

ナノ構造金属触媒による有機物汚染水の浄化

研究代表者 京都大学大学院エネルギー科学研究科 袴田昌高

1. はじめに

物質にナノメートルオーダーの超微細構造を持たせることにより、バルクにはない種々の特性が発現する。例えば金は元来不活性な金属であり、触媒としての性能は乏しいが、ナノ粒子化することで触媒特性を発現する [1]。

いっぽう、著者らは新しいナノ構造金属である「ナノポーラス金属」を開発し、やはりバルク金属にはない特性が発現することを確認している。ナノポーラス金属特有の特性の一つが有機物の分解触媒としての機能である [2]。図 1 に示すように、バルク（板状）の金属表面では全く分解しない有機物が、ナノポーラス金属表面では自発的に分解した。この有機物の分解反応は光触媒による浄化機構や単なる物質の表面吸着とは異なる。分解反応の詳細を明らかにするためには、ナノポーラス金属以外のナノ構造金属についても同様の実験を行い、分解速度等を比較する必要がある。

そこで本研究では、ナノポーラス金属以外のナノ構造金属として、矩形波電解法 [3] を用いて金属ナノデンドライト（デンドライト＝樹枝状結晶）を創成し、その有機物分解性能を調査した。金属ナノデンドライトの創成条件と得られるデンドライト構造の関係を明らかにするとともに、得られた金属ナノデンドライトの分解性能を評価した [4]。

2. 実験方法

2.1 矩形波電解法による金属ナノデンドライトの創成

標準的な 3 極式の電解セルを用いて矩形波電解法（所与の電位を交互に印加する手法、図 1）を行った。作用極は、純パラジウム (Pd) 板および純金 (Au) 板の表面を鏡面研磨したのち蒸留水中で超音波洗浄を施したものとした。参照電極には Ag|AgCl|飽和 KCl 電極を、補助電極には白金線を用いた。なお本稿では以降断りがない限り、電位は Ag|AgCl|飽和 KCl 電極を基準として表す。電解液には 1 mol/L H₂SO₄ を用いた。

所与の条件で矩形波電解を行った後、

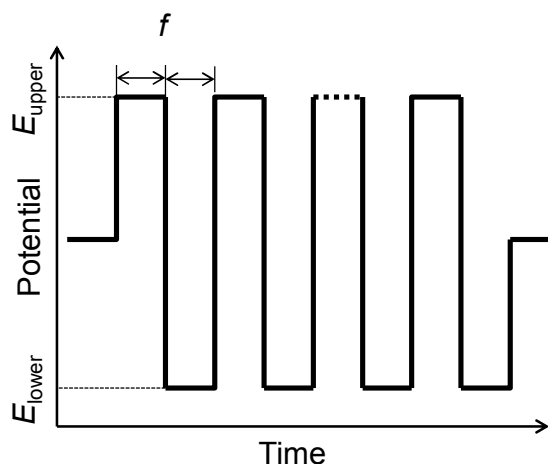


図 1 矩形波電解法の模式図

作用極を数回蒸留水に静かに浸して洗浄し、自然乾燥させた。作用極表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察するとともにエネルギー分散型 X 線分光 (EDXS) 分析により元素分析を行った。

また、表面積評価のために、電解前後の作用極 (Pd 板、Au 板) についてサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定を行った。標準的な 3 極式の電解セルで、作用極に電解前後の作用極を用い、電解液は 0.5 mol/L H₂SO₄ を用いた。測定した CV 曲線のうち、電位を負方向に走査した際の曲線には、電位を正方向に走査した時に試料表面に吸着した酸素が離脱するのに対応したピークが現れる。このピークの積分値をもとに表面積増加率 (Roughness Factor, *R*) を算出し、試料の表面積を評価した [5]。

2.2 有機物分解特性

代表的な有機色素のひとつであるメチルオレンジ (MO) の水溶液中に上記で作製した金属ナノデンドライト (作用極表面) の所与の面積を露出させて浸し、所与時間後の MO 濃度を紫外 - 可視分光光度計により測定した。この実験は室温かつ暗室条件で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 金属ナノデンドライトの創成

矩形波電解後、作用極の電解液に露出していた部分はどちらも鏡面金属光沢を失い、Pd では黒色に、Au では茶褐色に変色していた。図 2 に典型的な Pd のナノデンドライトの SEM 写真および EDXS 分析結果を示す。SEM 観察結果から、晶子間隔がナノメートルオーダーまで微細化されたデンドライト構造が形成されていることがわかった。また、EDXS 分析では、Pd 以外の不純物は検出されなかった。デンドライトが (少なくとも EDXS の検出限界の範囲で) 金属純 Pd から成ることが示唆される。

図 3 に、Pd デンドライトおよび (矩形波電解前の、デンドライト構造を有しない) 平滑 Pd 板について CV 測定を行った結果を示す。負方向の電位走査の際に、0.4~0.6 V の領域でピークが見られる。これは金属 Pd の表面に吸着した酸素の離脱に対応するピークである。平滑 Pd の CV 曲線に比べて Pd デンドライトではピークの高さが顕著に大きくなっており、図 2 に示したデンドライト構造が大きな表面積をもたらしたことを示している。ピークの積分値から Roughness factor を求めた結果、最大で 57 であった。

矩形波電解の際に異なる周波数 (50, 100, 200 Hz) で作製した試料の SEM 写真を図 4 に示す。周波数が晶子長さ・晶子太さ・晶子間隔といったデンドライトの寸法パラメータに影響し、(行った実験の範囲内では) 周波数が大きいほど晶子太さが減少した。晶子の核生成サイトの密度は周波数 (≒電位の変化速度) に大きく支配されていることが推測される。

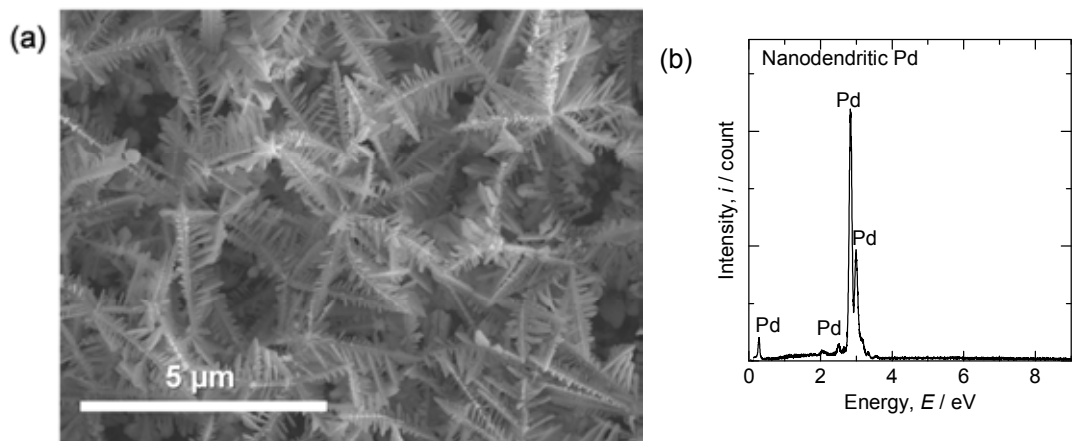


図2 矩形波電解法により作製された Pd ナノデンドライトの (a) SEM 写真 (b) EDXS 分析結果

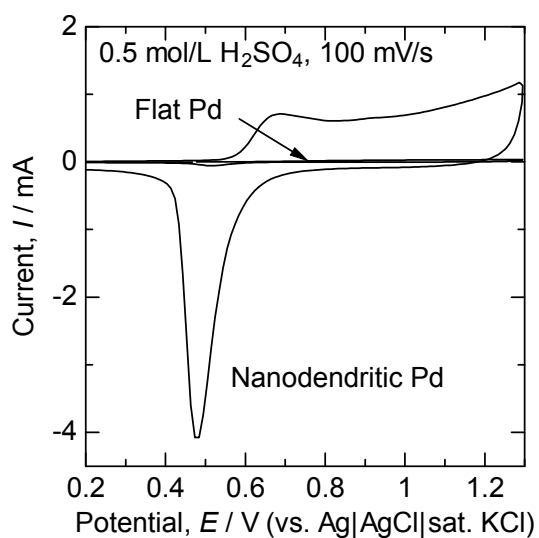


図3 Pd ナノデンドライトおよび平滑 Pd の CV 測定結果

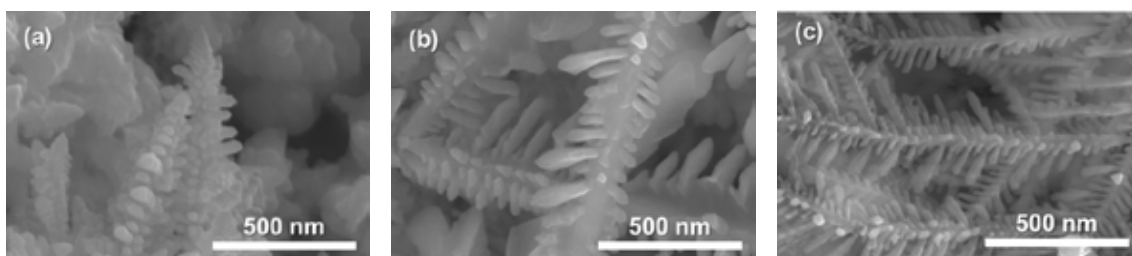


図4 周波数 (a) 50, (b) 100, (c) 200 Hz の矩形波電解法で作製した Pd ナノデンドライトの SEM 写真

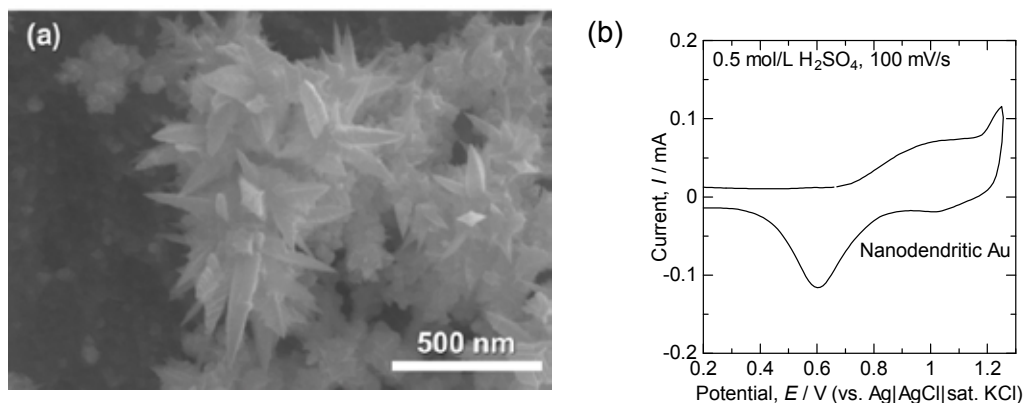


図 5 矩形波電解法により作製された Au ナノデンドライトの (a) SEM 写真 (b) CV 測定結果

また、Au についても図 5 (a) に示すように矩形波電解により Au 作用電極表面に Au ナノデンドライトの形成が確認され、CV 測定 (図 5 (b)) により表面積が拡大されていることを確認した。

3.2 有機物分解特性

図 6 に、Au ナノデンドライトおよび (比較対照用) ナノポーラス Au による MO 分解量の経時変化を示す。図 6 のグラフでは、縦軸の MO 分解量は CV 測定で評価した表面積で除してあり、単位表面積あたりの MO 分解量はナノポーラス Au よりも Au ナノデンドライトのほうが大きかった。すなわち、ナノポーラス Au よりも Au ナノデンドライトのほうが効率的に MO を分解することが示唆された。また、MO 分解は暗室下でも進行したため、従来の光触媒効果による有機物分解とも異なるメカニズムであることが示唆される。なお、同様の MO 分解反応は Au ナノデンドライトだけでなく Pd ナノデンドライトにおいても起こった。

また、図 7 に、MO 分解後の溶液の紫外 - 可視光スペクトルを示す。Au ナノデンドライト浸漬前に認められた 466 nm 付近の吸光度が浸漬後には減少している一方で、220 nm 以下の吸光度は浸漬前後でほとんど変化しなかった。前者 (466 nm) の吸光度のピークは MO 分子中のアゾ結合 ($-N=N-$) に由来し、一方、後者 (220 nm) のピークは MO 分子中の共役構造 (ベンゼン環等) に由来する [6]。これにより、Au ナノデンドライトがアゾ結合を切断していることが示唆される。

矩形波電解法により作製された金属ナノデンドライトでは、高指数の結晶面が表面に露出しやすく、触媒特性も向上したいという報告がある [7,8]。今回の結果も、MO の分解が高指数面で生じやすいことが推測される。今後、透過電子顕微鏡などにより Au ナノデンドライトの表面指数の確認を行えば、分解反応のメカニズムの理解の一助となる。

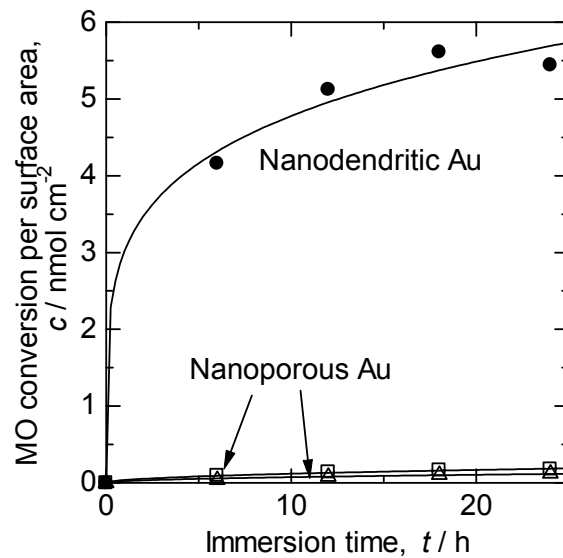


図6 Au ナノデンドライトおよびナノポーラス Au の表面積あたりの MO 分解量の経時変化

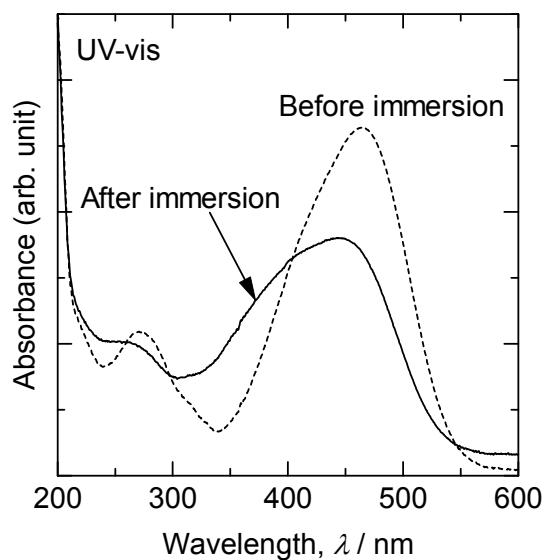


図7 Au ナノデンドライトの浸漬前後の紫外 - 可視光スペクトル

4. まとめ

矩形波電解法により Au および Pd をナノデンドライト化することに成功した。ナノデンドライト化した Au および Pd は（光触媒とは異なり）暗室下においても MO 分解反応に対する触媒効果を示した。矩形波電解法においては出発材料が純金属であり、室温・大気圧下で簡便にナノ構造を合成できることから、資源問題などに対応した新しい電極や触媒として使える可能性が示唆された。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成により支援された。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima: *J. Catal.* **115** (1989) 301–309.
- [2] M. Hakamada, F. Hirashima and M. Mabuchi: *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 1814–1817.
- [3] Y. Xia, J. Liu, W. Huang and Z. Li: *Electrochim. Acta* **70** (2012) 304–312.
- [4] M. Hakamada, T. Matsuzawa and M. Mabuchi: *Mater. Trans.*, 掲載可
- [5] S. Trasatti and O. A. Petrii: *J. Electroanal. Chem.* **327** (1992) 353–376.
- [6] M. J. K. Thomas: *Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Analytical Chemistry by Open Learning*, 2nd ed., (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 1997), Chpt. 5.
- [7] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding and Z. L. Wang: *Science* **316** (2007) 732–735.
- [8] N. Tian, Z.-Y. Zhou, N.-F. Yu, L.-Y. Wang and S.-G. Sun: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7580–7581.