

多孔質炭素に複合化された有機金属錯体の酸化還元特性の考察

愛知工大院工 ○三岡雅尚、糸井弘行、大澤善美

1. 緒言

活性炭をはじめとする多孔質炭素は様々な大きさの細孔を有し、高い表面積を有する多孔性の炭素材料である。細孔の中でも特に 2 nm 以下のマイクロ孔と呼ばれる細孔は、細孔内部で向かい合う細孔壁のファンデルワールス半径が重なるために分子やイオンと強く相互作用し、強い吸着能を有する。本研究では、酸化還元反応を有する有機金属錯体が多孔質炭素のマイクロ孔に強く吸着されることで、酸化還元反応にどのような変化を及ぼすのかを考察する。

2. 実験方法

本研究では多孔質炭素として中空状の多孔性カーボンブラックであるケッチェンブラック (KB、BET 表面積：1270 m²/g)、有機金属錯体としてフェロセン (FeCp₂) およびルテノセン (RuCp₂) を用いて試料を調製した。まず、減圧下で錯体と事前に真空加熱乾燥した KB を 1 : 1 の重量比でガラス管に封入し、100 °C に加熱して錯体を蒸気として KB に吸着させることで錯体を KB に担持させた。調製した試料は KB と導電補助材であるカーボンブラックとバインダーであるポリテトラフルオロエチレンとを 18:1:1 の重量比で混合することでシート状に成形し、KB の重量が約 7.5 mg になるようにこのシートを切り出して Pt メッシュに圧着することで作用極を作製した。対極は水蒸気賦活炭 (SX-2) を用いて作用極と同様の操作で作製し、1M NaCl または 1M H₂SO₄ を電解液として三極式セルを作製した。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー (CV) により評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1、2 に RuCp₂ を担持した KB (KB/RuCp₂) の 1 M NaCl と 1 M H₂SO₄ 中で測定して得られたボルタモグラムを示す。図が示すように、測定電位を徐々に正側に広げる (Fig. 1)、あるいは測定サイクルを重ねるにつれて (Fig. 2)、0.5 ~ 0.6 V 付近における酸化電流のピークが低下することが分かる。更にセルの電解液が徐々に変化したことから、担持された錯体が分解したことが予想された。1 M H₂SO₄ 中での測定においては、0.6 V におけるピークの低下に伴い、より低電位側の 0.1 ~ 0.4 V における酸化還元電流が増加した。この結果は、錯体の分解により徐々に生成した酸化ルテニウム水和物の硫酸中における酸化還元反応 ($\text{RuO}_2 + x\text{H}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{RuO}_{2-x}(\text{OH})_x$) によるものであると考えられる。KB に担持された FeCp₂ と RuCp₂ の分解前の還元電位を比較すると、予想された FeCp₂ と RuCp₂ の還元電位とは異なっていた。これは KB の有するマイクロ孔に錯体が吸着され細孔表面と強く相互作用することで、酸化還元反応に変化を及ぼしたためと考えられる。

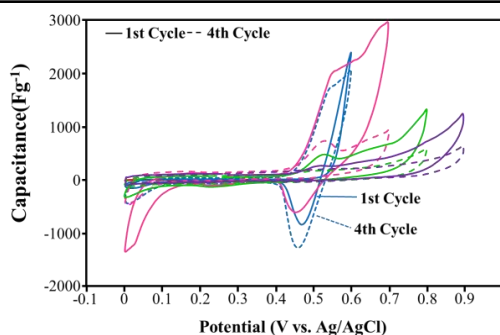


Fig. 1 Cyclic voltammograms of KB/RuCp₂ measured at a scan rate of 1 mV/s in 1 M NaCl at 25 °C.

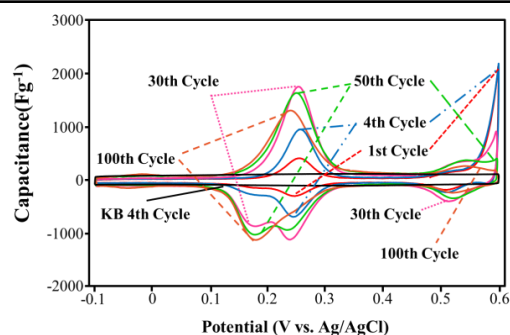


Fig. 2 Cyclic voltammograms of KB/RuCp₂ measured at a scan rate of 1 mV/s in 1 M H₂SO₄ at 25 °C.