

## In situ XAFS・質量分析同時測定による金錯体における アミノ酸の配位構造解析 Structures Analyses for Au-amino Acid Complexes by a Combination of In situ XAFS and Mass Spectroscopy

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

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

<sup>a</sup>Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>b</sup>JASRI,

<sup>c</sup>Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, <sup>d</sup>Ube Industries, Ltd.

トリプトファン,  $\beta$ -アラニン配位子とする Au 錯体を合成し, シリカ上へ含浸法により担持する際の焼成過程において, in situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS と質量分析を同時測定した。得られた XANES スペクトルを室温で測定した焼成前のスペクトルと Au foil のスペクトルを用いて線形結合解析し, 0 価 Au への変化割合を定量化した。別の実験により得られた TG データもあわせて, それぞれの温度変化を比較すると 0 価 Au の割合が 0.5 付近から急激な重量減少と  $m/z=44$  強度が観測され, アミノ酸配位子の分解と Au イオンの還元が同時に起きることがわかった。

**キーワード:** 担持 Au ナノ粒子, in situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS, 焼成温度, 分解温度, 質量分析

### 背景と研究目的:

これまでに日本酒の品質保持に役立つ技術として, 劣化臭の原因物質である 1,3-ジメチルトリスルファン(DMTS)を選択的に除去するシリカ担持 Au ナノ粒子 (Au/SiO<sub>2</sub>) 吸着剤を開発してきた[1,2]。その際に DMTS の吸着能 (速度と吸着量) は, ナノ粒子表面の露出 Au 原子数に比例するため, できるだけ小さい粒子径の Au ナノ粒子とすることが重要となる[3,4]。また貴重な資源である金を分離・回収・再利用する必要性や大スケールでの取り扱いのしやすさを考慮すると, Au ナノ粒子を担体上に固定化することが求められる。担体はナノ粒子材料の機能の一端を担っており, その選択の幅が広がることで吸着剤の機能性をさらに高めることも期待できる。吸着剤の調製法には利便性の高い含浸法を用いており, その過程においては金化合物が担体表面と強く相互作用し, また焼成によって金以外の化合物 (配位子, アニオンなど) はできるだけ低温で分解除去され, Au 原子同士が凝集せずに担持されることが望ましい。これまでに, 天然アミノ酸のひとつである  $\beta$ -アラニンを配位子とした金錯体を用いると, 粒子径 2.6 nm の金ナノ粒子をシリカ上に担持できた[4]。さらに, 粒子径の小さい Au ナノ粒子の調製を目指して, 種々の金-アミノ酸錯体を合成し, シリカおよび活性炭に担持したところ,  $\beta$ -アラニンでは活性炭上で 17 nm と非常に大きい粒子径になってしまったのに対して, トリプトファンではシリカ上で 3.4 nm, 活性炭上で 4.2 nm と汎用性が高いことがわかった。

そこで, 本研究では新たに合成した金-アミノ酸錯体の配位構造を明らかにした上で, さらに Au ナノ粒子調製の前駆体としての特性として, 焼成時における分解・還元温度などを測定し, 微小な Au ナノ粒子の担持への条件最適化を目的とした。

### 実験:

所定量のトリプトファンまたは  $\beta$ -アラニンと NaOH の H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液と H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> の H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液をそれぞれ室温で混合し, 冷凍庫に一晚静置した後, ろ過, 洗浄して Au-Trp と Au- $\beta$ -ala を合成した。これらをそれぞれ少量の H<sub>2</sub>O に再溶解させ, 担持量 1 wt% でシリカ上に含浸した。粉末の所定量を専用の in situ 測定用ガラスセルにセットして O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/4 混合ガス流通下, 室温から昇温速度 5°C/min で 500°C まで昇温, さらに 30 分間 500°C を保持して焼成した。その過程の透過法 in situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS を測定した。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、Athena を用いた。また、in situ 測定用ガラスセルの下流に BL14B2 所有の四重極質量分析計を接続し、Au-アミノ酸錯体の分解、還元によって気相中に生成する分子の質量の温度変化も Au L<sub>III</sub>-edge XAFS 測定と同時に測定した。

### 結果および考察：

図 1(a) および (b) に、Au-Trp, Au-β-ala それぞれの焼成過程における XANES スペクトルの変化を示す。2018B1787 で報告したのと同様に、焼成前に室温で測定したスペクトルのホワイトライン強度を比較すると、Au-β-ala よりも Au-Trp で低くなっている。それぞれ 3 価 Au 錯体の Au-β-ala と平均価数が 0 価と 3 価の間にある Au-Trp が、再現性良く調製されたといえる。また、どちらの Au 錯体も焼成後には図中破線で示すスペクトルへと変化しており、これは Au foil と同じスペクトルであることから、0 価まで還元されていた。

それぞれの XANES スペクトルにおいて、焼成前に室温で測定したスペクトルを始状態、室温で測定した Au foil のスペクトルを終状態として、線形結合解析して得られた 0 価 Au の割合 (Au<sup>0</sup> fraction) の温度変化を図 1(c) および (d) に示す。今回の測定により、Au-Trp は Au-β-ala よりも Au 種の還元が緩やかであることが明らかとなった。

また、図 1(c) および (d) には、同時測定した質量分析の結果のなかから特徴的だった  $m/z=18$  と  $m/z=44$  の温度変化も重ねて示す。 $m/z=18$  は主に、Au 錯体の乾燥が不十分なことによって脱離した H<sub>2</sub>O,  $m/z=44$  は主にアミノ酸の分解によって生成した CO<sub>2</sub> に由来すると考えられる。ここに示した以外にも特に、 $m/z=17$  が  $m/z=18$  とほぼ同じ挙動で観測された。これは、H<sub>2</sub>O または NH<sub>3</sub> に帰属されると考えられる。さらに、別の実験で得た TG-DTA の測定結果より、TG の温度変化も

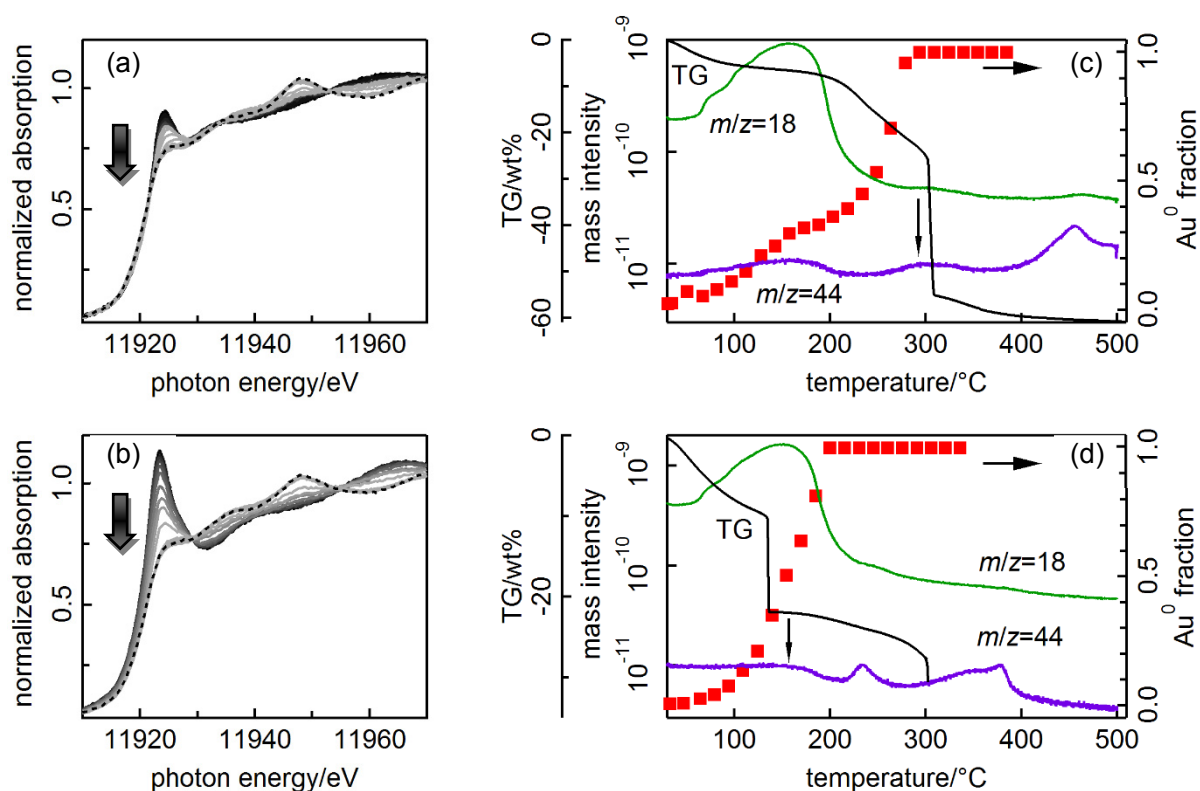


図 1. (a) Au-Trp, (b) Au-β-ala の in situ Au L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトル, (c) Au-Trp, (d) Au-β-ala の焼成過程における  $m/z=18$  と  $m/z=44$  の温度変化, TG パターンと 0 価 Au 割合の変化。

同様に図 1(c) および (d) に示す。Au-アミノ酸錯体の空気下における焼成による還元の特徴として、Au<sup>0</sup> fraction が 0.5 付近から急激な重量減少と  $m/z=44$  強度が観測された (図 1(c), (d) の縦矢印)。このことから、Au イオンの還元とアミノ酸配位子の分解はほぼ同時に起きているとみられる。しかし、 $m/z=44$  はさらに高温の 400°C 前後でも変化が観測された。この温度では Au 種はすべて 0 価に還元されているため、約 300°C で生成した 0 価 Au ナノ粒子の周辺には、部分的にアミノ酸

配位子が未分解で残留していることも推察される。これらが吸着剤としての Au ナノ粒子の特性にどのような影響があるか、今後検討を進める予定である。

**参考文献：**

- [1] 磯谷敦子ら, 醸協, 114, 779(2019).
- [2] H. Murayama *et al.*, *Sci., Rep.*, **8**, 16064(2018).
- [3] I. Nakamura *et al.*, *Surf. Sci.*, **677**, 192(2018).
- [4] H. Murayama *et al.*, *J. Catal.*, **353**, 74(2017).