

アミノ酸を配位子とした金錯体と担持金ナノ粒子生成過程の
in situ XAFS 測定による構造解析
In situ XAFS Analyses for Formation of Supported Au Nanoparticles and
Au Complexes Coordinated with Amino Acid as Precursors

村山 美乃^a, 高木 真由^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a, 辻 哲郎^d
Haruno Murayama^a, Mayu Takaki^a, Tetsuo Honma^b, Tamao Ishida^c, Makoto Tokunaga^a, Tetsuro Tsuji^d

^a九大院理, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c首都大院都市環境, ^d宇部興産(株)

^aGraduate School of Sciences, Kyushu University, ^bJASRI,

^cGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, ^dUbe Industries, Ltd.

いくつかのアミノ酸を配位子に用いて、金アミノ酸錯体を合成した。これらを前駆体として含浸法により担持 Au ナノ粒子を調製したところ、トリプトファンを配位子とした金錯体を前駆体とした場合に、シリカ、活性炭のどちらにも 5 nm 以下の粒子径の Au ナノ粒子を固定化することができた。ビームライン BL14B2 にて、in situ Au L_{III}-edge XAFS を透過法により測定し、焼成過程における Au の酸化数変化および局所構造変化を解析した。

キーワード： 担持 Au ナノ粒子, in situ Au L_{III}-edge XAFS, 焼成温度, 分解温度, 粒子径

背景と研究目的：

植物を原料とする飲料、なかでも日本酒では、保存時に 40°C 程度に置かれると含硫黄アミノ酸からジメチルトリスルファン (DMTS) が生成することがある。DMTS は閾値の低い悪臭で、この劣化臭が品質低下の一因として課題になっている。また、従来からの脱臭剤である活性炭には香りの選択性がなく、すべて吸着されて香りが薄まるという商品価値の低下も課題となっている。我々は、触媒として知られている担持金ナノ粒子を食品の香り制御へ応用し、日本酒から劣化臭だけを除去する技術を宇部興産(株)、(独)酒類総合研究所と共同で開発してきた。シリカ担持金ナノ粒子が DMTS を選択的に吸着できることを見出し、その効果は機器分析だけでなく専門家による官能試験でも確認できた[1]。また、DMTS の吸着能 (速度と吸着量) は、ナノ粒子表面の露出金原子数に比例するため、できるだけ小さい粒子径の金ナノ粒子を調製することが必要であることも明らかとなり、天然アミノ酸のひとつである β-アラニン を配位子とした金錯体を用いることで、粒子径 2.6 nm の金ナノ粒子をシリカ上に担持できた[2]。

本研究では、シリカと同様に微小な金ナノ粒子を固定化することが難しいとされる活性炭にも有効な前駆体の合成を目的とした。これまでに、β-アラニン (NH₂(CH₂)_nCOOH; n=2) よりも炭素鎖の短い (n=1) グリシンを用いると、室温での分解 (自己還元) が速まり、粒子径が増大するという結果が得られ、金-アミノ酸錯体の安定性が粒子径に影響すると考えられた。また、アミノ酸の官能基と担体表面との親和性や金-アミノ酸錯体の分解温度も粒子径に影響していると予想される。そこで、いくつかのアミノ酸を配位子に用いて、金アミノ酸錯体を合成し、なかでも小さい粒子径の Au ナノ粒子を固定化できた Au-トリプトファン錯体 (Au-Trp) について焼成過程の in situ Au L_{III}-edge XAFS を透過法により測定し、酸化数変化および局所構造変化を解析した。

実験：

所定量のトリプトファン、NaOH と HAuCl₄ の各 H₂O/EtOH 溶液を室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、洗浄して Au-Trp を合成した。これを少量の H₂O に再溶解させ、担持量 1 wt% でシリカおよび活性炭上に含浸した。得られた粉末の所定量をそれぞれ専用の in situ 測定用ガラスセルにセットして大気下で室温から 300°C まで昇温、さらに 30 分間焼成した。その過程の in situ Au L_{III}-edge XAFS を透過法により測定した。測定は BL14B2 の Si(311) 二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより 1 スペクトルの測定時間は約 3.5 min とした。XAFS スペクトルの解析には、REX2000 (リガク) を用いた。

結果および考察：

Au-Trp を前駆体として調製したシリカ担持金ナノ粒子 (Au/SiO₂) と活性炭担持金ナノ粒子 (Au/C) の Au 粒子径はそれぞれ、3.4 nm と 4.2 nm となった。Au-β-アラニン (Au-β-ala) では、シリカ上に 2.6 nm の Au ナノ粒子が固定化できた一方で、活性炭では 17 nm と粒子径が大きくなってしまった。このことから、芳香環と水酸基をもつ Au-Trp はシリカ、活性炭のどちらにも親和性が高いと考えられる。

次に、Au-Trp の Au L_{III}-edge XANES スペクトルを Au-β-ala, Au₂O₃, Au foil と比較した (図 1)。Au-β-ala のスペクトルは、Au₂O₃ のスペクトルとよく似ており、Au₂O₃ と類似構造の 3 価 Au を中心とする平面 4 配位構造であった[2]。ところが、Au-Trp ではホワイトライン強度がこれらよりも弱く、また Au foil より強いことから、金の平均酸化数は 0 価と 3 価の間であると推察された。

さらに、シリカに含浸した Au-Trp を調製時と同じ焼成条件で TG-DTA 分析したところ、約 200°C から 300°C までの温度範囲で Trp 配位子の分解・脱離が観測された。同様の条件で測定した Au L_{III}-edge XANES スペクトルの変化を図 2 に示す。シリカに含浸した Au-β-ala のとき[2]と同様に、焼成温度の上昇とともにホワイトライン強度の減少が観測され、金の還元が進行した。約 200°C 付近から高温では、Au foil のスペクトルとほぼ同じとなり、金は 0 価になっていた。解析の結果、全体の 50%が 0 価 Au となった温度を還元温度とすると、Au-Trp は約 130°C で還元することがわかった。これは、Au-β-ala の還元温度 170°C よりも低温であり、Trp の分解温度が β-ala よりも高温であるにもかかわらず、金の還元は Au-Trp の方が低温であることがわかった。

今後は、さらに詳細な Au-Trp の構造解析を進める予定である。

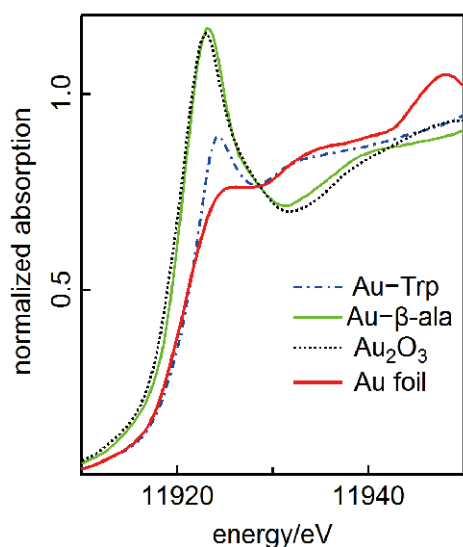


図 1. 金-アミノ酸錯体の XANES スペクトル.

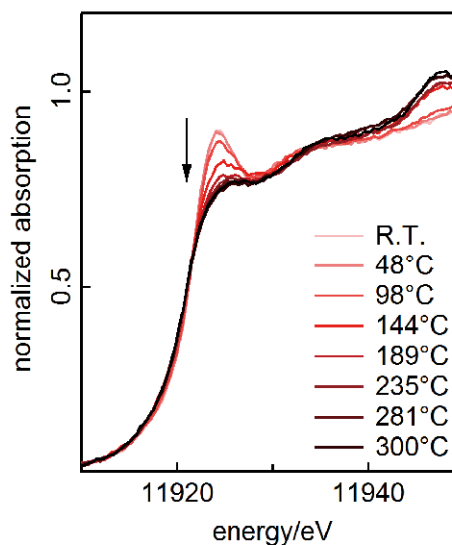


図 2. シリカに含浸した Au-Trp の in situ XANES スペクトル

参考文献：

- [1] H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasegawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, M. Tokunaga, *Sci. Rep.* **8**, 16064 (2018).
- [2] H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, T. Honma, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii, M. Tokunaga, *J. Catal.* **353**, 74 (2017).