

# Pd被覆鉄粉を用いたPCB(ポリ塩化ビフェニール)の脱塩素においたPd被覆鉄粉の表面解析について

李在元<sup>1</sup> 李承學<sup>2</sup> 朴竣範<sup>3</sup> 朴圭弘<sup>4</sup> 金時顯<sup>5</sup> 嘉門雅史<sup>6</sup>

<sup>1</sup>M. S. (株)ジオワークス (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

E-mail: jaewlee@geoworks. co. kr

<sup>2</sup>M. S. ソウル大学大学院博士課程 地球環境システム工学部 (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

<sup>3</sup>正会員 Ph. D ソウル大学校助教授 地球環境システム工学部 (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

<sup>4</sup>Ph. D 中央大学校助教授 建設大学土木工学科 (〒456-756 韓国京畿道安城市大徳内里山40-1)

<sup>5</sup>M. S. 漢拏産業開発(株) 研究所 (〒138-811 韓国ソウル市松坡區可樂洞 174-14 漢拏産業開発B/D 7層)

<sup>6</sup>フェロー会員 工博 京都大学大学院教授 工学研究科環境地球工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Pd被覆鉄粉によるPCB(ポリ塩化ビフェニール)の脱塩素に関する表面解析を検討した。X線光電子分光法(XPS)と電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)を用いて、PdとFeの結合形態と表面の化学的な状態を考察した。また、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて表面粗さの形態変化を観察した。XPSとEPMAの結果、Pdのコーティング状態は鉄の表面上に零価のPd塊として存在し、PCBの脱塩素過程からFeOOHの不動態被膜が形成された可能性が高いと判断される。また、SPMの結果からは脱塩素反応によって表面にピットという隙間が存在し、反応場として作用できることと推測された。本研究の基礎的な表面特性の考察は透水性反応浄化壁の脱塩素化効率の向上させ、その適用性を高めることができると考えられる。

**Key Words :** Pd Coated Fe, PCB, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Electron Probe Micro Analysis, Scanning Probe Microscopy, Permeable Reactive Barrier

## 1. まえがき

有機塩素化合物で汚染された地下水浄化のための透水性反応浄化壁において、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ポリ塩化ビフェニールのような有機塩素化合物はFe<sup>0</sup>によってエチレンとビフェニールなどの無害物質としての分解が可能である

その分解メカニズムは、Fe<sup>0</sup>による還元的な脱塩素化である。還元的な脱塩素化とはFe<sup>0</sup>の表面が腐食によって放出される電子が脱塩素化を引き起こすので、電子の放出量はFe<sup>0</sup>の表面特性によって直接的に左右される。

一方、対象汚染物の固有特性によって脱塩素化に十分な脱塩エネルギーが求められる場合、Pd被覆鉄粉による有機塩素化合物の触媒的な脱塩素化を計ることができる。前報<sup>1)</sup>では、非常に少ないPd被覆率としてPCBのような分解しにくい物質が効果的に除去できることを報告した。

Pd被覆鉄粉による触媒的な脱塩素化の場合、Fe<sup>0</sup>の表面に沈殿したPd塊の溶存状態水素の吸着および反応性水素の放出において、Fe<sup>0</sup>の酸化過程で生じ

る電子を使用している。したがって、透水性反応浄化壁において、Fe<sup>0</sup>およびPd被覆鉄粉のような表面反応を持つ反応物質を使う場合、その効率を高めるために反応物質の表面状態およびその変化を知ることが重要である。

最近ではX線光電子分光法(XPS ; X-ray Photoelectron Spectroscopy)、電子プローブマイクロアナリシス(EPMA ; Electron Probe Microscopic Analysis)、走査プローブ顕微鏡(SPM ; Scanning Probe Microscopy)などの表面解析法が幅広く使用されている。

XPSとEPMAを活用して表面の化学状態を観察し、脱塩素反応過程での表面の化学的な変化を分析する研究が進んでいる<sup>2-4)</sup>。また、SPM法のような表面粗さの変化と脱塩素能の関係の研究も行われている<sup>5)-8)</sup>。

実際、これらの分析法を適用すると、Pd被覆鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素における貢献する微小領域に対して、物理化学的な変化に関するPd被覆鉄粉の表面情報を与え得る。したがって、脱塩素効率を高める研究が可能であると考えられる。

本論文の目的は地下水浄化のための反応浄化壁において反応物質の基礎的な表面特性考察であり、実際に適応性を考察することに活用されることができると考えられる。また、Pdなどの高価な物質を適用するにはその被覆メカニズム及び表面変化などについての考察を行い、その効率の向上手法に関する条件などを求めるのが可能である。

本論文ではPd被覆鉄粉におけるX線光電子分光法(XPS)と電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)を用いてPdとFeの結合形態と様々な表面の化学的な状態の調査を行った。なお、走査プローブ顕微鏡(SPM)の原子間力顕微測定(AFM; Atom Force Microscopy)モードを用いてPd被覆鉄粉の表面粗さの形態変化をマッピングして観察した。

## 2. Pd被覆鉄粉によるPCBの触媒的な脱塩素化における表面特性と脱塩素の関係

### (1) 脱塩素化に関するPd被覆鉄粉の表面特性

Pd被覆鉄粉による触媒的な脱塩素化は $Fe^0$ の表面に沈殿したPd塊の溶存状態水素の吸着および反応性水素の放出によって発生する。したがって、 $Fe^0$ 表面のPd塊によって、脱塩素化効率が決定される。水素置換反応を通して触媒的な脱塩素化を引き起こす反応性水素の放出はPdのイオン価数が零価のPd塊として存在するとき可能になる。また、反応性水素の放出を生じさせるためには、Pd塊が溶存状態水素を吸着することが求められる。

溶存状態水素を吸着し、これを反応性水素として放出するときには、 $Fe^0$ の酸化過程から生じる電子を使用する。電子の放出量は $Fe^0$ の表面の酸化によって生じ、酸化面の比表面積に依存する。また、標準電極電位が+0.987VのPdと、-0.44VのFeが接触する場合、電気的に陽性なPdはFe表面への付着物を防止し、低い電位を持つFeの溶解を促進させ、持続的な電子の放出を誘導する。

一方、 $Fe^0$ の表面にはその状態の異常性に関したピットという隙間が存在し、重要な反応場として作用することが報告されている<sup>9)</sup>。ピットは有機塩素化合物の脱塩素のために、ピット底部まで拡散経路を生成する<sup>10)</sup>。この拡散経路は、溶存種の物質移動を抑制する。

図-1にピットの前端と底部に関する反応メカニズムを示した。

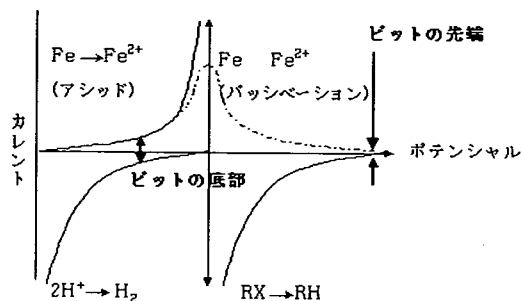


図-1 ピットの前端と底部に関する反応メカニズム<sup>9)</sup>

このメカニズムは電流( $i$ )—電位( $E$ )曲線で説明できる<sup>9)</sup>。

$Fe^0$ のアノード溶解で生成したピットの低部では $Fe^{2+}$ の濃度が高く、その加水分解のためにpHが低下する。しかし、ピットの前端部は底部に比べて塩基状態であり、底部から拡散した $Fe^{2+}$ と、物質移動が抑制された $OH^-$ の溶存種が、 $Fe(OH)_2$ として結合することによって、剥離を引き起こす可能性がある<sup>9)</sup>。

図-1に示したように2つの中間反応(half reaction)はピットの底部と先端で共に電気化学電池を形成する。2つの電気化学電池が共存する場合、酸化度が大きくなり、脱塩素率を高めることが知られている<sup>11)</sup>。

しかし、PCBの脱塩素過程からのpHの上昇に伴い、Pd被覆鉄粉上に水酸化鉄の沈殿物が沈積することによって、不動態被膜が生じる。また、溶存酸素による酸化被膜が形成される。このような不動態被膜および酸化被膜は、Pd被覆鉄粉のPd塊による反応性水素の放出を制限する。また、ピットに沈積され、表面粗さが減少することによって電気化学電池としての特性は低減される。

これらの基礎的な反応メカニズムに基づいて、Pd被覆鉄粉によるPCBの触媒的な脱塩素率は、Pd塊と $Fe^0$ の状態に依存しているものと帰着される。すなわち、PdとFeの結合形態、コーティングされたPdの総量、表面粗さ、不動態被膜および酸化被膜の発生と成長、そして、表面の化学変化などは有機塩素化合物の脱塩素化能に直接的な影響を及ぼすと言える。

### (2) XPS, EPMA, SPM装置による表面解析

Pd被覆鉄粉の表面特性と脱塩素化の関係を究明するために、XPS, EPMA, SPMを用いてPd被覆鉄粉の特性と脱塩素反応に伴うPd被覆鉄粉の表面変化の2つ

の観点から表面解析を行った。

XPS装置を用いてPd被覆鉄粉の形成に関するPdとFeの結合形態を分析し、反応による表面の化学的な変化および有機塩素化合物の吸着を考察した。

XPS装置は表面への光の入射により、内殻の電子が表面から放出されるとき原子の特有な結合エネルギーを計算してこれに対する電子の分布から表面に存在している原子を同定することができる。従って、Pdのコアレベルの確認によるPdの化学的な状態の分析が可能である。なお、反応前後のFeの強度差を比較することによって有機塩素化合物の吸着量を求めることができる。

また、EPMA装置を用い、Pd被覆鉄粉の表面の状態を観察後に、元素種を確定した。EPMA装置は表面に細く絞られた電子ビームを照射して、物質を構成する元素に固有な波長をもつX線を効率よく検出することにより、発生信号を捕らえる。これによって、表面の元素とその量(wt%)を得ることができる。そこで、表面の様態を画像としてマッピングし、画像中の特定な元素とその量を確認することができる。

最後にSPM装置の一つである原子間力顕微鏡(AFM; Atom Force Microscopy)を使用してPd被覆鉄粉の表面粗さの変化を考察した。SPM装置は鋭く上がった探針に電氣的バイアスかけて、試料表面上にトンネル電流の量が一定になるように探針をスキャンさせ、表面粗さを観測する表面物理解析法である。ここで使用したAFMは非常に鋭利な先端を持つカンチレバーの先の原子と表面の原子との原子間力(Atomic Force)が一定になるように、プローブの高さを変化させて表面の原子レベルのマッピングを行う。試料表面の走査と探針-試料間距離の制御はピエゾスキャナにより行われ、各スキャナに印加された電圧を解析処理することで表面の映像が得られる。そこで、脱塩素反応によるPd被覆鉄粉の表面粗さの変化をnmレベルから $\mu\text{m}$ レベルまで観察することができる。

### 3. 実験方法

#### (1) 試料の準備

前報<sup>1)</sup>で示したようにPCBを脱塩素化させるために、Pd被覆鉄粉を反応物質として使用した。しかしながら、粉末の鉄をペレタイジングする場合はXPSの測定中に非常に重要な高真空の状態を保つことが

難しく、正確な測定ができない。また、AFMの場合にもカンチレバーの移動中、試料が動くので測定は困難である。さらに、3つの分析法を適用するとき試料の平坦が欠けると正確な表面状態の分析はできない。したがって、ここでは試料として超高純度鉄の箔を用い、鉄の箔上にPdをコーティングして使用した。

鉄の箔(厚さ0.5mm, 99.99+%, アルドリッチ社製)を $5 \times 5 \text{mm}^2$ の大きさとし、アセトンを用いて洗浄した後、ミリポア社製の脱気超純水で三回洗浄した。

その後、鉄の箔をHexachloropalladate( $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , アルドリッチ社製)溶液に入れ、オレンジ色が明るい黄色になるまで攪拌混合してコーティングした。表面解析の対象としたPdとFeの比率は前報<sup>1)</sup>の結果から、水素化反応が生じる一番低い被覆率の0.03%Pdと、反応物質として妥当性が得られた0.06%Pdの、2つの被覆率について検討した。

XPSおよびEPMAによるPd被覆鉄粉の表面特性の分析には、上述のようにして作成した試料を用い、XPSによる表面の化学的な変化とAFMによる表面粗さの変化観察にはPd被覆鉄粉をPCBと反応させた後に測定した。PCB試料としてはアロクロール1254を用いた。試料はアロクロール1254(ニート, スペルコ社製)をメタノールに溶解させて10,000mg/Lの標準原液を作成し、これを希釈して初期濃度20mg/Lの試料として準備した。20mg/L濃度は上述した10,000mg/Lのアロクロール1254標準原液1mLを99mLのメタノールと300mLの超純水で混ぜた後、アロクロール1254が十分に溶解されるように100mLのアセトンを添加して作成した。

XPSとAFM実験には $\text{Fe}^0$ とPdを被覆した鉄の箔をそれぞれに1つずつ25mLバイアル瓶(アンバー, フィトン社製)に入れ、20mg/Lのアロクロール1254試料をゼロヘッドスペースになるように25mL分注した。また、ミニナッツバルブで密封して試料を作成した。最後に、アロクロール1254溶液が試料表面と十分な反応を呈すよう、これらのバイアル瓶は共にロータリーシェーカー(ガラスコール社製)で、60rpmの速度で攪拌させた。

その時、試料の準備は酸素など鉄の表面酸化因子を最小限に止めるため、窒素雰囲気下のグローブボックス(ニッコー社製, HGB-700)で行なった。また、表面分析のために攪拌終了後の試料乾燥およびXPSとEPMAのチェンバに入れるまでの保管もグローブボックスで実行した。

## (2) X線光電子分光法 (XPS)

XPS装置は英国VSW製のPhotoelectron Spectrometer (ARIESARSC 10MCD 150)で光電子分光の励起X線としてはMgのK $\alpha$  (1253.6 eV)を用い、室温で実験を行った。エネルギー分析機としては中心軌道半径150mmの静電半球形電子分光器で、電子の脱出深さの角度を55度とし、これにより電子の運動エネルギースペクトルが得られる。XPSピークのエネルギー分解度の $E_{1/2}$ は、Au4f $_{5/2}$ と4f $_{7/2}$ 電子に対して0.7eVより少なくなった。そして、加速電圧は10kV、加熱電流は2.5A、放射電流は15mA、分光器の到達真空度は $5 \times 10^{-9}$  Torrとした。

XPSによってPdとFeの結合形態と、反応過程におけるPd被覆鉄粉の表面への有機塩素化合物の吸着に関する研究を行った。特に、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ポリ塩化ビフェニールのようなヘテロ元素がPd被覆鉄粉の表面に含まれている場合、測定中にこれらの元素が脱離したり、化学状態が変化して結合エネルギー値がシフトするので、この特性からPd被覆鉄粉の表面へのヘテロ元素の吸着状態を知ることができる。そこで、PdとFeの結合形態の分析には表面の汚染を除くため5Å/minのアルゴンスパッタリングを20min間行ったが、有機塩素化合物の吸着の検討の際にはスパッタリングを適用しなかった。また、帯電補正はCl1sの286.5eVを基準として実行した。

分析は0eVから1000eVまでの分析範囲で定性分析(ワイド分析)を行った後に、各々の元素スペクトルを拡大測定する状態分析(ナロウスキャン分析)から結合エネルギー(eV)を求めた。

## (3) 電子プローブマイクロアナリシス (EPMA)

EPMA装置は日本電子製のJXA-8900Rで、Pd被覆鉄粉の化学的な表面の様態を走査電子顕微鏡(SEM ; Scanning Electron Microscopy)モードでスキャンし2次電子線像で表現した。また、エネルギー分散型(EDX ; Electron X-ray Dispersive Spectroscopy)モードで2次電子線像中のPdを確認した。

なお、波長分散型(WDX ; Wavelength X-ray Dispersive Spectroscopy)モードを用いて面分析を行いマッピングした。

分析条件としては加速電圧15kV、プローブ電流133.5nA、そして、プローブ直径は5 $\mu$ mとした。

## (4) 走査プローブ顕微鏡 (SPM)

SPM装置は米国パークサイエンティフィック製のAutoprobe-CPで、測定はAFMモードを適用した。このとき、試料側のバイアス電圧をかけないコンタクトモードで観察した。

AFMの観察対象は、Fe表面上のPdコーティングによる表面様態の変化と脱塩素反応過程からのピットの形成である。観察の条件は走査範囲は10 $\mu$ m、走査率は1.5Hzとし、探針は白金イリジウム板バネ(カンチレバー)を用いた。

試料のAFM像は10x10 $\mu$ mでマッピングし、トポグラフィカルなアプローチに代表物性値を確かめるため、試料を移動しながらリスキャンした。そして、AFM像の非線形性を補正するために、XとY方向に対してフラット化するイメージプロセッシングを行った。

## 4. 結果と考察

### (1) PdのX線光電子分光分析結果

Pd被覆鉄粉におけるFeの表面にコーティングされたPdの電子状態を調べることによって、Pdのコーティングの変化特性のメカニズムを検討した。

図-2にPd被覆鉄粉の定性分析(ワイド分析)を示した。図中で(a)と(b)は各々0.03%Pdと0.06%Pdを表している。実験結果で判明した元素は共にFe 2p, 0 1s, Pd 3dであり、(a)より(b)のPd 3dピーク強度の増加が確認された。

アルゴンスパッタリングの場合、還元などの表面変化がおこられるが、それは酸素が多量に存在する時やコンダクターの場合に限る。しかし、本実験での帯電補正值は10eV以上として、表面での部分荷電(partial charging)の発生が観察されるインシュレーターであり、従って、表面変化はないと判断できる。

表-1と図-2に元素別特性ピークの結合エネルギーと相対比を示した。また、0.03%Pdと0.06%Pd被覆鉄粉のPdとFeのピークを図-3と図-4に示している。

図-3から0.06%Pdの場合、結合エネルギーは3d $_{3/2}$ =340.8eV、3d $_{5/2}$ =335.7eVであり、Pdの原子状態はPd $^0$ として存在することが確認(標準値との誤差範囲; $\pm 0.2$ eV)できる。

Pd $^0$ の結合エネルギーはPdOの誤差範囲に属すといえる。

表-1 元素別特性ピークの結合エネルギーと相対比

元素	0.03% Pd			0.06% Pd			原子の感受性因子
	結合エネルギー	ピーク面積	相対比	結合エネルギー	ピーク面積	相対比	
Fe	708.4 eV	1035.31	0.60	708.7 eV	1034.55	0.53	2.957
O	530.2 eV	2455.78	0.35	530.0 eV	3115.56	0.39	0.711
Pd	336.4 eV	645.56	0.05	335.7 eV	1167.24	0.08	5.356

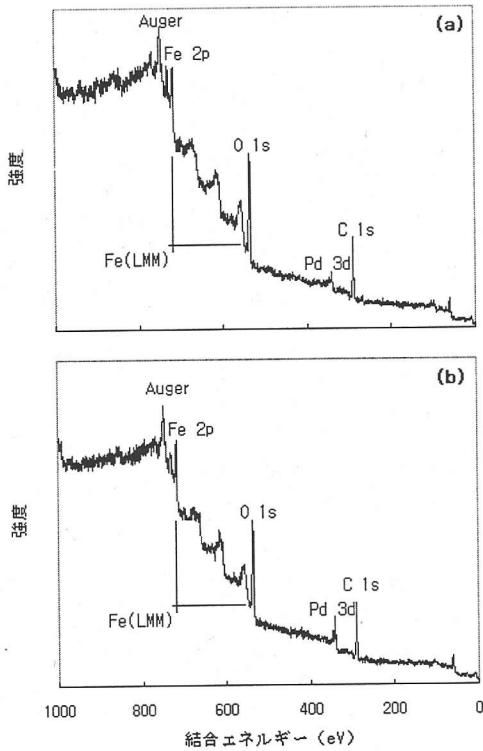


図-2 Pd被覆鉄粉のX線光電子分光  
(ワイド分析, (a)0.03%Pd, (b)0.06%Pd)

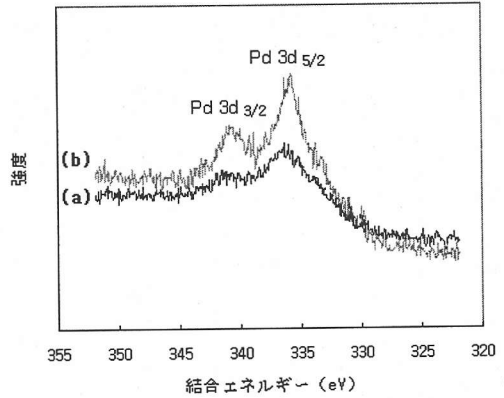


図-3 PdのX線光電子分光  
(ナロー分析, (a)0.03%Pd, (b)0.06%Pd)

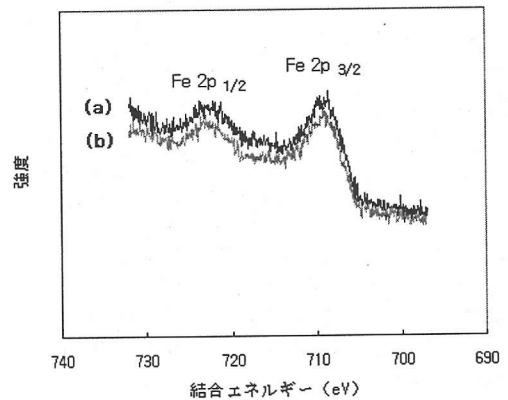


図-4 FeのX線光電子分光  
(ナロー分析, (a)0.03%Pd, (b)0.06%Pd)

その解析には多い要因が存じ、試料の温度と溶媒などの合成条件によって差が存在する。従って、ここではPdの状態を決定するために結合エネルギー以外にPdのdoubletとして出た3d Orbitalの間隔や、酸素の状態を検討した。

まず、Orbitalの間隔の場合、実験結果からOrbitalの間隔が4.9eVとしてPdの典型的な間隔の5.2eVより狭いと現れた。

そして、酸素状態の場合、もし、PdOの状態ならば酸素のx線光電子分光の結果で、PdOのOによって酸素値より2eVほど低いところに、ほかのOピークが発見できると予想したが、検出されなかった。

このような状態から、PdOの酸化状態より、Pd<sup>0</sup>の零価状態のほうが正しいと判断できる。

しかし、0.03% Pdの結合エネルギーは $3d_{3/2}=341.4\text{eV}$ 、 $3d_{5/2}=336.4\text{eV}$ でシフトし、PdO状態で存在していることが分かった。

Pdの被覆率が低い場合、Pd<sup>0</sup>のほかにPdの酸化状態として存在し、これによってピークがシフトする可能性がある<sup>2)</sup>。Pd<sup>2+</sup>の存在は水酸化(-OH)状態がFe表面に存在することを意味します。すなわち、低いPd被覆率の条件では水酸化物被膜などが存在できる<sup>2)</sup>。

図-4はFe 2pのX線光電子分光についてナロウスキャン分析結果を示したものである。そして、図-5、図-6に酸素のX線光電子分光と、0.06%PdとPCBの反応によるOのX線光電子分光の変化をそれぞれ表した。

一方、PdのコートイングによるFe 2P<sub>3/2</sub>の結合エネルギー変化を観察すると、コートイング前には708.7eVであり、0.03%Pdと0.06%Pdの場合は各々708.4eVと708.7となった。

以上のことからFeはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>状態で存在することが分かる。さらに、0.06%PdのPd被覆鉄粉と20mg/LのPCBの反応前(図-6(a))、10時間反応の経過後(図-6(b))、10時間反応したものを酸洗した後(図-6(c))等のように、様々に条件を変化させながらO 1sピークを観察したところ、電子状態の異なる3つのピークに分離できた。

それぞれの帰属を行ったところ、反応前は530.0eVでのピークとしてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>状態であるが、PCBとの反応過程から530.3eVと530.2eVとしてFeOOH、すなわち、不動態被膜の形成したの可能性が予測できる。そして、上述のようにPd<sup>2+</sup>の存在し、水酸化(-OH)状態が表面に存在することとPd被覆率が低いときに推測される被覆メカニズムから不動態被膜の発生可能性が高いと判断される。

酸洗したあとの結合エネルギーは0.1にシフトしたが、不動態被膜を完全に除去することはできなかった。

O 1sのピーク面積の変化から見ると、(a)5443.36、(b)7367.61、(c)5505.10となり、反応によって不動態被膜の形成が生じること、酸洗の後に酸素の量は初期状態に近接するものの酸素が残存していることと考えられる。こういうことから、触媒反応過程の効率低下は酸化被膜および不動態被膜の発達から起因する可能性が高いと考えられる。

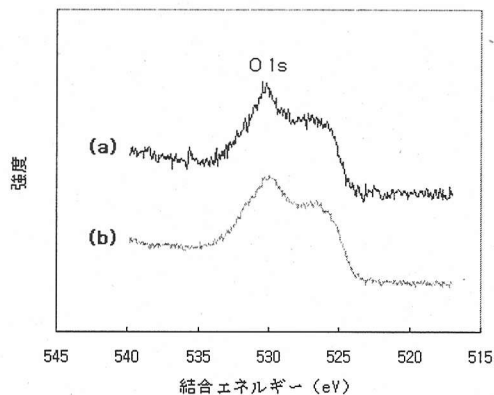


図-5 OのX線光電子分光  
(ナロウ分析, (a)0.03%Pd, (b)0.06%Pd)

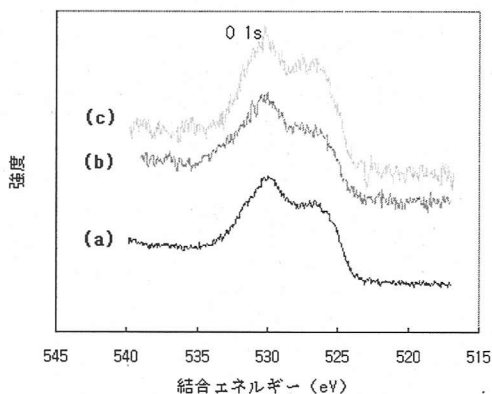


図-6 0.06%PdとPCBの反応によるOのX線光電子分光の変化(ナロウ分析, (a)反応前, (b)10時間後, (c) (b)の酸洗後)

## (2) 電子プローブマイクロアナリシス (EPMA)

図-7はEPMA装置を使用してPd被覆鉄粉の表面をSEMモードでスキャンした2次電子線像を表したものである。

EPMA分析には前述したように、超高純度鉄の箔にPdをコートイングしたものを試料として使用したが、2次電子線像で見える試料は前報<sup>1)</sup>で用いたFe粉末である。Fe粉末試料の表面の形態観察を行った結果、Feの表面に付着している白い点状の微小異物が観察された。この微小異物についてWDXモードによって確認した結果、Pd<sup>0</sup>であることが判明した。

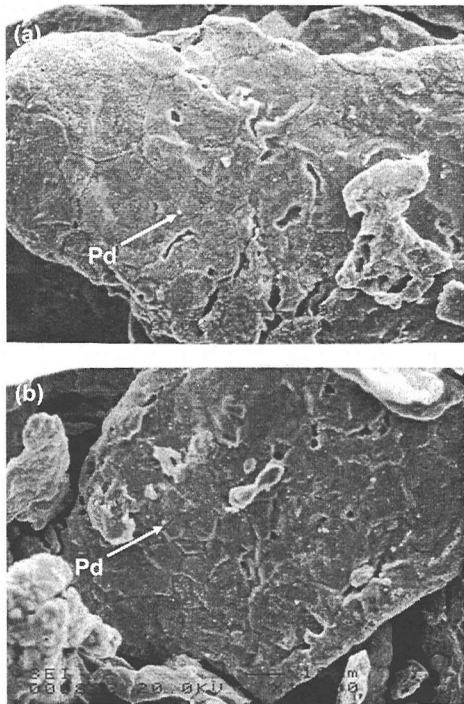


図-7 Pd被覆鉄粉の化学的な表面をSEMモードでスキャンした2次電子線像  
(a) 0.03%Pd, (b) 0.06%Pd

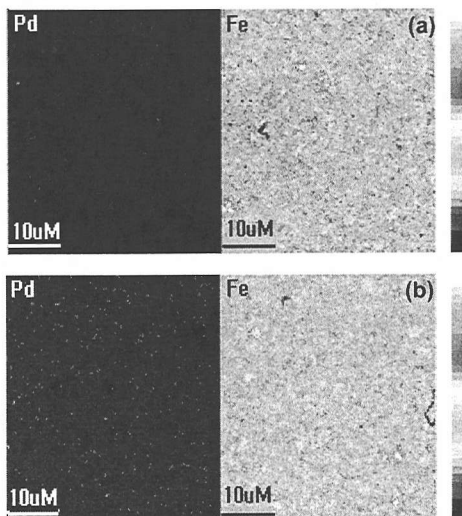


図-8 WDXモードによるPd被覆鉄粉の表面分析結果((a) 0.03%Pd, (b) 0.06%Pd)

付着しているPd<sup>0</sup>の量は、0.03%Pdより0.06% Pdの場合が高密度になり、Pdの被覆率に比例していることが分かった。また、Pd<sup>0</sup>は微細な粒子から多少大きいものまで付着している状態が確認された。

図-8はWDXモードによるPd被覆鉄粉の表面の面分析結果を示したものである。

試料表面の任意部位を50 μm x 50 μmとして指定領域で、デジタルマッピングして、PdとFeの二次元的な濃度分布をカラーで表した。

図-8からPdとFeの各元素が特有の分布をしていることが分かった。

Pdの濃度分布は0.03%Pdの場合は、明るい部位も多少観察されたが全体的に暗い像を表している。0.06%Pdの場合には0.03%Pdより遥かに明るい、すなわち、Pdの濃度が高いことが分かる。

特に、0.06%Pdに示されているように、Pdの濃度は一様な様子で分布しておらず、局所的な偏差を見せながら微細な粒子として存在していることが観察される。この結果は図-8に表れた元素の分布分析結果と一致している。

前報<sup>1)</sup>では、PCBの脱塩素のためにPd被覆鉄粉を使用すると、Fe表面に付着されたPd塊が反応性水素を放出する水素化反応として、機能すると説明している。反応性の結果からは、0.03%Pdの場合にはこのような触媒的な脱塩素化を見せないことが確認された。

### (3) 走査プローブ顕微鏡 (SPM)

図-9には超高純度鉄の箔に関して、酸洗とPdコーティングによる表面変化のAFM像を示した。

図-9から初期状態の鉄の箔(a)は一様な厚さの酸化被膜で覆われており、酸洗した後(b)とPdをコーティングした鉄の箔(c)、(d)の表面粗さが増加することが確認される。

0.06%Pdをコーティングした場合、0.03%Pdより粗さは減少したが、この形態と初期状態とでは明らかに異なっていることが分かった。

これはPdイオンのコーティングによって微小なPd塊の膜がPd被覆鉄粉の構造形成過程においてステップ・ワイズの様態を見せながらコーティングされるためと考えられる。EPMA装置のWDXモードによるPd被覆鉄粉の表面の分析結果を見ると、Pdの被覆率に伴って特性X線強度が増加し、特にピークが高い感度を表すPd塊が観察された。また、部分的にPdの濃度が増加する様態が確認された。

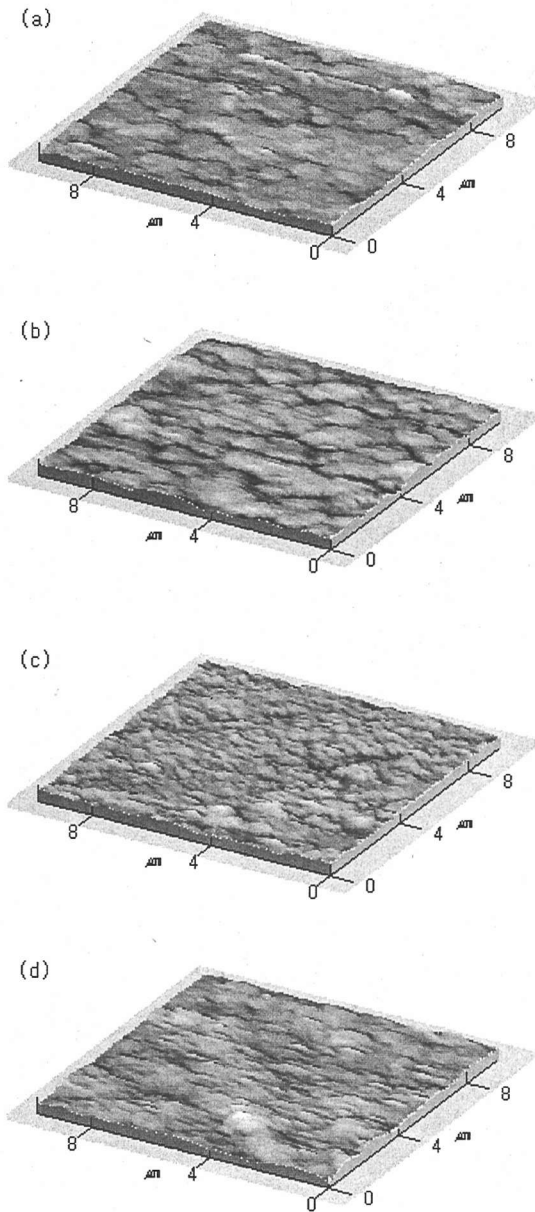


図-9 超高純度鉄の箔に対する酸洗とPdコーティングによる表面変化のAFM像  
 (a)酸化被膜が形成された鉄の箔  
 (b)酸洗した鉄の箔  
 (c)0.03%Pdをコーティングした鉄の箔  
 (d)0.06%Pdをコーティングした鉄の箔

この理由から、Pdイオンの膜によって表面粗さの減少が得られたと考えられる。

しかしながら、高いPdピークのPd塊の影響とPd塊の半径と高さなど、微小なPd塊の物理的な特性には不明であり、今後の研究が必要である。

図-10と図-11は0.03%Pdと0.06%Pdの表面画像と3次元像および表面粗さの高さプロファイルを示したものである。

Pd被覆鉄粉の表面画像中に現れている白いスクラッチは鉄の表面に覆われている不動態被膜のノイズである。超高純度の鉄の場合には粘性が高い不動態被膜が存在した可能性が報告されている<sup>8)</sup>。

この被膜は大気中の湿気および他の元素との反応によって、試料の表面に粘着層を形成すると思われる。したがって、コンタクトモードによる観察においてノイズを発生させる可能性があるが、この問題は部分的に起こるのみであるので、表面解析に影響をおよぼさないと考えられる。

図-10と図-11から表面上に、ピットという浅い隙間が形成され、その深さは0.2~0.3 $\mu\text{m}$ (0.03%Pd)、ないし0.6~0.7 $\mu\text{m}$ (0.06%Pd)であり、幅はともに2 $\mu\text{m}$ 程度として現われた。この隙間は図-1に示したように、先端と底部によって電位が変化するので、Feの溶解およびFe<sup>2+</sup>の拡散に直接的な影響を及ぼす。

ピット表面の反応条件によって物理的形状に差異があるが、Pd被覆鉄粉の場合には低い電位を持つFeの溶解を促進させ、持続的な電子の放出を誘導する。したがって、脱塩素化を引き起こす反応性水素の放出を促進する観点から見ると、重要な反応場として作用する可能性が高くと推測される。

## 5. 結論

有機塩素化合物で汚染された地下水に対してPd被覆鉄粉による触媒的な脱塩素化において、Pd被覆鉄粉の物理化学的な表面解析を行った。

前報<sup>1)</sup>よりPdの水素化反応が生じる最小範囲の0.03%Pd被覆鉄粉と、透水性反応浄化壁の反応物質として妥当性が高い0.06%Pd被覆鉄粉について、表面解析してX線光電子分光法(XPS ; X-ray Photoelectron Spectroscopy)、電子プローブマイクロアナリシス(EPMA ; Electron Probe Microscopic Analysis)、走査プローブ顕微鏡(SPM ; Scanning Probe Microscopy)分析を行った。



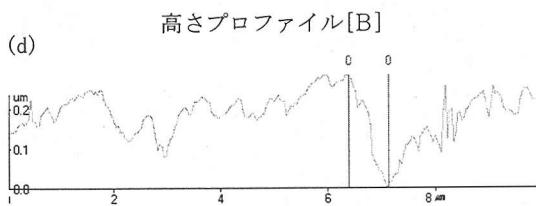
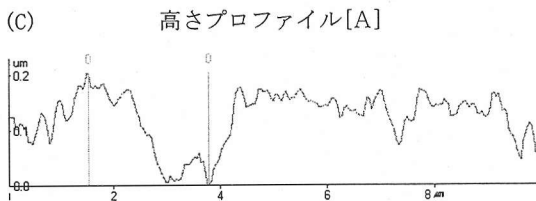
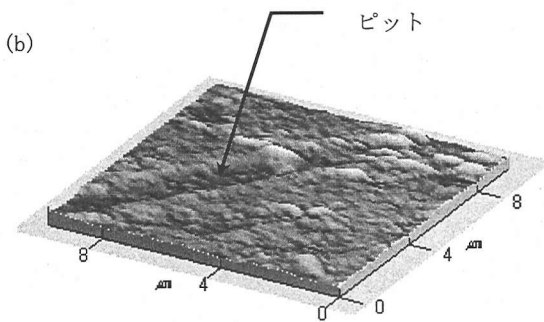
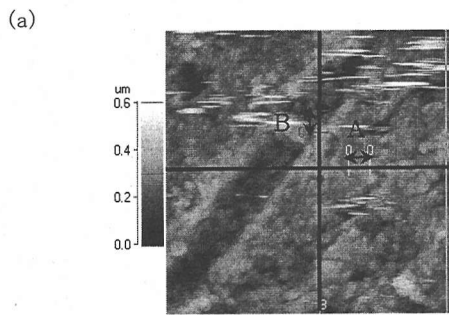


図-10 0.03%Pd被覆鉄粉の(a)表面画像,  
(b)3次元像, (c)表面粗さの高さプロファイル[A],  
(d)表面粗さの高さプロファイル[B]

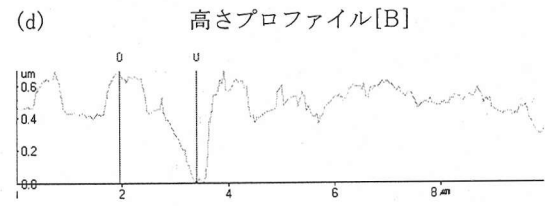
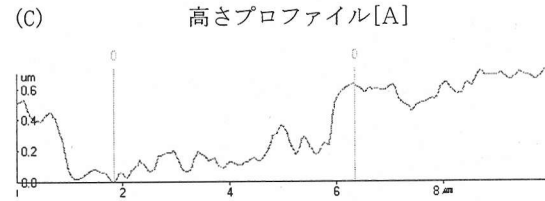
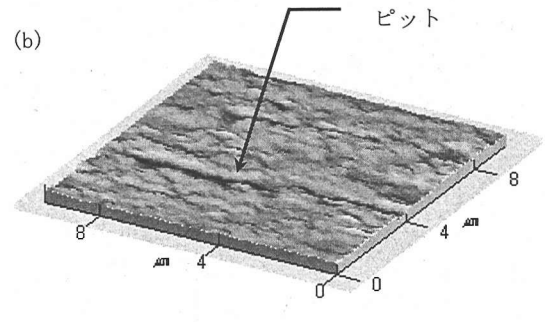
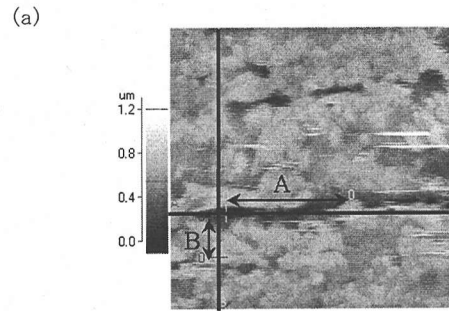


図-11 0.06%Pd被覆鉄粉の(a)表面画像,  
(b)3次元像, (c)表面粗さの高さプロファイル[A],  
(d)表面粗さの高さプロファイル[B]

XPS分析によるPdの電子状態の解析結果、0.06% PdではPd<sup>0</sup>の塊として存在すること確認されたが、0.03%の場合にはPd<sup>0</sup>状態として存在することが分かった。PCBとの反応前後において0 1sピークの観察から、反応過程中的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の不動態被膜が形成された可能性が高いと判断される。また、EPMA分析によって表面に付着されているPd塊を確認し、その分布と微細粒子の様子を観察した結果、Pd濃度に従ってPdの強度および密度が増加することが確認された。

最後に、SPMの結果から脱塩素反応によって表面にピットという隙間が0.2~0.3 μm(0.03%Pd)と0.6~0.7 μm(0.06%Pd)の深さで存在することが現われた。これから低い電位を持つFeの溶解が促進され、脱塩素化を引き起こす反応性水素の放出を促進する重要な反応場として作用したと推測される。

以上、汚染地下水浄化のための透水性反応浄化壁への適用に関する基礎的な表面特性を考察した。

このような研究はPdなどの高価物質を適用する場合、その被覆メカニズム及び表面変化などに対する考察を通じて、反応物質としての適用性を高めることができると考えられる。

**謝辞**：本研究を進めるに当たり、韓国の環境会社である漢肇産業開発(株)に多くのご支援して頂いた。関係各位に御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 李在元, 朴俊範, 李基豪, 林京熙, 朴圭弘, 嘉門雅史 : Pd被覆鉄粉を用いたPCB(ポリ塩化ビフェニール)脱塩素化キネティックについて, 土木学会論文集, 掲載確定, 2003年5月.
- 2) Muftikianm R., Nebesny, K., Fernando, Q., and Korte, N. : X-ray Photoelectron Spectra of the Palladium-Iron Bimetallic Surface Used for the Rapid Dechlorination of Chlorinated Organic Environmental Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3593-3596, 1996.
- 3) Johansson, E. and Nyborg, L. : XPS Study of Surface-Active Organic Compounds on Fine Ferrous Powder, *Surf. Interface Anal.*, 30, 333-336, 2000.
- 4) Ruiz, N., Seal, S. and Reinhart, D. : Surface Chemical Reactivity in Selected Zero-Valent Iron

Samples Used in Groundwater Remediation, *J. of Hazardous Materials.*, B80, 107-117, 2000.

- 5) Boronina, T. N, Lagadic, I., Sergeev, G. B., and Klabunde, K. J. : Actiated and Nonactivaed Forms of Zinc Powder : Reactivity Toward Chlorocarbons in Water and AFM Studies of Surface Morphologies, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2614-2622, 1998.
- 6) Gotpager, J., Lyuksyutov, S., Cohn, R., Grulke, E. and Bhattacharyya, D. : Reductive Dehalogenation of Trichloroethylene with Zero-Valent Iron : Surface Profiling Microscopy and Rate Enhancement Studies, *Langmuir*, 15, 8412-8240, 1999.
- 7) Qui, S. R., Lai, H. F., Roberson, M. J., Hunt, M. L., Amrhein, C., Giancarlo, L. C., Flynn, G. W. and Yarmoff, J. A. : Removal of Contaminants from Aqueous Solution by Reaction with Iron Surfaces, *Langmuir*, 16, 2230-2236, 2000.
- 8) 升田博之 : AFMおよびFT-IRによる各種材料上の吸着水の観察, 日本金属学会誌, 第62巻, 第7号, 617-620, 1998.
- 9) Scherer, M. M., Balko, B. A., Tratnyek, P. G. ; The Role of Oxides in Reduction Reaction at the Metal Water Interface. In *Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral /Water Interface* ; Sparks, D. L., Grundl, T., Eds.; ACS Symposium Series ; American Chemical Society : Washington, DC, 1998.
- 10) Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., Campbell, T. J. ; Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2564, 1996.
- 11) Sato, N. ; *Corrosion*, 45, 354, 1989.
- 12) Physical Electronics, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1998.

(2001.12.25 受付)

## SURFACE PROFILING STUDY OF PD COATED FE SURFACE FOR CATALYTIC DEHALOGENATION OF PCB

Jaewon LEE, Seunghak LEE, Junbom PARK,  
Kyohong PARK, Shihyun KIM and Masashi KAMON

Surface characterization for catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyl(PCB) using Pd coated Fe was examined with three different surface profiling techniques. Investigation was made to characterize the surface of Pd coated Fe using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Probe Microscopic Analyzer. Scanning Probe Microscopic study was also performed to investigate the surface morphology of Pd coated Fe. Results indicated that the Pd was exist as in the form of the Pd(0) cluster on the Fe surface, and hydroxylated oxide layer could be formed along with the PCB reduction process. SPM results also showed that the pits existing on the surface of Fe were performed as the reaction sites. The result of this study can be applicable for improving the efficiency of permeable reactive barriers.