

(様式第4号)

パイライトに吸着した金化学種の XAFS による状態分析
State Analysis by XAFS for Gold Species Adsorbed on Pyrite

岡上吉広, 赤松美里
Yoshihiro Okaue, Misato Akamatsu

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

1. 概要

金属硫化物表面における金化学種の状態分析を目的として、大気中または窒素雰囲気下で金(III)イオンを吸着させたパイライト試料の XAFS 測定を行った。その結果、パイライトに金(III)イオンを吸着させると吸着した金化学種は全て金属金(金(0))にまで還元されることが確認された。しかしながら、パイライトに対して金濃度が過剰な条件で調製したパイライト試料の XANES スペクトルには、金属金にまで還元されない金(III)化学種や金(I)化学種が存在することが確認され、さらに酸素の存在によるわずかな違いが見られた。

(English)

To investigate the states of gold species on the surface of metal sulfides, XAFS measurements were carried out for the pyrite samples adsorbed gold(III) ions under air or nitrogen atmosphere. It was confirmed that all gold(III) ions adsorbed on the surface of pyrite were reduced to gold metal (gold(0)) under lower gold(III) concentration relative to pyrite. In the case of the pyrite samples prepared under higher gold(III) concentration relative to pyrite, the existence of gold(III) and/or gold(I) species and the slightly differences by oxygen were shown by the XANES spectra.

2. 背景と研究目的：

金属酸化物に担持されたナノメートルサイズの金微粒子が環境触媒として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。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し、特別な還元剤を加えなくても金属金にまで還元されることを見出している¹⁻⁶⁾。この吸着還元反応の機構を明らかにすることを目的として、金属酸化物表面に吸着した金属金と金(III)イオンの割合及び金化学種の状態を、表面プラズモン吸収、透過電子顕微鏡、XPS、メスbauer分光法などにより検討しているが、XAFS 測定も酸化物に吸着した金化学種の価数や構造を調べるのに有用である。

最近では硫化物を用いた金担持触媒の研究も開始されており、触媒特性の研究だけでなく、金(III)イオンの硫化物表面への吸着と還元反応機構の解明ならびに生成した金化学種の状態

分析も重要な研究課題として認識されている。この観点から、金ナノ粒子担持硫化物触媒の研究に関する基礎的な情報を得るため、金(III)イオンの硫化物表面への吸着挙動と還元機構の検討を開始した。今回は硫化物表面の金化学種の状態分析を行うことを目的として、高い初期金濃度条件で調製した金を吸着させたパイライト(硫化鉄)試料について XAFS 測定を行った。

3. 実験内容：

初濃度が500 ppm及び800 ppmの金(III)イオンの水溶液にパイライト(FeS_2)を加えて吸着反応を行い、金担持パイライト(Au@FeS_2)を調製した。吸着反応後の水溶液の金濃度を原子吸光法により測定し、初濃度との差からパイライトに吸着した金濃度を見積もった。今回は、金(III)イオンとパイライトとの反応に及ぼす酸素の影響を確認するため、吸着反応を大気中と窒素雰囲気下で行った。

得られた4種類の金担持パイライト試料

Au@FeS₂(500-air), Au@FeS₂(500-N₂), Au@FeS₂(800-air), Au@FeS₂(800-N₂)は乾燥させて、XAFS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)においてXAFS測定を行った。今回は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 foil)、テトラクロロ金(III)酸カリウム(KAuCl₄)、ジシアノ金(I)酸カリウム(KAu(CN)₂)についても測定を行い、その結果から金担持パイライト試料のXANESスペクトルの解析を行った。なお、金箔については透過法を用いた。

4. 結果、および、考察：

図1に参照試料として用いた金箔、テトラクロロ金(III)酸カリウム、ジシアノ金(I)酸カリウムのXANESスペクトルを示す。金の価数による特徴として、金(I)化学種及び金(III)化学種では電荷を有する化学種に特徴的なホワイトラインと呼ばれる11.92 keV付近のピークが見られるのに対して、金(0)化学種にはそのピークは見られない。また金(I)化学種と金(III)化学種の区別は困難と思われる。

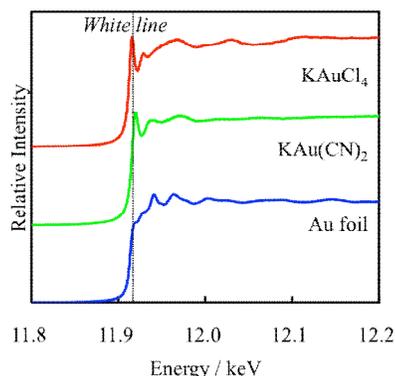


図1. 金箔、テトラクロロ金(III)酸カリウム、ジシアノ金(I)酸カリウムのXANESスペクトル

図2には金の初濃度が500 ppmの条件で吸着反応を行った試料のXANESスペクトルを示す。大気中で調製したAu@FeS₂(500-air)及び窒素下で調製したAu@FeS₂(500-N₂)のどちらのスペクトルにも11.92 keV付近のホワイトラインが見られないことから、金の初濃度が500 ppmの条件では、酸素の有無に関わらず吸着した金化学種は全て金属金(0価)に還元されていることが分かった。

図3には金の初濃度が800 ppmの条件で吸着反応を行った試料のXANESスペクトルを示す。大気中で調製したAu@FeS₂(800-air)及び窒素下で調製したAu@FeS₂(800-N₂)のスペクトルは、いずれも図2のスペクトルと類似しているもの

の、11.92 keV付近にホワイトラインに対応する小さなピークが見られており、金化学種の大半は金属金に還元されているが、電荷を有する金(III)化学種や金(I)化学種が存在することが確認された。

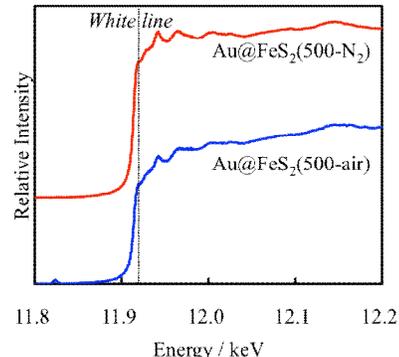


図2. 大気中または窒素雰囲気下で金濃度500 ppmで調製した試料のXANESスペクトル

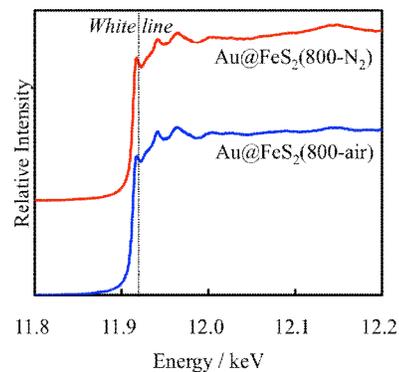


図3. 大気中または窒素雰囲気下で金濃度800 ppmで調製した試料のXANESスペクトル

図2及び図3の結果から、パイライトに金(III)イオンを吸着させると吸着した金化学種は金属金に還元されるが、金(III)イオンの還元剤として働くパイライトの量に対して金濃度が高すぎる場合には、金属金にまで還元されない金(I)化学種や金(III)化学種が残存すると考えられる。また、金濃度が低い場合には大気中と窒素雰囲気下で調製した試料のスペクトルに違いは見られないが、金濃度が過剰になると、わずかながらスペクトルに違いが見られ、酸素の影響が現れたものと思われる。

5. 今後の課題：

今回の測定ではS/Nの良いスペクトルを得るために金濃度の高い条件で調製した試料について測定を行ったが、パイライトの系は比較的測定が容易であったため、今後は低い金濃度で調製した試料についても測定を行い、金(III)イオ

ンとパイライトとの還元反応機構や生成する金粒子のサイズなどの物性への影響について検討したい。

7. 参考文献

- 1) T. Yokoyama, Y. Matsukado, A. Uchida, Y. Motomura, K. Watanabe, E. Izawa, *J. Colloid Interface Sciences*, **233**, 112 (2001).
- 2) A. Uchida, T. Yokoyama, Y. Motomura, A. Miyazaki, Y. Okaue, K. Watanabe, E. Izawa, *Resource Geology*, **52**, 223 (2002).
- 3) S. Matsuo, T. Tsukamoto, A. Kamigaki, Y. Okaue, T. Yokoyama, H. Wakita, *X-ray Spectrometry*, **32**, 158 (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, *X線分析の進歩*, **36**, 339 (2005).
- 5) H. Ohashi, H. Ezoe, Y. Okaue, Y. Kobayashi, S. Matsuo, T. Kurisaki, A. Miyazaki, H. Wakita, T. Yokoyama, *Analytical Sciences*, **21**, 789 (2005).
- 6) M. Yamashita, H. Ohashi, Y. Kobayashi, Y. Okaue, T. Kurisaki, H. Wakita, T. Yokoyama, *J. Colloid Interface Sciences*, **319**, 25 (2008).

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。

・ パイライト (pyrite)

パイライト (黄鉄鉱) は硫化鉄物の一種であり、化学組成は FeS_2 で表される。立方晶系。色は真鍮色で金属光沢を持つ。