



# 硬 X 線 XAFS による酸化物担持バナジウム置換リンモリブデード触媒の電子状態解析

矢部智宏、鈴木崇哲、山口和也  
東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻

キーワード：ポリオキシメタレート，バナジウム置換リンモリブデード担持触媒，担体効果

## 1. 背景と研究目的

欠損型ポリオキシメタレート(POM)のテトラブチルアンモニウム塩(TBA-POM)に量論量の金属源を反応させることで、核数を制御しながら金属多核構造を導入可能である<sup>[1]</sup>。一方、TBA-POM を酸化物に担持し、POM のアニオン構造を維持したまま対カチオンを Cs<sup>+</sup> に交換する手法は未確立である。そこでモデル分子として選定した V 単核導入ポリオキシモリブデートテトラブチルアンモニウム塩 (TBA-PVMo11)を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持し、種々の Cs 前駆体を用いて Cs 塩へのカチオン交換を行った。本実験では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持前後の TBA-PVMo11, Cs-PVMo11 の電子状態に関して V-K XANES より詳細に検討した。

## 2. 実験内容

TBA-PVMo11 の合成は既報に従った<sup>[2]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 TBA-PVMo11 (TBA-PVMo11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、incipient wetness 法にて調製した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Cs-PVMo11 (Cs-PVMo11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、上記の TBA-PVMo11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Cs 前駆体エタノール溶液に加えカチオン交換を行った。測定サンプルはそれぞれの触媒と窒化ホウ素を少量のエタノールを用いて湿式混合し、厚さ数 mm 程度のペレットを作成した。V-K 端 XANES 測定は常温、蛍光法で測定を行い、エネルギー補正のリファレンスには V foil を用いた。V<sup>5+</sup>と V<sup>4+</sup>のリファレンスに V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> (acac: アセチルアセトナート)を用いた。

## 3. 結果および考察

TBA-PVMo11, Cs-PVMo11, TBA-PVMo11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cs-PVMo11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の V-K 端 XANES スペクトルを図 1 に示す。これら触媒の XANES スペクトルにおけるプレエッジピークのエネルギーは全て V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と同じであり、5 価と考えられる。また、TBA-PVMo11 は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持前後でほとんど XANES スペクトルは変化していない。XRD にて TBA-PVMo11 に由来するピークが見られており、バルクの TBA-PVMo11 と同様の XANES スペクトルを示したと考えられる。一方 Cs-PVMo11 は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持前後で XANES スペクトルが変化しているが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のスペクトルとは一致しない。ラマン分光法や NMR より Cs-PVMo11 のアニオン構造が維持していること、STEM より Cs-PVMo11 が分散し大きな粒子が観測されないことを確認しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との相互作用で XANES スペクトルが変化したと考えられる。

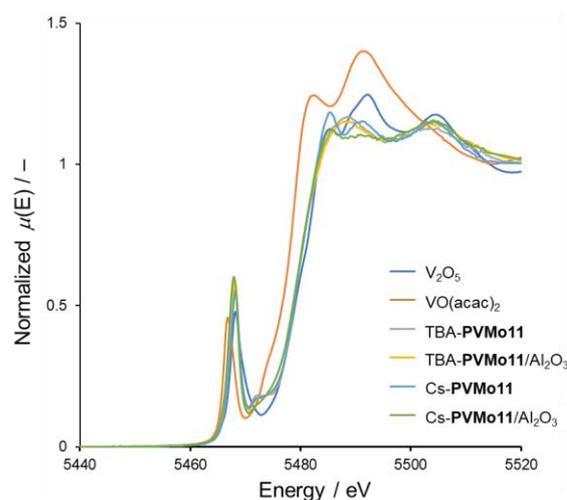


図1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持V置換ポリオキシモリブデードの V-K端XANESスペクトル

## 4. 参考文献

1. Y. Sunada, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 469, 214673.
2. K. Nomiya, K. Yagishita, Y. Nemoto, T. Kamataki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 126, 43–53.