

「学生の研究活動報告」の執筆様式に関する研究

金山 雄斗

Yuto KANAYAMA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2017年11月20日～21日に山口県下関市の海峡メッセ下関で開催された「第63回ポーラグラフィックおよび電気分析化学討論会」に参加し、「液液界面におけるパラジウム粒子の生成反応」についてポスター発表した。

2. 研究背景

近年、水溶液(W)と有機溶液(O)の界面の場を利用した金属ナノ粒子の合成に関する研究が数多く報告されている。当研究室では、W|O界面でのPd析出反応に注目した。Pdが酸素の四電子還元反応を触媒するため、W|O界面で析出したPdを用いた生体内呼吸反応の模擬などに応用できると期待したからである。

本研究では、O中のフェロセン類によるW中のPd²⁺の還元反応を、液液界面電荷移動ボルタンメトリーと分配実験を用いて調査し、Pdの析出機構を考察した。

3. 実験方法

Oとして、1,2-dichloroethane (DCE)を用いた。2本の参照電極でW|DCE界面に電位(E)を印加・掃引しながら、イオンや電子が界面を移動したときに流れる電流(I)を2本の対極(Pt線)で測定した。分配実験は、Pd²⁺を含むWとフェロセン類を含むDCEの界面を1h攪拌した後、WおよびDCEの吸収スペクトルを測定した。析出物は、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いて観察した。

4. 結果と考察

4.1 液液界面電荷移動ボルタンメトリー

$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($= \text{mol dm}^{-3}$) $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ を含むWと 10^{-2} M ferrocene (Fc)を含むDCE界面でI-E曲線を記録したところ、約0.38 V [vs. bis (triphenylphosphoranylidene) ammonium ion 選択性電極]に正のピーク電流(I_p)が観測された。

I_p は電位の掃引速度($5 \sim 100 \text{ mVs}^{-1}$)の平方根およびPd²⁺濃度($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ M}$)にそれぞれ比例したことから、W中のPd²⁺の拡散に律速されていることが分かった。この正電流が観察される電位をW|DCE界面に1h印加し続けて電解すると、界面に褐色の析出物が生成した。また、電解は、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ にして行った。

4.2 分配実験

次に、 10^{-3} M $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ を含むWと 10^{-3} M Fcを含むDCEで界面を形成し、電位を印加せずに1h攪拌したところ、電解した時と同様に界面に褐色の析出物が見られた(図2)。攪拌後のWの吸収スペクトルを測定したところ、670 nm付近に新たな吸収ピークが観察された。これは、DCEからWへ分配したFcがPd²⁺によって酸化され、Fc⁺が生成したためであると考えられる。また、攪拌前のDCEで得られたFc由来の吸収ピークが攪拌後に約1/2に減少していたことも、FcのWへの分配機構を示唆する(図3)。さらに、EDS分析より界面析

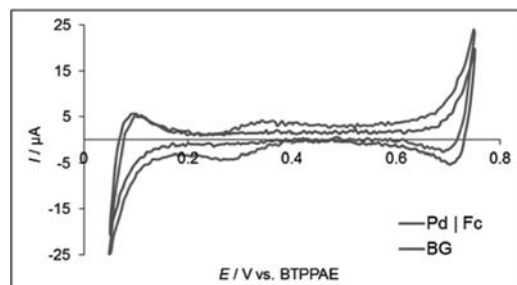


図1 W|DCE界面で得られたボルタモグラム(掃引速度: 20 mV/sで実施した.)

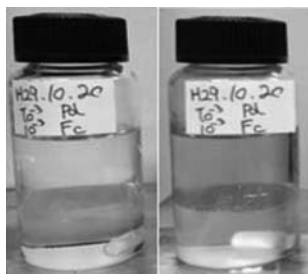


図2 分配実験. (左) 攪拌前, (右) 攪拌後

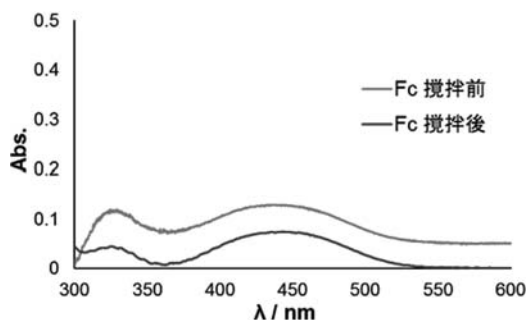


図3 分配前後の水相の吸光度変化
(有機相では Fc^+ 由来の新たなピークを得た)

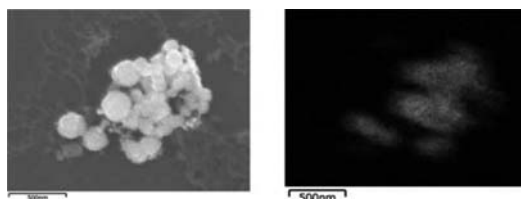


図4 分配実験で得た界面析出物の EDS 画像

出物が Pd であることも分かった (図4).

5. 結論

以上の結果から, DCE 中の Fc が W に分配して Pd^{2+} を還元し, そのとき生成した Fc^+ の W から DCE への移動が生じてボルタモグラムに正電流が

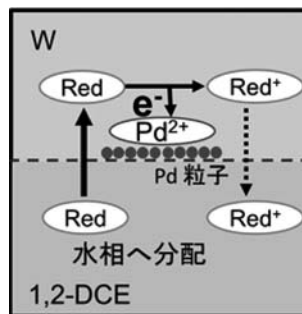


図5 界面でのパラジウムの反応機構

観察されたことが分かった.

本研究ではさらに, W と DCE の界面に Pd 板を設置してボルタモグラムを測定したところ, Fc から酸素への電子移動も確認できた. また, Fc 以外の還元剤としてヒドロキノン類や tetrathiafulvalene 用いて得られた結果も発表した.

6. おわりに

私にとって二度目の学会発表であり, 前回の学会よりも余裕を持って発表できた. また, 聴衆の方達とより有意義なディスカッションが行えたと考えている.

特に, ポーラログラフ学会は私が研究している電気分析化学に特化した学会であったため, 前回の参加した分析化学会で出なかったより専門的コメントをいただくことができた. また, 私が研究テーマの液液界面でのナノ粒子合成に関する研究を行っている他大学の学生や教員の方の発表を聞くことができた. それらの違った視点からのアプローチからも学ぶところがあり大変有意義な機会であった.

今回の学会を通して得た経験を今後の, 研究に生かしていきたいと考えている.