

# 海洋貯留モニタリングに向けた 溶存 CO<sub>2</sub> 検出技術に関する研究

## Study on Aqueous CO<sub>2</sub> Detection to Monitor the Potential Leakage of CO<sub>2</sub> Stored in the Ocean

佐藤 裕 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部 博士（薬学） 技術士（応用理学部門）  
秋久保 一馬 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部

大規模排出源から分離回収した二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の海洋貯留に向けて、CO<sub>2</sub> 漏洩<sup>えい</sup>監視のニーズが将来高まると予想されている。現在、海水中の CO<sub>2</sub> 検出技術として塩濃度の変化や pH 変化を指標とした間接的な検出方法が提案されているが、直接検出することが可能になればより高感度な検出が実現でき、漏洩監視の精度も向上させることが期待できる。本研究では、電極表面に修飾したアミン分子を CO<sub>2</sub> 認識部位とする化学センサ電極を作成し、溶存 CO<sub>2</sub> の直接検出の原理実証を行った。実験の結果から溶存 CO<sub>2</sub> 濃度に依存した電極応答が得られ、水中の CO<sub>2</sub> を直接検出できることを確認した。

Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) technologies have received considerable attention because of their potential application in preventing global warming by reducing the amount of greenhouse gases, in which carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is regarded to be the main player. The storage of CCS must guarantee safety to the environment. In light of this, the technique for detecting CO<sub>2</sub>, which exists in underwater environments, is one of the key component technologies for the practical application of carbon storage. In order to continuously monitor underwater CO<sub>2</sub> in ocean storage areas, indirect detection techniques — such as pH measurement — have been proposed. For practical application, however, a direct detection technique is required to ensure a more precise and sensitive method of monitoring underwater CO<sub>2</sub>. In this study, electrochemical detection of CO<sub>2</sub> in a saline solution was performed using an amino group immobilized Au electrode. The oxidation and reduction currents related to the redox active compounds varied depending on the CO<sub>2</sub> concentration, suggesting that it is possible to directly detect aqueous CO<sub>2</sub>.

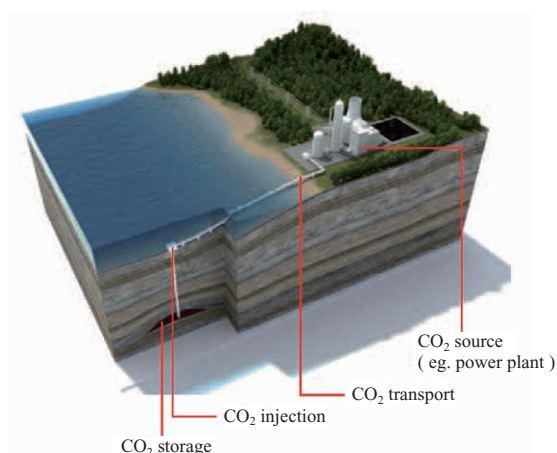
### 1. 緒 言

地球温暖化の原因とされる大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の増加を抑えるため、CO<sub>2</sub> 分離回収・貯留技術 (Carbon dioxide Capture and Storage : CCS) の実用化が進められている<sup>(1), (2)</sup>。第 1 図に示すように CCS は、① 分離回収

② 輸送 ③ 圧入 ④ 貯留、という 4 種類のプロセスから構成されているが<sup>(3)</sup>、そのなかで貯留プロセスは最も長い期間を要し、安全性確保のための漏洩<sup>えい</sup>監視など、長期間のメンテナンスが必要とされる。貯留方法としては、地中の帯水層に CO<sub>2</sub> を圧入する地中隔離や高圧の深海に貯留する海洋貯留について、実証および研究が進められている。

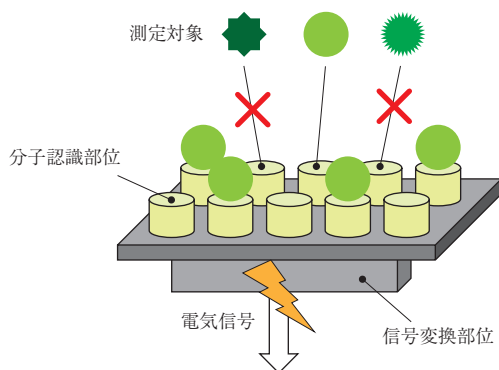
海底への地中隔離や海洋貯留における CO<sub>2</sub> の漏洩監視技術として、海水中のイオン種の変化や pH 変化<sup>(4)</sup> を指標とした技術が提案されているが、いずれも間接的に CO<sub>2</sub> を測定する方法である。海水中で CO<sub>2</sub> 濃度を直接測定する手法が実現できれば、より高感度な検出が実現でき、漏洩監視の精度も向上させることが期待できる。

化学センサは、特定の対象物質に対する反応性（分子認識機能）を有する機能性有機分子を用いることで高感度な検出が可能となるセンサであり、医療や食品、環境モニタリングなど多くの分野に応用されている。化学センサの検出部位は、第 2 図に示すように機能性有機分子が測定対象を認識する部位（分子認識部位）と信号変換を行う部位（信号変換部位）から構成される。



(出典: IEA)

第 1 図 CCS の模式図<sup>(3)</sup>  
Fig. 1 Schematic illustration of a CCS system<sup>(3)</sup>



第 2 図 一般的な化学センサの構成  
Fig. 2 Configuration of a typical chemical sensor

信号変換部位に用いられる手法は、①電気化学②水晶振動子③表面プラズモン共鳴、などがあるが、電極表面への機能性有機分子の固定化が容易であることから、電気化学的手法を用いた化学センサが一般的である<sup>(5)</sup>。

本研究では、CO<sub>2</sub> と特異的に結合するアミンを電極表面に修飾することで、水中の CO<sub>2</sub> を検出できる化学センサの原理実証を行い、電極表面のアミンの X 線光電子分光分析 (XPS 分析) を行った。また、電気化学活物質の一つであるフェロセンをアミンと一緒に電極表面に修飾して化学センサ電極を作成し、CO<sub>2</sub> 濃度測定実験を行った。

## 2. 実験方法

分子末端にチオール基を有するアミノエタンチオールを用いてアミン修飾電極を作成し、電気化学活物質としてフェリシアン化カリウムを添加した測定溶液を用いて、化学センサの原理実証を行った。また、フェロセンのチオール誘導体である 6-(フェロセニル)ヘキサチオールを、アミノエタンチオールと同時に表面修飾することで化学センサ電極を作成した。

チオール基をもつ分子は、希薄溶液を調製して Au (金) 電極を浸せきすることで、自己集積単分子膜を形成することができる<sup>(6)</sup>。自己集積単分子膜は、電極表面への簡便な分子固定化手法として化学センサやバイオセンサの分野で広く利用されている<sup>(7), (8)</sup>。

電極の作成は下記の手順で行った。

- (1) Au 電極 (直径 3 mm) をアルミナスラリー (粒径 1 μm および 0.3 μm) を用いて、それぞれ 10 分間ずつ研磨した。
- (2) 電極表面に付着したアルミナスラリーを取り除くため、Au 電極をイオン交換水中で 10 分間超音波洗浄した。

(3) アミン修飾電極の場合は 5 mmol/l アミノエタンチオール溶液 (溶媒: エタノール) に、アミンフェロセン修飾電極の場合は 2.5 mmol/l アミノエタンチオール / 2.5 mmol/l 6-(フェロセニル)ヘキサチオール溶液 (溶媒: エタノール) に浸せきし、電極表面に自己集積単分子膜を形成させた。

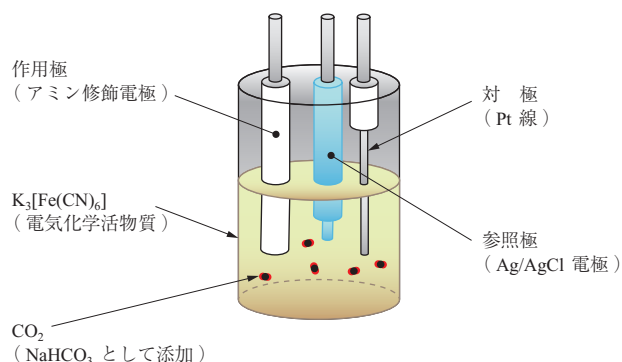
(4) 電極表面をエタノールおよびイオン交換水で洗浄し、測定までイオン交換水中で保存した。

電気化学測定は、作用極・対極・参照極を用いる一般的な三電極系を用いてサイクリックボルタンメトリー (電極電位をある範囲で往復させ、酸化還元電位を測定する方法) を行った。作用極としてアミン修飾電極またはアミンフェロセン修飾電極を使用し、対極として白金 (Pt) 線、参照極として銀/塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を用いた。測定溶液として、海水中の塩濃度相当の 500 mmol/l 塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を調製し、CO<sub>2</sub> 濃度は炭酸水素ナトリウム (NaHCO<sub>3</sub>) の添加によって調製した。測定溶液の CO<sub>2</sub> 濃度は、炭酸水素ナトリウムの水溶液中での解離平衡から理論的に求め、添加した炭酸水素ナトリウムの 0.28% が水溶液中で CO<sub>2</sub> 分子として存在しているとして計算した。また、作用極としてアミン修飾電極を用いた場合には、5 mmol/l K<sub>4</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> を電気化学活物質として添加した。第 3 図にアミン修飾電極を用いた場合の測定系を示す。

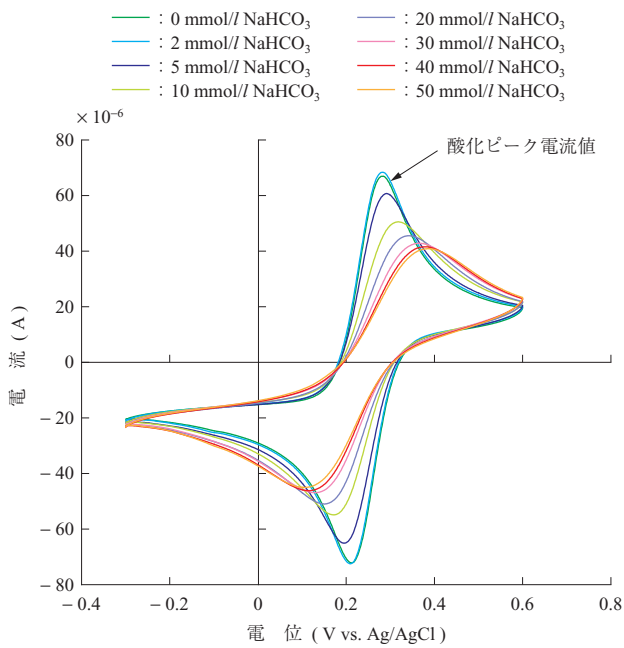
## 3. 結果と考察

### 3.1 アミン修飾電極による CO<sub>2</sub> 検出

作成したアミン修飾電極を用いて、測定溶液中のフェリシアン化物イオン [Fe(II)(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> の酸化還元反応をサイクリックボルタンメトリーによって測定した。第 4 図に示すように典型的なサイクリックボルタモグラムが得ら



第 3 図 アミン修飾電極を用いた場合の測定系  
Fig. 3 Measurement system for using the amine-modified electrode



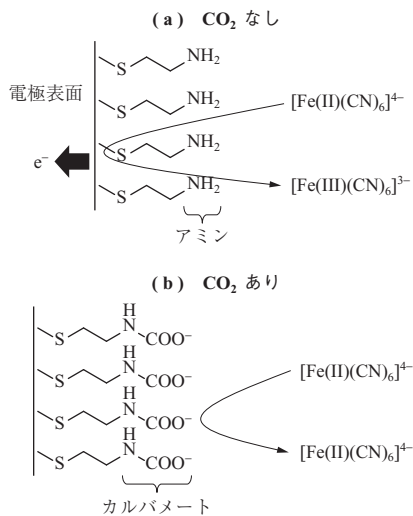
第4図 アミン修飾電極のサイクリックボルタモグラム  
Fig. 4 Cyclic voltammograms for the amine-modified electrode

れ、フェロシアン化物イオン  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化還元  
に由来する応答電流が得られた。

炭酸水素ナトリウムを添加して測定溶液中の  $\text{CO}_2$  濃度  
を変化させると、濃度が増加するに従って応答電流値は減  
少した。

これは、 $\text{CO}_2$  濃度の上昇によって電極表面に負電荷をも  
つカルバメートイオンが生成し、静電的反発によって電極  
表面へのマーカ分子の拡散を阻害したためと考えられる。

第5図に示すとおり、 $\text{CO}_2$  が存在しない場合は電極表  
面のアミン ( $-\text{NH}_2$ ) は中性または正電荷をもっている。

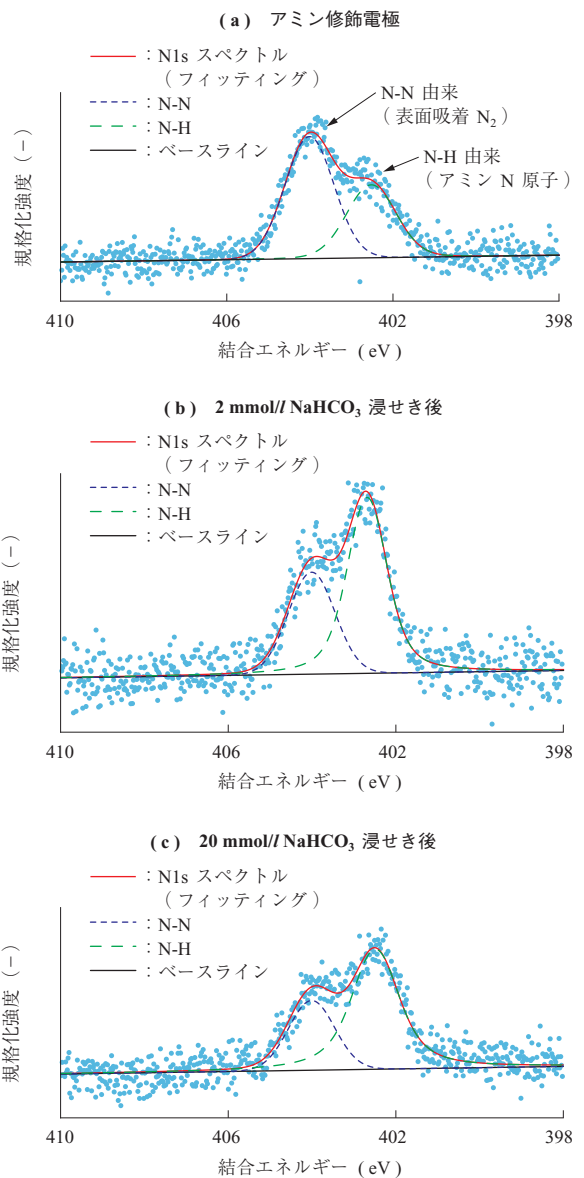


第5図 アミン修飾電極による  $\text{CO}_2$  検出原理の模式図

Fig. 5 Schematic illustrations of  $\text{CO}_2$  detection using the amine-modified electrode

そのため、測定溶液中の負電荷をもつフェロシアン化物イ  
オン  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  は容易に電極表面に到達し、電子の  
授受を行うことができる(第5図-(a))。一方、 $\text{CO}_2$   
が存在する場合は、電極表面のアミンは  $\text{CO}_2$  と反応し、  
負電荷をもつカルバメートイオンを生成する。このため、  
負電荷をもつフェロシアン化物イオン  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  は  
静電的反発によって電極表面に到達できず、電子の授受は  
起こらない(第5図-(b))。カルバメートイオンの生成  
は平衡反応であることから、測定溶液中の  $\text{CO}_2$  濃度によ  
って電極表面の負電荷の量が変わり、濃度に依存した応  
答電流の減少が得られていると考えられる。

第6図にアミンを表面に修飾した Au 蒸着基板の XPS  
分析結果を示す。 $\text{CO}_2$  が不在の場合である第6図-(a)と



第6図 アミンを修飾した Au 基板の XPS 分析結果(N1s)  
Fig. 6 N1s XPS spectra for the amine-modified Au substrate surfaces

比較して、異なる  $\text{CO}_2$  濃度の測定溶液に浸せきした場合の - (b) および - (c) では、N-H 結合の結合エネルギーに由来するピーク強度が増加した。これは、第 5 図に示したように、電極表面のアミンと  $\text{CO}_2$  が結合したためと考えられる。

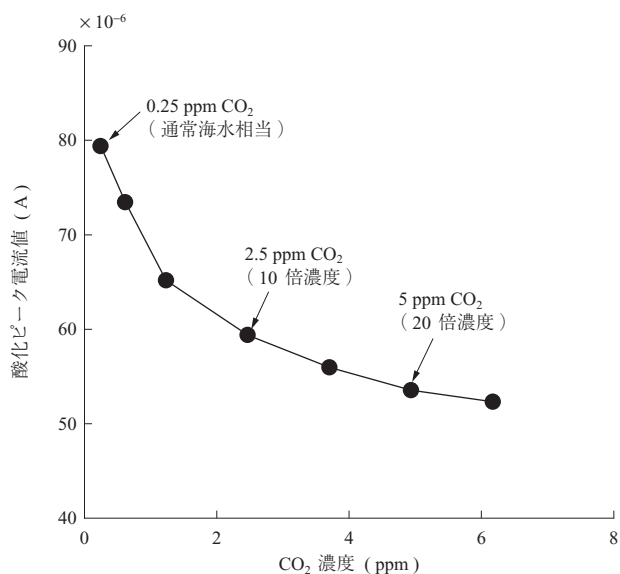
本研究では、原理実証を目的に  $\text{CO}_2$  と強固に結合する 1 級アミンであるアミノエタンチオールを電極表面に修飾した。そのため、 $\text{CO}_2$  検出後にアミン修飾電極を再利用することは難しい。実用化に向けた可逆的な検出には、 $\text{CO}_2$  との結合が弱いアミンを選定し、修飾することで可能になると考えている。

次に、得られた応答電流の変化から  $\text{CO}_2$  濃度に対する検量線を作成した。第 7 図にアミン修飾電極を用いて作成した  $\text{CO}_2$  濃度測定の検量線を示す。

今回作成したアミノ基修飾電極では、通常の海水中に含まれる  $\text{CO}_2$  濃度 0.25 ppm (海水中の炭酸塩濃度からの推定値) およびその 10 倍濃度、20 倍濃度まで、 $\text{CO}_2$  濃度に依存した電流変化が得られた。水への  $\text{CO}_2$  飽和濃度は約 1.5 ppm (25°C, 100 kPa) であり、炭酸水素ナトリウムの添加によって調製した通常海水中の 10 倍の  $\text{CO}_2$  濃度を検出できれば、漏洩検知として利用できると考えられる。

### 3.2 アミンフェロセン修飾電極による $\text{CO}_2$ 検出

実際に海水中で  $\text{CO}_2$  濃度を測定するには、電気化学活物質をアミンとともに電極表面に固定化する必要がある。電気化学活物質の一つであるフェロセンをアミンと同時に

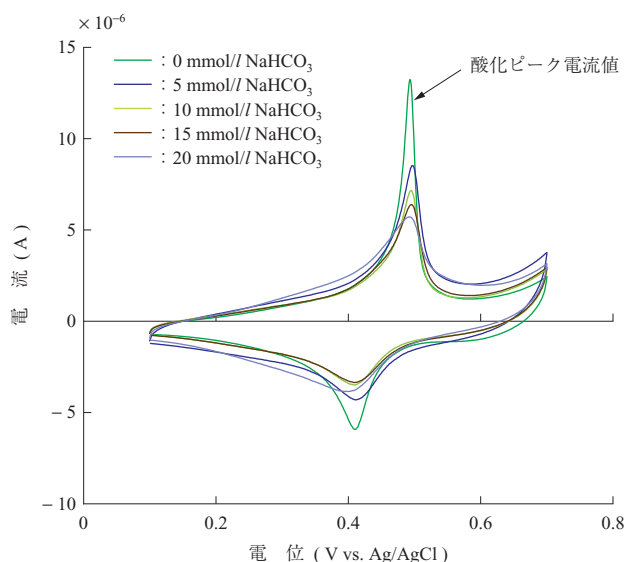


第 7 図 アミン修飾電極を用いて作成した  $\text{CO}_2$  濃度測定の検量線  
Fig. 7 Calibration curve for  $\text{CO}_2$  concentration using the amine-modified electrode

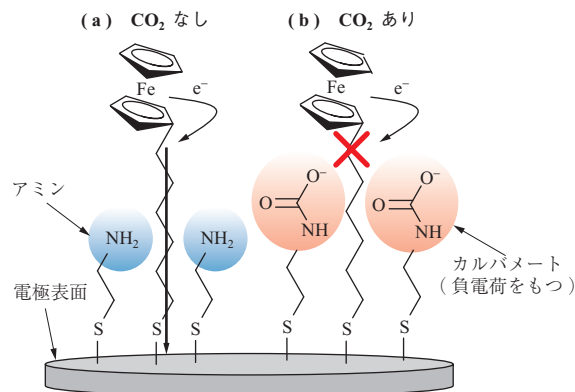
修飾した電極 (アミンフェロセン修飾電極) を用いて、電気化学測定を行った結果を第 8 図に示す。炭酸水素ナトリウム添加前のバックグラウンド電流として、電極表面に固定化したフェロセンの酸化還元に由来する応答電流が得られた。炭酸水素ナトリウムを添加して  $\text{CO}_2$  濃度を増加させた測定溶液では、フェロセンの応答電流 (酸化ピーク電流値) は減少した。

これは、第 9 図に示すように、アミノ基修飾電極の場合と同様に  $\text{CO}_2$  濃度の上昇によって電極表面に負電荷をもつカルバメートイオンが生成し、フェロセンの酸化反応 (フェロセン分子から電極表面へ電子が移動) が静電的反発により阻害されたためと考えられる。

次に、得られた応答電流の変化から  $\text{CO}_2$  濃度に対する検量線を作成した。第 10 図にアミンフェロセン修飾電

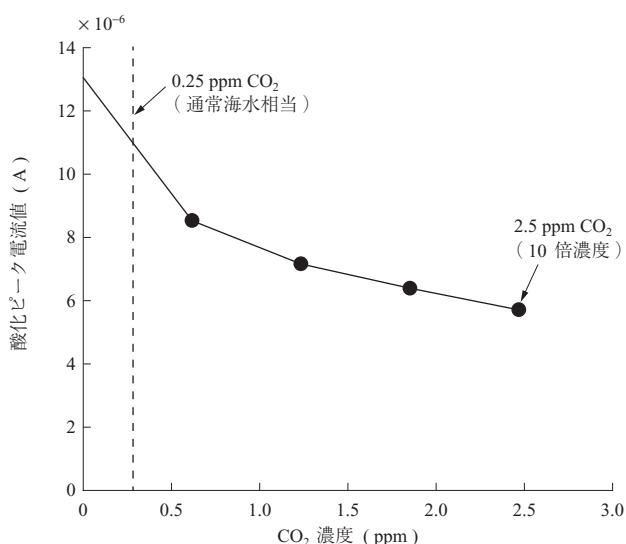


第 8 図 アミンフェロセン修飾電極のサイクリックボルタモグラム  
Fig. 8 Cyclic voltammograms for the amine/ferrocene-comodified electrode



第 9 図 アミンフェロセン修飾電極による  $\text{CO}_2$  検出原理の模式図  
Fig. 9 Schematic illustration of  $\text{CO}_2$  detection using the amine/ferrocene-comodified electrode





第 10 図 アミン-フェロセン修飾電極を用いて作成した CO<sub>2</sub> 濃度測定の見量線

Fig. 10 Calibration curve for CO<sub>2</sub> concentration using the amine/ferrocene-comodified electrode

極を用いて作成した CO<sub>2</sub> 濃度測定の見量線を示す。今回作成したアミン-フェロセン修飾電極では、通常の海水中に含まれる CO<sub>2</sub> 濃度 0.25 ppm (海水中の炭酸塩濃度からの推定値) およびその 10 倍濃度まで、CO<sub>2</sub> 濃度に依存した電流変化が得られた。

#### 4. 結 言

本研究では、CO<sub>2</sub> と結合して負電荷をもつカルバメートイオンを生成するアミンと、電気化学活物質の一つであるフェロセンと一緒に電極表面に修飾 (固定化) することで、化学センサ複合電極を作成し、CO<sub>2</sub> 濃度に対する見量線を作成した。CO<sub>2</sub> 濃度に依存した応答性の確認として、測定溶液中の CO<sub>2</sub> 濃度の上昇によって応答電流が減少し、CO<sub>2</sub> 濃度変化の検出が可能であることを確認できた。

今回作成したセンサ電極では、通常の海水中に含まれる CO<sub>2</sub> 濃度 0.25 ppm (海水中の炭酸塩濃度からの推定値) およびその 10 倍濃度まで、CO<sub>2</sub> 濃度に依存した電流変化が得られた。今後は、地中貯留または海洋貯留の実証サイトへの適用を視野に、塩化ナトリウム以外の塩や有機物な

どの妨害物質の影響を考慮して実海水を用いた試験を実施していく。

#### 参 考 文 献

- (1) G. T. Rochelle : Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture Science Vol. 325 No. 5 948 (2009. 9) pp. 1 652 - 1 654
- (2) 高野健司 : 低炭素社会に適合した石炭火力発電の実現へ IHI 技報 第 55 卷 第 4 号 2015 年 12 月 pp. 32 - 35
- (3) OECD/IEA : Technology Roadmap : Carbon Capture and Storage 2009 (2009. 11) pp. 8 - 9
- (4) K. Shitashima, Y. Maeda and A. Sakamoto : Detection and Monitoring of Leaked CO<sub>2</sub> through Sediment, Water Column and Atmosphere in a Sub-Seabed CCS Experiment International Journal of Greenhouse Gas Control Vol. 38 (2015. 7) pp. 135 - 142
- (5) 日本生物物理学会シリーズ・ニューバイオフィジックス刊行委員会 : シリーズ・ニューバイオフィジックス ⑥ 生物のスーパーセンサー 共立出版 1997 年 7 月
- (6) R. Colorado Jr. and T. R. Lee : Thiol - based Self-assembled Monolayers - Formation and Organization Encyclopedia of Materials : Science and Technology (2001. 9) pp. 9 332 - 9 344
- (7) S. Takahashi and J. Anzai : Phenylboronic Acid Monolayer-Modified Electrodes Sensitive to Sugars Langmuir Vol. 21 (2005. 4) pp. 5 102 - 5 107
- (8) H. Sato and J. Anzai : Preparation of Layer-by-Layer Thin Films Composed of DNA and Ferrocene-Bearing Poly ( amine ) s and Their Redox Properties Biomacromolecules Vol. 7 (2006. 5) pp. 2 072 - 2 076