



XANES による紅藻 *Galdieria sulphuraria* への貴金属吸着様式の 解明

所 千晴¹, アダムス 英里², 前田 和輝², 加藤 達也¹

¹早稲田大学, ²株式会社ガルデリア

キーワード: Au, Pd, *Galdieria sulphuraria*, adsorption mechanism

1. 測定実施日

2020年8月7日 BL11S2 (1シフト)
2020年10月16日 BL1N2 (2シフト)
2020年11月18日 BL6N1 (2シフト)
2020年11月27日 BL11S2 (1シフト)

2. 概要

本解析では *Galdieria sulphuraria* の貴金属吸着機構の解明を目的として解析を行った。Au-L_{III} 端からの EXAFS 解析では溶媒に aqua regia (a.r.) または HNO₃ を使った時と、H₂SO₄ を使った時では吸着している Au の価数や結合している元素の種類が異なっていることが分かった。また、Pd-K 端からの EXAFS 解析では Pd が塩化物または酸化物として細胞表面中の窒素などに結合していることが示唆された。さらに、S-K 端からの解析では S の酸化・還元反応が確認され、それにより Au の還元が起きていることが強く示唆された。これらの結果から、*Galdieria sulphuraria* の貴金属吸着様式は溶媒によって大きく変化していることが明らかになり、Au や Pd それぞれの結合様式に関する理解が大幅に促進された。

3. 背景と研究目的

貴金属リサイクルの現場では、現在イオン交換樹脂や活性炭などが使われることが多い。しかし、これらの方法は環境負荷が高いだけでなく、金属濃度が低い場合や金属溶液の酸性度が高い環境において吸着能力が低下することがあるなどの問題点も存在する。我々は単細胞紅藻である *Galdieria sulphuraria* が Au や Pd に対して強い選択性があること、強酸性条件においても吸着能が低下しないこと、低濃度の金属に対しても高い吸着率を示すことを見出し、新たな吸着材としての開発を目指している。本研究では *Galdieria sulphuraria* のこのような吸着特性がどのような吸着機構に起因するものかを調べるために、BL11S2 によって Au, Pd 側からの硬 X 線 XAFS スペクトルを、BL1N2 または BL6N1 によって N や Cl, S の軟 X 線 XAFS スペクトルを取得し、貴金属の生体表面への吸着様式を解明することを目的とした。

4. 実験内容

XAFS 分析に供した実試料は、乾燥させた *Galdieria sulphuraria* 粉末を各種金属溶液に加え、vortex で攪拌し、遠心によって得られた沈殿を凍結乾燥させたものを用いた。BL11S2 の Au-L_{III} 端からの測定と Pd-K 端の reference chemicals の測定においては透過法で測定するため、凍結乾燥させた試料を窒化ホウ素と混ぜペレットを作成した。それ以外の試料については BL11S2 での Pd-K 端と BL6N1 での S-K 端からの実試料測定は蛍光法、BL6N1 での S-K 端からの reference chemicals と BL6N1 での Cl-K 端からの測定は転換電子収量法、BL1N2 での N-K 端からの測定は全電子収量法を用いた。

5. 結果および考察

Fig. 1 に実試料及び reference chemicals の Au-L_{III} 端からの XANES スペクトルを示す。3 価の Au (Au³)である HAuCl₄ を 3 種類の溶媒(aqua regia(a.r.), HNO₃, H₂SO₄)に溶かし、Gal (*Galdieria sulphuraria*)に吸着させた実試料の XANES スペクトルから、溶媒によって white line 位置が異なっていることが確認された。reference chemicals として 3 価の HAuCl₄ と 1 価の AuCl (Au¹)、0 価の Au (Au⁰) foil を解析したが、これらと比べると a.r.が溶媒の時の第一ピークは HAuCl₄ に近く、HNO₃ と H₂SO₄ が溶媒の時はそれぞれ HAuCl₄ と AuCl の中間、AuCl と Au⁰ の中間に第一ピークが確認された。

それぞれの溶媒における Au の価数をより詳細に調べるために、価数と white line の位置関係を線形的に近似し、価数を予測した。

その結果、3 価の Au の割合は a.r.が溶媒の時に一番多く、HNO₃ が溶媒の時はわずかに 3 価の割合が少なくなっていた。H₂SO₄ においては 1 価と 0 価が混在している状態だと推測された。

次に、EXAFS 領域の解析による動径分布関数(RDF)図を Fig. 2 に示す。Fig. 2a では a.r.と HNO₃ が溶媒の実試料を示しているが、この 2 つからはどちらも Au³-N と Au³-Cl と見られる原子間距離を示すピークが確認された。また、Au³-N の配位数はおよそ 1、Au³-Cl の配位数はおよそ 3 であることが分かった。これらのことから、a.r.または HNO₃ が溶媒の時は[AuCl₃]として Gal の細胞表面に存在する窒素に吸着しているのではないかと考えられる。また、Au¹-Cl、Au¹-H についてもピークが確認されたが、これらについても EXAFS 領域の解析から共に配位数がおよそ 1 であることが分かった。このことから、1 価の Au として吸着する際には[AuCl]として Gal の細胞表面に存在する水素と水素結合していると推測される。

Fig. 2b では H₂SO₄ を溶媒としたときの RDF 図を示しているが、こちらでは先ほどと同様に Au¹-Cl、Au¹-H のピークが見られるとともに、Au⁰-Au⁰ と考えられる原子間距離のピークが存在した。すなわち、1 価の Au としては a.r.や HNO₃ と同様の吸着様式を示すとともに、0 価の Au としても存在していることが示唆された。

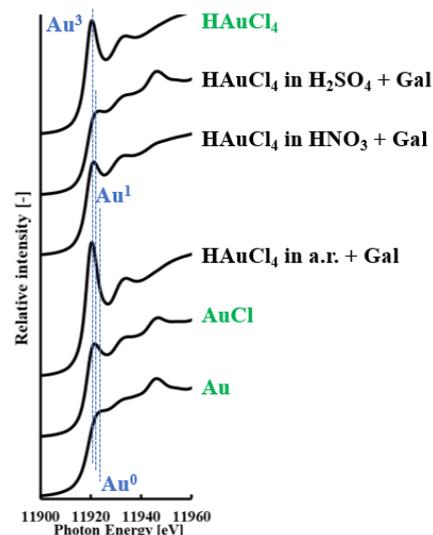


Fig. 1 Au-L_{III} 端からの XANES スペクトル

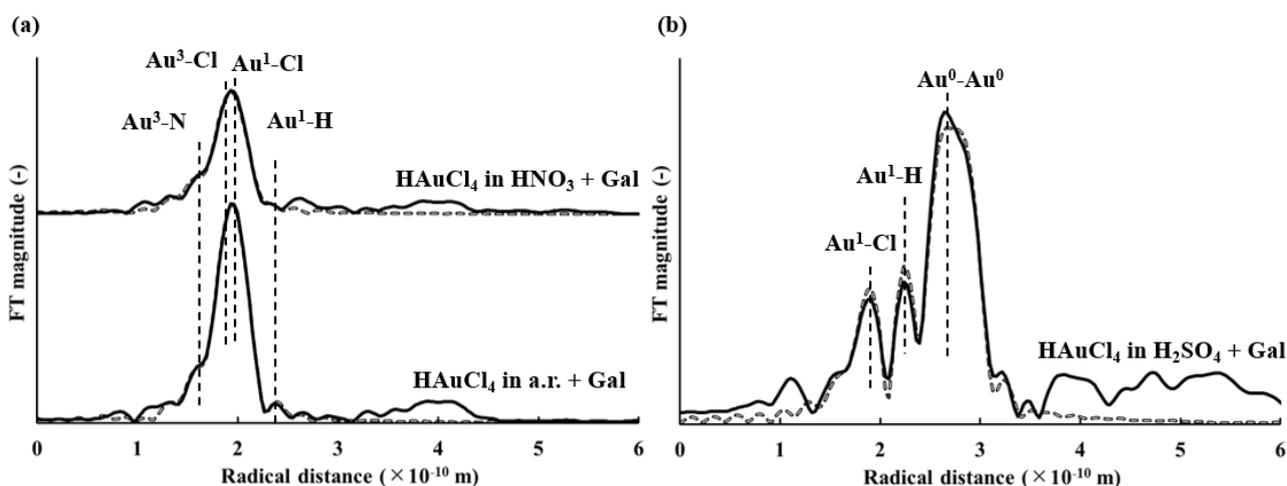


Fig. 2 Au-L_{III} 端からの EXAFS 解析による RDF 図 (a) a.r.または HNO₃ が溶媒 (b) H₂SO₄ が溶媒

次に、Pd-K 端からの測定結果についても報告する。Pd 源として Pd(NO₃)₂, PdCl₂, Pd acetate の 3 種類を用いて a.r., HNO₃ または H₂SO₄ を溶媒として Gal に吸着させ、実試料とした。残念ながら、Pd(NO₃)₂ in

a.r.以外の実試料については EXAFS 領域のデータ精度が低かったため、今回は $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in a.r.における EXAFS 解析の結果のみを報告する。Fig. 3 に EXAFS 解析による RDF 図を示す。Pd-N と Pd-Cl と考えられる原子間距離のピークが確認されており、さらに、これらの配位数がどちらもおよそ 2 であることが分かった。これらの結果から、 $[\text{PdCl}_2]$ として Gal の細胞表面に存在する窒素 2 つに結合しているのではないかと考えられる。

さらに、BL6N1 での S-K 端からの測定結果についても Fig. 4 に示す。S は様々な価数をとる元素だが、a.r.処理した Gal では 0 価(S(0))や 2 価(S(2))、6 価(S(6))と推測される状態が確認されていたのに

対し、a.r.や H_2SO_4 を溶媒として Au や Pd を吸着した際には S の価数が 4 価や 6 価に酸化・還元されている様子が観察された。特に H_2SO_4 では全ての S が 6 価に酸化されている様子が確認された。 H_2SO_4 中では 0 価の Au が観測されていることから、S が酸化されることにより Au の還元が誘発されている可能性が強く示唆された。

これらの解析以外にも BL1N2 における N-K 端からの測定や、BL6N1 における Cl-K 端からの測定も行い、溶媒によるスペクトル変化や、Au や Pd が塩化物として存在していることが重ねて確認された。

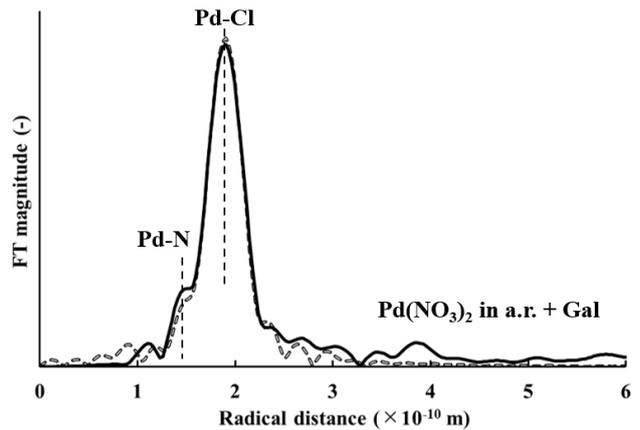


Fig. 3 Pd-K 端からの EXAFS 解析による RDF 図

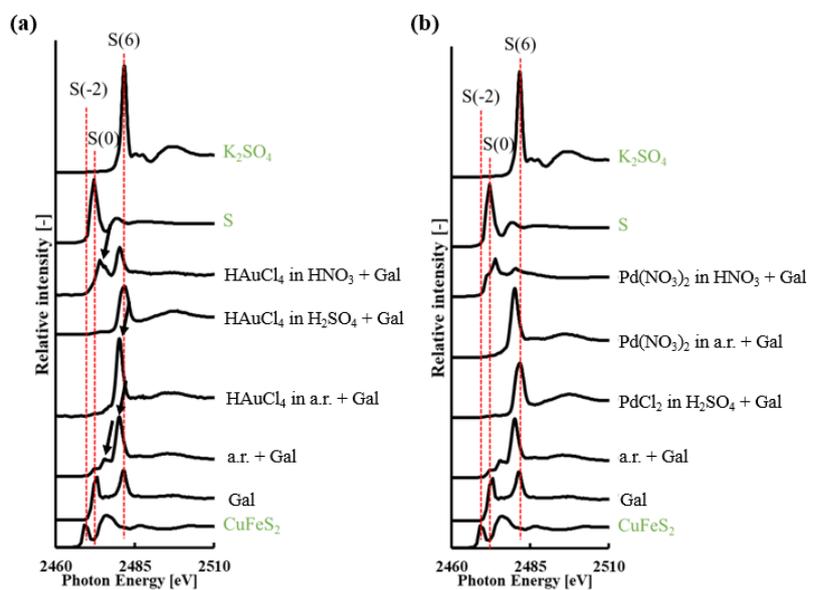


Fig. 4 S-K 端からの XANES スペクトル (a) Au 吸着時 (b) Pd 吸着時

6. 今後の課題

試料の調製方法を試行錯誤することで、今回の解析で EXAFS 解析ができなかった元素の EXAFS 領域を取得することができれば、さらに詳細に Gal の Au や Pd に対する吸着機構を解明することができると思われる。