

XAFS 測定による金属吸着材料の局所構造解析 (2) Analysis of Local Structure of Metal Adsorbents by XAFS (2)

遠藤 克^a, 新井 隆^a, 本間 徹生^b,
丸本 萌^c, 阪井 優斗^c, 中窪 圭佑^c, 長谷川 浩^c
Masaru Endo^a, Takashi Arai^a, Tetsuo Honma^b,
Moe Marumoto^c, Yuto Sakai^c, Keisuke Nakakubo^c, Hiroshi Hasegawa^c

^a (株)ダイセル, ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c 金沢大学
^a Daicel Corporation, ^b JASRI, ^c Kanazawa University

背景と研究目的:

著者らは新たなキレート樹脂の開発に取り組んでおり、セルロースの水酸基に、貴金属元素(金、白金、銀、パラジウム等)に高い選択性を有するジチオカルバメート(DTC)基を修飾した新たなキレート樹脂を開発している。これまでに貴金属(金、白金、銀、パラジウム)を吸着させた金属-吸着剤複合体について XANES、EXAFS スペクトル測定、動径構造関数の評価を実施しており、各参照化合物(価数および配位子の異なる化合物)との比較から、複合体中で形成される金属錯体の構造について、硫黄原子が対象金属に配位していること、および吸着量が高い樹脂においては金属の部分的な還元や、金属-金属間の近接と考えられる特徴的なピークが見られることを確認している。[1,2]

一方、吸着剤の実用化において、安定性は重要な要素であるが、上記吸着剤は例えば大気下のような酸化的な雰囲気下での保存安定性試験においては、吸着量が低下することがわかっている。本実験では、劣化させた吸着剤および劣化構造と推察されるモデル化合物(テトラエチルチウラムジスルフィド(TETDS)の金属-吸着剤複合体)について測定を実施し、劣化後の吸着剤の複合体中で形成されている金属錯体の構造の推定および劣化メカニズムの考察を行うことを目的とした。

実験:

試料: 劣化させた吸着剤は、新規に合成した吸着剤を大気雰囲気下、40°Cで2週間インキュベータ内で保管することで調整した。金、白金、パラジウム、銀を吸着させた吸着剤およびTETDSは、各化合物に対して各金属を飽和になるまで吸着させた試料を用いた。金属-DTC錯体は既知の方法に従って合成した。(図1)

測定試料は、各化合物を窒化ホウ素で任意の濃度に希釈し、直径7 mmまたは10 mmのディスク状に成型したものをを用いた。

実験方法: ex situ QXAFS 測定

使用装置・実験測定条件: 産業利用ビームライン BL14B2 にて測定を実施した。分光結晶には Si(311)を使用し、Pd、Ag については K 端、Pt、Au については L₃ 端を室温下で測定した。データ解析には Athena (ver.0.9.26)を使用した。

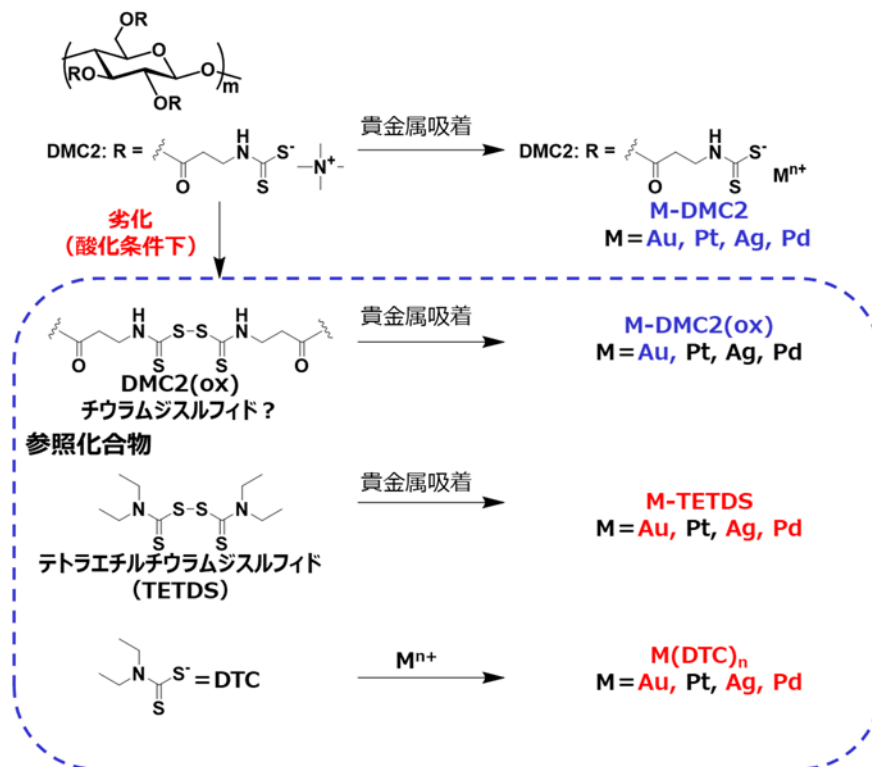


図 1. 測定した試料

結果および考察：

金、パラジウム、銀を吸着させた劣化前後樹脂、および参照化合物の XANES、XAFS スペクトル、動径構造関数を図 2～4 に示す。金化合物においては、劣化前後の吸着剤および参照化合物の金属錯体すべてについてスペクトルが得ることができた。XANES スペクトルにおいては、参照化合物においては明確なホワイトラインが観測されたのに対して、セルロース吸着剤については劣化前後ともにホワイトラインが観測されず、過去実施した測定同様に金の価数が 3 価ではない錯体が形成されている可能性が示唆された。

劣化前後の変化という観点においては、セルロース吸着剤は劣化前後においてほぼ同一のスペクトルを示した。参照化合物である DTC 錯体、および DTC の酸化体である TETDS-金属複合体間においても、類似したスペクトル・動径構造関数が得られたことから、XAS 測定によりこれらの化学構造間の判別は困難であることが分かった。

一方で、金はアミノ基へも吸着されることが知られているが、動径構造間の比較から測定した化合物中における金への配位元素は硫黄（または塩素）であり、Au-DMC2(ox)において 1.6 Å 付近に金-窒素・酸素配位に由来するピークが見られなかったことから、吸着性能の低下は DTC 基の分解（脱二硫化炭素）による影響は小さいことが分かった。

パラジウム、銀化合物においては、劣化後のセルロース吸着剤吸着剤についてのデータは得られなかったものの、劣化前の吸着剤、DTC 錯体、TETDS 複合体間で、すべて酷似した XANES、XAFS スペクトル、動径構造関数を示し、これらの化合物中において金属の価数及び配位状態はほぼ同じであることを示唆する結果が得られた。また、金化合物同様に DTC 錯体、TETDS 複合体の判別を行うことは困難であった。

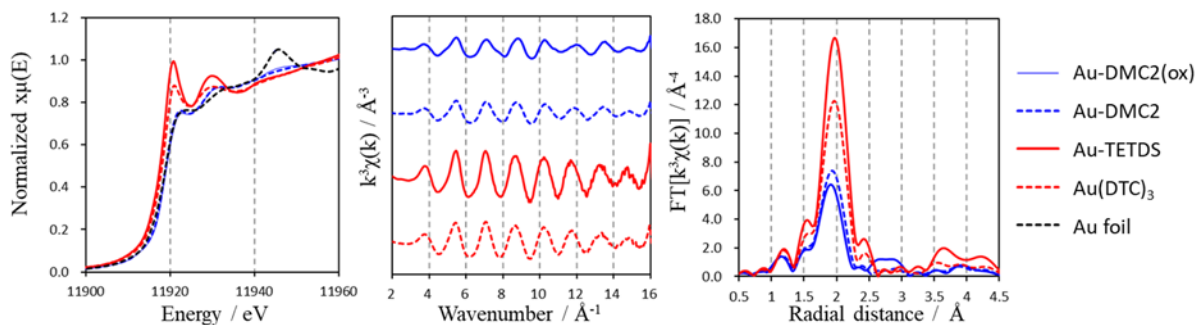


図2. 金化合物の Au L₃-edge XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight = 3)、動径構造関数 (右)

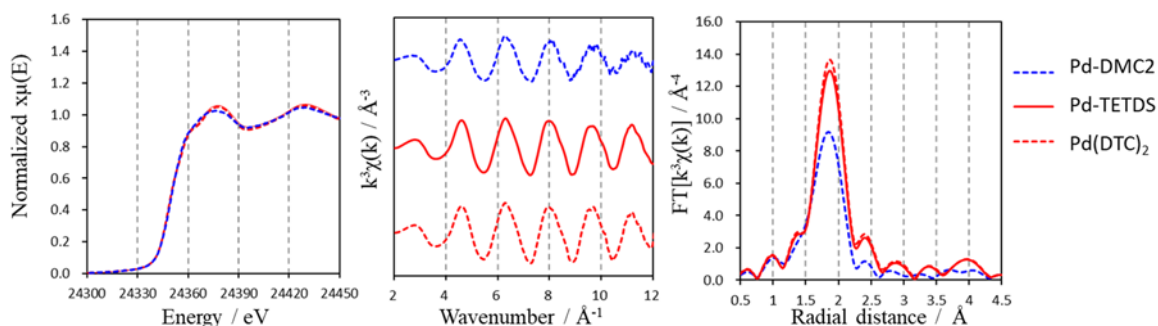


図3. パラジウム化合物の Pd K-edge XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight = 3)、動径構造関数 (右)

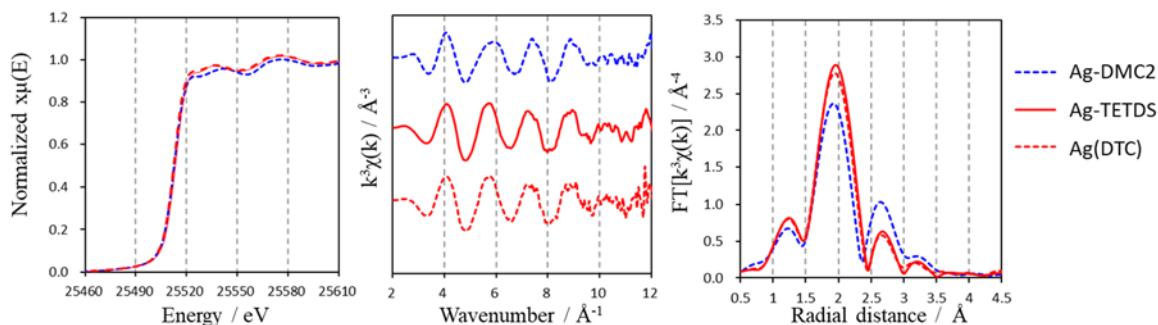


図4. 銀化合物の Ag K-edge XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight = 3)、動径構造関数 (右)

参考文献：

- [1] F. B. Biswas, et al., *Chem. Eng. J.*, **407**, 127225 (2021).
- [2] F. B. Biswas, et al., *J. Hazard. Mat.*, **410**, 124569, (2021).