

(様式第4号)

様々な金属酸化物に吸着した金及び白金化学種の XAFS による状態分析

State Analysis by XAFS for Gold and Platinum Species Adsorbed on Various Metal Oxides

岡上 吉広
Yoshihiro Okaue

九州大学大学院理学研究院
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University

1. 概要

我々は、金(III)イオンがアルミナ、酸化チタン、二酸化マンガンなどの金属酸化物に吸着されると、特別な還元剤なしに金属金にまで還元され、酸化物表面に金粒子が生成することを見出している。この吸着還元機構を研究する上で、XAFSの測定は酸化物に吸着した金化学種の構造や化学状態を調べるのに有用である。本研究では、原子価状態に関する情報を得るためアルミナ、二酸化マンガン、酸化スズ(II)及び酸化スズ(IV)に吸着した金化学種と水酸化マンガン(II)及び水酸化鉄(III)と共沈した白金化学種の XANES スペクトルの測定を行った。

(English)

It was shown that gold(III) ions adsorbed on the surface of Al_2O_3 , TiO_2 , and MnO_2 were spontaneously reduced to atomic gold without a specific reducing agent, and consequently formed gold particles on the surface of oxides. XAFS measurement is useful to elucidate the adsorption structure and chemical state of gold species on various metal oxides in studying on the adsorption and reduction mechanism. In this study, the measurements of XANES for gold species adsorbed on Al_2O_3 , MnO_2 , SnO , and SnO_2 and for platinum species coprecipitated on $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ were carried out to obtain the information of valence state.

2. 背景と研究目的：

金属酸化物に担持された金微粒子が様々な触媒能を有することが報告され、環境に優しい機能性触媒として注目されている。この金微粒子の触媒としての性質は担体の金属酸化物や調製方法に依存することが知られており、特に金粒子のサイズが触媒活性に大きな影響を与える。しかしながら、従来の触媒調製で用いられてきた金の担持法では焼成時に金の凝集が起こるため金粒子の粒径制御は困難であった。一方、我々は金(III)イオン水溶液にアルミナや酸化チタンなどの金属酸化物を加えると、金化学種が酸化物表面に吸着後、特別な還元剤なしに金属金にまで還元されることを見出しており¹⁻⁵⁾、この方法で金微粒子担持金属酸化物触媒を調製すると焼成過程を必要としないことから、金粒子のナノメートルサイズでの粒径制御ができると考えられる。この吸着還元反応は吸着体として用いる金属酸化物により大きな影響を受け、吸着構

造や価数、還元を受けるか否か、還元される場合には金粒子の大きさなど、生成する金化学種に様々な違いがみられる。また、反応時間や初期金濃度などの反応条件も大きな影響を与える。

この吸着還元反応のメカニズムを明らかにするため、これまでに金属金と金(III)イオンの存在割合、金粒子の大きさ、金(III)イオンの状態などに関する情報を得る方法として、表面プラズモン吸収、透過電子顕微鏡(TEM)、X線光電子分光法(XPS)、メスバウアー分光法などを用いて検討してきた。またX線吸収端微細構造(XANES)による価数分析と広域X線吸収微細構造(EXAFS)による金(III)イオンの状態分析も行い、酸化セリウムの場合には金(III)化学種の吸着構造を明らかにすることができた。これらX線吸収微細構造(XAFS)の測定は、これまで九州大学外の共同研究者に依頼しており、我々自身では測定した経験がなかった。今回、

九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) において XAFS 測定が可能になったことからトライアルユースによる測定実験を行い、どの程度の金及び白金の濃度で XAFS 測定が可能であるのかを確認した。

3. 実験内容：

金属酸化物（水酸化物）としてアルミナ、二酸化マンガ、酸化スズ(II)、酸化スズ(IV)、水酸化マンガ(II)、水酸化鉄(III)を用いて、金(III)イオンまたは白金(II)イオンの初濃度が 5～500 ppm の 2 種類の水溶液中で吸着（共沈）反応を行い、金または白金担持金属酸化物（水酸化物）試料を調製した。この際、吸着（共沈）後の水溶液の金濃度または白金濃度を原子吸光法により測定し、初濃度との差から吸着（共沈）した金または白金の濃度を見積もった。

得られた金吸着アルミナ ($\text{Au@Al}_2\text{O}_3$; 125, 1250 ppm Au)、金吸着二酸化マンガ (Au@MnO_2 ; 2500 ppm Au)、金吸着酸化スズ(II) (Au@SnO ; 500, 2500 ppm Au)、金吸着酸化スズ(IV) (Au@SnO_2 ; 500, 2500 ppm Au)、白金共沈水酸化マンガ(II) (Pt@Mn(OH)_2 ; 8 % Pt)、白金共沈水酸化鉄(III) (Pt@Fe(OH)_3 ; 8 % Pt)の固体粉末を乾燥させて測定に用いた。

SAGA-LS のビームライン BL15 で、 Au L_{III} 吸収端 (11.9 keV) または Pt L_{III} 吸収端 (11.5 keV) において XAFS 測定を行った。なお今回の実験では試料濃度などの問題から XANES 領域について蛍光法を用いて測定した。また参照試料として、金箔 (Au)、テトラクロロ金(III)酸カリウム (KAuCl_4)、白金箔 (Pt)、テトラクロロ白金(II)酸カリウム (K_2PtCl_4)、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウム (K_2PtCl_6) についても測定を行い、その結果から各吸着（共沈）試料の XANES スペクトルの解析を行った。なお、金箔及び白金箔については透過法を用いた。

4. 結果、および、考察：

図 1 に金濃度 1250 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ 及び図 2

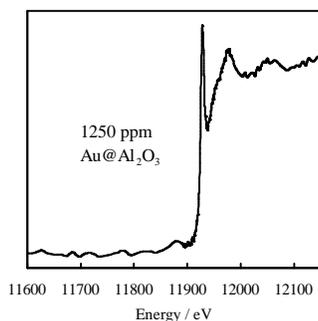


図 1 . 金濃度 1250 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトル

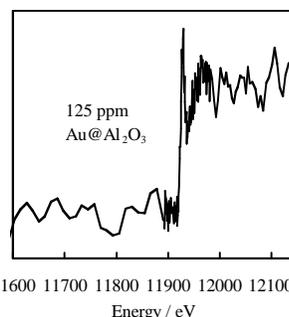


図 2 . 金濃度 125 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトル

に金濃度 125 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトルを示す。図 1 と比べて図 2 のスペクトルは全体的にノイズが大きくなっており、電荷を持たない $\text{Au}(0)$ を確認することは困難である。しかしながら、電荷を有する化学種を示すホワイトラインと呼ばれる 11.93 keV 付近のピークが観測されており、 $\text{Au}(III)$ 化学種が存在していることが示唆された。

図 3 に金濃度 2500 ppm の Au@SnO 及び Au@SnO_2 の XANES スペクトルを示す。図 1 の 1250 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルよりも吸着している金濃度が高いにも関わらず、明瞭なスペクトルが得られていない。また 11.93 keV 付近のピークが図 2 の金濃度が 20 分の 1 である 125 ppm の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルよりも不明瞭であった。 Au@SnO 及び Au@SnO_2 の場合には、 $\text{Au}(III)$ イオンの還元反応がかなり進行しており、 $\text{Au}(III)$ 化学種がほとんど存在していない可能性も考えられるが、スペクトル全体のノイズが大きく断定することはできない。

図 4 に金濃度 500 ppm の Au@SnO 及び Au@SnO_2 の XANES スペクトルを示す。全体的にノイズが少ないが、図 1 と図 2 の $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ 系の結果から同じ金属酸化物吸着体では金濃度の低い方がスペクトルの S/N 比は悪くなると考えられ、図 3 の金濃度 2500 ppm の場合よりも良好なスペクトルが得られるとは考えにくく、金

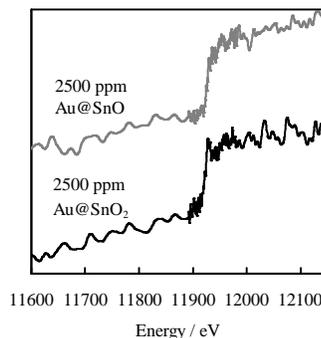


図 3 . 金濃度 2500 ppm の Au@SnO 及び Au@SnO_2 の XANES スペクトル

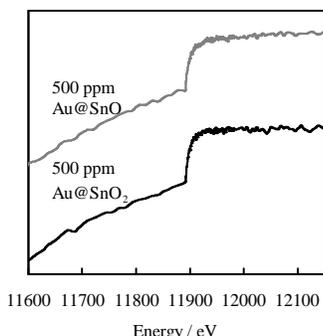


図4 .金濃度 500 ppm の Au@SnO 及び Au@SnO₂ の XANES スペクトル

の XANES スペクトルとして扱うことはできないと判断した。

図5 に金濃度 2500 ppm の Au@MnO₂ の XANES スペクトルを示す。図4 と同様なスペクトル形状であり、Au@MnO₂ 系ではかなり高い吸着金濃度でさえ、良質の XANES スペクトルを得ることが困難であると思われる。

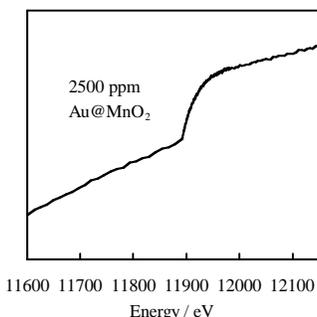


図5 . 金濃度 2500 ppm の Au@MnO₂ の XANES スペクトル

Pt@Mn(OH)₂ 及び Pt@Fe(OH)₃ の共沈系の試料については含有白金濃度が高いため、窒化ホウ素で希釈した試料について測定を行った。その結果、図6 の Pt@Mn(OH)₂ 及び図7 の Pt@Fe(OH)₃ 共に Pt(0)、Pt(II)、Pt(IV)の化学種の混合物と判断されるが、スペクトル形状から Pt@Fe(OH)₃ の方が Pt@Mn(OH)₂ に比べて Pt(0) 化学種の存在割合が多いことが示唆された。

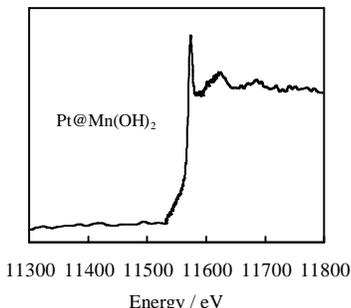


図6 . Pt@Mn(OH)₂ の XANES スペクトル

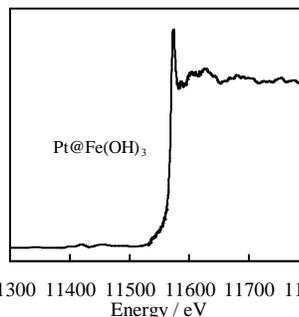


図7 .Pt@Fe(OH)₃ の XANES スペクトル

まとめ

以上の結果から、SAGA-LS の BL15 において測定した金及び白金の XANES スペクトルは金や白金の濃度と吸着体の種類によって大きく影響を受けることが確認できた。金の系では、比較的低濃度の吸着金濃度で測定が可能な Au@Al₂O₃ 系に対し、高濃度で測定が可能な Au@SnO 及び Au@SnO₂ のスズ酸化物系、かなり高濃度の吸着金濃度でさえ測定が困難な Au@MnO₂ 系と分類され、XANES スペクトルの形状や S/N 比などが吸着体である金属酸化物から大きな影響を受けることが確認できた。一方、白金の系では、金の場合と比べて参照試料である白金箔、K₂PtCl₄、K₂PtCl₆ のスペクトルの差が明確でなく、XANES スペクトルによる価数判別は困難であるが、スペクトル形状から状態の違いを判断することは可能である。

5 . 今後の課題 :

試料の性質からプレスしてペレット状にできないため透過法が利用できずに蛍光法を用いたことと検出器の感度の問題から、低濃度試料については XANES の測定でさえ困難であり、高濃度の試料でも EXAFS 測定はできないことが判明した。しかしながら、ある程度高い濃度の試料については XANES 測定が十分に可能である。また、プレスにより状態が変化しないような試料など透過法が利用できれば EXAFS 測定も可能であると思われ、今後、金や白金の吸着(共沈)の反応時間や pH などの諸条件を変化させて、XAFS 測定が可能な濃度の試料を調製し、反応条件の違いによる金属への還元メカニズムへの影響を検討したいと考えている。

7 . 参考文献

- 1) Takushi Yokoyama, Yoko Matsukado, Akiko Uchida, Yoshinobu Motomura, Koichiro Watanabe, Eiji Izawa
Uptake of Au(III) ions by aluminum hydroxide and their spontaneous reduction to elemental gold (Au(0))

- J. Colloid Interface Sciences*, **233**, 112-116 (2001).
- 2) Akiko Uchida, Takushi Yokoyama, Yoshinobu Motomura, Akane Miyazaki, Yoshihiro Okaue, Koichiro Watanabe, Eiji Izawa
Role of Iron(III) and Aluminum Hydroxides in Concentration/reduction of Au(III) Complexes
Resource Geology, **52(3)**, 223-230 (2002).
- 3) Shuji Matsuo, Taiga Tsukamoto, Aki Kamigaki, Yoshihiro Okaue, Takushi Yokoyama, Hisanobu Wakita
X-ray Absorption Spectroscopic Study on Gold Particles Formed on Titania and Alumina
X-ray Spectrometry, **32(2)**, 158-160 (2003).
- 4) 大橋弘範, 江副博之, 山重寿夫, 岡上吉広, 松尾修司, 栗崎敏, 脇田久伸, 横山拓史
二酸化マンガンを吸着した金()イオンの還元挙動: XPS による研究
X線分析の進歩, **36**, 339-345 (2005).
- 5) Hironori Ohashi, Hiroyuki Ezoe, Yoshihiro Okaue, Yasuhiro Kobayashi, Shuji Matsuo, Tsutomu Kurisaki, Akane Miyazaki, Hisanobu Wakita, Takushi Yokoyama
The Effect of UV Irradiation on the Reduction of Au(III) Ions Adsorbed on Manganese Dioxide
Analytical Sciences, **21(7)**, 789-793 (2005).

8 . キーワード

・ X線吸収端微細構造 (XANES)

物質をX線で照射すると内殻電子が励起されて空いた軌道へ遷移される。その空軌道は原子の電子状態や対称性など周囲の局所状態を反映しており、吸収端近傍のスペクトル構造から価数や立体配置に関する情報が得られる。

・ 広域X線吸収微細構造 (EXAFS)

X線により励起されて飛び出す電子と周囲の他の原子により散乱された電子との干渉によって、スペクトルの吸収端より高いエネルギー領域に生じる波打ち構造で、周囲の原子の種類や数、結合距離などの情報が得られる。

・ X線吸収微細構造 (XAFS)

XANES と EXAFS をまとめた総称。

・ 金(III)イオンの吸着と自動還元

金(III)イオン水溶液にアルミナや酸化チタンなどの金属酸化物を加えると、金(III)イオンが酸化物表面に吸着した後、特別な還元剤を加えなくても金属金に還元される。