

# 日本酒の劣化臭吸着剤実用化のための担持 Au ナノ粒子調製条件の検討 Investigation for the Optimization of Preparation Method of Supported Gold Nanoparticles Directing Toward the Reduction of Stale Aged Odor of Japanese Sake

村山 美乃<sup>a</sup>, 長谷川 貴之<sup>a</sup>, 刀禰 美沙紀<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>, Takayuki Hasegawa<sup>a</sup>, Misaki Tone<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.

種々の前駆体を用いて、含浸法により調製したシリカ担持 Au ナノ粒子(Au/SiO<sub>2</sub>)の焼成過程における Au の酸化数変化および局所構造変化を解析するため、ビームライン BL14B2 にて、in situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS を透過法により測定した。TG 測定により調べた前駆体の分解特性と XANES スペクトル解析により得られた Au の還元温度を比較し、Au ナノ粒子の粒子径との相関を調べた。

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

## 背景と研究目的：

金(Au<sup>0</sup>)ナノ粒子は触媒や光学材料、電磁気材料、バイオセンサーなどナノテクノロジーの中核的材料として使われている。なかでも我々はこれまでにはなかった、食品への Au ナノ粒子の応用として、日本酒の劣化臭(老香)の選択的除去に取り組んでいる。日本酒の品質低下の一因である老香は、市販の日本酒の 2 割で発生するとされており、特に温度管理が難しい海外への輸送で大きな問題となっている。現行の解決策では、吸着脱臭剤である活性炭やセライトを用いて原因物質のジメチルトリスルフィド(DMTS)を吸着除去している。しかし、これらの吸着剤の表面は無極性であるために吸着分子への選択性がなく、日本酒本来の風味である吟醸香も同時に吸着してしまうので、香の薄い日本酒になってしまうという欠点がある。それに対して、我々は Au/SiO<sub>2</sub> が DMTS のみを選択的に吸着できることを見出した。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明らかで、実用化に向けた検討も進めている。

Au ナノ粒子を担持するには種々の手法があるが、なかでも含浸法は担体を前駆体溶液に浸し、乾燥、焼成させるというシンプルな手法で、実用性が高い。ところが、これまで含浸法により粒子径の小さい(< 5 nm)Au/SiO<sub>2</sub> を調製するには、溶解性や共存イオンなどの点で適した前駆体がほとんどなかった。そこで我々は、水への溶解性が高く、さらに塩化物イオンを含まない金アミノ酸錯体を新たに合成し、これを前駆体とすることで粒子径の小さい Au ナノ粒子をシリカ上に担持させることに成功した。課題番号 2015A1702 では、Au L<sub>III</sub>-edge in situ XAFS 測定にて金アミノ酸錯体の配位構造の解析を行い、さらに金-3-アミノプロパン酸錯体と従来の塩化金酸(HAuCl<sub>4</sub>)を用いた調製の違いを比較した。その結果、前駆体に塩素を含むと焼成段階で Au が凝集して粒子径が大きくなるという DFT 計算の結果[1]を実証できた。その後の研究から、各種アミノ酸により調製した金アミノ酸錯体の安定性(分解特性)と得られる Au ナノ粒子の粒子径の間には相関があり、錯体が室温で分解するまでの日数が短い(安定性が低い)と粒子径が大きくなる傾向がみられた。そこで、本課題実験では事前に錯体の安定性を TG 測定により調べ、各種金アミノ酸錯体を前駆体としたときの焼成過程を 2015A1702 と同様の Au L<sub>III</sub>-edge in situ XAFS 測定し、錯体の分解特性と粒子径との相関を調べた。

## 実験：

金-4-アミノブタン酸錯体、金-3-アミノプロパン酸錯体、金-アミノ酢酸錯体は、それぞれ所定量のアミノ酸、NaOH と HAuCl<sub>4</sub> の各 H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液を室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、

洗浄して合成した。これを少量の H<sub>2</sub>O に再溶解させ、担持量 1 wt% でシリカ上に含浸担持した。比較のため、AuCN についても同様に 1 wt% でシリカ上に含浸担持した。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、REX2000(リガク)を用いた。

### 結果および考察：

含浸溶液をシリカと混合した際に、金-アミノ酢酸錯体では、金-4-アミノブタン酸錯体、金-3-アミノプロパン酸錯体と比較して短時間で分解によると見られる変色が室温で観察された。これは、錯体の安定性が低いためではないかと予測されたが、TG 測定ではどの錯体でも分解温度にほとんど違いはなく、約 150°C で配位子の分解、脱離に由来すると考えられる重量減少とそれに伴う発熱ピークが観測された。一方、透過法 in situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS 測定による焼成過程における XANES スペクトルでは、昇温開始前の段階ですでに金-アミノ酢酸錯体と金-3-アミノプロパン酸錯体の状態に大きな違いのあることが分かった(図 1)。金-3-アミノプロパン酸錯体は、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とよく似たスペクトルであるが、金-アミノ酢酸錯体はこれとは異なるスペクトル形状で、特にホワイトラインが小さいという特徴が見られた。これは、金-3-アミノプロパン酸錯体が、Au<sup>3+</sup> を中心とした平面 4 配位構造であるのに対して、金-アミノ酢酸錯体が室温ですでに Au<sup>0</sup> に還元されていることを示している。金-アミノ酢酸錯体は水溶液中での Au-アミノ酸配位子間の結合が弱いために、室温でも Au<sup>0</sup> への還元が進んだものと考えられる。このことから、室温で進行する錯体の自己分解とさらにそれに伴う還元によって生成する Au ナノ粒子では、粒子径が大きくなってしまふことが明らかとなった。

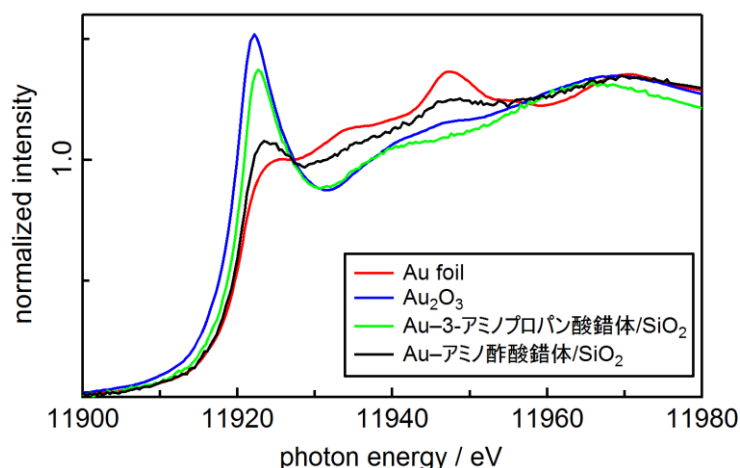


図 1. 種々の Au 試料の室温における Au L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトル(昇温前)

また、このほかの前駆体の TG 測定からは、熱安定性が金-4-アミノブタン酸錯体 ≒ 金-3-アミノプロパン酸錯体 < HAuCl<sub>4</sub> < AuCN の順であるという結果が得られた。さらに、これと XANES 解析から得られた Au<sup>3+</sup> → Au<sup>0</sup> への還元温度にはよい相関があることが分かった。このことから、Cl イオンの共存の他にも前駆体の熱安定性が金ナノ粒子の粒子径に影響しており、低温で分解する前駆体ほど、粒子径を小さくできることが見出された。

### 参考文献：

[1] M. Okumura et al., *Mol. Phys.*, **112**, 365 (2014).