

XAFS 分光による強酸性溶液中でのポリモリブデン酸の構造研究 XAFS study on structural change of polyoxomolybdate in highly acidic solution

佐伯盛久^{1,*}, 岡本芳浩², 下山巖², 蓬田匠²

¹ 量子科学技術研究開発機構, 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

² 日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

Morihisa Saeki^{1,*}, Yoshihiro Okamoto², Iwao Shimomura², and Takumi Yomogida²

¹QST, 2-4 Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1106, Japan

²JAEA, 2-4 Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195, Japan

1 緒言

ポリモリブデン酸 $[\text{Mo}_m\text{O}_y]^{n-}$ は複数のモリブデン原子Moが酸素原子Oを介して結合し、集合体を形成したものであり、元素を選択的に吸着したり、光触媒活性を示す、機能的な材料として知られている。また原子力分野においては、再処理プロセスにおいて作成する高レベル放射性廃液中でポリモリブデン酸が形成され、それが沈殿物となりプロセスを阻害する原因となっているため、ポリモリブデン酸の強硝酸溶液中での挙動には興味を持たれている。

モリブデンは中性の水溶液中では6価負イオン $[\text{Mo}(\text{IV})\text{O}_4]^{2-}$ として安定に存在するが、酸を加えるとpH5-6の領域で脱水縮合反応



を起こし、7個のMoを含むポリモリブデン酸 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ を形成する。さらに酸濃度を高めると脱水縮合反応がさらに進行し、pH 1よりも大きい酸濃度領域では $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ などの8-36個のMo原子を含むポリ酸やそのプロトン付加体を形成することが、化学平衡論に基づく起電力測定法などにより精密に調べられている[1]。

一方、pH 1よりも小さい酸濃度領域では、pH 1付近で形成されていた $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ が分解し、pH 0付近で $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ が形成されると考えられている(図1)[2]。pH 0-1の領域には等電位点が存在し、この領域で負イオンだったポリモリブデン酸が正イオンに変化する。このように、 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-} \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ の変化は電荷の反転を伴うものであり、かつ幾何構造も大きく変化しているため、その間に両者をつなぐ中間構造が存在する可能性があるが、これまでにその報告例はない。

pH 0-1のような強酸性領域では化学平衡論に基づく構造決定は困難なので、ラマンや核磁気共鳴、X線吸収などの分光法による構造解析が必要になる。そこで、本課題ではX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)分光により、強酸領域における HNO_3 および HCl 溶液中でのポリモリブデン酸の構造を調べ、 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ と $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ の間に存在する可能性のある中間構造を探索した。

2 実験

ポリモリブデン酸の溶液試料は、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶を純水に溶解したものを準備し、そこに HNO_3 または HCl 溶液を加えて酸濃度を調整した。調整した2 mL程度の試料は光路長10 mmのキャップ付石英セルに入れ、Mo K-edge (20.0 keV) 近傍で透過型XAFSを測定した。分光結晶はSi(111)を用い、測定はBL-27Bにおいて行った。また、固体試料は吸収端におけるエッジジャンプ $\Delta\mu(E)$ が1程度になるように窒化ホウ素粉末と混ぜて濃度を調整し、プレス機でペレット状に整形したものを測定した。

3 結果および考察

0.1-1.0 M HNO_3 と HCl 溶液中で30 mM $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 溶液の広域X線吸収微細構造(EXAFS)を測定した。図2に、測定したEXAFS振動を、 $k=3.5-18 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域でフーリエ変換することによって得た、動径構造関数を示す。なお、EXAFS振動の変換に際し、長距離側のバンドを強調するため、 k^3 の重みをかけ

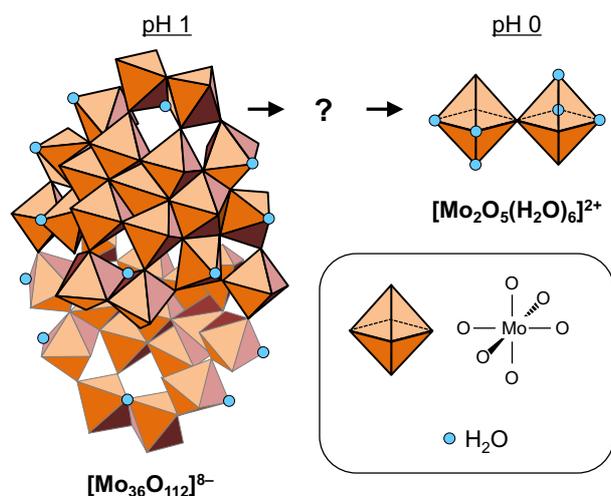


図1 強酸性溶液中でのポリモリブデン酸の構造変化

た。R=1-2 ÅのバンドはMo-O、R=2.5-3.5 ÅのバンドはMo-Moの原子間距離に対応する。HNO₃とHCl溶液の結果を比較すると、0.15-1.0 Mの酸濃度領域では、動径構造関数の形状は一致している。これは、生成するポリモリブデン酸の構造が、共存する負イオン(NO₃⁻およびCl⁻)の影響を受けることなく、プロトン濃度のみで決まることを示している。一方、0.1 M HNO₃とHCl溶液ではMo-Moバンドの形状が異なっており、この濃度では負イオンがポリモリブデン酸の構造に関与していると予想される。さらに、0.15-1.0 Mの酸濃度領域における動径構造関数の酸濃度依存性に注目すると、酸濃度の増加につれ、

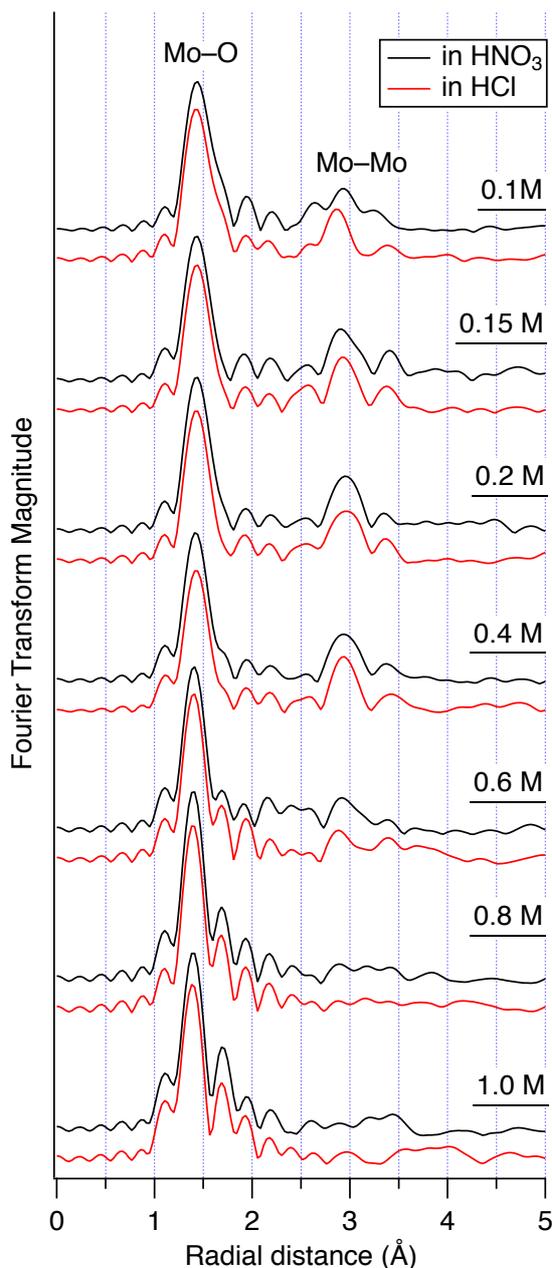


図2 0.1-1.0 M HNO₃およびHCl溶液中でのポリモリブデン酸の動径構造関数

Mo-Moバンドが弱まり、またMo-Oバンドの形状も変化することがわかる。この酸濃度領域では[Mo₃₆O₁₁₂]⁸⁻が[Mo₂O₅(H₂O)]²⁺に変化するので、Mo-Moバンド強度の減少はポリモリブデン酸中に含まれるMo原子数の減少を意味すると考えられる。

ところで酸性溶液中でのポリモリブデン酸研究では、溶液から結晶を作成し、その構造をX線回折やラマン・赤外分光で調べることにより、その構造を特定することが行われている。しかし、結晶化したポリモリブデン酸の構造は、溶液中のものとは異なる可能性があるにも関わらず、その検討はあまりなされていない。そこで、0.1-0.2 M HNO₃溶液を常温で1日程度放置し、生成したポリモリブデン酸結晶のEXAFSを測定して、同じ濃度のHNO₃溶液中のものと比較した(図3)。その結果、0.1 Mと0.2 Mでは、特にMo-Moバンド領域で、溶液中のポリモリブデン酸は結晶と異なる構造をとることがわかった。一方、0.15 M溶液から採取されたポリモリブデン酸のEXAFSは溶液中のものとはほぼ一致しており、この濃度では溶液中の構造を保ったまま結晶化していることがわかった。さらに0.15 M溶液から採取されたポリモリブデン酸のラマンスペクトルを測定すると(NH₄)₈Mo₃₆O₁₁₂結晶のものと一致しており、この酸濃度ではポリモリブデン酸は[Mo₃₆O₁₁₂]⁸⁻として存在していることが確認できた。

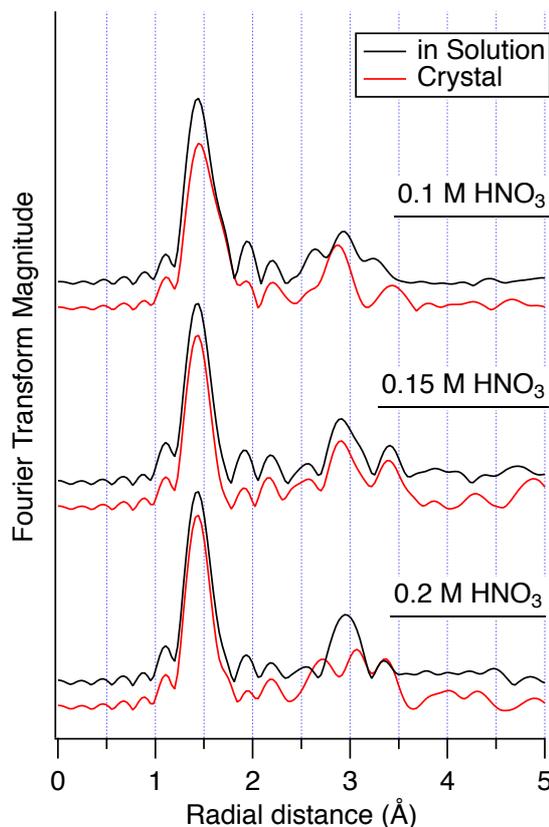


図3 0.1-1.0 M HNO₃溶液および溶液から作成したポリモリブデン酸の動径構造関数

4 まとめ

強酸性領域 (0.1–1.0 M) におけるポリモリブデン酸の構造をEXAFSにより調べた。その結果、0.15–1.0 Mの領域では、酸の種類に依らず、ポリモリブデン酸の構造はプロトン濃度のみ依存することがわかった。一方、酸性溶液から生成するポリモリブデン酸結晶のEXAFSを、溶液中のものと比較した結果、0.15 Mでは溶液中の構造を再現したポリモリブデン酸結晶を得られることがわかった。さらに、その結晶のラマン測定を行うことにより、0.15 M HNO₃溶液中ではポリモリブデン酸は[Mo₃₆O₁₁₂]⁸⁻として存在していることが確認できた。

今後は、0.2 M HNO₃よりも強酸性領域側のEXAFSスペクトルの解析を進め、[Mo₃₆O₁₁₂]⁸⁻と[Mo₂O₅(H₂O)]²⁺の間に存在する可能性のある中間構造の探索を進めていく。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費15H04248の助成を受けて行いました。

参考文献

- [1] Y. Sasaki and L. G. Sillén, *Ark. Kemi* **29**, 253-277 (1967).
- [2] M. T. Pope, In *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer: Berlin, Chapter 2, pp 15-48 (1983).

* saeki.morihisa@qst.go.jp