

***in situ* Au L<sub>III</sub> 吸収端 XAFS と質量分析の同時測定による  
金-アミノ酸錯体からの金ナノ粒子生成過程の解析  
Studies on formation processes of Au nanoparticles  
from Au-amino acid complexes by the combination of  
*in situ* Au L<sub>III</sub>-edge XAFS and mass spectra**

村山 美乃<sup>a</sup>, 高木 真由<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 徳永 信<sup>a</sup>, 奥野 崇<sup>c</sup>  
Haruno Murayama<sup>a</sup>, Mayu Takaki<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Makoto Tokunaga<sup>a</sup>, Takashi Okuno<sup>c</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> 宇部興産(株)  
<sup>a</sup>Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Ube Industries, Ltd.

トリプトファンを配位子とする Au 錯体を合成し、シリカ上へ含浸法により担持する際の水素/窒素混合ガス流通下で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 スペクトルを空気下での焼成で測定したデータと比較すると、還元に要する温度範囲が狭く、また還元温度も数 10°C から 100°C も低くなることがわかった。同時に測定した質量分析結果より、Au 還元温度の低下による粒子径増大の抑制とトリプトファン除去の両方が達成されていることがわかり、これが DMTS 吸着能の向上につながったと考えられる。

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

**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、貯蔵時に含硫黄アミノ酸などから生成する硫黄化合物が、品質低下の一因となることがある。その代表的な例として、老香（ひねか）と呼ばれる劣化臭があり、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/SiO<sub>2</sub>)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。天然アミノ酸である β-アラニンやトリプトファン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、空気焼成すると粒子径が 3 nm 以下の Au ナノ粒子を担持することができた。特に、Au-トリプトファン錯体(Au-Trp)は、空気中での安定性が高く、取扱いが容易という点で優れていた。しかし、Au-Trp を前駆体とすると、Au-β-アラニン錯体から調製した同程度の粒子径の Au ナノ粒子よりも、DMTS 吸着量が低くなってしまった。その原因は、トリプトファン残渣が Au 表面にあるために、DMTS 吸着を阻害しているのではないかと考えられた。この推察に基づき、さらに調製条件の検討を重ねたところ、水素/窒素混合ガス下で焼成すると、空気焼成よりも微小な Au ナノ粒子を得ることができ、DMTS 吸着性能の向上も認められた。本課題では、Au-Trp 錯体の水素雰囲気下における分解・還元過程を Au L<sub>III</sub>-edge *in situ* XAFS ・質量分析同時測定し、空気下との還元温度、分解過程の違いを比較した。

**実験：**

所定量のトリプトファンと NaOH の H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液と HAuCl<sub>4</sub> の H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液をそれぞれ室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、洗浄して Au-Trp 錯体を合成した。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<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-Trp 錯体の分解, 還元によって気相中に生成する H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> などのフラグメントとして  $m/z = 17, 18, 44$  および H<sub>2</sub> 流通量として  $m/z = 2$  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 に, シリカに含浸した Au-Trp 錯体の焼成過程における XANES スペクトルの変化を示す。標準試料の Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Au foil のスペクトルと比較すると, 2018B1787 で報告した通り, ホワイトライン強度は 0 価と 3 価の間にあった。XANES スペクトルのほかに <sup>197</sup>Au Mössbauer スペクトルの結果もあわせて考えると, Au-Trp 錯体は 1 価の Au 錯体と 3 価の Au 錯体であると解析された。また, 焼成後には Au foil と同じスペクトルであり, Au-Trp 錯体中の Au は 0 価まで還元されていた。焼成過程の変化を 2019A1800 で測定した空気下の場合と比較した。空気下では, 約 100°C から 300°C にかけての広い温度範囲で, 緩やかに Au 種の還元が進行していた。これに対して, 水素/窒素混合雰囲気下では, ホワイトライン強度の低下で表される還元の開始温度が約 60°C 付近にまで低下, その後, 約 250°C では Au foil のスペクトルと一致して, 還元が完了していることがわかった。また約 120°C から約 190°C の範囲では, スペクトルに変化がみられない, という特徴もあった。これらの結果より, 水素/窒素混合雰囲気下では空気下よりも, Au 種の還元温度が数 10°C から 100°C 程度, 低いことが明らかとなった。

*in situ* XAFS スペクトルと同時に測定した  $m/z = 2, 18, 44$  の温度変化を図 2 に示す。 $m/z = 17$  と  $m/z = 18$  の温度変化プロファイルは, 一致しており, 約 100°C と約 230°C にピークが観測された。低温側のピークは  $m/z = 2$  の減少と同時に観測されたことから, 還元に伴って生成した水のピークと考えられる。また, 高温側のピークは, 二酸化炭素に帰属される  $m/z = 44$  のピークと同時に観測されたことから, トリプトファンが分解して生成する窒素化合物のピークと考えられる。

空気下での焼成では, 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ため, DMTS 吸着を阻害していたが, 水素還元することで Au 還元温度の低下による粒子径増大の抑制とトリプトファン除去の両方が達成されたことが明らかとなった。

### 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).

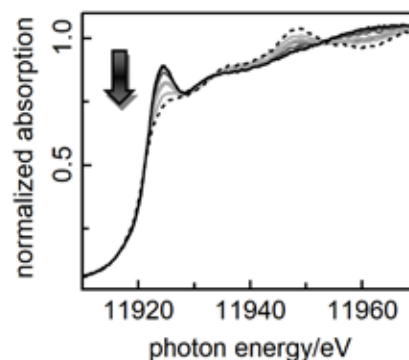


図1. シリカに含浸したAu-Trp錯体の水素/窒素混合ガス流通下における *in situ* Au L<sub>III</sub>-edge XANESスペクトル

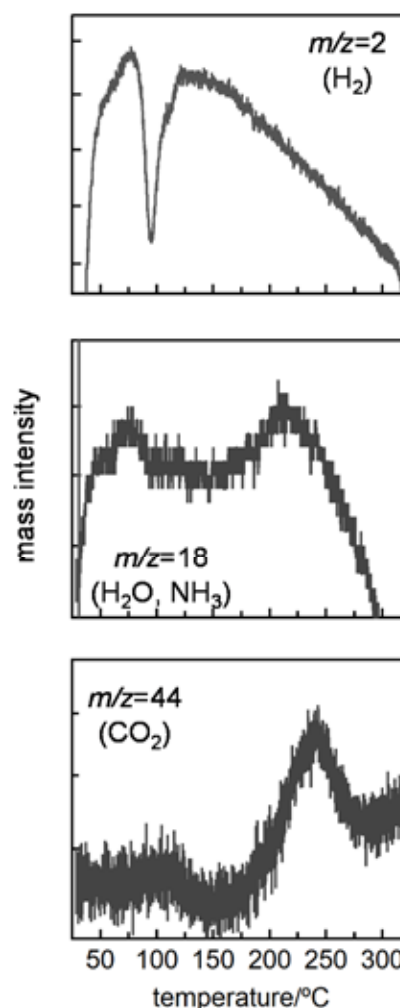


図2. Au L<sub>III</sub>-edge XANESスペクトルと同時に測定の質量スペクトルの時間変化