

非晶質モリブデン酸塩の
フォトクリスタリゼーション

神戸大学理学部助手

枝 和男

「非晶質モリブデン酸塩のフォトクリスタリゼーション」

1. 研究の背景と目的

我々は機能性物質の創製あるいは創製方法の開発を目指し、多様な性状を示すことで知られるモリブデンの化合物をモデル物質として、物質の構造と物性の関係の解明を行うとともに、新しい合成プロセスの開発を行ってきた。その中で広い不定比領域をもつ化合物の組成を適宜調製し、物質合成の出発物質に利用することが非常に有効な物質の合成法になることを明らかにした。^{1,2)}この方法は単一相からの物質の合成を可能にするため、合成の際の不要な物質移動をなくし、合成温度の低温化を可能にする。そして、合成温度の低温化は合成の際に物質の取る構造を熱力学的要因により変え得るため、これまで合成出来なかった新たな構造をもつ物質の生成をも可能にする場合があることも示した。³⁾従って、我々は不定比性を持つ非晶質物質も、他の機能性物質を合成するための有効な出発物質になり得る興味ある研究対象であると考えている。また、非晶質物質は明確な構造あるいは組成などを取らず、その研究手法の制約などのため、結晶物質に比べ研究対象となりにくい反面、非晶質であるが故の特別な物性を示し、新しい技術あるいは素材を提供する場合も少なくない。この非晶質であるが故の機能（新機能）への期待と未開拓な領域をもつと言う理由から我々は非晶質物質に興味をもっており、様々な角度から非晶質塩についても調べてきた。その中で、最近、我々は物質科学の上で興味あるトンネル構造を持つデカモリブデン酸塩の生成領域近傍で生成する非晶質モリブデン酸塩が、光により結晶化する現象を新たに見い出した。この現象は大変おもしろく、どのような機構でこの現象が起こるのかに興味をもたれる。本研究ではその機構を理解するため、まず非晶質塩と結晶化後に生成する物質であるデカモリブデン酸塩の組成・構造的な関わり、あるいは、熱力学的な関係について調べることを目的とした。

2. 研究方法・研究内容

非晶質モリブデン酸塩の合成

モリブデン酸塩はモリブデン酸アルカリ塩 (A_2MoO_4) 溶液を硝酸により酸性にすることによって得た。モリブデン酸ナトリウム溶液はモリブデン酸ナトリウム・二水化物を直接蒸留水に溶かすことにより得、ナトリウム以外のモリブデン酸塩溶液は化学量論比の炭酸塩 (A_2CO_3) と三酸化モリブデン (MoO_3) の混合物を蒸留水に溶解させることにより得た。モリブデンの濃度と溶液の酸性化度 (HNO_3/Mo) を変化させ生成する沈殿物の変化を粉末X線回折により追跡し、非晶質塩を単一相で合成できる条件を探した。

組成の決定

試料中の水の含量は TG-DTA により、アルカリ及びモリブデン含量は原子吸光法により求めた。TG-DTA は MAC SCIENCE 社製 TG-DTA2010 システムを用いて行い、通常の測定では、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で窒素雰囲気中室温から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲について測定した。参照試料には Al_2O_3 を用いた。原子吸光分析はセイコー電子工業 (株) 社製 SAS7500A 原子吸光分析装置を用いて行った。Li の測定には 670.78 nm 線を、Na には 589.00 nm 線、K には 766.49 nm 線、Rb には 780.02 nm 線、Cs には 852.11 nm 線、Mo には 313.26 nm 線を使用した。

構造の解析

非晶質塩の構造を調べるため、X線回折データから動径分布を求めるとともに、X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルと赤外吸収スペクトルの測定を行った。

粉末 X 線回折：X線回折の測定は湾曲グラフィット・モノクロメーターを備えた MAC SCIENCE 社製 MXP3VHF X線回折装置を用いて行った。通常の測定は連続スキャン法により行い、 $10 - 60^\circ$ の 2θ 範囲について 0.02° 間隔でデータを収集した。動径分布解析用のデータはステップ・スキャン法により行い、 $3 - 150^\circ$ の 2θ 範囲を 0.1° 間隔でデータ収集を行った。それぞれの角度でのデータ積算時間は最低のカウント数が 10000 を下回らないように決めた。入射 X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。動径分布解析で干渉関数を求める際の規格化は Krogh-Moe-Norman 法を用いて行い、解析に必要な原子散乱因子は "International Table for X-ray Crystallography", vol. C, 1992 の値を使用した。

XANES：岡崎分子科学研究所 UVSOR 施設のビームライン BL-7A を用いてモリブデンの L 吸収端近傍構造スペクトルを測定した。測定は $\text{Ge}(111)$ の二結晶モノクロメーターを用い、全電子収量法で行った。

赤外分光法：スペクトルの測定はパーキン・エルマー社製スペクトラム 2000 FT-IR 分光装置を用いて行った。測定用試料は KBr 錠剤法で調製された。

標準生成熱の決定

生成反応式中のすべての物質について同一カロリメトリー溶液に対する溶解熱を測定し、Hess の総熱量保存則に基づいて標準生成熱を決定した(溶液カロリメトリー)。本研究では非晶質モリブデン酸塩の生成反応式として非晶質モリブデン酸塩以外の物質の標準生成熱が既知となる仮想生成反応式 $x\text{AlCl}(l) + 10\text{MoO}_3(s) + (n+x/2)\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{A}_x\text{O}_{x/2} \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(s) + x\text{HCl}(l)$ を用いた。カロリメトリー溶液には 1990ml の 3.00M KOH 溶液に 40g の $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を溶解させた溶液を使用した。溶解熱の測定は東京理工(株)社製マルチマイクロカロリメーター(伝導型双子カロリメーター)を用いて行った。カロリメーターの恒温槽の温度は $298.15 \pm 0.001 \text{ K}$ で制御され、その温度は $\text{A}\Sigma\text{AF}25$ 白金抵抗温度計で校正した Beckmann 温度計により追跡された。カロリメーターの検定は $\text{tris}(\text{hydroxymethyl})\text{-aminomethane}$ (NIST, SRM 724a) の 0.1 M HCl 溶液に対する溶解熱の測定により行い、その測定値は 1 % 以内で文献値と一致した。

3. 研究結果

非晶質塩の生成

デカモリブデン酸塩の生成領域近傍で合成条件を変え純粋な非晶質塩の合成を試みたところ、Li 塩や Na 塩では比較的容易に合成することができた。しかし、K 塩や Rb 塩では他の結晶性の塩がかなりの量混じり、純粋な非晶質塩を合成することが出来なかった。Cs 塩では比較的純粋に近い非晶質塩が得られたが、わずかに $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と考えられる相の混入が認められた。図 1 にそれぞれの系で得られた典型的な試

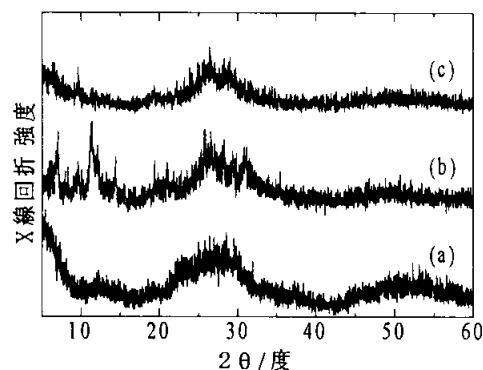


図 1 試料の X 線回折パターン

- (a) Na 系 $[\text{Mo}] = 1.0 \text{ M}$, $\text{HNO}_3/\text{Mo} = 3.0$
- (b) K 系 $[\text{Mo}] = 0.3 \text{ M}$, $\text{HNO}_3/\text{Mo} = 5.5$
- (c) Cs 系 $[\text{Mo}] = 0.3 \text{ M}$, $\text{HNO}_3/\text{Mo} = 7.0$

料の X 線回折パターンとそれら試料の合成条件を示す。

組成の比較

表 1 に組成分析により求められた Li, Na, Cs の非晶質試料の分析結果を示す。そのままの値ではデカモリブデン酸塩の組成と比較しにくいので、比較を容易にするため非晶質塩の組成を $A_x\text{Mo}_{10}\text{O}_{30+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の形に書き直し、デカモリブデン酸塩の典型的な組成とともに表の最後に示した。これによると非晶質塩のアルカリの含量はデカモリブデン酸のそれに比べると多少小さい値を示すが、両者は比較的近い値であった。水に関しては非晶質塩はデカモリブデン酸塩より圧倒的に多くの量を含んでおり、その量はデカモリブデン酸塩の 1.6 – 2.5 倍程度であった。

表 1 非晶質塩の組成とデカモリブデン酸との比較

	非晶質塩			デカモリブデン酸塩
	A/Mo	H ₂ O/Mo	組成式	組成式
A=Li	0.13	0.84	$\text{Li}_{1.3}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.650} \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_{1.6}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.8} \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$
Na	0.13	1.48	$\text{Na}_{1.3}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.70} \cdot 14.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{2.0}\text{Mo}_{10}\text{O}_{31.0} \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$
K	—	—	—	$\text{K}_{1.8}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.9} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$
Rb	—	—	—	$\text{Rb}_{1.7}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.9} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
Cs	0.20	0.83	$\text{Cs}_{2.0}\text{Mo}_{10}\text{O}_{31.0} \cdot 8.3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_{1.8}\text{Mo}_{10}\text{O}_{30.9} \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$

構造解析とデカモリブデン酸塩との比較

Li, Na, Cs の非晶質試料はいずれもお互いによく似た動径分布, XANES および赤外吸収スペクトルを示した。ここでは, Na 塩の結果を示し, その解釈およびデカモリブデン酸塩との比較を行う。

図 2 に非晶質 Na 塩の動径分布を示す。第一ピークと第二ピークがそれぞれ 0.17nm と 0.36nm 付近に認められ, その間には分布がほとんどない領域が認められる。このことから非晶質塩は, はっきりとした局所構造単位をもつことが分かる。0.17nm と 0.36nm の値はそれぞれ通常のリブデンの酸化物系化合物でみられるリブデン・酸素間距離とリブデン・リブデンおよび酸素・酸素間距離にほぼ相当する。

図 3 に非晶質 Na 塩の XANES スペクトルを示す。図に示されたピークはリブデンの 2p 軌道から 4d 軌道への遷移に対応する。そして, そのスペクトルはリブデン原子まわりの環境をよく反映する。酸化物系のリブデン化合物の多くは, MoO_6 八面体や MoO_4 四面体からなっていることが知られており, 例えば,

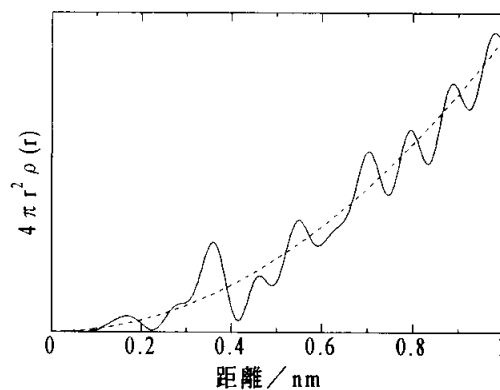


図 2 非晶質 Na 塩の動径分布

——: $4\pi r^2 \rho(r)$, - - - - : $4\pi r^2 \rho_0$

正八面体構造を持つ MoO_6 八面体の場合、モリブデンの d 軌道は、まわりにある酸素による配位子場のため、低エネルギーの三重に縮退した t_{2g} と高エネルギーの二重に縮退した e_g に分裂する。正四面体構造の場合も配位子場により 2 つの準位に分裂するが、縮退の様子は正八面体構造とちょうど逆になる。

XANES におけるこれらの準位への遷移は、今回扱っている系のように Mo^{6+} （最外殻電子配置が d^0 、すなわち、 d 軌道が完全に空）だけからなる場合は、その遷移の強度は準位の縮退の数にほぼ比例するとされている。（図 3 には比較のためデカモリブデン酸塩と MoO_3 八面体だけで構成された MoO_3 および四面体だけで構成された Na_2MoO_4 の XANES スペクトルも併せて示す。） MoO_3 では低エネルギー側のピークが、 Na_2MoO_4 では逆に高エネルギー側のピークが大きくなるのはこのためである。仮にすべての系でモリブデンと酸素の結合距離が同じであるとすれば、 MoO_6 八面体における準位間の分裂は MoO_4 四面体の場合の 9/4 倍になることが配位子場理論からわかっている。実際には四面体中での平均結合距離は八面体のそれより多少短くなるため、その比は 9/4 より小さくなるが、八面体の方が大きな分裂幅を示す。図 4 にそれぞれの試料の XANES スペクトルの二次微分曲線を示す。二次微分曲線には XANES スペクトルのピーク位置が強調されて見える。図中には二次および三次微分値を用いて決めたピーク値間の差も示してある。 Na_2MoO_4 と MoO_3 の結果から MoO_4 四面体の場合の分裂幅が約 2.0eV で MoO_6 八面体では 3.5eV であることがわかる。これらの値は論文で見られる上記構造を持つモリブデンの酸化物系の様々な化合物の値とほぼ一致する。⁶⁷⁾ スペクトルの強度関係と分裂幅の値から非晶質塩はデカモリブデン酸塩と同様に八面体構造からなっていることがわかる。

図 5 に非晶質塩とデカモリブデン酸塩の赤外吸収スペクトルを示す。両者は明らかに異なるスペクトルを与えた。デカモリブデン酸塩にみられる 910 と 970cm^{-1} の吸収は二重結合性の強いモリ

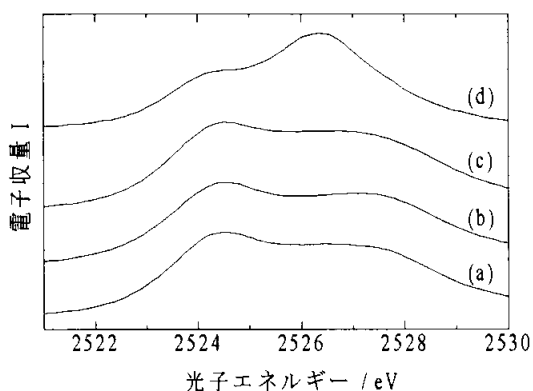


図 3 XANES スペクトル
(a) MoO_3 , (b) デカモリブデン酸塩
(c) 非晶質 Na 塩, (d) Na_2MoO_4

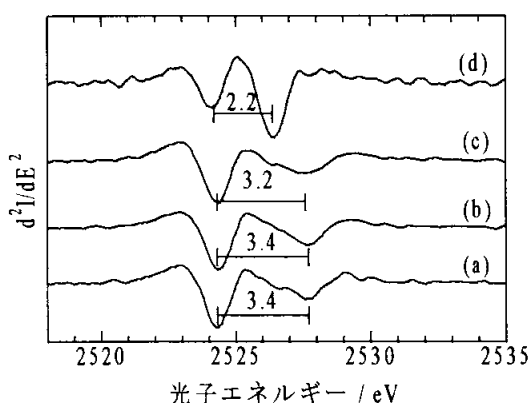


図 4 XANES スペクトルの 2 次微分曲線
(a) MoO_3 , (b) デカモリブデン酸塩
(c) 非晶質 Na 塩, (d) Na_2MoO_4

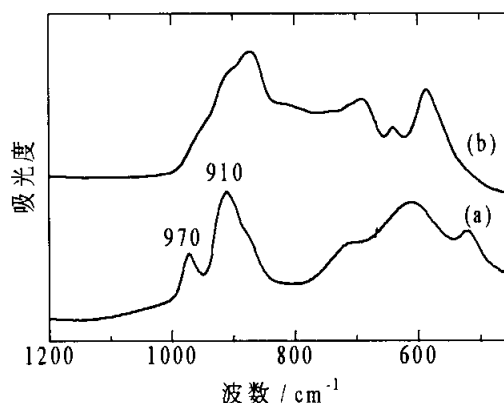


図 5 赤外吸収スペクトル
(a) デカモリブデン酸 Na 塩, (b) 非晶質 Na 塩

ブデンとターミナル酸素の結合の伸縮振動に帰属できる．非晶質塩ではこの領域の吸収が全体の低波数側に移っており，ターミナル酸素が何か他のイオンや分子などと相互作用を起こし，モリブデンとの間の結合が弱められていることを示す．

標準生成熱の比較

表 2 に Li, Na, Cs の非晶質試料とデカモリブデン酸塩の標準生成熱を示す．（Cs 塩試料に関しては不純物を含むため，参考値程度の意味しか持たない）*

非晶質塩の生成熱はデカモリブデン酸塩のそれよりも大きな負の値を示す．しかし，非晶質塩とデカモリブデン酸ではその組成，特に水の含量，が異なっており，その組成の違いは標準生成熱の大小に大きく影響する．（例えば，水一分子多く含む物質の標準生成熱は単純に考えると水一分子の標準生成熱分だけ大きくなる．）水の含量による違いを補正するため，すべての試料の標準生成熱の値を仮想的な組成 $A_x\text{Mo}_{10}\text{O}_{30-x/2} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をもつ物質の値に変換して（変換は過剰分の水の生成熱を単純に差し引くことにより行った），比較した．その結果も表 2 に示す．これによると水の含量の違いの補正を行った標準生成熱ではデカモリブデン酸塩の方が非晶質塩より大きな負の値を示すことがわかる．

表 2 非晶質の標準生成熱とデカモリブデン酸塩との比較

	非晶質塩		デカモリブデン酸塩	
	標準生成熱 kJ/mol	補正後 kJ/mol	標準生成熱 kJ/mol	補正後 kJ/mol
Li	-10280 ± 3	-8733	-9636 ± 3	-8987
Na	-12100 ± 4	-8544	-10020 ± 3	-9117
K	—	—	-9384 ± 5	-9039
Rb	—	—	-9197 ± 5	-9030
Cs	-10640 ± 7*	-9124*	-9165 ± 3	-9099

* 本文参照

まとめと残された問題点

本研究によりデカモリブデン酸塩の生成領域近傍で生成する非晶質塩はデカモリブデン酸塩と水を除く組成が非常に近いことがわかった．また，両物質の水の含量の違いを補正した標準生成熱は，デカモリブデン酸塩の方が大きく，このことからデカモリブデン酸塩への変換がエネルギー的に有利であることがわかった．デカモリブデン酸塩の構造については，報告の中では省略したが，粉末 X 線回折を用いた Rietvelt 解析から原子座標などもほぼ解釈できている．しかし，非晶質塩の構造解析については上で述べた大まかな構造的な解釈しかできておらず，両物質の構造の比較とそれに基づく結晶化の機構の解釈にはまだもう少しの実験とそれに基づく解析に時間が必要である．

4. 研究がもたらす効果および波及効果

無機化合物でもフォトクロミズムを示す物質などで光のエネルギーによる局所

的な還元あるいはそれに伴う軽微な構造の変化は知られている。しかし、本研究の系のように物質の骨格の組み替えが起こるような大掛かりな構造変化を示す系は珍しい。この現象がどのような機構で起こるのかまたどのような構造が光吸収に関わるのかを明らかにすることにより、光反応などに寄与できる新たな化合物の創製を可能にすることが期待できる。また、そのような構造を物質の骨格に導入することにより、全く新しい機能性物質の合成のルートを開く可能性も考えられる。

5. 参考文献

- 1) K. Eda, K. Furusawa, F. Hatayama, S. Takagi, and N. Sotani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 343 (1990).
- 2) K. Eda, K. Furusawa, F. Hatayama, S. Takagi and N. Sotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 161 (1991).
- 3) N. Sotani, T. Suzuki, K. Eda, M. Yanagi-ishi, and S. Takagi, *J. Solid State Chem.*, **132**, 330 (1997).
- 4) N. Sotani, T. Miyazaki, K. Eda, and F. Hatayama, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2253 (1997).
- 5) K. Eda, T. Miyazaki, F. Hatayama, and N. Sotani, *J. Solid State Chem.*, in press.
- 6) S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland, and J. L. Gland, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6048 (1993).
- 7) H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, N. Sotani, K. Eda, and S. Hasegawa, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19495 (1996).