

# 金属ナノデンドライトの創製及び触媒特性

平成 21 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 松澤 崇之

## 1. 研究目的

触媒特性を有する貴金属は、ナノ粒子化やナノポーラス化によりその表面積を大きくして用いられる。ナノ粒子化に用いられる含浸法は塩化物などの塩を出発原料として、また、ナノポーラス化に用いられる脱合金化法では合金を出発原料として用いる必要がある。純金属として産出することの多い貴金属を、塩化や合金化などのプロセスを経ずに、ナノ触媒の出発原料として直接用いることができれば、省エネルギー・省コストにつながる。

一方、矩形波電解は、電解液中で純金属を作用電極として電位を高速で周期的に変化させ、ナノメートルオーダーの樹枝サイズを有する樹枝状金属結晶(金属ナノデンドライト)を作製する手法である。これまで Au, Pt, Cu について矩形波電解によるナノデンドライト化の研究例がある。本研究では、触媒特性を示す貴金属である Pd を矩形波電解によりナノデンドライト化することを試みた。さらに、作製したナノデンドライト Pd の触媒特性を、メチルオレンジの分解によって調べた。

## 2. 実験方法

表面を鏡面研磨した純 Pd 板に対して矩形波電解を施した。電解は3極法で行い、作用電極に試料(純 Pd 板)、対照電極に Ag | AgCl | 飽和 KCl 電極、補助電極に Pt 線を用いた。電解する際、周波数(50–1000 Hz)、上限電圧(3–6 V (vs. Ag|AgCl))、下限電圧(-5–1 V (vs. Ag|AgCl))、電解時間(10–15 min)、電解液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)濃度(1–3 mol/L)等の電解条件を変化させた。電解前と電解後の試料を作用極として 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でサイクリックボルタンメトリ測定を行い、酸化被膜還元のパイクの積分値から Roughness Factor(表面積の増加率, *R*)を算出した。また、作製後の試料表面を走査電子顕微鏡(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)法により元素分析に供した。

次に、作製した試料の触媒特性をメチルオレンジ(MO)の分解試験によって調べた。作製した試料を MO 溶液(2 × 10<sup>-5</sup> mol/L)中に室温(298 K)、暗室下で所与の時間静置し、紫外-可視分光光度計で測定した波長 466.5 nm の吸光度から MO 濃度を算出した。

## 3. 実験結果

矩形波電解の条件を変化させると、生成する微細構造および *R* の値が大きく変化した。SEM 観察により、ナノデンドライト構造(図 1)が見られた。EDXS 分析では Pd のみが検出された。また、周波数を上げることで構造を微細化することができた。

MO 分解試験では、Pd ナノデンドライト試料を浸漬した MO 溶液の濃度が減少することがわかった。試料浸漬前後の溶液の吸光スペクトルから、MO のアゾ結合が切断されて分解していることが推測された。一方、鏡面研磨しただけの平滑な純 Pd 板を浸漬しても、MO 溶液は全く脱色されなかった。

## 4. 考察

電位-pH 図からは、Pd 作用極に高い電位をかけた時に Pd が Pd<sup>2+</sup>として溶解し、低い電圧をかけた時に再析出すると考えられる。矩形波電解時に周波数を大きくすることで再析出時の結晶成長時間を抑え、微細なナノデンドライトを析出できたと推測される。また、平滑 Pd で全く起こらない MO の分解が Pd ナノデンドライトにより誘起された理由として、Pd ナノデンドライト表面に原子ステップやキンクの密度が高い高指数面が表れていることが考えられる。

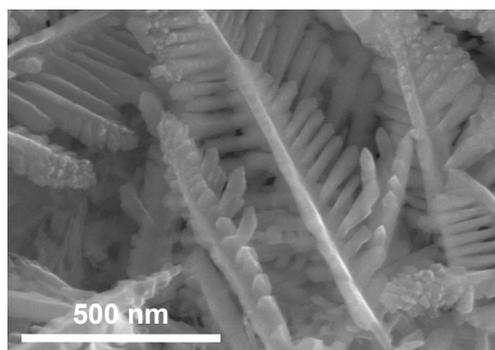


図 1 作製した Pd ナノデンドライトの SEM 画像