

金のアノード酸化によるナノスケール微細構造の形成

○西尾 和之*1)

1. はじめに

ナノスケールの金微細構造は、触媒活性を発現し^[1]、表面プラズモンに由来する特徴的な光学特性も示すことから、近年多くの注目を集めている。金微細構造の形成は、水溶液中での金イオンの還元による金コロイドの作製が広く知られている。近年は、バルクの表面で金微細構造を得る方法として、金合金中の卑金属成分の選択的溶出によりナノポーラス構造を得る脱合金手法に関する研究が活発に進められている。しかし、脱合金は均質な合金の調製が必須であり、残留した卑金属成分が金本来の特性を劣化させてしまう可能性がある。我々は、電気化学的な酸化処理(アノード酸化)によって純金の表面に微細構造を自発的に形成する手法について、検討を進めている。ここでは、カルボン酸水溶液中での金のアノード酸化により得られる、金のナノスケール微細構造の形成について報告する。

2. 実験方法

しゅう酸、クエン酸をはじめとする各種カルボン酸水溶液中で高純度の金箔を陽極とし、Hg/Hg₂SO₄参照極に対して最大10Vの電位でアノード酸化を行った。得られた皮膜の微細構造をFE-SEMおよびTEMで、化学特性をXPSで調べた。

3. 結果・考察

0℃、0.3Mしゅう酸水溶液中で1.8V、90分のアノード酸化を行って得られた金多孔質皮膜のSEM像を、図1に示す。平均細孔径約20nm、膜厚約1μmの網目状の多孔質皮膜が形成され、XPS測定からこの皮膜が金であることが確認された^[2]。

図1(b)の矢印で示した明るい点は、金箔を鏡面研磨した際に表面に残留したアルミナ砥粒である。研磨剤粒子が多孔質皮膜の表面に存在していることから、ナノスケールの細孔が金電極の表面から内部に向かって成長したことがわかった。

一方、しゅう酸以外のカルボン酸水溶液中では、より微細な金酸化物の多孔質皮膜が得られた(図2)。この酸化皮膜は不安定であり、室温で金への還元反応が緩やかに進行し、約1ヶ月後には金の多孔質皮膜となることがXPS測定により確認された。目視では新鮮皮膜のオレンジ色から黒色、さらに灰色味のある金色へと変化した。

4. まとめ

我々が進めている金のアノード酸化では、広範な電解液種のもと、バルクの金を容易に酸化し微細構造を得ることが可能となっている。今後、金酸化物を強酸化剤として利用するなどの用途の拡大が期待される。

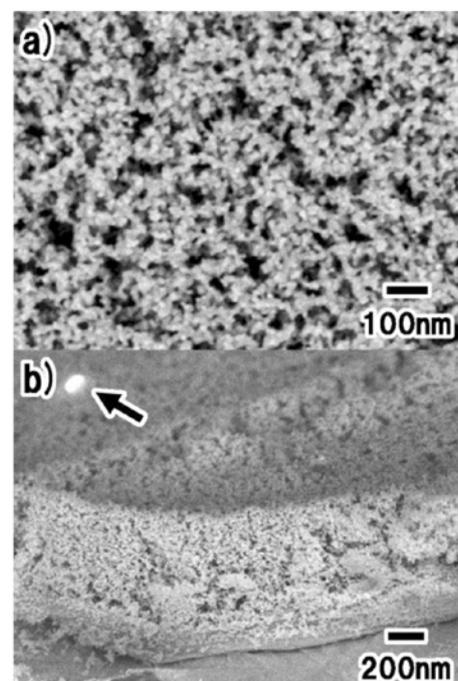


図1. しゅう酸水溶液中での金のアノード酸化により得られた金多孔質皮膜のSEM像 (a: 表面、b: 破断面)

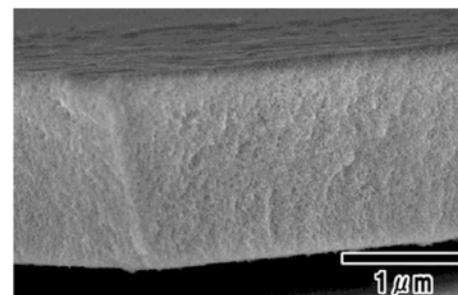


図2. クエン酸水溶液中での金のアノード酸化により得られた酸化金多孔質皮膜(破断面)

参考文献

- [1] M. Haruta, *Chem. Rec.*, 3, p. 75 (2003)
 [2] K. Nishio and H. Masuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, p. 1451 (2011)

*1) 首都大学東京都市環境科学研究科分子応用化学域