

R1009

リンモリブデン酸化合物の P K-XANES 分析

P K-edge XANES study on Molybdophosphoric acid

水谷浩一^a, 田川雄一^a, 中西 康次^b, 渡辺巖^b
 koichi Mizutani^a, Yuichi Tagawa^a, Koji Nakanishi^b, Iwao Watanabe^b

^a三菱レイヨン株式会社, ^b立命館大学 SR センター

^aMitsubishi Rayon co., Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

リンモリブデン酸化合物の主要構成元素周辺の構造と酸化状態の情報取得を行う一環で、P K-XANES 分析を行った。含有 P は低濃度であるので自己吸収を懸念したが、良好なスペクトルを得ることができ、本化合物系のデータ蓄積に貢献した。今後はリンモリブデン酸系化合物について理論計算を行い実験スペクトルの解釈を行う予定である。そしてリンモリブデン酸化合物が関与する作用機構などの研究に役立てる。

We analyzed P K-edge XANES for understanding of the structures and oxidation states around the target elements in the molybdophosphoric acid. Phosphorous is low concentration in it. So, the self-absorption was concerned. But we could obtain good spectrum data and contributed to accumulate this compound information. We'll study theoretical calculation about this compound and interpret the experiment spectrums. And we'll study such as the catalytic reaction mechanism that the molybdophosphoric acid participates in.

Keywords: heteropric acid, molybdophosphoric acid, P K-XANES

背景と研究目的: リンモリブデン酸系化合物はヘテロポリ酸の一種として知られ、その特色を利用して、エレクトロクロミズム材料、選択酸化触媒などに広く使われている。本化合物については発色機構や触媒機構などに不明な点が依然残されている。種々の解析による本質解明により、更なる高性能化と応用展開が期待される。そこで主要構成元素の周辺構造と酸化状態の情報取得をすすめているが、今回注目したのはP周辺の情報であり、P K-XAFS分析が有効と考えられる。しかし調査の結果、測定事例が極めて少ないことがわかった。PのK殻吸収端エネルギーは低く自己吸収を伴うケースが多いので、事例がないのかもしれない。そこで、①リンモリブデン酸系化合物について信頼性あるP K-XANESスペクトルが取得できることを実証して蓄積し、②リンモリブデン酸系化合物について基本構造情報を取得・考察し、③今後の各種検討に役立てる。

実験:**試料**

- リンモリブデン酸塩試薬
 $H_3PMo_{12}O_{40}$ $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$

- リントングストモリブデン酸塩試薬
 $H_3PW_{12}O_{40}$ $H_3PW_{11}Mo_{10}O_{40}$ $H_3PW_1Mo_{11}O_{40}$
- リンバナドモリブデン酸塩試薬
 $H_4PVMo_{12}O_{40}$ $H_5PV_2Mo_{12}O_{40}$ $H_6PV_3Mo_{12}O_{40}$
 $H_7PV_4Mo_{12}O_{40}$

※結晶水は何れもnH₂O

標準試料

$FePO_4 \cdot 4H_2O$
 85% H_3PO_4 H_3PO_3 33% H_3PO_2

試料調製

試料はカーボンテープに試料を極薄くすり付けた。また85% H_3PO_4 や33% H_3PO_2 の液状試料は透明樹脂袋に密封して使用した。

装置

立命館大学SRセンター BL-10にてPIのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はKTP(011)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)とシリコンドリフト検出器による部分蛍光収量にて行った。

結果、および、考察:

最初に、標準の $FePO_4 \cdot 4H_2O$ とリン酸系試料の XANES 測定を行った。 $FePO_4 \cdot 4H_2O$ は今回の全データについてエネルギー基準とした。結果を Fig.1 に示す。

85% H_3PO_4 や 33% H_3PO_2 の液状試料には自

己吸収の懸念があったが、良好なデータを得ることができた。なお、これらは含水物であるので水の配位が反映されている可能性があり、その点には注意して取り扱う。

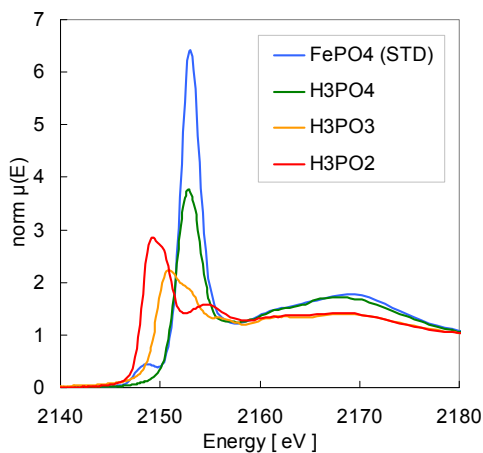


Fig.1 FePO₄(STD)とリン酸系試料 XANES

次にリンモリブデン酸塩試薬について測定した結果を Fig.2 に示す。

リンモリブデン酸は P 含有量が低いので、低エネルギーの P の K 吸収端は自己吸収を伴う懸念があった。しかし良好なスペクトルを得ることができた。

ところで、リンモリブデン酸は対称性が良いので中心の PO₄ には歪みがないと考えられ、ひいては p 軌道の分裂はないことを予想したが、測定結果は 2 つに分裂していた。

今後、理論計算を行って実験スペクトルの解釈を行う予定である。

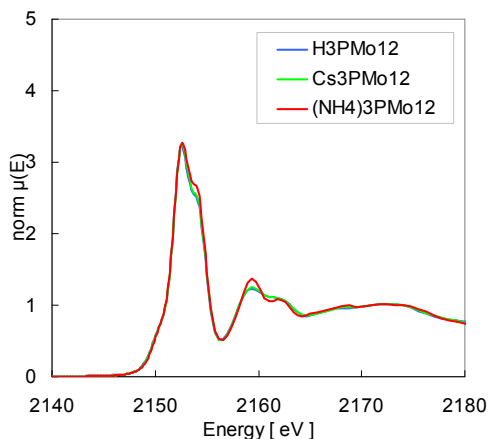


Fig.2 リンモリブデン酸塩の XANES

次に、リンモリブデン酸の Mo を一部 W 置換した試薬について測定した結果を Fig.3 に示す。W 置換数が増えると、ピークの分裂状況が変化した。W は Mo より原子径が大きいため、PO₄ と距離をとって PO₄ の対称性がよりよくなり分裂しなくなると予想した。

しかし W 置換数が増えると、2 本または 3 本への分裂が示唆され、またエネルギー位置の変化もみられた。

これらについても、理論計算を行って実験スペクトルの解釈を行う予定である。

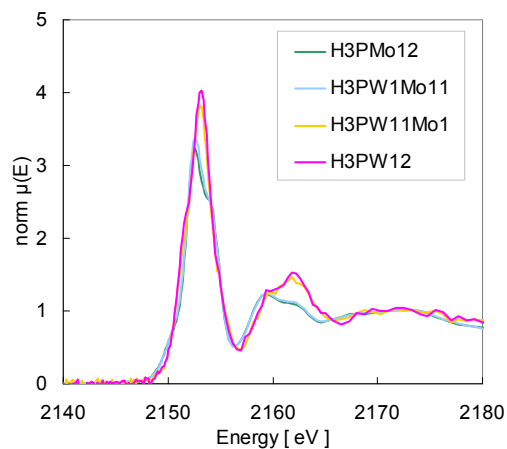


Fig.3 W 置換リンモリブデン酸の XANES

最後に、リンモリブデン酸の Mo を V に置換した試薬について測定した結果を Fig.4 に示す。

V 置換数が増えると低エネルギー側のピーク強度が弱くなる方向に、高エネルギー側のピーク強度が強くなる方向に変化した。なお H₅PV₂Mo₁₂O₄₀ 試薬のデータは幅広いピーク 1 つであり、上記傾向と不連続である。不純物の多い可能性があり、注意して取り扱う。

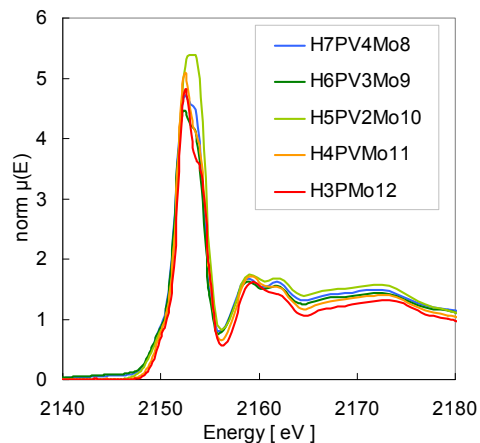


Fig.4 V 置換リンモリブデン酸の XANES

以上、①リンモリブデン酸系化合物について信頼性ある P K-XANES スペクトルが取得できることを実証し蓄積した。②今後、理論計算を行い実験スペクトルの解釈を行う予定である。そして得られた考察を③関連の作用機構などの研究に役立てる。

論文・学会等発表 未定