

アンジュレータ白色 X 線照射による Au イオンの還元 Reduction of Au ions in aqueous solution by irradiation of undulator white X-ray

中川貴^{1,*}, 清野智史¹, 大久保雄司¹, 久貝潤一郎¹, 山本孝夫¹, 仁谷浩明², 丹羽尉博²

¹大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takashi Nakagawa¹, Satoshi Seino¹, Yuji Ohkubo¹, Junichiro Kugai¹, Takao A. Yamamoto¹,
Hiroaki Nitani², Yasuhiro Niwa²

¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 緒言

ナノ粒子の合成には数多くの方法が報告されているが、我々のグループは放射線（電子線、ガンマ線）を貴金属イオン溶液に照射し、炭素材や酸化物などの担体上に貴金属ナノ粒子を析出させ、医療・バイオ分野や触媒に応用する研究に取り組んでいる^[1, 2]。しかし、担体を分散させた溶液中での放射線照射による貴金属イオン還元過程はよくわかっていない。この還元過程を追跡するために、NW2A の強力な白色 X 線を利用して、金イオンを還元しつつ、Au-L_{III} 端の DXAFS 測定を行った。

2 実験

ビームラインは PF-AR の NW2A を使用した。アンジュレータの GAP 長は 32 mm で、ポリクロメータは Au-L_{III} 端の DXAFS 測定ができるよう調整した。HAuCl₄ を濃度が 80 mM となるように氷結脱気した純水に溶解し、窓にカプトン膜を用いた透過長が 6 mm のアクリル製の溶液セルに入れた。図 1 に示すように、溶液セルを白色 X 線が当たるポジションに配置し、溶液を攪拌しながら放射光を照射した。担体効果を検証するために、カーボン粒子を添加しなかった場合と疎水性のカーボン粒子を添加した場合、親水化処理したカーボン粒子を加えた場合の 3 条件で比較実験を行った。また、カーボン粒子を添加しなかった溶液については、GAP 長 24 mm での実験も行った。表 1 に実験条件の詳細を示す。

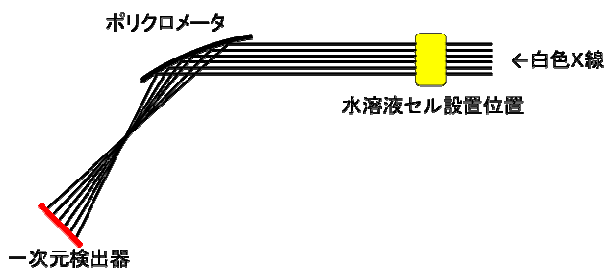


図 1 H AuCl₄ 水溶液セルの実験配置

3 結果と考察

行った 4 通りのいずれの実験でも、いずれも Au イオンはメタルへ還元された。しかし、条件により Au メタルが析出する場所が異なることがわかった。表 2 に各実験における Au メタルの析出状況をまとめる。溶液中にカーボン粒子がない場合は、GAP 長が 24 mm でも 32 mm でも、図 2 に示すように窓材のカプトンの X 線が当たっているところのみに線状に Au メタルが堆積した。疎水性のカーボン粒子を分散させた場合は、図 3 に示すようにカプトンへの堆積は観測されず、カーボン粒子表面に Au メタルが析出することがわかった。一方で、親水化したカーボン粒子を分散させたときは、図 4 に示すように、カプトン窓も含めセル表面全体にめっきされるように Au メタルが析出した。これらのことから、還元反応は固体表面が親水性か疎水性かとは無関係に、X 線の当たっている固液界面で起こり、還元された金は疎水性の固体表面に析出していくことがわかった。



図 2 カーボン粒子無しの H AuCl₄ 水溶液に、GAP 長 24 mm で白色 X 線を 24 分照射した後のカプトン窓の写真。X 線のあたったところに線状に Au メタルが堆積していることがわかる。



図 3 疎水性カーボンを分散させた H AuCl₄ 水溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を 22 分照射した後のカプトン窓の写真。カーボン粒子は着いているが、X 線のあたっていたところへの Au メタルの析出は見られない。

表1 実験条件

実験番号	Au イオン濃度	溶液量	GAP 長(mm)	ビーム照射幅(mm)	分散担体	照射時間(min.)
①	80 mM	1.6 mL	24	25	なし	24
②			20			
③			32	10	疎水性カーボン	22
④					親水化カーボン	10

表2 各実験での Au の析出場所

実験番号	カプトン窓への Au の析出	アクリルセルへの Au の析出	担体への Au の析出
①	あり	なし	—
②	あり	なし	—
③	なし	なし	あり
④	あり	あり	不明



図4 親水化カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 水溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を 10 分照射した後のカプトン窓 (上) およびアクリルセルの写真 (下)。X 線の当たっていない部位も金めっきされたような状態になっている。

カーボン粒子を添加しない場合や、親水性のカーボン粒子を添加した場合は、カプトン窓に Au メタルが析出していき、X 線のパス上に Au の濃度分布が生じてしまうため、解析不能な XAFS スペクトルしか得られなかったが、疎水性カーボン粒子を分散させた系では、非常に良好な XANES スペクトルを観測することができた。図 5 に疎水性のカーボン粒子を加えた場合の放射光照射中の Au-L_{III} 端の XANES スペクトルの変化を示す。白色 X 線の照射とともに H_{Au}Cl₄ が Au メタルに還元されていくことがわかる。図 6 には H_{Au}Cl₄ (0 分のスペクトル) と Au foil のスペクトルの線形結合フィッティングから求めた比率を示す。22 分後には Au イオンはほぼすべて金属に還元されていることがわかる。したがって、照射条件を整えると白色 X 線の照射でイオンを還元し、その過程を DXAFS 測定が追跡できることが明らかとなった。

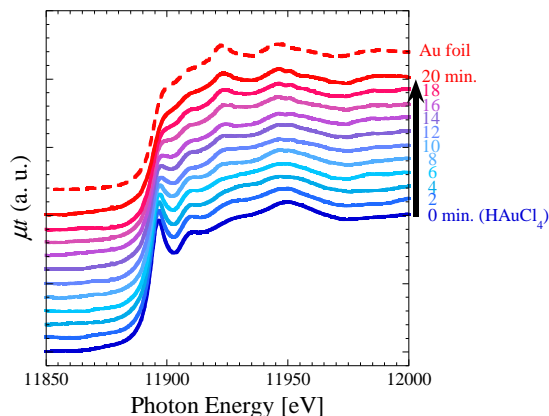


図5 疎水性カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を照射したときの Au-L_{III} 端の XANES スペクトルの時間変化

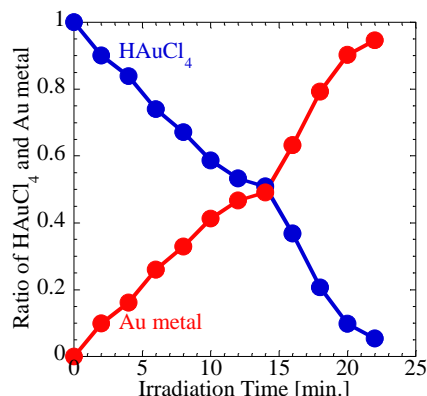


図6 疎水性カーボン粒子を分散させた H_{Au}Cl₄ 溶液に GAP 長 32 mm で白色 X 線を照射したときの溶液中の H_{Au}Cl₄ と Au メタルの割合の時間変化。

4 まとめ

- 本研究より以下のことが明らかになった。
 - 白色 X 線で Au イオンを金属に還元できた。
 - DXAFS 測定から、還元過程でのイオンと金属の割合を評価できた。
 - Au イオンは X 線のあたっている固液界面で還元し、疎水性表面に析出することがわかった。

参考文献

[1] Satoshi Seino et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 144-150.
 [2] Satoru Kageyama et al., *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 5275-5287.
 * nakagawa@mit.eng.osaka-u.ac.jp