

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	http://hdl.handle.net/10076/6129
Right	

環境負荷低減化のためのCO₂還元法と環境試料
の原子スペクトル分析法の研究

金子 聡

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「CO₂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、CO₂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CO₂あるいは大気中のCO₂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。CO₂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CO₂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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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た。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¹⁾。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¹⁻³⁾。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¹⁻³⁾。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⁴⁻⁶⁾。大気中には、CO₂、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CO₂であるため、地球温暖化の対策として大気中CO₂の低減化が最も効果的であると考えられている^{5,6)}。大気中のCO₂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) CO₂放出量を削減する。2) 放出されるCO₂あるいは大気中のCO₂を分離回収し、還元または固定化を行う。まず、大気中へのCO₂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⁷⁾で温室効果ガス削減案がまとめられ、CO₂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CO₂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CO₂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CO₂排出抑制技術を早急に確立し、大気中CO₂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（CO₂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CO₂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^{5,6)}。大気中やCO₂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CO₂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^{5,6)}。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⁸⁾、CO₂の固定化技術の中で電気化学及び光化学法によるCO₂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CO₂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CO₂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CO₂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^{5,6)}。また、さらに進んだ方式である直接光を用いてCO₂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^{5,6)}。地球温暖化問題と関連してこれらのCO₂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¹⁾。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⁹⁻¹¹⁾。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¹²⁾。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⁹⁻¹¹⁾。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¹³⁻²⁰⁾。このほか、中性子放射化分析（NAA）、アノードックストリップ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^{14,15)}、10~50 μ 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^{16,17)}、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¹⁸⁾。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^{19,20)}。

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CO₂の電気化学的還元法

CO₂の電気化学的還元を行うためには、溶媒にCO₂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、CO₂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、CO₂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²¹⁾。

CO₂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CO₂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^{5,6)}。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、CO₂の電気化学的還元法が注目を集めるようになった²²⁾。しかし、水溶液中のCO₂の電気化学的還元では、常温常圧における水溶液中へのCO₂溶解度が低いため、

CO₂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²³⁾、水を吸収剤とするCO₂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CO₂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CO₂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²¹⁾。

現在CO₂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^{23,24)}。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_x, NO_x の溶解度が比較的少ないため産業排ガスからCO₂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²³⁾。一方、有機溶媒を用いたCO₂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²⁵⁻²⁸⁾。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²⁵⁻²⁸⁾。

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CO₂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CO₂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²⁸⁾。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。CO₂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CO₂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CO₂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CO₂の光化学的還元法

1972年に本田藤島効果²⁹⁾と呼ばれるTiO₂の光触媒作用が見出されて以来、TiO₂半導体光触媒を用いた光化学反応が幅広く研究され、CO₂の光化学的還元にも積極的に用いられてきた³⁰⁻³²⁾。WO₃, ZnO, ZnS, CdS, GaP, SiCなどの他の半導体光触媒を用いたCO₂の光化学的還元も試みられているが^{5,6)}、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、TiO₂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、TiO₂を用いた方法が最も有望であると思われる。

これまでTiO₂粉末を用いたCO₂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³⁰⁻³²⁾。しかし、この条件下では水溶液へのCO₂の低い溶解度のため、CO₂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、CO₂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³⁰⁻³²⁾。そこで、CO₂圧力を増加させれば、水溶液中のCO₂の濃度が増加するため、CO₂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CO₂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^{33,34)}、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CO₂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³⁵⁾。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CO₂を溶かし込むのではなくCO₂自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件のまま有用なCO₂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CO₂の光化学的還元を行った例はこれまでに全くない。

CO₂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CO₂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、CO₂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³⁶⁾。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³⁷⁾。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³⁸⁾。フレイム原子吸光に比べて高感度であること、10~100 μ 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^{14,15)}。

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³⁹⁾。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ぬ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^{40,41)}、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⁴²⁻⁴⁴⁾。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^{45,46)}。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 μ 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CO₂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。

CO₂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CO₂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、CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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、CO₂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。

CO₂の光化学的還元法の開発では、高圧下でのCO₂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、CO₂の光化学的還元を行った。メタンの生成速度は、ホールスカベンジャー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、CO₂の光化学的還元が促進したと思われる。次に、水にCO₂を溶かし込むのではなくCO₂自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件でCO₂の還元反応を行うことを試みた。還元生成物としてギ酸が得られ、液化条件や超臨界条件でもCO₂の光化学的還元反応を進行させることができ、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 CO₂ 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(CO₂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：“ファーンズ原子吸光分析”，(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CO₂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CO₂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¹⁾。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²⁾。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CO₂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³⁻⁵⁾。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CO₂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⁶⁾。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、CO₂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CO₂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⁷⁾。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⁸⁾。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) SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, OH⁻, 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、CO₂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CO₂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⁶⁾。炭化水素類とCO₂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、CO₂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つ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CO₂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R₄N⁺を使用した場合、一般にアニオンによって、ClO₄⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻のような傾向があるため⁸⁾、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、CO₂還元の総ファラデー効率の向上と水素発生抑制が期待される。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の沈殿は生じなかつた。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CO₂を40ml/minで1時間飽和させた後、CO₂の電気化学的

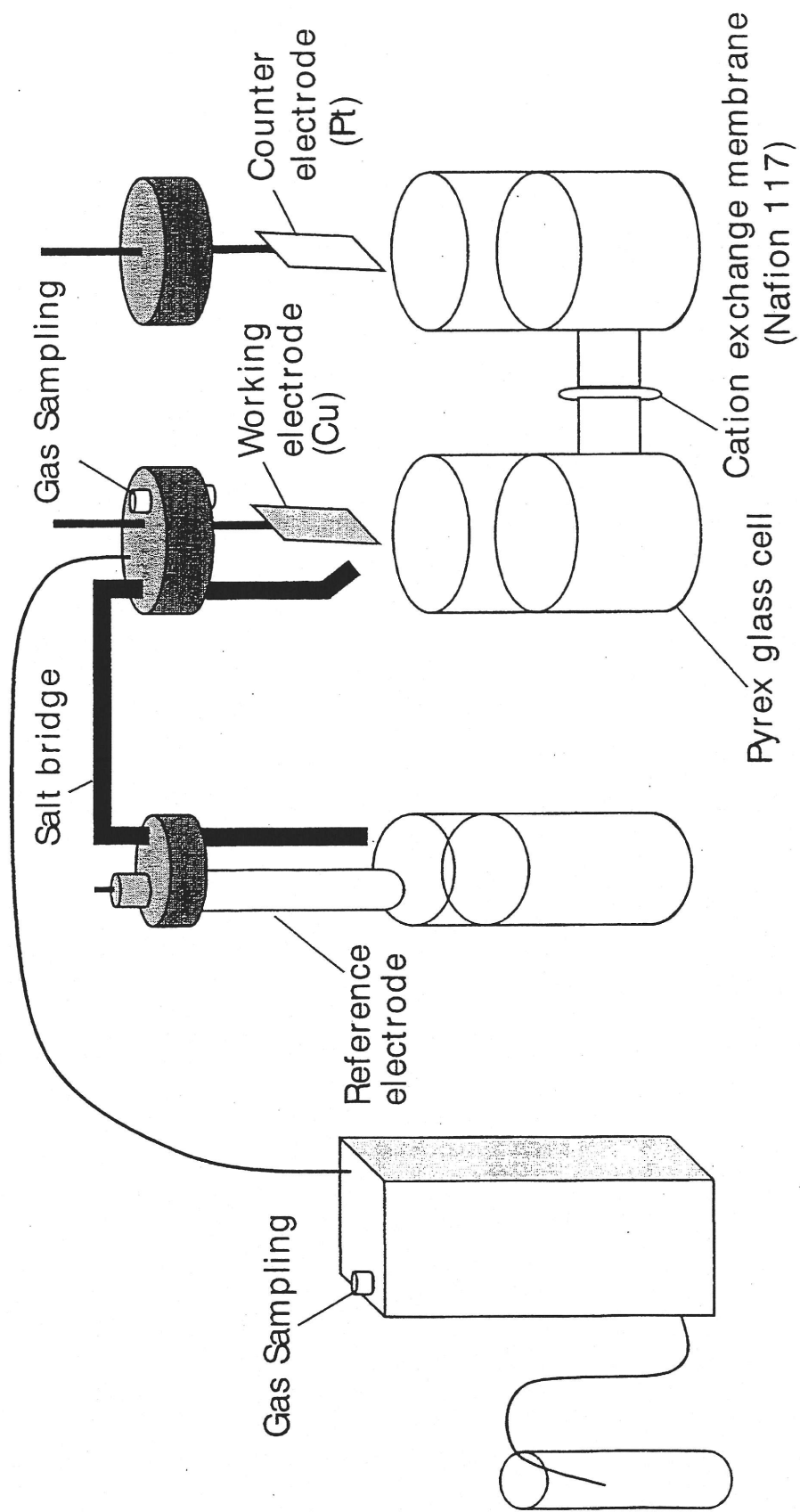


Fig. 2.1.1.1 Electrochemical CO₂ reduction system using methanol.

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CO₂飽和下及びN₂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。CO₂飽和下及びN₂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、CO₂雰囲気下ではCO₂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。N₂雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO₂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。CO₂の電気化学的還元では、還元電流が0.1mA/cm²流れた電位をオンセット電位と定義している。CO₂飽和下及びN₂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CO₂飽和下での還元電流は、N₂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CO₂飽和下でのサイクリックボルタモグラムは、N₂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CO₂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CO₂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。CO₂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

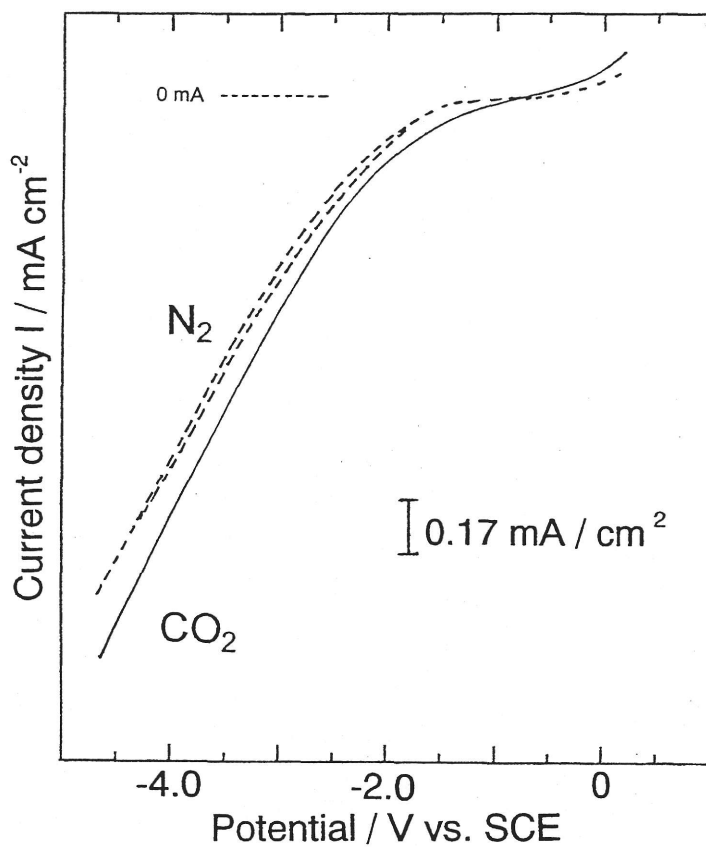


Fig. 2.1.2

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

Solid line: under CO₂ atmosphere

Broken line: under N₂ atmosphere

Catholyte: 5 mM TEAP + methanol

Anolyte: 100 mM KOH + methanol

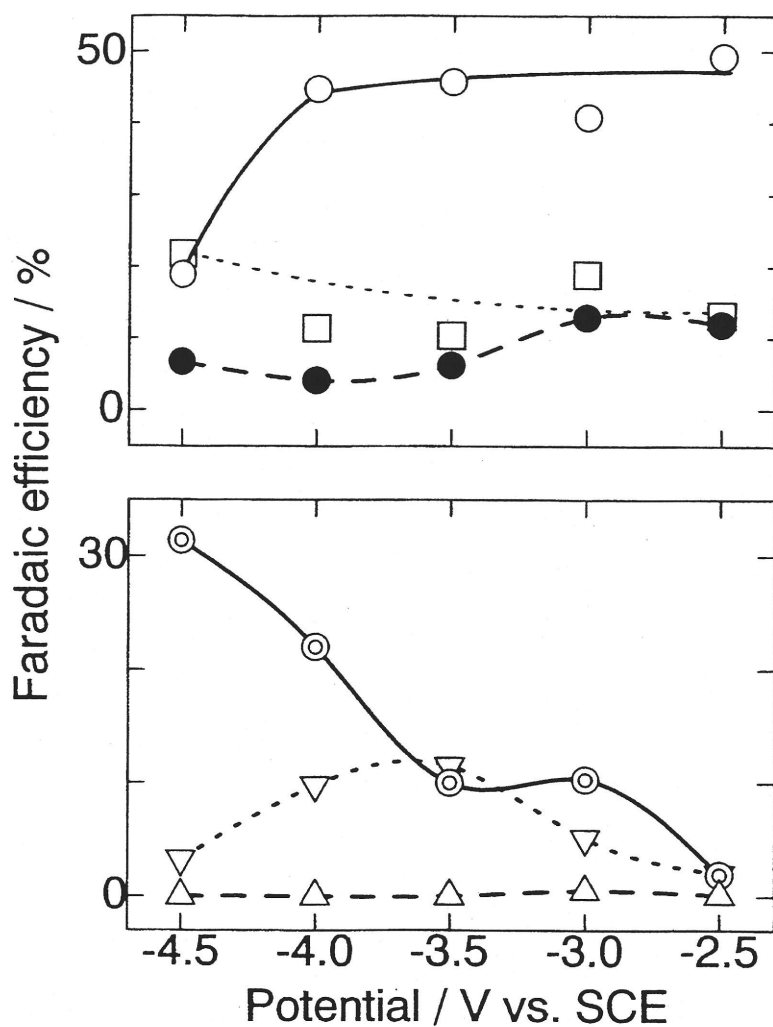


Fig. 2.1.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO_2 at Cu electrode in methanol at $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

CH_4 , \odot ; C_2H_4 , ∇ ;
 C_2H_6 , \triangle ; CO , \circ ;
 HCOOH , \square ; H_2 , \bullet ;

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。CO₂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-KHCO₃中でCO₂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²⁾。坂田らは、0℃で50mM-KHCO₃溶液中における銅電極によるCO₂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⁹⁾。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CO₂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⁶⁾。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、CO₂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CO₂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CO₂還元ではなく水素生成に用いられるため、CO₂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CO₂の電気化学的還元において⁶⁾、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CO₂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、CO₂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 ターフエルプロット

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。CO₂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CO₂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^{1,2)}。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CO₂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CO₂の電気化学的還元において、電極表面へのCO₂の拡散を検討するために銅電極を用いたCO₂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

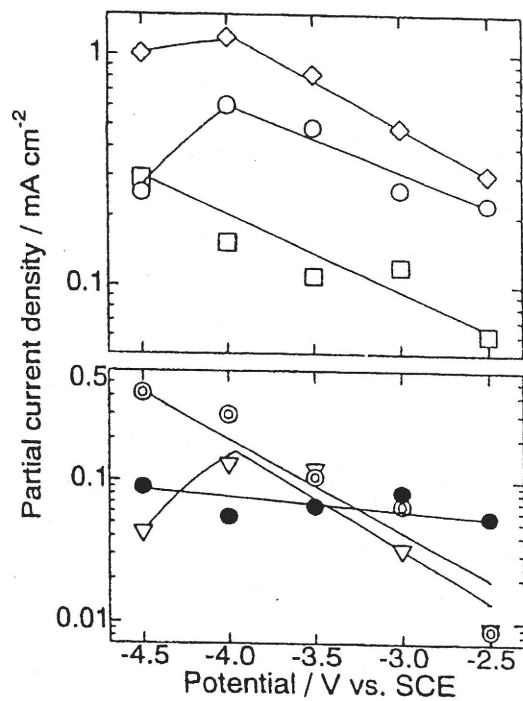


Fig. 2.1.4

Tafel plots of H₂ evolution and the products by electrochemical reduction of CO₂ at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CO₂ reduction, \diamond CH₄, \odot ;

C₂H₄, ∇ ; CO, \circ ;

HCOOH, \square ; H₂, \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°C 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_2 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_2 供給が -30°C 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 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_2 の

電気化学的還元を述べる。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¹⁰⁾。一方、有機溶媒中のCO₂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¹¹⁾。したがって、メタノール溶媒中のCO₂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、CO₂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、CO₂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CO₂の溶解度は約18ml/mlであった。これは、約800 μ molCO₂/ml-methanolに相当する。15℃における純メタノールと水へのCO₂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、CO₂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CO₂の溶解度から計算すると、中和するために用いられたCO₂の量は、カソード中の全CO₂量の5%以下であり、大部分のCO₂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CO₂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CO₂飽和下及びN₂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。CO₂飽和下及びN₂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、CO₂雰囲気下ではCO₂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CO₂還元が起こっていると考えられた。N₂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 ⁻³ LiOH in methanol
anolyte	300 mmol dm ⁻³ 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 ₂ and H ₂ carrier gas)
liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

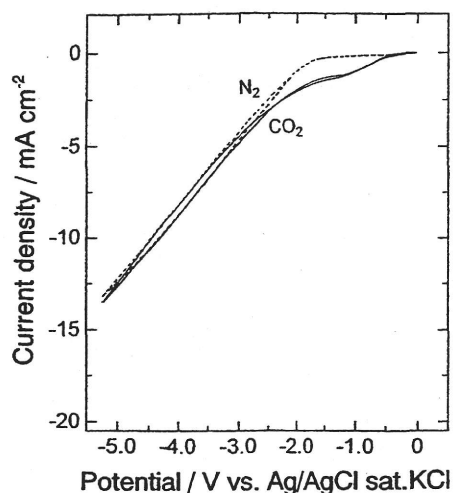


Fig. 2.2.1

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

Solid line ; CO_2 atmosphere

Broken line; N_2 atmosphere

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

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

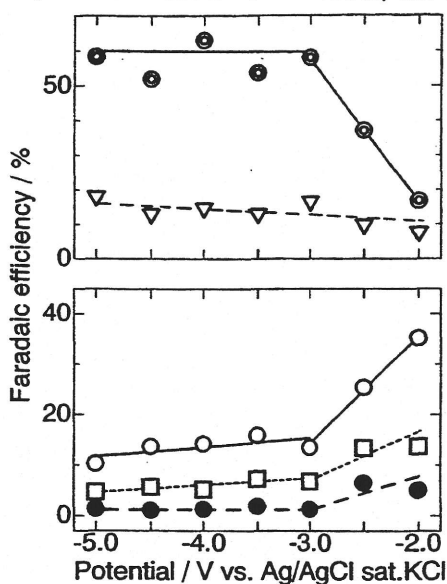


Fig. 2.2.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO_2 at Cu electrode in methanol at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CH_4 ; \odot , C_2H_4 ; ∇ , CO ; \circ ,
 HCOOH ; \square , 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、CO₂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/cm²流れた電位をオンセット電位とすると、CO₂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、CO₂飽和下での還元電流曲線はN₂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、NaClO₄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¹¹⁾。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、NaClO₄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N₂飽和下におけるオンセット電位は、CO₂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N₂を飽和させた後のpHは約14であり、CO₂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CO₂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。CO₂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%)^{7,9,12)}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%)⁶⁾より極めて高かった。

一般的に、水溶液中のCO₂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

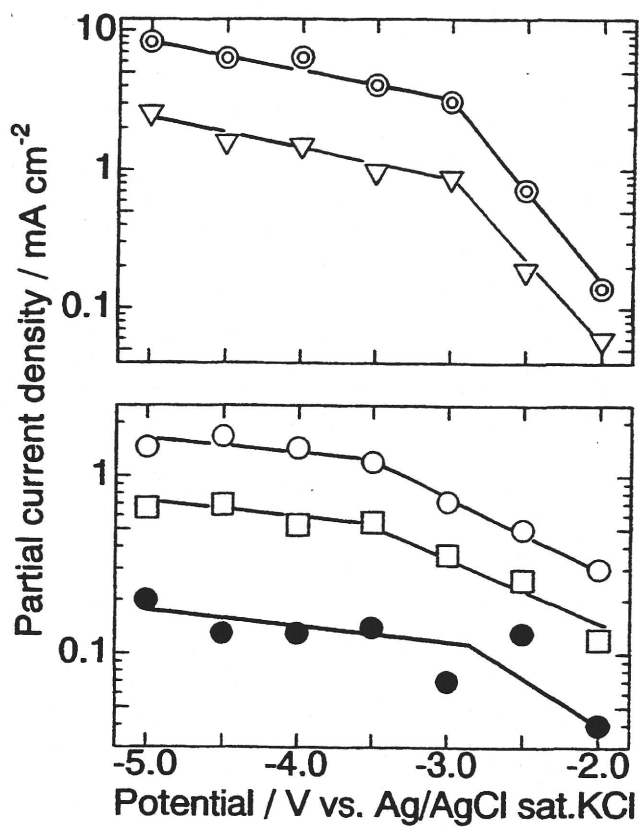


Fig. 2.2.3

Tafel plots of the products by electrochemical reduction of CO₂ at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CH₄ formation; ⊙, C₂H₄ formation ; ▽,
 CO formation ; ○, HCOOH formation; □,
 H₂ evolution ; ●.

Catholyte ; 80 mmol-dm⁻³ LiOH/methanol

Anolyte ; 300 mmol-dm⁻³ KOH/methanol

用いたメタノール溶媒中のCO₂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CO₂の電気化学的還元において^{7,9,12)}、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CO₂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/cm²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CO₂の供給の制限のために、電極上のCO₂還元反応が制限されていると思われる。CO₂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CO₂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 ⁻³ CsOH in methanol
Anolyte	300 mmol dm ⁻³ 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 ₂ and H ₂ 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CO₂の電気化学的還元を述べる。Cs⁺イオンはほとんど水和しないため、Cs⁺イオンが電極表面に吸着しやすいことが分かっている¹⁰⁾。反応中間体Cu=CH₂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⁺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、CO₂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CO₂の溶解度は約18ml/mlであった。メタノール中へのCO₂の溶解度から計算すると、中和するために用いられたCO₂の量は、カソード中の全CO₂量の5%以下であり、大部分のCO₂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CO₂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CO₂飽和下及びN₂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/cm²流れた電位をオンセット電位とすると、CO₂飽和下におけるオンセット電位は-1.5Vであり、N₂雰囲気下におけるオンセット電位とほぼ類似していた。CO₂飽和下及びN₂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、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。N₂雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO₂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

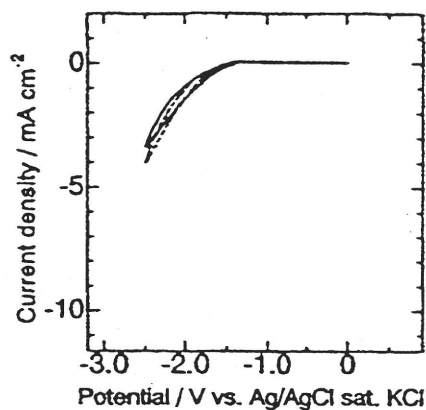


Fig. 2.3.1

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

Solid line ; CO_2 atmosphere

Broken line; N_2 atmosphere

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

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

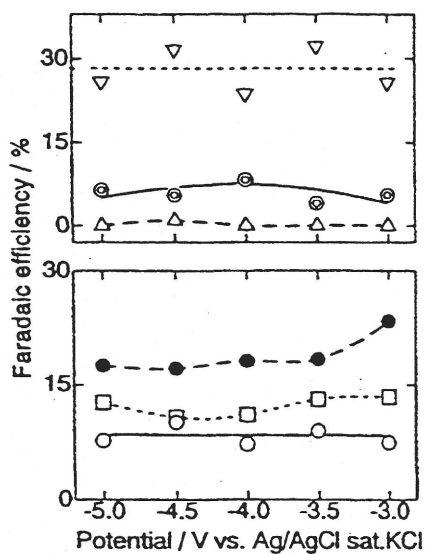


Fig. 2.3.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO_2 at Cu electrode in methanol at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CH_4 ; \odot , C_2H_4 ; ∇ , C_2H_6 ; \triangle ,
 CO ; \circ , HCOOH ; \square , H_2 ; \bullet .

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

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

的に、CO₂雰囲気下における還元電流密度は、N₂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N₂雰囲気下のpHは約14であり、CO₂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CO₂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CO₂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。CO₂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-KHCO₃溶液中における銅電極によるCO₂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⁹⁾。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-CsHCO₃水溶液中のCO₂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⁷⁾。Kyriacouらは、15℃における500mM-CsHCO₃水溶液中でCO₂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¹²⁾。塩化ベンザルコニウム/メタノール溶媒を用いたCO₂の電気化学的還元において⁶⁾、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CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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

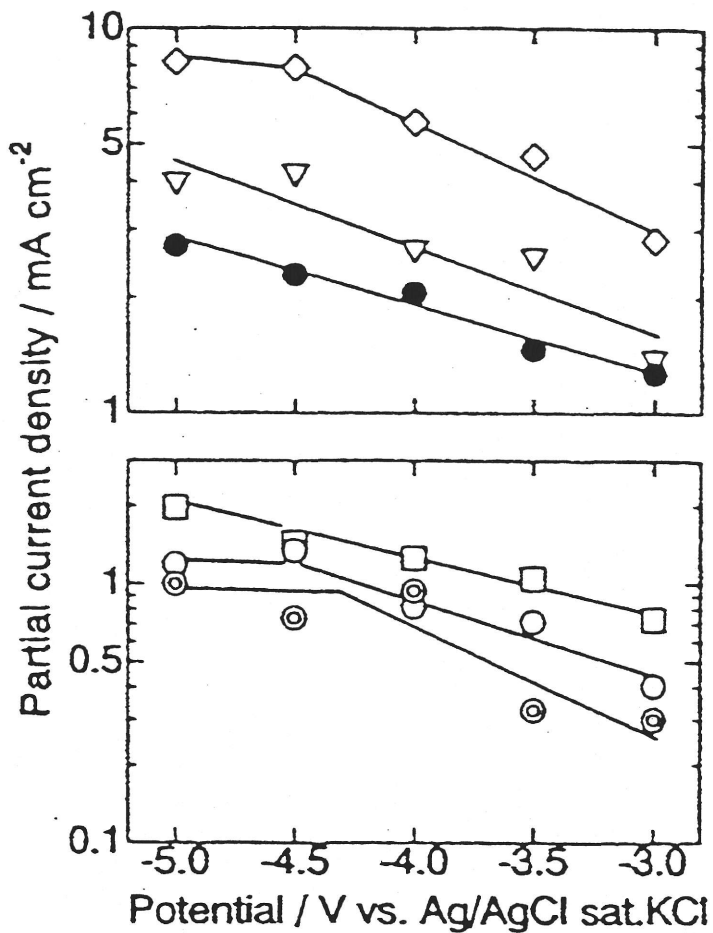


Fig. 2.3.3

Tafel plots of the products by electrochemical reduction of CO₂ at Cu electrode in methanol at -30 °C.

CO₂ reduction; \diamond , H₂ evolution ; \bullet ,
 CH₄ formation; \odot , C₂H₄ formation ; ∇ ,
 CO formation ; \circ , HCOOH formation; \square .
 Catholyte ; 80 mmol-dm⁻³ CsOH/methanol
 Anolyte ; 300 mmol-dm⁻³ KOH/methanol

中のCO₂の電気化学的還元において^{7,9,12)}、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CO₂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CO₂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¹³⁾、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

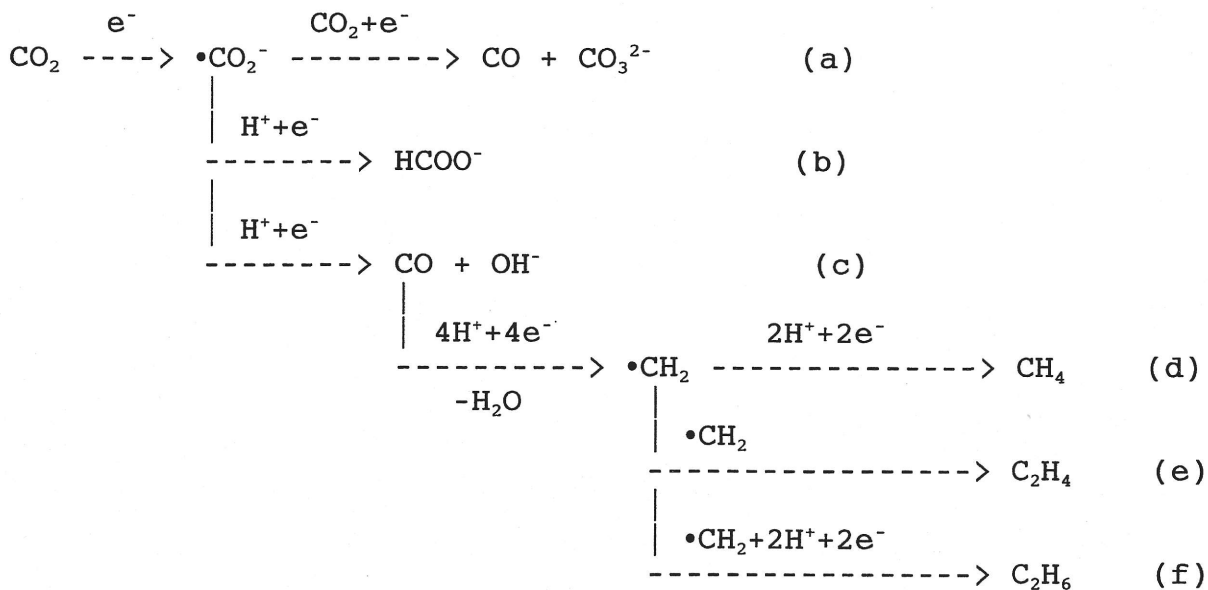
水酸化セシウム/メタノール溶媒系におけるCO₂還元と水素発生の部分電流密度への電位の影響を調べ、そのターフェルプロットをFig. 2.3.3に示す。前節2.1.5と同様に電流密度の変化のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。エチレン、ギ酸生成と水素発生の部分電流密度は、卑な電位でも直線的に増加した。メタンとCO生成では、約-4.0V付近から部分電流密度が増加せず、電極表面からまたは表面への物質の拡散が反応の律速になっていると思われる。エチレンの部分電流密度は、-4.5V以下の電位で4.0mA/cm²であった。CO₂還元に対する最大部分電流密度は、-5.0Vで8.2mA/cm²であった。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CO₂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。CO₂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CO₂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_2 の電気化学的還元のみカニズムを検討した。メタノール中の CO_2 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_2 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_2 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^{2,7,9)}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

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CO₂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⁶⁾、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 CO₂ on Cu electrode in methanol-based electrolyte.

Salt	Potential (V)	Faradaic efficiency (%)						
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	HCOOH	H ₂	Total
TEAP (5 mM)	-4.0 ¹	22.0	9.8	0.01	44.7	11.4	4.1	92.0
LiOH (80 mM)	-4.0 ²	63.0	14.7	-	14.2	5.2	1.3	99.3
CsOH (80 mM)	-3.5 ²	4.1	32.3	0.05	9.0	13.1	18.4	76.8

Benzalkonium (80 mM)	-2.3 ¹	39.1	4.4	-	24.3	-	21.0	88.8

¹ vs. SCE, ² 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、CO₂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、•CO₂⁻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^{1,2)}。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•CO₂⁻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、 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 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¹¹⁾。 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¹⁰⁾、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 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 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。 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¹⁰⁾。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、 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CO₂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CO₂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 CO₂ 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.