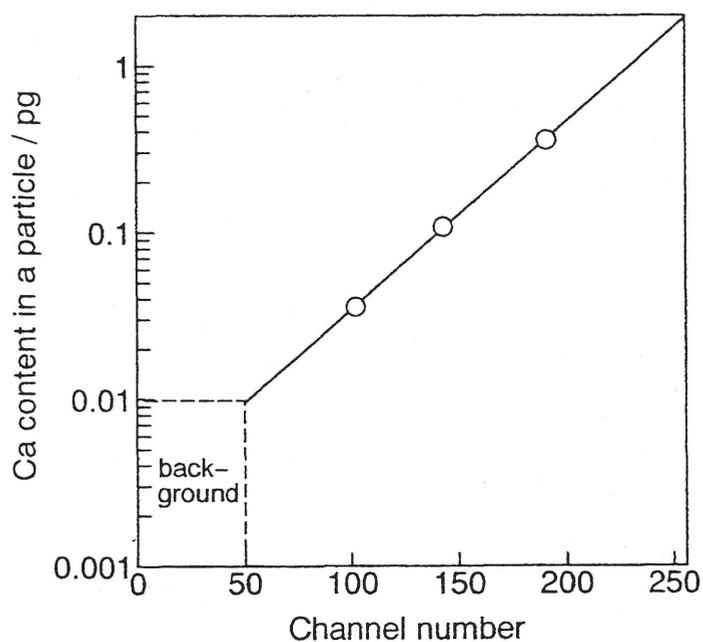


Fig. 6.1.4 Relation between the calcium content in a particle and the channel number.

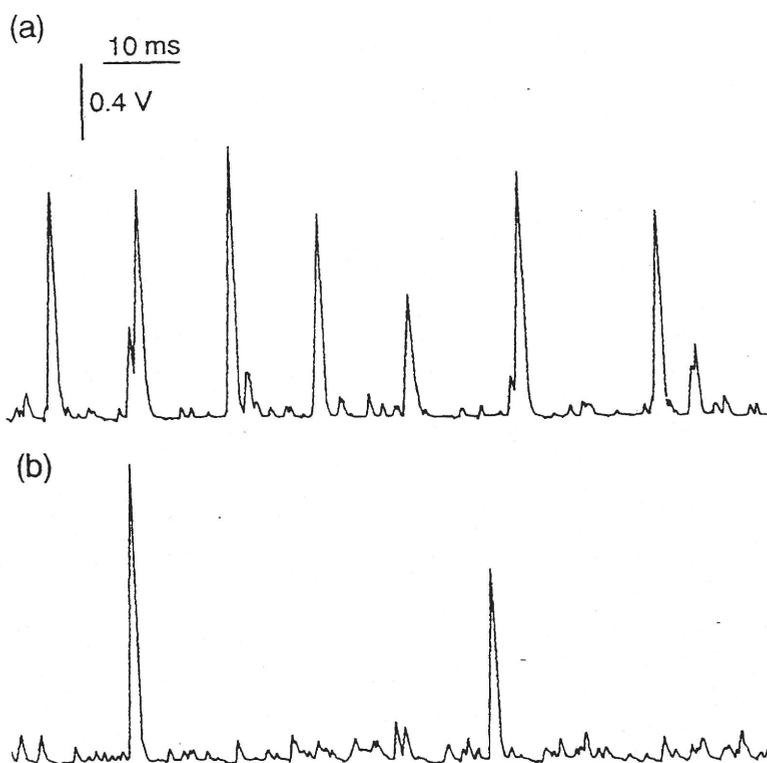


Fig. 6.1.5 Output signals from the preamplifier produced by (a) monodisperse calcium acetate aerosols (calcium content 0.042 pg) and (b) mouse fibroblast cells.

響を与えないと思われる。70%エタノールは蒸発しやすく、乾燥筒内で細胞以外の塩粒子を生じないため、本システムには有効であった。乾燥過程をなくすと、細胞を含んだ液滴は乾燥筒や搬送チューブに付着しやすくなる。スプレイチャンバーを用いた従来のICP発光分光分析法により細胞懸濁溶液の分析を試みたが、全ての細胞がスプレイチャンバーで除かれ、細胞からの信号を検出することができなかった。

血液細胞、組織片から生成した細胞、培養細胞など様々な細胞試料を測定した。血液細胞は、カルシウム濃度が低かったため、本システムでは検出できなかった。ネズミとネコの肝臓、脾臓、肺などの臓器組織片を細かくし、ナイロン(200mesh)を通すことにより細胞を簡単に得ることができたが、多数の断片が存在するためバックグラウンド信号を増加させた。細胞が比較的大きく、細胞の断片が極めて少ないなどの理由から、培養細胞を本システムの評価に用いた。

個別細胞から生じたパルス信号は、同程度のカルシウム元素量を含む粒子から生じたパルス信号とほぼ同じであったため、システム較正のために単分散粒子を用いた。粒子と生物細胞により生じたプリアンプからの信号波形をFig. 6.1.5に示す。両方のパルス信号とも1msとほぼ同程度のパルス幅を示し、単分散粒子によるシステムの較正は妥当であると思われた。

Fig. 6.1.6に培養したマウス繊維芽細胞の写真を示し、Fig. 6.1.7にその波高スペクトルを示す。Fig. 6.1.7のグラフの上段に示されているカルシウム含有量は、Fig. 6.1.4の較正曲線を使用した。チャンネル数50以下に見られる信号は、Fig. 6.1.3と同じバックグラウンド信号と思われる。Fig. 6.1.7におけるチャンネル数は、ネブライザーにより生成した1個の液滴に含まれるカルシウム含有量に相当する。細胞懸濁溶液中の数密度が非常に高い場合、個々の液滴は複数個の細胞を含むため、数密度が減少すると液滴中に含まれる細胞数が減少し、波高スペクトルのピーク位置も数密度の減少に伴い、低チャンネル側に移動するであろう。しかし、個々の液滴が1個の細胞を含むか、もしくは含まない状態であれば、数密度の減少は細胞を含んでいない液滴の割合を増加させるだけであろう。この場合、波高信号の高さは変化しないが、数密度の減少とともに同じ波高のパルス計数率が減少するだけである。Fig. 6.1.7に示されるように、数密度を減少させると波高スペクトルのピーク位置は変化しないが、ピークの計数率は減少した。したがって、個々のパルス信号は1個の細胞を含んだ液滴から生成した個別乾燥細胞から生じたと考えられた。

Fig. 6.1.7における実線は、 $n=13$ でスムージングを行った結果である。個別細胞中に含まれるカルシウム含有量は、波高スペクトルのピークにおいて $0.057\text{pg/cell}$ であった。用いた細胞の大きさが $10\sim 15\mu\text{m}$ であったため、細胞を球状と仮定するとカルシウム濃度は $0.82\sim$

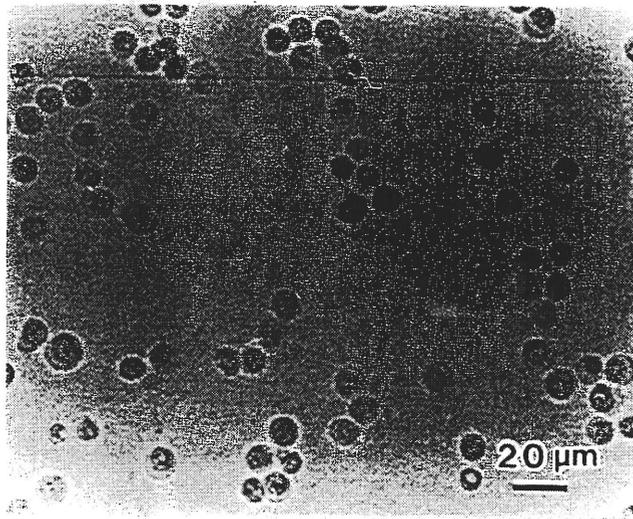


Fig. 6.1.6 Micrograph of cultured mouse fibroblast cells.

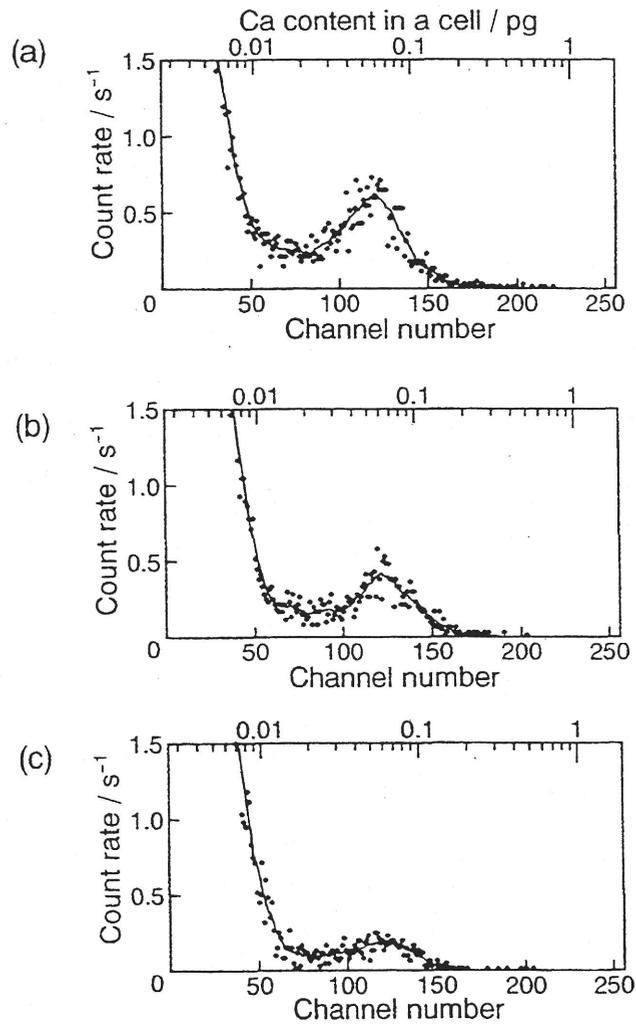


Fig. 6.1.7 Pulse height spectra for calcium emission obtained with cultured mouse fibroblast cells at approximate cell number densities of (a)  $8 \times 10^6$ , (b)  $4 \times 10^6$ , and (c)  $1 \times 10^6$ .

Table 6.1.1 Determined calcium content in cultured mammalian cells.

---

cell sample	diameter ( $\mu\text{m}$ )	measured content (pg/cell)		calcd cellular concn <sup>a</sup> (mM)
		mean value	std dev	
mouse fibroblast cells	10–15	0.057	0.029	0.82–2.8
human pancreas cells	15–20	0.16	0.04	0.94–2.2
human endothelium cells	15–20	0.27	0.04	1.6–3.7

<sup>a</sup> Calculated from the cell diameter and the mean value of measured content for each cell sample by assuming a spherical cell.

---

2.8mMと推定された。細胞内遊離カルシウムイオン濃度は $10^{-4}$ mMであるが、細胞内全カルシウム濃度は1-2mMであるため<sup>12)</sup>、得られた値(0.82~2.8mM)は報告値と非常に類似していた。さらに、従来の測定法と比較するため、Thomaガラス計数板を用いて顕微鏡により細胞数を計測し、酸により分解処理した後、カルシウム濃度をICP-AESで測定した結果、細胞1個当たりの平均カルシウム元素量は0.016pgであった。この結果は、本システムで得られた値(0.057pg/cell)と必ずしも一致しないが、細胞の計数法が一般的に桁が異なるほど不正確であるため、その違いはほとんど問題にならないであろう。Table 6.1.1に3種類の培養細胞試料のカルシウム含有量、標準偏差、カルシウム濃度を示す。全ての試料のカルシウム濃度は、上記の報告値と非常に近かった。本システムにおけるカルシウムの検出限界は、Fig. 6.1.7よりチャンネル数50以下をバックグラウンド信号と考えると、約0.01pgであった。

#### 6.1.4 まとめ

ICP発光分光分析法を用いた個別細胞中の微量金属元素を連続的に分析するシステムを開発した。実際試料の測定を行い、細胞内カルシウム濃度が報告値と極めて近い値を示し、本システムの有効性が示された。このシステムを用いれば、細胞中の元素含有量の統計分布を得ることができるだけでなく、正常細胞とガン細胞のように異種細胞が混在する場合でも、それらを分離することなく、微量金属元素の統計分布が得られると思われる。カルシウム元素以外の微量金属元素は、細胞中存在量と検出限界の関係から測定することができなかったが、元素検出法に高感度なICP質量分析法を用いれば、他の微量金属元素も測定できる可能性がある。生物工学の急速な発展とともに、本システムは多様なニーズが予想され、思わぬ利用形態も生じうるとされる。

## 6.2 ICP質量分析法によるエアロゾル粒子中微量金属元素の高感度・個別連続分析

### 6.2.1 緒言

様々な発生源から大気中に放出されるエアロゾル粒子は、環境科学、公衆衛生のみならず半導体産業、ライフサイエンス産業における超精浄環境実現などにおいても重要な因子であり、その粒子分析は発生源を知る上で極めて重要である。一般に、粒子数濃度や粒度分布測定には、レーザー光散乱技術が利用されることが多いが、エアロゾル粒子の化学組成を知

るためには、粒子を一旦メンブレンフィルターやガラスフィルターに捕集した後、酸などで分解し、原子吸光分析法などの高感度分析が行われており、時間と労力がかかる一方で、得られる情報は多数粒子の平均組成にとどまる。これまで、エアロゾル粒子を誘導結合プラズマ（ICP）中に直接導入し、粒子中の元素含有量を個別にICP発光分光分析法により連続的に定量するシステムが開発されているが<sup>1-3)</sup>、これを一般の大気試料に応用するには、元素によって検出感度が必ずしも十分ではなく、実用性に限界があった。そこで本研究では、同じプラズマを用いながら一般に2,3桁感度の優れるICP質量分析法を元素検出法に利用して、ICP質量分析法によるエアロゾル粒子中微量金属元素の個別連続分析システムの開発を試みた。

### 6.2.2 装置及び方法

本研究に用いた装置図をFig. 6.2.1に示す。ICP質量分析装置はセイコー電子工業社製SPQ6500を用いた。プラズマの操作条件は、高周波出力1.2kW(27.12MHz)、外側ガス、中間ガス、キャリアーガス流量;16, 0.7, 1.1 l/min、サンプリング距離12mmであった。目的元素の水溶液を用いて測定条件を最適化した後、キャリアーガス流量を0.87ml/minに変え、ネブライザーにより試料空気をプラズマに吸引導入した。実際にプラズマに吸引された試料空気流量は、50ml/minであった。質量分析装置の質量軸は、亜鉛64、鉛208に固定した。装置に備え付けられたプリアンプを大きい時定数(0.33ms)を有するプリアンプに代えることにより、アナログ信号を得ることができた。この信号を1-kHzバンドパスフィルターを備えた直流増幅器を通し、エアロゾル粒子中の目的元素に応じた連続的な信号を得た。粒子のイオン化に相当するピーク信号の半値幅は1ms程度であり、ICP発光分光分析法による粒子分析において光電子増倍管から得られた信号と非常に類似していた<sup>1-3)</sup>。さらに、対数増幅器、1kHzローパスフィルターを通した後、マルチチャンネル型波高分析装置にかけられ、粒子中元素含有量の分布がCRT上に表示された。

### 6.2.3 単分散エアロゾルの発生

システムの較正を行うために、前節6.1.2で用いられた振動オリフィス単分散エアロゾル粒子発生装置により単分散エアロゾル粒子を生成した。直径10 $\mu$ mのオリフィスを使用し、振動数は亜鉛173kHz、鉛138kHzであった。酢酸亜鉛または硝酸鉛水溶液(50%プロパノール)を亜鉛0.17ml/min、鉛0.039ml/minの流入量で装置に供給した。空気はコールドトラップにより除湿し、分散空気1.0l/min、希釈空気20l/minを流した。乾燥筒や搬送チューブの壁

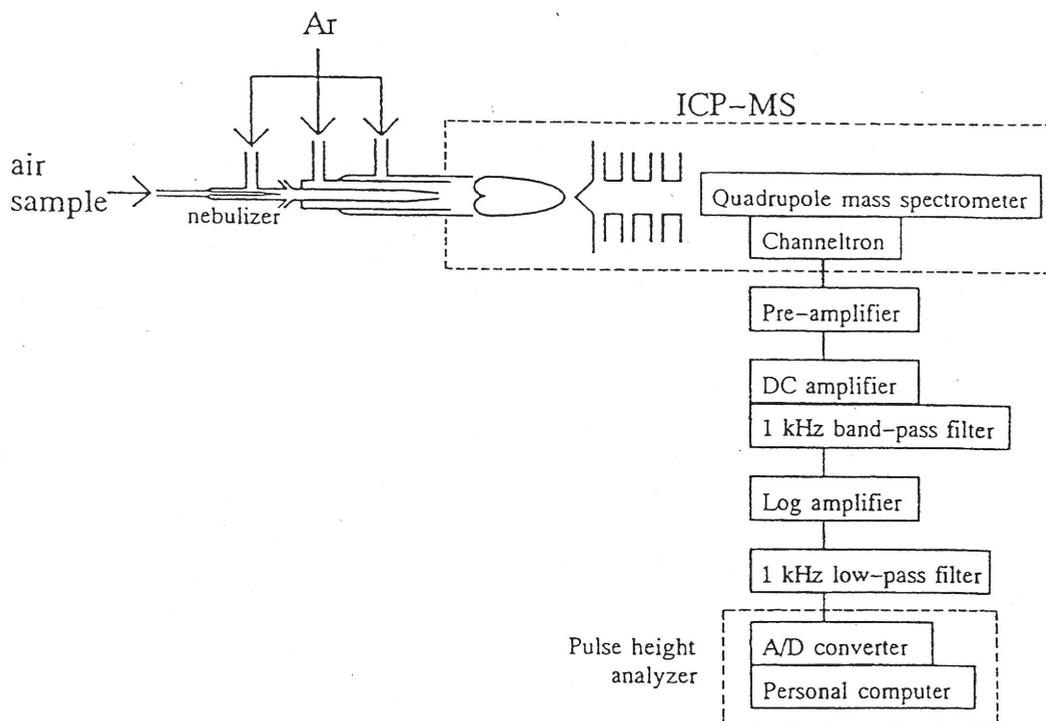


Fig. 6.2.1 Block diagram of the experiment system.

に荷電粒子が付着することを防ぐために、乾燥筒の壁面に $^{241}\text{Am}$ を取り付けた。

#### 6.2.4 電子増倍管からの出力信号の処理

質量分析装置の検出器として用いられている電子増倍管は、約10nsの短い時間幅を有する一定電荷( $10^6$ - $10^8$ 個の電子)のパルスを生じ、このパルスの個数が質量分析装置からのイオン量に応じて増加する<sup>13)</sup>。通常の水溶液の測定では、任意の一定時間内(0.1-100ms)におけるパルス数から、単位時間当たりの平均パルスカウント数と目的元素の濃度を相関させ、校正曲線を作成しているが、そのパルス計数方式をそのまま粒子分析に応用することはできない。プラズマ内に導入された個々の粒子は、約1msの時間幅で閃光を発する<sup>1-3)</sup>。プラズマ中で生成したイオンは、質量分析とのインターフェイスであるサンプリングコーンにより非常に短時間で抽出されるので、個々の粒子からのイオン信号も約1msの時間幅を有するはずである。ICP発光分光分析法を用いたシステムにより得られた波高分布と同様なものを得るためには、イオンパルス信号をアナログ信号に変換しなければならない。まず、FVコンバーターやFV変換回路を用いてプリアンプからのパルス信号の周波数を電圧信号に変換することを試みた。しかし、信号を検出できなかつたり、信号が100msほどのテーリングを起こすなど、適切に電圧信号に変換することができなかった。次に、チャンネルトロンプリアンプを大きな時定数(0.33ms)を有するプリアンプに変えて測定を行ったところ、プリアンプから個別ピークが得られた(Fig. 6.2.2(a))。さらに、1kHzバンドパスフィルターを備えた直流増幅器を通してスムージングを行った(Fig. 6.2.2(b))。バックグラウンド信号を低減させるために、プリアンプのオフセット信号を調整し、直流増幅器からの出力信号を対数増幅器、1kHzローパスフィルターに通し、マルチチャンネル型波高分析装置にかけられた。

#### 6.2.5 単分散酢酸亜鉛粒子の測定

2.0, 0.80, 0.40 $\mu\text{gZn/ml}$ の酢酸亜鉛水溶液(50%プロパノール)を用いて、単分散エアロゾル発生装置により亜鉛32, 12, 6.4fgを含む単分散粒子を発生させた。Fig. 6.2.3に示すように、それぞれの単分散エアロゾル粒子で得られた波高スペクトルは、粒子中の亜鉛含有量に相当したチャンネル数にピークを示した。しかし、これらの波高スペクトルはかなり広い分布を有した。例えば、Fig. 6.2.3(a)のスペクトルの相対標準偏差(RSD)は27%であり、大きさでは33%であった。振動オリフィス単分散エアロゾル発生装置により生成した単分散粒子の相対標準偏差は、直径において3%以下であることが報告されている<sup>14)</sup>。ICP発光分光分析法によるシステムを用いた単分散粒子の測定では、波高スペクトルの相対標準偏差は11%で

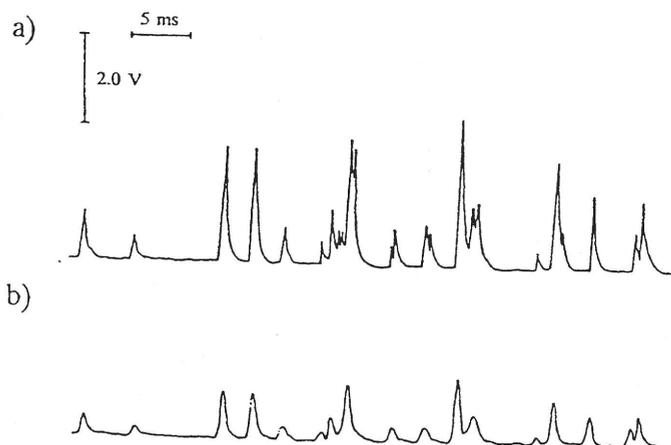


Fig. 6.2.2 Output signals from (a) the pre-amplifier and (b) the DC amplifier observed by a two-channel digital storage oscilloscope using a monodisperse zinc acetate aerosol (zinc content 12 fg).

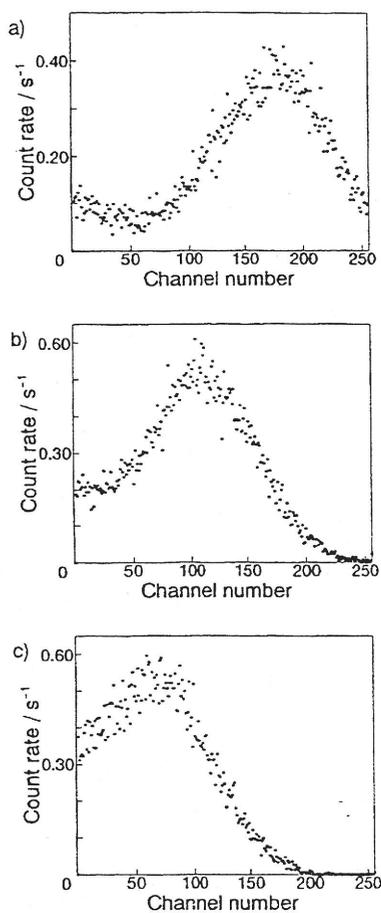


Fig. 6.2.3 Pulse-height spectra of the ICP-MS signals obtained with monodisperse zinc-acetate aerosols containing (a) 32. (b) 12 and (c) 6.4 fg of zinc.

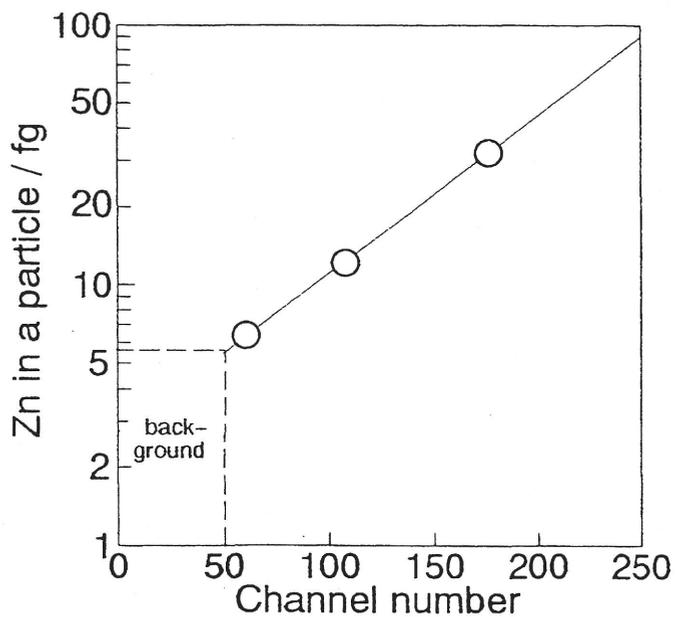


Fig. 6.2.4 Relation between the zinc content in a particle and the channel number.

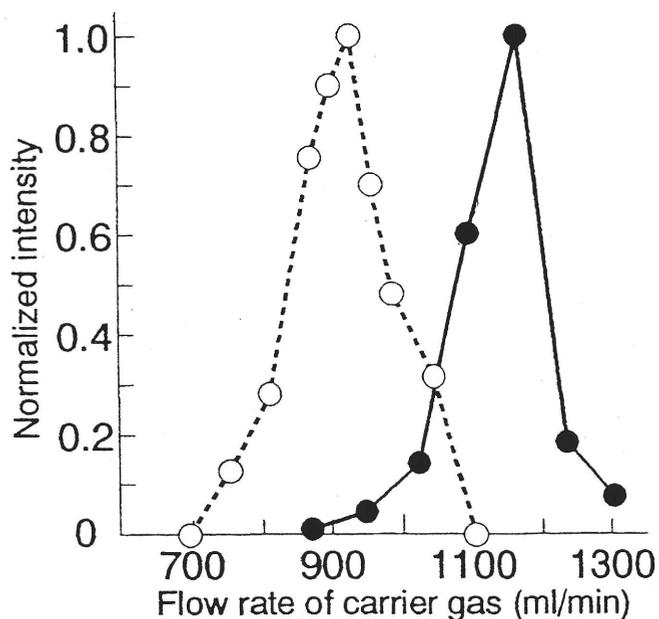


Fig. 6.2.5 Effect of the carrier-gas flow-rate on the signal intensity from the ICP-MS. Solid circle: normal solution measurement (based on pulse-count rate), open circle: particle measurement (based on pulse-height of processed signal).

あり、大きさでも11%であった<sup>3)</sup>。

波高スペクトルは広い分布を示したが、Fig. 6.2.3に示されたそれぞれのピークチャンネル数と単分散エアロゾル粒子中の亜鉛含有量を相関させた。その結果をFig. 6.2.4に示す。プリアンプにおけるオフセットを調節し、バックグラウンドを低減させ、粒子をプラズマに導入していない時、信号が生じないようにしたが、Fig. 6.2.3ではチャンネル数50以下に信号が現れた。したがって、その信号は粒子をプラズマに導入したことによる付加的なバックグラウンド信号と考えられた。チャンネル数50以下の信号をバックグラウンド信号と考えると、本システムにおける亜鉛の検出限界は約6fgであった。ICP発光分光分析法によるシステムでは亜鉛の検出限界は0.3pgであったため、ICP質量分析法による粒子分析システムの検出限界は50倍向上したことになる。

本システムにより低い検出限界が得られたが、単分散粒子を測定した場合でも幅広い波高分布を示したため、実際試料の分析に適用することは困難であると思われた。したがって、波高分布の幅を狭くするために、プラズマの操作条件を検討した。プラズマのキャリアーガス流量が直流増幅器からの信号強度に極めて影響することが分かった。Fig. 6.2.5は、単分散エアロゾル粒子から生成したイオン強度へのキャリアーガス流量の影響を示す。イオン強度は、それぞれの波高スペクトルにおけるピークチャンネル数から計算され、最大強度で規格化された。通常の溶液測定における信号強度へのキャリアーガス流量の影響も調べたが、粒子測定ではキャリアーガスに少量の空気が混入するために、ピーク位置が移動することが分かった。キャリアーガス流量の信号強度への影響は非常に類似していたが、波高スペクトルの幅はほとんど変化しなかった。中間ガス流量、プラズマガス流量、サンプリング深さ、高周波出力などの操作条件を変化させても、波高分布を狭くすることはできなかった。Fig. 6.2.3(a)と(b)に示されるように、パルス信号の幅はほとんど同じであるため、信号処理が波高スペクトルの広がりに影響しているとは考えられない。したがって、操作条件の精密な最適化が必要であろう。

#### 6.2.6 単分散硝酸鉛粒子の測定

他の重金属元素の高感度検出を確認するために、3.0, 1.6, 0.40 $\mu\text{gPb/ml}$ の硝酸鉛水溶液(50%プロパノール)を用いて、単分散エアロゾル発生装置により鉛14, 7.6, 1.9fg含む単分散粒子を発生させ、較正曲線を作成した。硝酸鉛のそれぞれの波高スペクトルは、同様に幅広い分布を示した。亜鉛の場合と同様にチャンネル数50以下の信号をバックグラウンド信号と考えると、鉛の検出限界は約0.3fgと見積もられた。これは、通常の溶液試料に対する検出限

界と比較して、妥当な結果と考えられた。鉛0.3fgを含むエアロゾル粒子は、硝酸鉛粒子として直径0.050 $\mu\text{m}$ 、金属鉛として直径0.037 $\mu\text{m}$ の大きさに相当する。

### 6.2.7 まとめ

I C P質量分析法により個別エアロゾル粒子中のフェムトグラムレベルの微量金属元素を連続的に検出するシステムを開発した。亜鉛に対する検出限界は、6fgと見積もられた。この結果は、これまでのI C P発光分光分析法を用いたシステムより50倍以上向上した。バックグラウンドが抑制されれば、さらに低い検出限界が実現されるであろう。しかし、単分散粒子を測定した時でさえ、分散の大きな波高分布を示した。波高スペクトル分布の改善には、操作条件の精密な最適化を必要とするであろう。

## 6. 3 I C P質量分析法による個別エアロゾル粒子分析における操作条件の最適化

### 6.3.1 緒言

大気中エアロゾル粒子の分析評価は、環境科学、公衆衛生、超清浄環境制御技術などの分野でますます重要になってきている。前節6.2では、エアロゾル粒子をプラズマ中に直接導入し、粒子中の元素含有量を個別にI C P質量分析法によって連続的に定量するシステムを開発し、単分散エアロゾル粒子中の亜鉛や鉛をfgレベルで計測できることを確認した。しかし、均一な径の粒子を導入しているにもかかわらず、その信号は大きな分散を示したため、実用性が極めて低かった。したがって、プラズマの操作条件を詳細に検討し、システムの高精度化及び高感度化を試みた。

### 6.3.2 装置及び方法

装置及びエアロゾル粒子分析システムは、前節6.2.2で用いたものと同様なものを使用した。キャリアーガス流量の精密な制御を行うために、ロータメーターをマスフローコントローラー(Nippon Tylan FC-260E)に代えて測定を行った。システム評価のための既知量亜鉛を含む粒子は、振動オリフィス単分散発生装置に既知濃度の酢酸亜鉛水溶液(50%プロパノール)を供給して発生させた。

### 6.3.3 アルゴンキャリアーガス流量の影響

前節6.2.5で述べたようにICP質量分析法を用いた個別粒子分析システムでは、アルゴンキャリアーガス流量が信号強度に極めて影響した。本研究の初期において、操作条件を最適化した後、測定中に信号強度が徐々に減少する現象が見られた。アルゴンキャリアーガスの制御にニードルバルブを備えたロータメーターを用いていたため、ロータメーターの入口ガス圧の僅かな変動により流量が変化し、信号強度が変動したと思われる。また、プラズマ内へエアロゾル空気試料をネブライザーで吸引導入しているため、吸引圧の変化による試料の導入流量の変化も一因になっていると考えられる。したがって、マスフローコントローラーを用いて相対標準偏差0.2%以下の精度でアルゴンキャリアーガス流量を制御した。

### 6.3.4 イオンレンズ電圧及びポールバイアス電圧の影響

単分散粒子で分散の小さい波高スペクトルを得るために、操作条件の最適化が検討され、イオンレンズ電圧の影響が調べられた。しかし、全ての条件で感度を低下させずに信号分布を改善することはできなかった。質量分析装置のポールバイアス電圧を増加させながら、単分散粒子の波高スペクトルが測定されたが、信号分布に変化は生じず、分散を小さくすることはできなかった。これは、サンプリングオリフィスにより抽出されたイオンの動力学的なエネルギー分布が、信号の変動に寄与していないことを示していると思われる。

### 6.3.5 プラズマ操作条件とサンプリング距離の影響

様々な操作条件(外側、中間、キャリアーガス流量、高周波出力、サンプリング距離)を変化させて、単分散粒子の信号強度と信号分布を測定した。前節に述べたように、アルゴンキャリアーガス流量が信号強度に極めて影響したが、本研究では高周波出力とサンプリング距離も信号強度に極めて影響を及ぼすことが分かった。プラズマと中間キャリアーガス流量はほとんど影響を及ぼさなかった。高周波出力とサンプリング距離を変化させて、亜鉛0.13pgを含む単分散粒子の波高スペクトルを測定した(Fig. 6.3.1)。アルゴンキャリアーガス流量は、Fig. 6.3.1(a)では600ml/minであり、(b)では800ml/minであった。プラズマと中間のガス流量は、それぞれ16, 0.7l/minであった。信号強度が増加するにつれて、波高スペクトルは高いチャンネル側へ移動するが、波高スペクトルの幅は信号変動に関係している。明らかに、高い信号強度と狭い波高分布が得られた最適操作条件は、600ml/minのキャリアーガス流量では高周波出力1.0kW、サンプリング距離10mmであった。一方、800ml/minのキャリアーガス流量では、最適操作条件は、高周波出力1.4 kW、サンプリング距離14

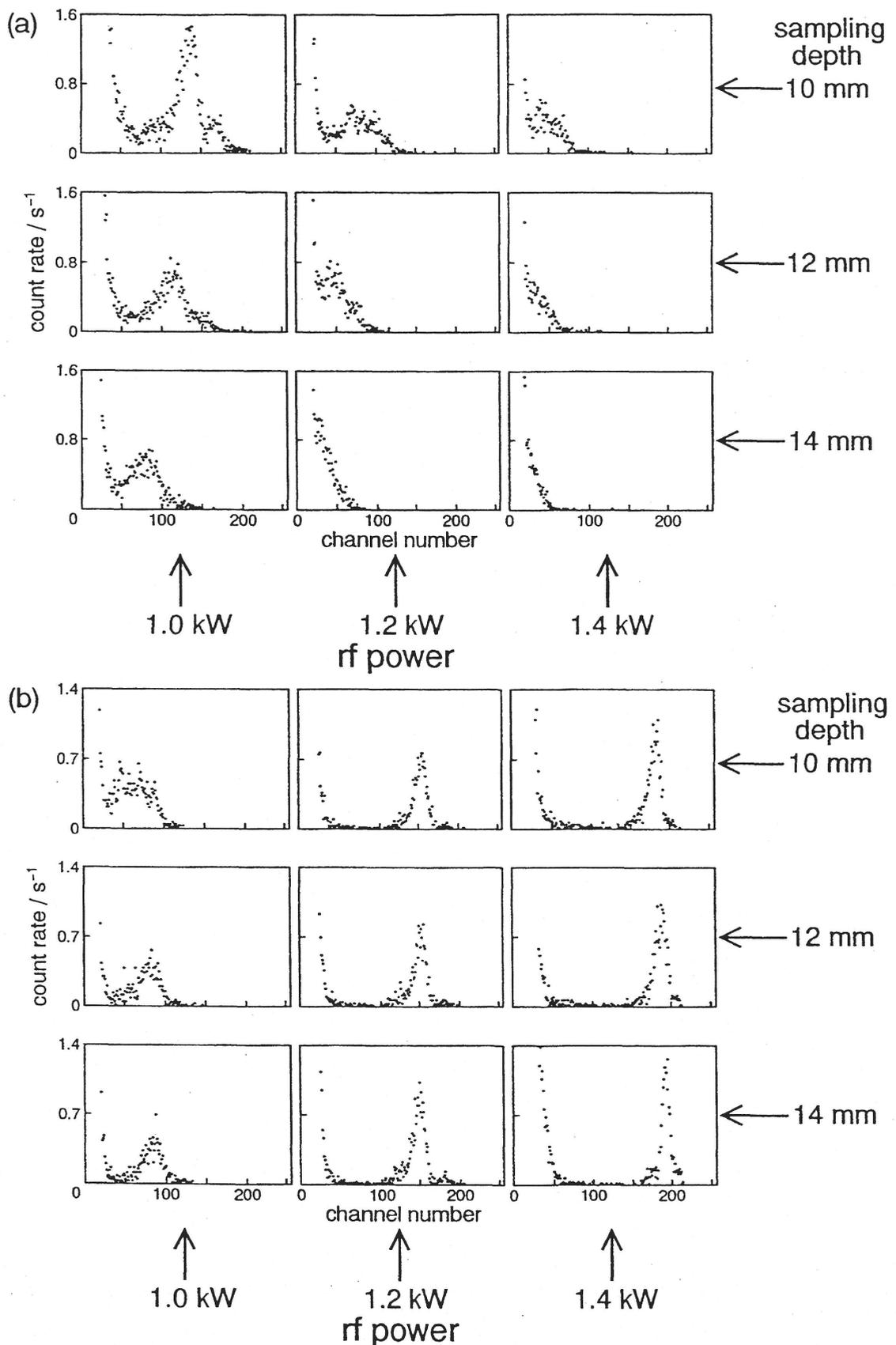


Fig. 6.3.1 Variation of pulse height spectrum for a monodisperse aerosol (0.13 pg zinc in a particle) as a function of rf power and sampling depth at carrier gas flow rates of a) 600 ml/min and b) 800 ml/min.

mmであった。同様に、他のキャリアーガス流量(700, 750, 850ml/min)においても、高周波出力(1.0, 1.2, 1.4kW)とサンプリング距離(10, 12, 14mm)の操作条件を検討した。それぞれのアルゴンキャリアーガス流量における最適操作条件をTable 6.3.1にまとめた。最も高い信号強度は、キャリアーガス流量800ml/min、高周波出力1.4kW、サンプリング距離 14mmの操作条件で得られた。キャリアーガス流量800ml/min、高周波出力1.4kWにおいてサンプリング距離13, 15mmで測定を行ったが、14mmが最も良い条件であった。Table 6.3.1における相対強度は、それぞれの波高スペクトルのピークチャンネル数を求め、それを最適条件の最も高い信号強度(800ml/minの場合)で規格化したものである。相対標準偏差もそれぞれの波高スペクトル分布から計算され、最も狭い分布は相対標準偏差5%であり、その操作条件は最も高い信号強度が得られた場合と同じ条件であった。前節6.2.5の波高スペクトル分布の相対標準偏差は27%であり、ICP発光分光分析法を用いた粒子分析システムの波高スペクトル分布の相対標準偏差は11%であったため<sup>3)</sup>、本研究では非常に分散が小さい結果が得られた。振動オリフィス単分散エアロゾル発生装置により生成された単分散粒子の相対標準偏差は、直径において3%以下であることが報告されている<sup>15)</sup>。したがって、キャリアーガス流量の精密な制御、高周波出力とサンプリングオリフィスによるイオンサンプリングの最適条件の選択により、分散の小さい波高スペクトルが得られたと思われる。

### 6.3.6 最適操作条件へのエアロゾル粒子サイズの影響

信号強度と信号分布が粒子のイオン化過程に関係しているため、エアロゾル粒子の大きさが最適条件に影響すると予想される。直径0.2~1.2 $\mu$ mの酢酸亜鉛粒子(亜鉛含有量: 7.1~1.4pg)において、最適操作条件への粒子サイズの影響は見られなかった。しかし、直径0.4 $\mu$ m以下の粒子においてのみ(亜鉛50fg以下)、粒子サイズの減少に伴い、信号分布が徐々に広がった。これは、検出限界付近であるために起こったのであろう。本研究で用いた粒子は非常に小さいためイオン化過程に変化が生じず、操作条件に粒子サイズが影響しなかったと思われる。

### 6.3.7 ICP質量分析法による粒子分析における信号変動

本研究において信号強度と信号分布は、アルゴンキャリアーガス流量、高周波出力、サンプリング距離により極めて影響を受けた。この結果は、プラズマ中の粒子の蒸気化とイオン化、イオンの拡散過程が信号強度と分散に極めて重要であることを示している。キャリアーガス流量600ml/min(Fig. 6.3.1(a))では、高周波出力の減少とともに信号強度が増加した。比

較的小さい高周波出力でもトーチの試料導入管の先端から短い距離内で、粒子の蒸気化とイオン化は完了すると思われる。したがって、高周波出力1.0kW以上では、プラズマの中心からのイオンの拡散は加速するであろう。プラズマから目的元素を効率良くサンプリングするためには、比較的小さいサンプリング距離が有効であると思われる。次に、キャリアーガス流量800ml/min(Fig. 6.3.1(b))では、粒子を完全に蒸気化及びイオン化するためには、小さい高周波出力では不十分であろう。高周波出力の増加にともなって、信号強度も増加したが、サンプリング距離はさほど影響を及ぼさなかった。分散の小さい信号分布が大きいサンプリング距離で得られた。近年、OlesikとHobbsは単分散エアロゾル粒子のICP発光分光分析における信号変動を研究している<sup>16)</sup>。彼らは、プラズマの側面に小さい分光器を備え付けたり、プラズマ像を90度回転させる偏光装置を用いるなどして、プラズマを46 $\mu$ mの高さごとに観測し、高さ方向の分解能を高めた。プラズマ中で粒子が蒸気化している付近では(アルゴンキャリアーガス1.4 l/minの時、観測高さ14mm)、原子とイオンの発光信号強度は、ストロンチウム3pgを含む単分散粒子で相対標準偏差30~35%の大きな変動があったと報告した。しかし、観測高さ30mmでは信号変動は、相対標準偏差6%であった。アルゴンキャリアーガス0.9 l/min、観測高さ14mmでは、相対標準偏差は約1%に抑えられた。したがって、蒸気化領域付近における信号の大きな変動は、キャリアーガスの速度変動により生じる蒸気化範囲の変動に起因していると彼らは指摘した。河口らのICP発光分光分析法を用いた個別粒子分析システムでは、発光信号は4mmのスリット高さの分光器により測定していた<sup>1-3)</sup>。プラズマ中の高さ4mmを観測している間、発光信号は平均化されるので、信号強度はプラズマ操作条件により影響されなかったのであろう。ICP発光分光分析法を用いた粒子分析システムの波高スペクトル分布の相対標準偏差は11%であった<sup>3)</sup>。ICP質量分析法では、プラズマ中の極めて限定された空間においてサンプリングオリフィスにより目的元素が抽出される。したがって、信号強度と信号変動はプラズマ操作条件とサンプリング距離により極めて影響を及ぼされるのであろう。ゆえに、本システムにおけるICP質量分析法による信号特性は、OlesikとHobbsによる高さ分解能を高めたICP発光分光分析による信号特性と非常に類似していた。彼らは、単分散エアロゾル粒子の大きさに伴い蒸気化される場所の移動が起こることを指摘しているが、本研究では用いられたエアロゾル粒子の大きさが彼らより非常に小さかったため、最適操作条件に影響を及ぼさなかったのであろう。

### 6.3.8 粒子中亜鉛元素の検出限界

高周波出力1.4kW、サンプリング距離14mm、プラズマ、中間、キャリアーガス流量16,0.7,

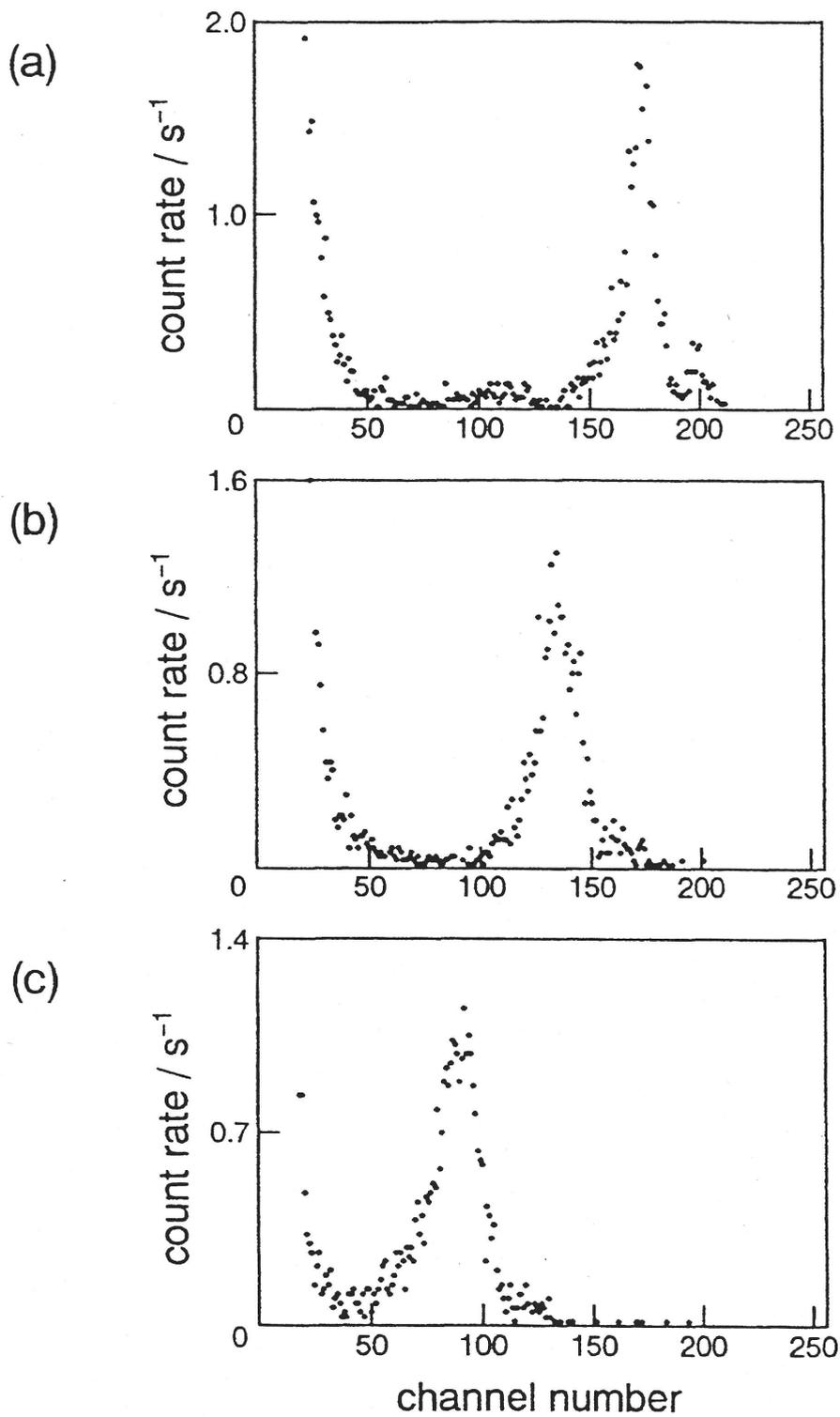


Fig. 6.3.2 Pulse height spectra obtained with monodisperse zinc-acetate aerosols containing a) 83, b) 30 and c) 8.3 fg of zinc.

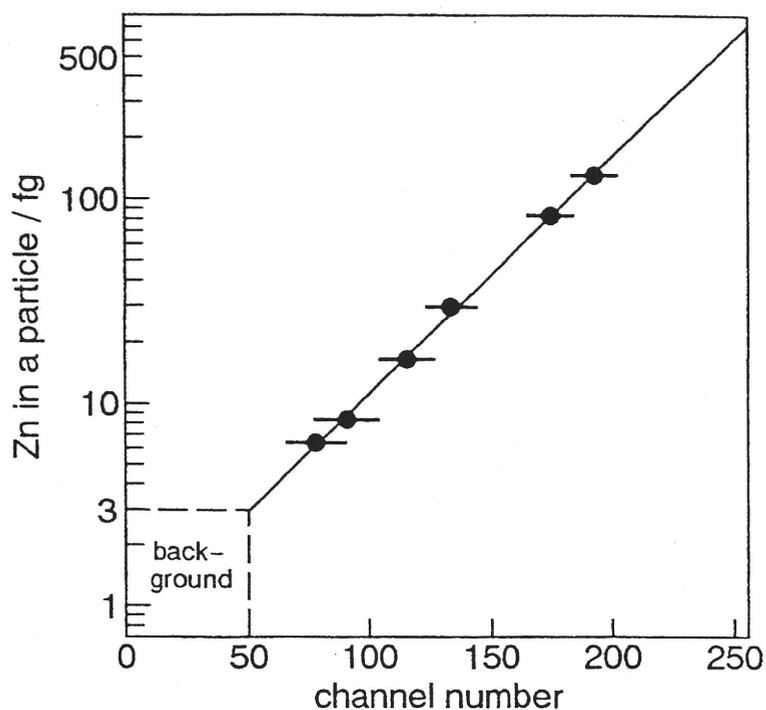


Fig. 6.3.3 Relation between the zinc content in a particle and the channel number of the pulse height analyzer.

Table 6.3.1 Comparison of optimum conditions at various carrier gas flow rates.

Carrier gas flow rate (ml/min)	600	700	750	800	850
Suction of sample air (ml/min)	50	75	85	95	97
Optimum conditions					
rf power	1.0 kW	1.2 kW	1.4 kW	1.4 kW	1.4 kW
sampling depth	10 mm	10 mm	12 mm	14 mm	14 mm
Normalized intensity	0.26	0.27	0.48	1.0	0.37
RSD	16%	21%	12%	5.0%	8.5%

0.8l/minが最適操作条件として選択された。粒子中亜鉛含有量の較正曲線を作成するために、酢酸亜鉛水溶液(50%プロパノール)を単分散エアロゾル発生装置に供給し、亜鉛6.4～130fgを含む単分散エアロゾル粒子を発生させた。亜鉛8.3, 30, 83fgを含む単分散エアロゾル粒子の波高スペクトルをFig. 6.3.2に示す。これらの信号分布の相対標準偏差は、15%, 7.7%, 5.5%であった。波高スペクトルのピークのチャンネル数と粒子中亜鉛含有量を相関させた較正曲線をFig. 6.3.3に示す。図中のエラーバーは、信号分布の標準偏差を示す。それぞれの波高スペクトルのピークチャンネル数は、粒子中の亜鉛含有量の対数と直線的に相関した。Fig. 6.3.2に示されるように、チャンネル数50以下の信号はバックグラウンド信号と考えると、粒子中亜鉛元素の検出限界は、約3fgと見積もられた。前節6.2の結果と比較して検出限界が2倍向上した。さらに、検出限界付近では多少幅広い波高スペクトル分布を示したが、亜鉛50fg以上では実際試料に十分応用できるほど幅の狭い波高スペクトルが得られた。

### 6.3.9 まとめ

I C P質量分析法による個別粒子分析では、当初単分散粒子の導入にもかかわらずその信号は大きな分散を示したが、プラズマキャリアーガスの精密な制御、高周波出力とサンプリングオリフィスによるイオンサンプリングの最適条件の選択により極めて分散の小さい波高分布を得ることができた。分散が小さくなるにつれて、感度が向上する結果となり、粒子中亜鉛元素の検出限界は約3fgと見積もられた。

## 6. 4 第6章の要約

I C P発光分光分析法やI C P質量分析法を利用して、生物細胞や粒子中の微量金属元素の個別連続分析システムの開発を行った。まず、液中に懸濁した生物細胞を空気圧式ネブライザーで噴霧し、乾燥空気流の中で乾燥させた後、プラズマ内に吸引導入し、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。マウスの繊維芽細胞など実際試料に応用し、細胞中のカルシウム元素量分布を得ることができ、開発したシステムの実用性を明らかにすることができた。続いて、元素検出法にI C P質量分析法を利用した大気中エアロゾル粒子中の微量金属元素の個別連続分析を行うシステムを開発した。当初は分散の大きなパルス波高分布となったが、操作条件の最適化などにより分散の小さいパルス波高分布が得られ、実際試料に十分応用できるようになった。粒子中亜鉛の検出限界は、約3fgと見積もられ、極めて高感度な計測システムが開発された。I C P質量分

析法を用いた粒子分析システムは、連続的にエアロゾル粒子中のフェムトグラムレベルの金属元素を分析する有力な手段になり得ると思われる。

#### 文献

1. H. Kawaguchi, N. Fukasawa and A. Mizuike, *Spectrochim. Acta* 41B (1986) 1277.
2. H. Kawaguchi, K. Kamakura, E. Maeda and A. Mizuike, *Bunseki Kagaku*, 36 (1987) 431.
3. T. Nomizu, H. Nakashima, Y. Hotta, T. Tanaka and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.* 8 (1992) 527.
4. R. W. Hay, *Bio-inorganic chemistry*; Ellis Horwood Ltd.: Chichester, England, 1984.
5. A. M. Fiabane and D. R. Williams, *The Principles of Bio-inorganic Chemistry*; The Chemical Society: London. 1977.
6. J. F. Riordan and B. T. Vallee (Eds.), *Metallobiochemistry Methods in Enzymology*; Academic Press: San Diego, London, 1988; vol. 158.
7. A. L. Landy, K. A. Ault, K. D. Bauer and P. S. Rabinovitch (Eds.), *Clinical Flow Cytometry*; *Ann. N.Y. Acad. Sci.* , 1993, 677.
8. A. Gilman-Sachs, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 700A.
9. G. Gryniewicz, M. Pcenie and R. Y. Tsicn, *J. Biol. Chem.*, 260 (1985) 3440.
10. W. A. Ausserer, Y. Ling, S. Chandra and G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 2690.
11. G. L. Moore, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Elsevier, New York, 1989, Chapter 7.
12. B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and J. D. Watson, *Molecular Biology of the Cell*, 3rd ed., Garland Publishing, New York, 1994, p508.
13. E. A Kurtz, *American Lab*, March (1979).
14. R. N. Berglund and B. Y. H. uu, *Environ. Sci. Technol.* , 7, (1973) 147.
15. J. W. Olesik and S. E. Hobbs, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3371.

## 第7章 結論

本論文は、「環境負荷低減化のためのCO<sub>2</sub>還元法と環境試料の原子スペクトル分析法の研究」と題し、電気化学的手法と光化学的手法による新規な反応場を用いたCO<sub>2</sub>還元法の開発と原子スペクトル分析法を用いた環境試料中微量金属元素の分析法の開発に関して得られた研究成果をとりまとめたものであり、本論文は7章からなる。

第1章では、序論として本研究の背景、目的と意義、概要について述べた。21世紀は環境の世紀と呼ばれるほど、環境問題が世界的に取り上げられるようになってきている。このような状況の中で、人類と生態系に直接関わってくる大気環境、水環境問題が非常に懸念され、また重金属元素などの化学物質が環境中を通じて人や生態系に有害な影響を及ぼすおそれ、いわゆる環境リスクも直接関連する問題として重要視されてきている。大気環境では、局所的な大気汚染も深刻な問題であるが、地球規模での問題である地球温暖化が最も深刻な問題の一つとなっている。その問題の解決には、地球温暖化の原因物質の一つとして疑われているCO<sub>2</sub>の排出低減化につながる化石燃料の代替エネルギー源の開発が急務であると同時に、大気中のCO<sub>2</sub>や放出されるCO<sub>2</sub>を固定化または還元するための技術開発が求められている。次に、重金属元素などの化学物質の環境リスク問題は、水環境を通じて起こりやすいことから、重金属元素の環境リスク評価や対策のために、生体中や水環境中の微量金属元素の含有量や挙動を調べる研究が進んでいる。しかし、一部の重金属元素は内分泌攪乱化学物質に指定されるなど、金属元素の低濃度連続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、現在の環境におけるさらに微量な金属元素濃度を把握する必要性が生じている。したがって、環境分野とそれに関連した医学・生化学の分野において、さらに微量な金属元素を正確に分析する計測手段の開発が切望されている。以上の背景から本研究では、CO<sub>2</sub>還元法と原子スペクトル分析法の基礎的な開発研究を行った。

第2章から第4章までは、電気化学的手法と光化学的手法を用いた新規なCO<sub>2</sub>還元法の開発について述べた。第2章と3章では、メタノール溶媒を用いたCO<sub>2</sub>の電気化学的還元における支持電解質や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、本研究では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て還元生成物分布への支持電解質の影響を調べ、第2章にまとめた。過塩素酸テトラエチルアンモニウムを用いた場合、COとギ酸のファラデー効率が大きく増加し、CO<sub>2</sub>還元の総ファラデー効率は約88%にも達したが、メタンやエチレンの効率はさほど高くなく、炭化水素類のファラデー効

率を増加させる結果には至らなかった。次に、水酸化リチウムを支持電解質とした場合、メタンのファラデー効率が著しく増加し、約60%の極めて高い効率を達成することができた。一方、水酸化セシウムを支持電解質とすると、エチレンが優先的に生成し、約30%の高いファラデー効率を得ることができた。得られた結果より、支持電解質の種類による電極表面上での反応中間体 $\cdot\text{CO}_2^-$ の安定性の違いが、炭化水素類の優先的な生成に寄与すると予想された。また、リチウム塩とセシウム塩では、電極表面上の吸着プロトン数の違いが、メタンとエチレンの生成比に起因すると考えられた。

第3章では、メタノール溶媒を用いた各種金属電極による $\text{CO}_2$ の電気化学的還元を述べた。これまでは、銅電極のみが還元特性を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、鉛などの種々の金属電極による触媒特性を調べた。金と銀電極を用いると、 $\text{CO}$ が主に生成され、水溶液中の $\text{CO}_2$ の還元特性と類似していた。チタン電極を用いると、水溶液中では $\text{CO}_2$ の還元をほとんど行わず、水素のみを発生するが、メタノール溶媒中では $\text{CO}_2$ の還元が進行し、ギ酸と $\text{CO}$ が生成した。また、水素吸蔵チタン電極では、ギ酸のファラデー効率が増加した。鉛電極を用いると、ギ酸が主に生成し、水溶液中の還元結果と類似していた。インジウム電極を用いると、 $\text{CO}$ とギ酸とも比較的高効率で生成した。本研究で得られた結果より、メタノール溶媒中の $\text{CO}_2$ の電気化学的還元では、1) 炭化水素類を生成する金属電極( $\text{Cu}$ )、2)  $\text{CO}$ を主に生成する金属電極( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ )、3) ギ酸を主に生成する金属電極( $\text{Pb}$ )、4)  $\text{CO}$ 、ギ酸とも生成する2)と3)の中間的なグループ( $\text{Ti}$ ,  $\text{In}$ )などに分類できることが分かった。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、 $\text{CO}_2$ のメタノール物理吸収法と電気化学還元法を組み合わせたシステムの将来性が大きく開けたと思われる。

第4章では、高圧下での新規な反応場における $\text{CO}_2$ 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として2-プロパノールを還元系に添加して、 $\text{CO}_2$ 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いない従来の生成速度と比較して8倍以上であった。この結果から、2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、 $\text{CO}_2$ の光化学的還元が促進され、メタンの生成速度が増加したと思われる。次に、水に $\text{CO}_2$ を溶かし込むのではなく $\text{CO}_2$ 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、 $\text{CO}_2$ 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 $\text{CO}_2$ の光化学的還元反応を進行させることができた。将来的にホールスカベンジャーを液化条件や超臨界条件での還元を用いることができれば、メタンなどの炭化

水素類を生成できる可能性がある。高圧下での本研究結果では、反応効率の飛躍的向上には至っていないが、将来的な工業プラントへの応用に向けた貴重な結果が得られ、その実用化に向けて大きく前進したと思われる。

第5章と6章では、原子スペクトル分析法を用いた環境試料中微量金属元素の定量法の開発について述べた。まず第5章では、金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による環境試料中の銀、コバルト、ロジウムなど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。その結果、原子化温度、パージガス流量、灰化温度などの因子が原子吸光信号に影響することが明らかとなり、その最適条件を見出した。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・河川水などの実際試料に応用した。重金属元素の低濃度連続摂取が様々な疾患と将来関係づけられる可能性があり、環境中や生体中の微量金属元素の存在量を正確に把握することがますます重要になるため、本法のような特定元素の高感度・精密分析法の必要性が今後さらに高まると思われる。

第6章では、ICP発光分光分析/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気中で噴霧しながら乾燥し、細胞粒子を個別にICP発光分光分析装置の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。マウス繊維芽細胞、人の肝細胞や内皮細胞などの実際試料に応用し、細胞中カルシウム元素量の分布を測定し、システムの有効性を示した。続いて、同じプラズマを用いながら一般に2~3桁感度の優れるICP質量分析法を元素検出法に用いたエアロゾル粒子の個別連続分析システムを開発した。プラズマキャリアーガスの精密な制御、高周波出力とサンプリングオリフィスによる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。生物細胞や粒子中の微量金属元素を高感度に個別連続分析できる本システムは、医学・生化学や環境科学、公衆衛生などの分野に役立つことが予想される。

以上のように、本研究ではCO<sub>2</sub>還元法と原子スペクトル分析法の基礎的な開発研究が行われた。これら開発された基礎技術は、環境問題の解決及びその対策技術として将来的に実用化させることが十分に期待される。

## 本論文に関する発表論文

- 1) Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Cu in Tetraethylammonium Perchlorate + Methanol at 243 K.  
S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, *Intern. J. Energy, Environ. and Econo.*, **7(2/3)**, 153-160 (1998).  
(本論文第 2 章)
- 2) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons with High Faradaic Efficiency in LiOH/Methanol.  
S. Kaneco, K. Iiba, S. Suzuki, K. Ohta and T. Mizuno, *J. Phys. Chem. B*, **103(35)**, 7456-7460 (1999).  
(本論文第 2 章)
- 3) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene with High Faradaic Efficiency at a Cu electrode in CsOH/Methanol.  
S. Kaneco, K. Iiba, N. Hiei, K. Ohta, T. Mizuno and T. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **44**, 4701-4706 (1999).  
(本論文第 2 章)
- 4) Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Au in KOH + Methanol at Low Temperature.  
S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno and A. Saji, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 221-226 (1998).  
(本論文第 3 章)
- 5) Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on an Ag Electrode in KOH + Methanol at Low Temperature.  
S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno and A. Saji, *Electrochim. Acta*, **44(4)**, 573-578 (1998).  
(本論文第 3 章)
- 6) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Ti and Hydrogen-Storing Ti Electrodes in KOH-Methanol.  
T. Mizuno, M. Kawamoto, S. Kaneco and K. Ohta, *Electrochim. Acta*, **43(8)**, 899-907 (1998).  
(本論文第 3 章)

- 7) Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on an Indium Wire in KOH/Methanol-Based Electrolyte at Ambient Temperature and Pressure.  
S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, S. Itoh, K. Ohta and T. Mizuno, *Environ. Eng. Sci.*, **16(2)**, 131-137 (1999).  
(本論文第 3 章)
- 8) Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to Formic Acid on Pb in KOH/Methanol Electrolyte at Ambient Temperature and Pressure.  
S. Kaneco, R. Iwao, K. Iiba, K. Ohta and T. Mizuno, *Energy*, **23(12)**, 1107-1112 (1998).  
(本論文第 3 章)
- 9) Photocatalytic Reduction of High Pressure Carbon Dioxide using TiO<sub>2</sub> Powders with a Positive Hole Scavenger.  
S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta and T. Mizuno, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **115**, 223-226 (1998).  
(本論文第 4 章)
- 10) Photocatalytic Reduction of High Pressure Carbon Dioxide using TiO<sub>2</sub> powders.  
S. Kaneco, K. Ohta, Y. Shimizu and T. Mizuno, *Rec. Res. Devel. in Photochem. & Photobio.*, **2**, 91-100 (1998).  
(本論文第 4 章)
- 11) Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> Powders in Liquid CO<sub>2</sub> Medium.  
S. Kaneco, H. Kurimoto, K. Ohta, T. Mizuno and A. Saji, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **109**, 59-63 (1997).  
(本論文第 4 章)
- 12) Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> Powders in Supercritical Fluid CO<sub>2</sub>.  
S. Kaneco, H. Kurimoto, Y. Shimizu, K. Ohta and T. Mizuno, *Energy*, **24(1)**, 21-30 (1999).  
(本論文第 4 章)
- 13) Determination of Cobalt with a Tungsten Tube Atomizer by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and its Use for the Analysis of Biological Materials.  
S. Kaneco, K. Sasaki, K. Ohta, S. Itoh and T. Mizuno, *Microchim. Acta*, **131**, 205-210 (1999).  
(本論文第 5 章)

- 14) Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver in Biological Materials with a Molybdenum Tube Atomizer.  
K. Ohta, S. Kaneco, S. Itoh and T. Mizuno, *Anal. Chim. Acta*, **267**, 131-136 (1992).  
(本論文第 5 章)
- 15) Determination of Rhodium in Waters by Mg-W Cell-Electrodeposition and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.  
S. Kaneco, J. Ogawa, K. Ohta, S. Itoh and T. Mizuno, *Talanta*, **46(1)**, 139-143 (1998).  
(本論文第 5 章)
- 16) Determination of Calcium Content in Individual Biological Cells by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.  
T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, D. Ito, H. Kawaguchi and B. L. Vallee, *Anal. Chem.*, **66**, 3000-3004 (1994).  
(本論文第 6 章)
- 17) Direct Analysis of Aerosol Particles by Atomic Emission and Mass Spectrometry.  
H. Kawaguchi, T. Nomizu, T. Tanaka and S. Kaneco, *Anal. Sci. & Technol.*, **8**, 411-418 (1995).  
(本論文第 6 章)
- 18) Determination of Femto-Gram Amounts of Zinc and Lead in Individual Airborne Particles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Direct Air-Sample Introduction.  
T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, T. Yamamoto and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, **9**, 843-846 (1993).  
(本論文第 6 章)
- 19) Optimization of Operating Conditions in Individual Airborne Particle Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.  
S. Kaneco, T. Nomizu, T. Tanaka, N. Mizutani and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, **11**, 835-840 (1995).  
(本論文第 6 章)

## その他の発表論文

- 1) Direct Determination of Manganese in Biological Materials using Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with a Molybdenum Tube Atomizer.  
K. Ohta, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Anal. Sci.*, **8**, 423-426 (1992).
- 2) Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> using Silicate Rock Powder Suspended in Water.  
K. Ohta, Y. Ohguchi, S. Kaneco and T. Mizuno, *212th ACS National Meeting, Orlando, FL, Proc. "CO<sub>2</sub> Capture, Utilization, and Disposal"*, **41(4)**, 1378-1381 (1996).
- 3) Determination of Nickel in Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration on a Tungsten Foil.  
K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Microchim. Acta*, **129**, 127-132 (1998).
- 4) Determination of Osmium in Waste Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.  
T. Suzuki, M. Miyada, K. Ohta, S. Kaneco and T. Mizuno, *Microchim. Acta*, **129**, 259-263 (1998).
- 5) Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead in Calcium Drug Samples by Direct Atomization Technique.  
S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki, M. Miyada and Y. Taniguchi, *Anal. Chim. Acta*, **362**, 279-284 (1998).
- 6) Treatment of Waste Water with Rocks (Andesite, Granite, Marble, Refuse concrete and Refuse Cement).  
K. Ohta, S. Ahsan, S. Kaneco, T. Suzuki, T. Mizuno and K. Kani, *Proc. 4th Asian Symp. on Academic Activity for Waste Managemnet and Resources*, **4**, 162-168 (1998).
- 7) Direct Determination of Cadmium in Calcium Drug Sample using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with a Metal Tube Atomizer and Thiourea as a Matrix Modifier.  
S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno and Y. Taniguchi, *Taranta*, **48(1)**, 63-69 (1999).
- 8) Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> by Silicate Rocks Powders.  
K. Ohta, Y. Ohuguchi, S. Kaneco and T. Mizuno, *Energy Sources*, **21**, 467-473 (1999).

- 9) Sequential Metal Vapor Elution Analysis for the Determination of Cu and Mn in Biological Materials and Water.  
K. Ohta, H. Uegomori, S. Kaneco and T. Mizuno, *Talanta*, **48**, 943-949 (1999).
- 10) Solid Sample Sequential Metal Vapor Elution Analysis for Determination of Cadmium and Zinc in Biological Materials.  
K. Ohta, H. Uegomori, S. Kaneco and T. Mizuno, *Annali di Chimica*, **89**, 435-443 (1999).
- 11) A Screening for the Photo Reduction of Carbon Dioxide Supported on Metal Oxide Catalysts for C1-C3 Selectivity  
M. Subrahmanyam, S. Kaneco and N. Alonso-Vante, *Applied Catalysis B: Environ.*, **23(2/3)**, 169-174 (1999).
- 12) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Cu Electrode under Ultrasonic Irradiation.  
K. Ohta, K. Suda, S. Kaneco and T. Mizunom, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 233-237 (2000).
- 13) Voltammetry of Carbon Dioxide at Copper Electrode in Methanol in the Presence of Ultrasonic Waves.  
S. Kaneco, S. Suzuki, S. Itoh, T. Suzuki and K. Ohta, *ITE Lett. Batt. New Technol. Med.*, **1(1)**, C16-19 (2000).
- 14) Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Methanol + Water under Ultrasonic Irradiation.  
K. Ohta, T. Kakuta, S. Kaneco and T. Mizuno, 196th Meeting of The Electrochem. Soc., Hawaii, Environmental Aspects of Electrochemical Technology, Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering Division, Electrochemical Society Proceedings, **99-39**, 183-188 (2000).
- 15) Determination of Trace Lead Impurities in Pure Copper Slurry Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Molybdenum Tube Atomizer.  
S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta and T. Mizuno, *Analisis*, 印刷中.
- 16) Dechlorination of Carbon Tetrachloride in a Continuous Flow System Using Nickel Powder.  
T. Suzuki, D. Ahmed, A. Yasue, S. Kaneco and K. Ohta, *ITE Lett. Batt. New Technol. Med.*, 印刷中.