

Mo 硫化物クラスター担持ゼオライトの EXAFS 測定

工学部総合試験所

谷口 貢, 辰巳 敬

1. 緒 言

種々の触媒活性を示すMoと多機能な担体であるゼオライトの組み合わせは、触媒として大変魅力的なものである。カチオン交換体であるゼオライトへの最も有効な活性金属担持法はイオン交換法であると考えられるが、Mo種はほとんどがアニオンとして存在するため、Mo種をイオン交換法によりゼオライトに導入した例は少ない。本研究では、近年新規に合成された正電荷を持つMo硫化物クラスター $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 及びMoNi硫化物クラスター $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Fig.1)に着目し、イオン交換法によるゼオライトへの担持を試みた。クラスターは担持前にはX線構造解析により構造が決定されるが、ゼオライトに担持された後はクラスターが分子単位で分散しているためX線構造解析を行うことはできず、EXAFS以外に有力な構造解析手段がない。本稿ではMo及びMoNiクラスターのEXAFSを測定し、ゼオライトへの担持前後でのクラスターの構造変化を評価した結果を述べる。

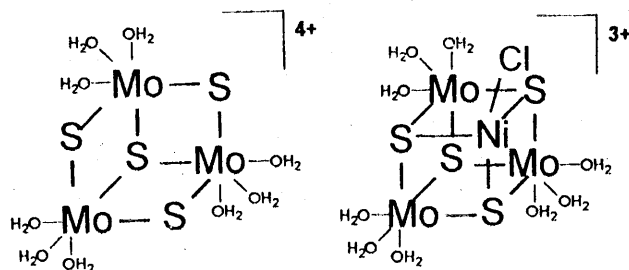


Figure 1 Structure of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

2. 実 験

Mo硫化物クラスター及びMoNi硫化物クラスターは文献記載の方法[1,2]により合成した。ゼオライト(NaYまたはKL)への担持はイオン交換法により行い、 $\text{Mo}_3\text{S}_4/\text{NaY}$ (Mo loading 5.0 wt%), $\text{Mo}_3\text{S}_4/\text{KL}$ (2.1wt%), $\text{Mo}_3\text{NiS}_4/\text{KL}$ (1.8 wt%)を得た。EXAFSスペクトル測定は工学部総合試験所強力X線実験室で行った。装置はRigaku R-EXAFS 2100Sを用いた。Mo K-edge EXAFSの測定はX線源としてWフィラメント、Cuターゲットを用い出力30kV-280mAで、透過法によりおこなった。回折結晶Ga(400), I₀カウンタXe, IカウンタSSDをそれぞれ用いた。Ni K-edge EXAFSの測定はX線源としてLaB₆フィラメント、Moターゲットを用い出力16kV-500mAとした。MoNiクラスターのEXAFS測定は透過法により行い、ゼオライト担持後のMoNi硫化物クラスターのEXAFS測定は蛍光法によりおこなった。担持触媒について蛍光EXAFSを測定した理由は、透過法とすると担体ゼオライト及び共存するモリブデンによる吸収が大きく、Ni担持量が小さいために十分なS/N比がとれないためである。分光結晶Ga(440), I₀カウンタKr, IカウンタSSDをそれぞれ用いた。測定したスペクトルの解析はIBM PC互換機上で動作するソフトウェアRigaku REXを用いた。

3. 結果と考察

3.1 Mo 硫化物クラスターの局所構造

Fig. 2 に k^3 の重みをかけた EXAFS 振動 $\chi(k) \times k^3$ を示す。Mo₃S₄/NaY, Mo₃S₄/KL 共に Mo クラスタとほぼ同じピーク位置, 振幅を示しており, 担持前後での大きな曲線の変化は認められない。Mo₃S₄/NaY, Mo₃S₄/KL で $k = 10 \sim 14$ の範囲でノイズが目立つのは, これらの Mo 担持量がそれぞれ 5.0 wt%, 2.1 wt% と小さいため高い k 領域で S/N 比が悪くなったものである。従って EXAFS 振動からはクラスターの構造が担持前後で大きく変化しているとは認められない。

EXAFS スペクトルのフーリエ変換結果を Fig. 3 に, そのカーブフィッティングによる解析結果を Table 1 にそれぞれ示す。Mo クラスタの構造の文献値 [3] も併せて示した。Mo クラスタについてカーブフィッティングを行った結果, すべてのパラメーターでほぼ X 線構造解析により決定された文献値との一致をみた。Mo₃S₄/NaY の解析結果は, 担持前に比べ第一ピーク (Mo-O, Mo-S) のピークがやや大きく, 第二ピーク (Mo-Mo) がやや小さいものとなった。これは EXAFS スペクトルで $k = 3 \sim 10$ の範囲で振幅が大きく, $k = 10 \sim 14$ の範囲で振幅が小さくなっていることに対応する。後者の振幅が小さくなった理由のひとつに S/N が悪くなっていることが挙げられる。カーブフィッティングを行なった結果, モリブデンについては配位数, 結合距離ともにほぼ担持前と一致した。S については, 結合距離はほぼ一致し, 配位数がやや増加した結果となった。これらの結果から, ゼオライト担持後もクラスターの構造はほぼ保持されていると結論できる。

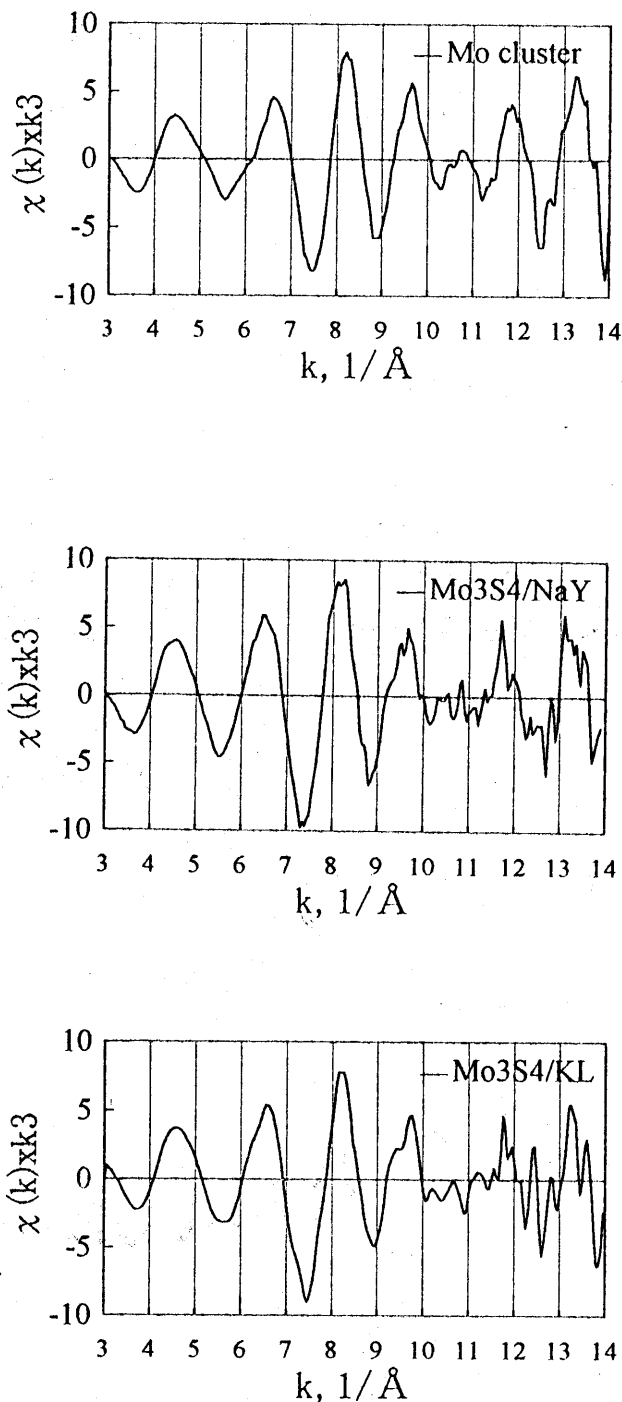


Figure 2 Mo K-edge EXAFS spectra of Mo cluster loaded on zeolites

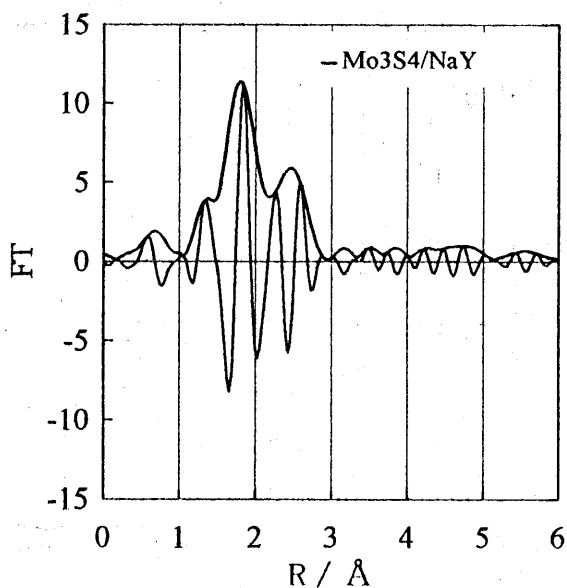
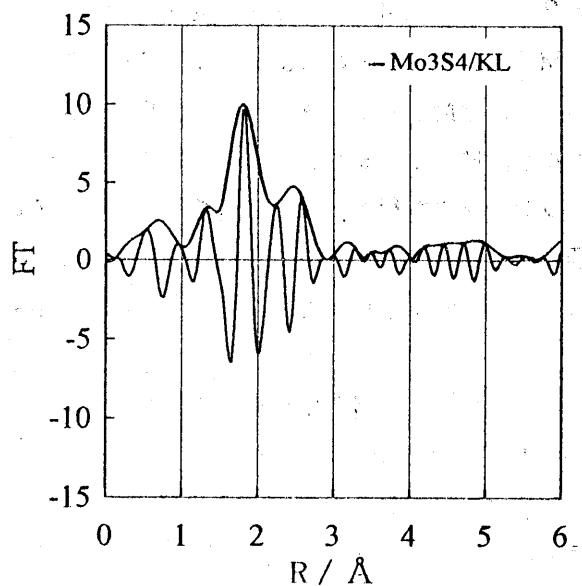
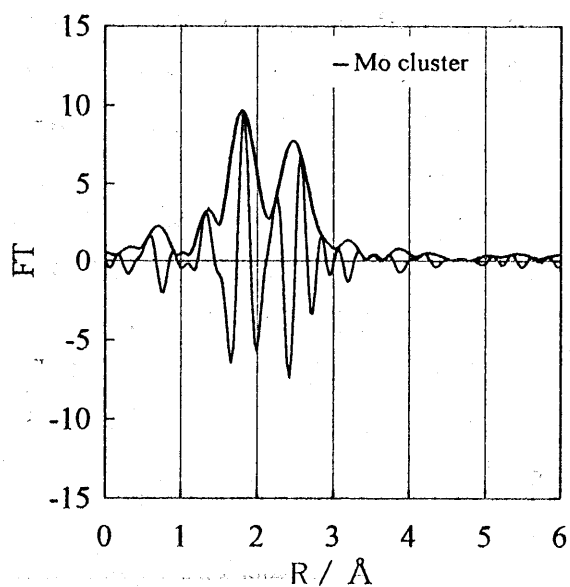


Figure 3 Fourier transforms of Mo K-edge EXAFS of Mo cluster loaded on zeolites

Table 1 Curve fitting results of Mo K-edge EXAFS data for Mo cluster and Mo₃S₄/zeolite

Sample	Mo-S		Mo-Mo		Mo-O	
	<i>N</i> ^a	<i>R</i> (nm) ^b	<i>N</i> ^a	<i>R</i> (nm) ^b	<i>N</i> ^a	<i>R</i> (nm) ^b
[Mo ₃ S ₄ (H ₂ O) ₉]Cl ₄ ^c	3.0	0.230	2.0	0.274	3.0	0.218
[Mo ₃ S ₄ (H ₂ O) ₉]Cl ₄	2.9	0.230	2.0	0.274	3.3	0.218
Mo ₃ S ₄ / NaY	3.5	0.232	2.0	0.276	3.9	0.217
Mo ₃ S ₄ / KL	3.0	0.231	1.7	0.278	2.7	0.216

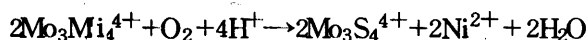
^a Coordination number.

^bRadial distance from the absorber to the backscatterer atom.

^c Crystallographic data from ref.3. The radial distance between Mo and S was determined by taking an average of one Mo-(μ₃-S) (0.2337 nm) and two Mo-(μ₂-S) (0.2283 nm).

3.2 MoNi 硫化物クラスターの局所構造

MoNi クラスターのMo K-edge EXAFS スペクトルはMo クラスターと極めて類似したものとなり、MoNi クラスターとして解析しカーブフィッティングを行うことは不可能であった。その理由はMo-MoとMo-Niの距離がきわめて近くピークの分離が不可能であること、Niによる散乱がMoに比べ弱いこと、Mo周りのNiの配位数が1であるのに対しMoが2であることによる。そこでNi K-edge EXAFSの測定を試みた。フーリエ変換した結果をFig. 4に、カーブフィッティングから得られたパラメータをTable 2にそれぞれ示す。本研究で用いたMoNi 硫化物クラスター $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ のX線構造解析については報告がないので、参考のため $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ と $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{Hnta})(\text{nta})_2\text{Cl}]^{5-}$ の文献値[4]を示した。MoNi 硫化物クラスター $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ のカーブフィッティング結果は他のMoNi クラスター $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ と $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{Hnta})(\text{nta})_2\text{Cl}]^{5-}$ の値と良い一致を示した。担持後の試料 $\text{Mo}_3\text{NiS}_4/\text{KL}$ でもNi-Moに起因するピークが観察され、結合距離がほぼ等しかったことと併せてMoNiクラスターの特徴的なキューバン型構造が残っていることが示された。Ni-S及びNi-Moの配位数の減少が観察されたが、これは下式に示したクラスターの酸素による分解[2]が一部で起こっているためと解釈される。



分解してできた Ni^{2+} はゼオライトのカウンターカチオンとイオン交換して $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ として存在し、それに伴いNi-Oという結合が生じ、第一シェルNi-Sの見かけの結合距離が短くなったものと解釈できる。

以上のようにして得られたNi-Moの結合距離、配位数をMo K-edge EXAFSのカーブフィッティングのパラメーターに固定して用い、解析を行った。

MoNi クラスターのMo K-edge EXAFSのフーリエ変換結果をFig. 5に、カーブフィッティング結果をTable 3にそれぞれ示す。Mo-OとMo-Moの配位数に2割程度の差異が認められるが、他のパラメータはMoNi クラスター $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ と $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{Hnta})(\text{nta})_2\text{Cl}]^{5-}$ の値とおおむね一致した。担持後の試料 $\text{Mo}_3\text{NiS}_4/\text{KL}$ ではMo-Oの配位数の減少がみられた他は、MoNi クラスターに近いパラメータを与え、Mo クラス

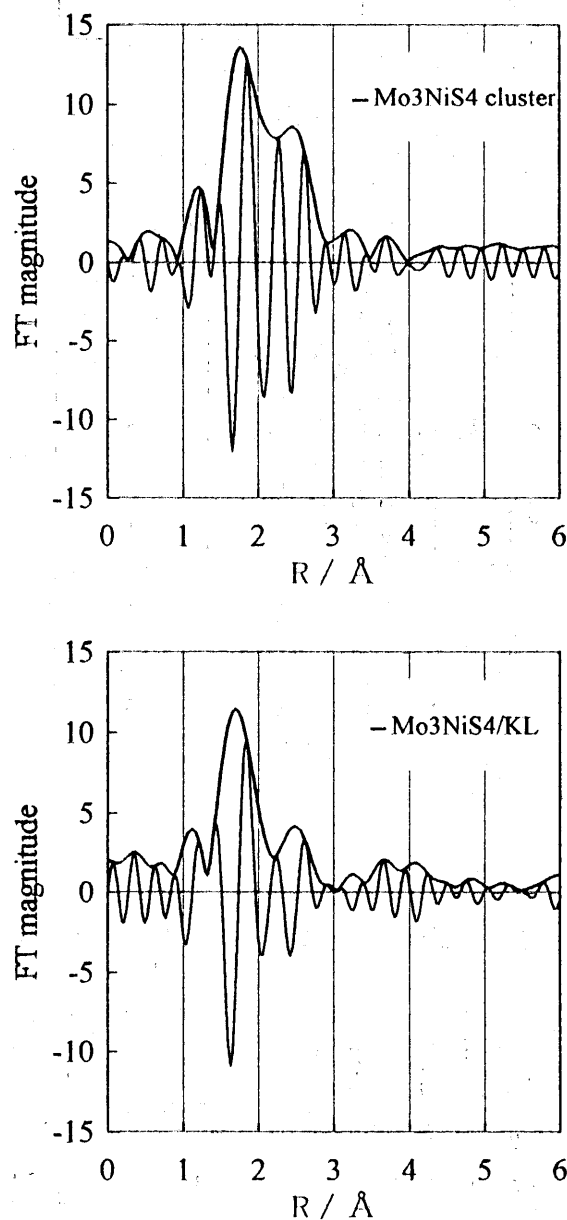


Figure 4 Fourier transform of Ni K-edge EXAFS of MoNi cluster loaded on KL

Table 2 Curve fitting results of Ni K-edge EXAFS data for MoNi cluster and KL supported catalysts

Sample	Ni-S		Ni-Mo		Ni-Cl		Ni-O	
	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b
[Mo ₃ NiS ₄ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺ ^c	3.0	0.220	3.0	0.264	-	-	1.0	0.196
[Mo ₃ NiS ₄ (Hnta)(nta) ₂ Cl] ⁵⁻ ^d	3.0	0.222	2.0	0.267	1.0	0.224	-	-
	Ni-S (Cl)		Ni-Mo		Ni-O			
	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b
[Mo ₃ NiS ₄ Cl(H ₂ O) ₉] ³⁺	2.9	0.222	3.0	0.267	-	-	-	-
Mo ₃ NiS ₄ / KL	2.5	0.217	1.90	0.269	-	-	-	-

^a Coordination number.

^b Radial distance from the absorber to the backscatter atom.

^c Crystallographic data from ref.4

^d Crystallographic data from ref.4; nta = nitrilotriacetate anion, N(CH₂COO)³⁻.

Table 3 Curve fitting results of Mo K-edge EXAFS data for MoNi cluster and Mo₃NiS₄ /KL

Sample	Mo-S		Mo-Mo		Mo-Ni		Mo-O	
	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b	N^a	R (nm) ^b
[Mo ₃ NiS ₄ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺ ^c	3.0	0.234	2.0	0.276	1.0	0.264	3.0	0.220
[Mo ₃ NiS ₄ (Hnta)(nta) ₂ Cl] ⁵⁻ ^d	3.0	0.235	2.0	0.278	1.0	0.267	-	-
[Mo ₃ NiS ₄ Cl(H ₂ O) ₉] ³⁺	3.0	0.230	1.6	0.280	1.0	0.267	3.7	0.221
Mo ₃ NiS ₄ / KL	2.8	0.230	2.0	0.280	0.65	0.269	1.2	0.210

^a Coordination number.

^b Radial distance from the absorber to the backscatter atom.

^c Crystallographic data from ref.4. The radial distance between Mo and S was determined by taking an average of one Mo-S (0.2349 nm) and two Mo-S (0.2334 nm).

^d Crystallographic data from ref.4. nta = nitrilotriacetate anion, N(CH₂COO)³⁻. The radial distance between Mo and S was determined by taking an average of one Mo-S (0.2349 nm) and two Mo-S (0.2343 nm).

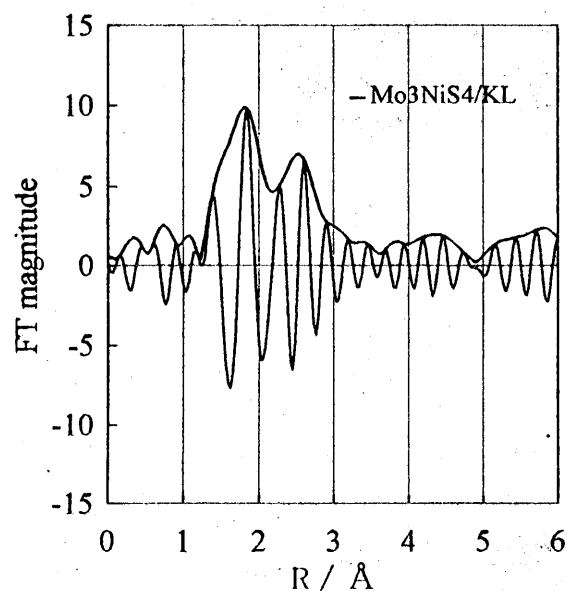
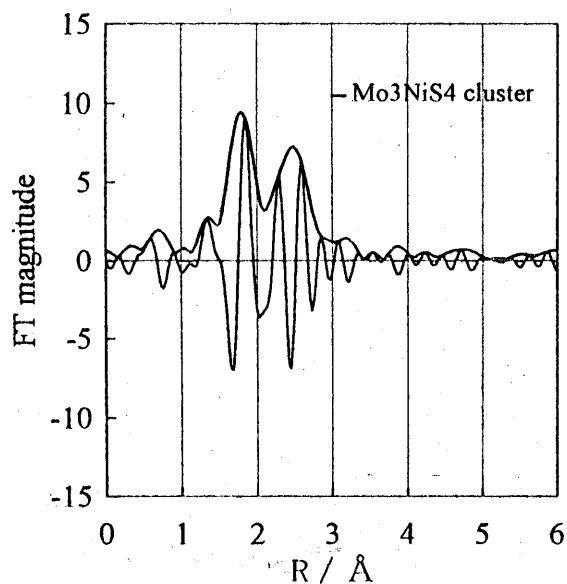


Figure 5 Fourier transform of Mo K-edge EXAFS spectra of MoNi cluster loaded on KL

ターの不完全キューバン型構造が大きく変化している傾向はみられなかった。

以上の結果から、MoNi クラスタはイオン交換法による担持後一部が空気酸化により分解を受けているもののMoNi クラスタのものと思われるNi-Mo の配位も確認され、MoNi 硫化物クラスタがほぼ構造を保ったままゼオライトに担持されたといえる。

4. 結 論

ゼオライト担持後のMo 硫化物クラスタ及びMoNi 硫化物クラスタの構造解析をEXAFSを用いて行なった。その結果、Mo 硫化物クラスタはMo K-edge EXAFS 解析により担持後も構造は保たれていた。MoNi 硫化物クラスタの構造解析はMo K-edge EXAFS からは困難であったが、蛍光法によるNiK-edge EXAFS の測定により解析可能となった。解析を行った結果、酸化による若干の分解が認められたものの、ほぼ構造は保たれていた。

謝 辞

理学部の朝倉清高助教授にはEXAFSの測定、解析の両面で貴重な助言とご指導をいただいた。また、工学部総合試験所強力X線室の小野勝男助手と府川和弘技官、理学電機株式会社の田口武慶氏には実験面でご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

1. T. Shibahara, M. Yamasaki, G. Sakane, K. Minami, T. Yabuki, and A. Ichimura, *Inorg. Chem.*, 31, 640 (1992).
2. P. W. Dimmock, G. J. Lamprecht, and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 955 (1991).
3. H. Akashi, T. Shibahara and H. Kuroya, *Polyhedron*, 9, 1671 (1990)
4. T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi and T. Katayama, *Inorg. Chem.*, 30, 2693 (1991)