

**In situ Au L_I 吸収端 XANES 測定による
金-アミノ酸錯体の分解・還元特性の解析
In situ Au L_I-edge XANES analysis for
decomposition and reduction of Au-amino acid complexes**

村山 美乃^a, 高木 真由^a, 本間 徹生^b, 徳永 信^a, 奥野 崇^c
Haruno Murayama^a, Mayu Takaki^a, Tetsuo Honma^b, Makoto Tokunaga^a, Takashi Okuno^c

^a 九大院理, ^b (公財) 高輝度光科学研究センター, ^c 宇部興産(株)
^a Graduate School of Sciences, Kyushu University, ^b JASRI, ^c Ube Industries, Ltd

種々のアミノ酸を配位子とする Au 錯体を合成し、その室温での状態の Au L_I-edge XAFS を測定した。アミノ酸の種類によって、Au 価数が 3 価または 1 価と 3 価の混合状態であるという結果が ¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルの解析より得られており、これと測定したスペクトルを比較すると、Au 1 価の割合が多いほど、エッジエネルギーが低エネルギーに観測されるという傾向が観測された。また、シリカ上へ含浸法により担持する際の水素/窒素混合ガス流通下での焼成過程を in situ 測定したところ、2 段階の還元過程と思われるスペクトル変化が得られた。

キーワード： 担持 Au ナノ粒子, in situ Au L_I-edge XANES, 水素還元, 分解温度, 還元温度

背景と研究目的：

日本酒の貯蔵時に発生する品質低下の代表例として、老香（ひねか）と呼ばれる劣化臭の生成があり、1,3-ジメチルトリスルファン（DMTS）が、その原因物質であることが明らかにされている[1,2]。DMTS の嗅覚閾値は、日本酒の良い香り（吟醸香）に寄与するエステルよりも 2 ケタも低濃度なため、わずかでも含まれていると吟醸香を台無しにしてしまう。そこで、DMTS を選択的に除去する吸着剤として、シリカ担持 Au ナノ粒子（Au/SiO₂）を開発した[3,4]。

これまでに、高い DMTS の吸着能（速度と吸着量）を実現するため、できるだけ小さい粒子径の Au ナノ粒子を担持することを目的として、調製法の検討を進めてきた。天然アミノ酸を配位子とした金錯体を新たに合成し、その水溶液をシリカに含浸した後、水素下で焼成すると空気焼成よりもさらに粒子径の小さい Au ナノ粒子を担持することができた。また、アミノ酸の構造によって金への配位が異なる（3 価 Au 錯体と 1 価 Au 錯体）ことも明らかとなった。特に、Au-トリプトファン錯体（Au-Trp）は、分解・還元が 2 段階に進行し、ふたつの構造の混合状態であると考えられた。本課題では、酸化数による吸収端のシフトが期待される Au L_I 端 in situ XAFS を種々の Au-アミノ酸錯体の室温状態、さらに Au-Trp では水素下での還元過程において in situ 測定し、比較した。

実験：

所定量のアミノ酸と NaOH の H₂O/EtOH 溶液と HAuCl₄ の H₂O/EtOH 溶液をそれぞれ室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、洗浄して Au-アミノ酸錯体を合成した。アミノ酸として、β-アラニン（β-ala）、タウリン（taurine）、トリプトファン（Trp）、ヒスチジン（His）を用いた。Ex situ 測定用試料は、所定量の粉末を窒化ホウ素と混合した後、ペレットに成形した。In situ 測定用試料は、所定量の Au-Trp を少量の H₂O に再溶解させ、担持量 1 wt% でシリカ上に含浸した。専用の in situ 測定用ガラスセルにセットして水素/窒素=1/3 に混合したガスを 80 mL/min で流通させながら、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_I-edge XAFS を 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測定した。測定時間は 1 スペクトルあたり約 3.5 min とした。XAFS スペクトルの解析には、Athena を用いた。

結果および考察：

まず、種々の Au-アミノ酸錯体の Au L_I-edge XANES スペクトルを比較すると、Fig. 1 に示す通り、Au-アミノ酸錯体の種類によってエッジエネルギーのシフトが観測された。エッジエネルギーが高エネルギーの順に、Au-β-ala, Au-aurine, Au-Trp, Au-His となっている。特に、Au-β-ala の局所構造は Au₂O₃ とほぼ同じ構造であることが Au L_{III}-edge XAFS 解析によって明らかにされ、これまでに、3 価 Au を中心金属とする平面 4 配位構造と報告している[5]。Au L_I-edge XANES スペクトルでも同様に、Au-β-ala のスペクトル形状は Au₂O₃ と似ていた。また、¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルの解析より、Au-aurine, Au-Trp, Au-His は Au の価数が 1 価 (Au(I)) と 3 価 (Au(III)) の混合状態であるという結果も得られており、それぞれの錯体で Au(I)/Au(III)比は、Au-aurine が 17/83, Au-Trp が 68/32, Au-His が 70/30 となっている。この結果と Fig. 1 の Au L_I-edge XANES スペクトルを比較すると、Au(I)の割合が多いほど、エッジエネルギーが低エネルギーに観測されるという傾向であるといえる。

次に、Au-Trp を水素還元した際の in situ Au L_I-edge XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。徐々にスペクトル形状が変化する様子が観測され、約 200°C では Au foil のスペクトルと同じ形状となり、Au が還元されたことがわかった。等吸収点のように見える交点が 14367 eV と 14384 eV にあるが、厳密には交点がややずれており、これは Au(I)と Au(III)の混合状態からの還元であるためと考えられる。還元を 150°C まで進めたところで回収した試料の ¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルでは、0 価に還元された Au 種は観測されず、Au(I)/Au(III)比が 83/17 へと変化し、Au(I)の割合が増加していた。このことから、3 価から 1 価、続いて 1 価から 0 価へとというように段階的に還元が進行すると考えられる。

今後の課題：

Au L_I-edge XANES スペクトルでは、Au 価数が 3 価から 1 価へと変化するにしたがって、エッジエネルギーが低エネルギーにシフトすることが示唆された。しかし、今回の測定では標準試料となる 1 価 Au の酸化物が測定できなかった。例えば、AuOH などが候補に挙げられるが、不安定な上に高純度では得られにくく、適当な標準試料を測定することは難しい。今後、標準試料として 3 価 Au の酸化物だけでなく、1 価 Au の酸化物のスペクトルも得られれば、線形結合フィッティングなどの定量的に解析することも期待できる。

参考文献：

- [1] 磯谷ら, 日本醸造協会誌, **101**, 125 (2006).
- [2] 宇都宮ら, 日本醸造協会誌, **105**, 106 (2010).
- [3] H. Murayama *et al.*, *Sci., Rep.*, **8**, 16064 (2018).
- [4] 磯谷ら, 日本醸造協会誌, **114**, 779 (2019).
- [5] H. Murayama *et al.*, *J. Catal.*, **74**, 353 (2017).

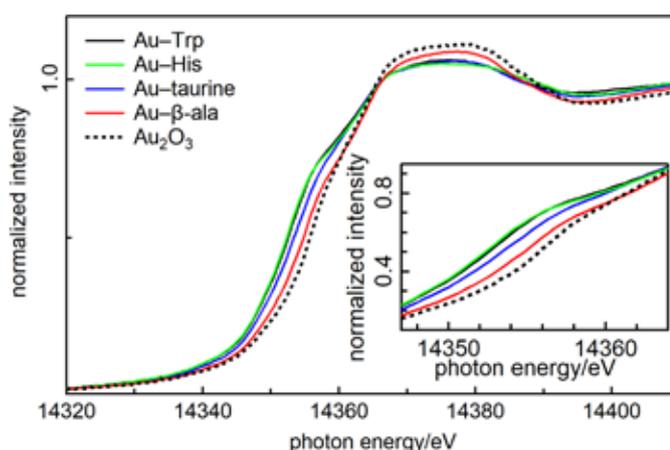


Fig. 1. Au L_I XANES spectra for various Au-amino acid complexes.

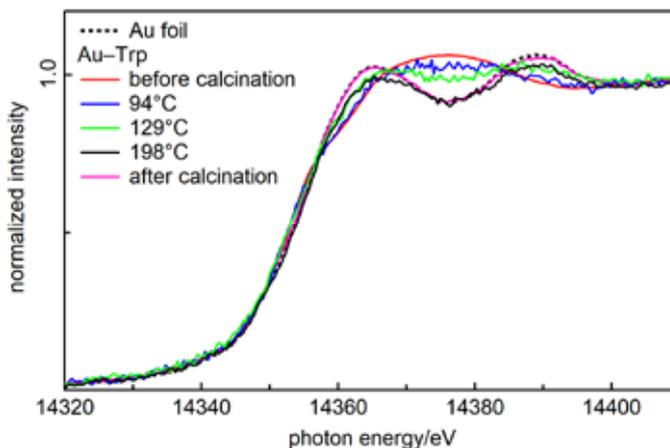


Fig. 2. in situ Au L_I XANES spectra for Au-Trp during calcination under H₂/N₂ flow.