

《 解 説 》

ゼオライト細孔内ナノクラスターの調製, 構造, 触媒特性

岡本康昭, 角野健史, 久保田岳志

島根大学総合理工学部物質科学科

ゼオライト細孔内に構築されたナノクラスターのサイズ, 構造, 物理的機能, 触媒機能を制御するためには, それらの前駆体, 中間体, 調製されたクラスターとゼオライト間の相互作用すなわちホスト-ゲスト相互作用をそれぞれについて明らかにする必要がある。本解説では, ゼオライト細孔内モリブデン, コバルト, モリブデン-コバルト二元系硫化物クラスター, モリブデン酸化物クラスターを中心として, その構造, 触媒作用に及ぼすゼオライト組成の影響, 構造-触媒特性の関係についてまとめた。ゼオライト細孔内の金属硫化物クラスターのもつ特異な構造変化についても述べた。ゼオライトの組成, カチオン, 細孔構造を選ぶことにより, 触媒活性種を含め種々のナノクラスターの機能を制御できる可能性がある。

1. 緒言

高活性, 高選択性, 長寿命触媒の調製は, 触媒化学の重要な課題である。そのためには, 触媒活性サイトの構造と触媒特性の関係に関する知見が不可欠であり, 均質な, 構造既知の高分散ナノクラスターの調製は, 一つの方向である。結晶構造に由来する, 均質な分子サイズの細孔をもつゼオライトは, このようなナノクラスター調製のための担体あるいは容器として有望である¹⁻⁵⁾。また, 同様な考えの下に, パルクの物質には見られない新規な電子的, 磁氣的, 光学的性質を示す量子ドット, 量子細線の合成容器(配列空間)としてもゼオライトは有望視されている。それらナノクラスターのサイズ, 構造, 物理的機能, 触媒機能を制御するためには, それらの前駆体, 中間体, 調製されたクラスターとゼオライト間の相互作用すなわちホスト-ゲスト相互作用をそれぞれについて明らかにする必要がある。ホスト-ゲスト相互作用の重要性を示す好例として, FAU構造のゼオライト細孔に取り込まれるSeの量が, Al/Si

比の増加とともに増大し, Seクラスターの構造も環状 Se_8 , Se_n 単鎖, Se_n 二重鎖構造へと変化するというNozueら⁶⁾の報告を挙げることができる。さらに, 野末らは, ゼオライト細孔に取り込まれたアルカリ金属による強磁性の発現に関する興味深い一連の研究を行っている。それらに関しては, 野末ら³⁾による解説を参照されたい。

本解説では, 主として, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$)を前駆体とするゼオライト細孔内金属硫化物, 酸化物, 窒化物ナノクラスターの調製, 構造, 触媒特性について, 我々の研究グループの結果を中心にまとめ^{5,7,8)}, ホスト-ゲスト相互作用の重要性について述べたい。

2. $M(CO)_6$ の分解とホスト-ゲスト相互作用

アルカリ金属イオン交換Y型ゼオライト細孔には, スーパーケージ(SC)当たり2分子の $Mo(CO)_6$ が吸着できる。細孔内に吸着した $Mo(CO)_6$ 分子の熱分解挙動は, ゼオライトのAl/Si比, カチオンに強く依存する。 $Mo(CO)_6$ の真空中での熱分解は二段階で起こり, 低温(T_L)側で $Mo(CO)_6$ は $Mo(CO)_3$ に分解し, 高温(T_H)側では $Mo(CO)_3$ がMo金属へと分解する^{9,10)}。分解温度 T_L および T_H は, 図1に示すように, Al/Si比の異なるカチオン交換Y型, X型ゼオライトを含め, ゼオライト格子酸素のO 1s XPS結

受理日: 2008年2月22日

〒690-8504 松江市西川津町1060

島根大学総合理工学部物質科学科

e-mail: yokamoto@riko.shimane-u.ac.jp

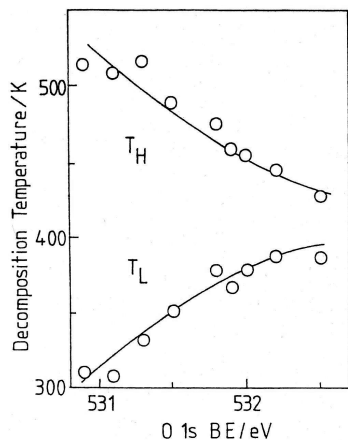


図1 Decomposition temperatures, T_L and T_H , of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ encaged in cation exchanged Y and X type zeolites as a function of the O 1s XPS binding energy of the host zeolite.

合エネルギー E_b によって整理されることが分かった。ゼオライトの O 1s E_b は格子酸素の電子密度 (塩基性) のよい尺度となることを報告した^{11,12)}。図1の関係は、分解中間体である $\text{Mo}(\text{CO})_3$ にゼオライト格子酸素 O_Z が配位し、 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ が形成され、その安定性、反応性が格子酸素の電子密度 (配位力) によって支配されるためと結論した¹⁰⁾。Mo- O_Z 結合の存在は、EXAFS を用いて確認され、ゲストである $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 種の Mo 3d XPS スペクトルの E_b は、格子酸素の O 1s E_b の減少とともに低下し、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ の電子状態も格子酸素の影響を受けることが分かった¹³⁾。このことは、 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ の IR スペクトル形状および ν_{CO} の O 1s E_b 依存性によっても支持される¹³⁾。ゼオライト細孔内 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子の熱分解挙動も $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と同様である¹⁰⁾。

ゼオライト細孔内 $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{O}_Z)_3$ は、ジエン例えばブタジエンの cis-2-ブテンへの選択的水素化反応に対して高活性を示す¹⁴⁾。その活性は、ゼオライトの格子酸素の塩基性の上昇 (O 1s E_b の低下) につれて低下する。O $_Z$ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 結合が強くなりブタジエンの配位が抑えられるためと推定される。cis-2-ブテンへの選択性はカチオンのサイズにより大きな影響を受けることが分かった。ゼオライト細孔内への閉じ込め効果によると推定される^{14,15)}。

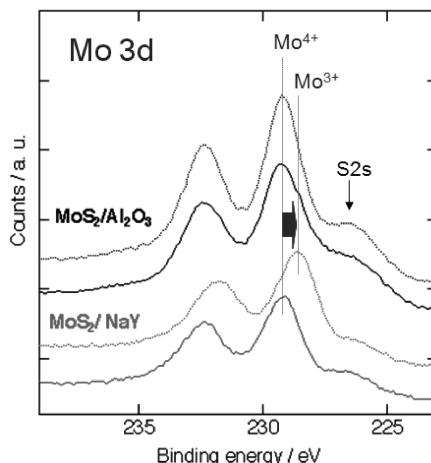


図2 Mo 3d XPS spectra for MoS_2/NaY and $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Solid lines: after sulfidation at 673 K and dotted lines: after an H_2 treatment at 673 K for 30 min.

3. 硫化物クラスター

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ を 673 K、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中で硫化処理を行うことによりゼオライト細孔内に安定な Mo 硫化物クラスター (MoS_2/NaY) を合成できる^{5,7,8,16,17)}。図2に示す MoS_2/NaY の XPS スペクトルから $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は、完全に硫化され、 $\text{S}/\text{Mo} = 2.0$ の Mo^{4+} の硫化物クラスターが生成していることが分かった¹⁸⁾。Mo 硫化物クラスターの構造は、図3に示す Mo K-吸収端 EXAFS の解析より、 Mo_2S_4 の組成をもつ二量体であることが明らかとなった^{17,18)}。XRD、細孔容積、HRTEM などの結果から、クラスターがゼオライト細孔内に生成していると結論した。図3の EXAFS から推定されるように Mo 硫化物クラスターの構造は、ゼオライト組成に依存する。EXAFS の解析から得られた Mo-Mo 原子間距離とその配位数を、ホストゼオライトの Al/Si 比 (格子酸素の電子密度の尺度) に対して図4に示した¹⁸⁾。Al/Si 比が 0.25 以上でのみ Mo_2S_4 二量体が生成し、その Mo-Mo 原子間距離は、Al/Si 比が上昇するに従い増大することが明らかとなった¹⁸⁾。このことは、ゼオライトの格子酸素とクラスター間に強い相互作用が存在することを示唆しているが、EXAFS の解析から Mo- O_Z 結合の存在が推定されることと一致する。しかし、Al/Si 比が 0.25 以下では、二量体はもはや生成せず、数原子の Mo からなる MoS_2 構造をもつクラスターが生じる。このように Mo 硫化物クラスターの構造、

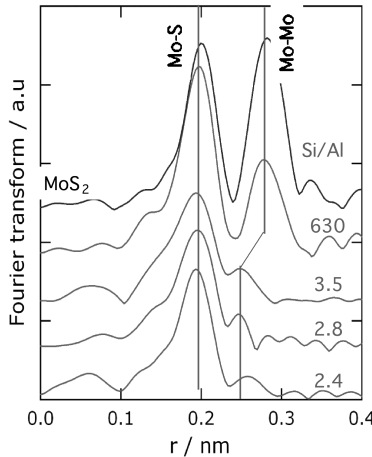


図3 Fourier transforms of k^3 -weighted Mo K-edge EXAFS oscillations for MoS_2/NaY with various Si/Al ratios.

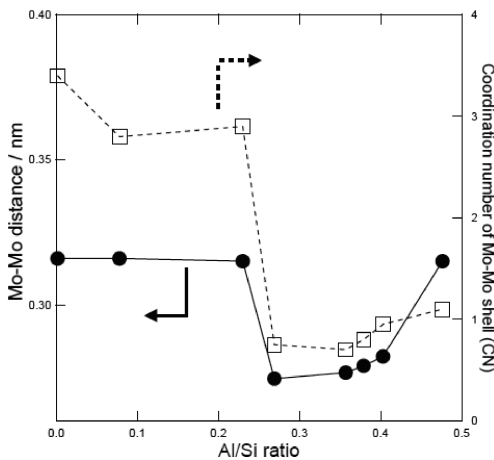


図4 Atomic distance and coordination number (CN) of the Mo-Mo shell for MoS_2/NaY as a function of the Al/Si ratio of the host zeolite.

サイズは、ゼオライトの組成によって制御可能であることを示している。

Mo_2S_4 二量体の生成は、スーパーケージ当たり2分子の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 分子が取り込まれるからではない。2分子に満たない場合でも Mo_2S_4 クラスターが生成し、水素化脱硫 (HDS) 活性も Mo 量に比例した¹⁷⁾。NaY ゼオライト細孔内での Mo_2S_4 クラスターの安定性によるものであり、ゼオライト格子酸素が適切な配位力をもつ固体配位子、しかもクラスターへの配位に適した曲率をもつことによると考えられる。同

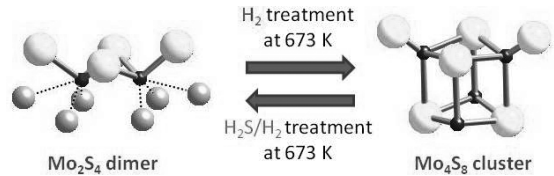


図5 Structure of Mo_2S_4 dinuclear clusters and a reversible structural transformation between Mo_2S_4 and Mo_4S_6 nanoclusters. Large pale gray balls: sulfur, small dark balls: molybdenum, small gray balls: lattice oxygen.

様な現象は、後述するように、 Mo_2O_6 二量体クラスターの安定化にも観察される。

ゼオライト細孔内 Mo_2S_4 二量体は、水素処理に対して特徴ある挙動を示すことが分かった¹⁸⁾。図2の XPS スペクトルに示すように、673 K での水素処理により、 Mo^{4+} 種は Mo^{3+} 種に還元され、S/Mo = 1.5 に減少した。この量論的還元に伴う構造変化を EXAFS で検討した。図5に示すように Mo_2S_4 クラスターから Mo_4S_6 クラスターに水素処理によって変化し、しかも、 Mo_4S_6 クラスターは $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 処理によって再度 Mo_2S_4 二量体に可逆的に変化することを見出した¹⁸⁾。しかし、623 K では Mo-S 配位数が多少減少するだけで、図5に示す大きな構造変化は見られず、二量体構造が保たれることが分かった。一方、 Al_2O_3 担持 Mo 硫化物や USY (Al/Si ~ 0) 細孔内に構築された MoS_2 構造のクラスターでは、673 K での水素処理によっても Mo^{4+} の Mo^{3+} への量論的還元は見られず、この量論的還元および構造変化は Mo_2S_4 のような非常に小さなクラスターに特徴的であることが分かった¹⁸⁾。

Al/Si 比の異なるゼオライト細孔内に合成された Mo_2S_4 クラスターのチオフェンの水素化脱硫反応活性を測定し、Mo 量当たりの活性 (TOF) の Mo-Mo 原子間距離依存性を図6に示した¹⁸⁾。TOF は、Mo-Mo 原子間距離が短くなるにつれ急激に増大することが明らかとなった。Hensen と van Veen¹⁶⁾ も硫化温度の異なるゼオライト細孔内 Mo 硫化物クラスターについて同様な傾向を報告している。反応活性を示すためには、Mo-S 結合が切れ配位不飽和サイト (cus) ができる必要があると推定されるが、Mo-Mo 原子間距離が短くなるに従い Mo-Mo 相互作用の寄与が大きくなり、cus サイトを含むクラスターの不

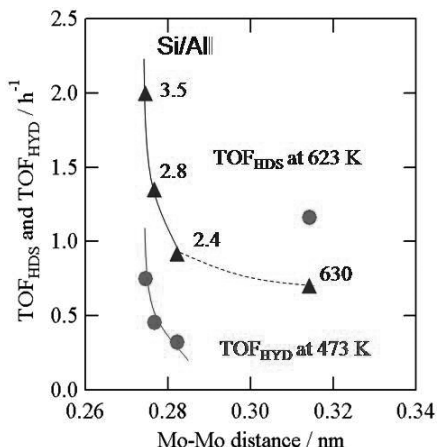


図6 Turnover frequencies (TOF) of the HDS of thiophene and hydrogenation of butadiene on MoS_2/NaY as a function of the Mo-Mo atomic distance of Mo_2S_4 clusters. The Si/Al ratios of the host zeolite are shown for clarity.

安定化を押さえることができるためと考えられる。図6に示すようにブタジエンの水素化反応に対しても同様な関係が得られた。

Mo_2S_4 二量体での水素化脱硫反応機構を推定するため、チオフェンの代わりにセレノフェンを用いて水素化脱セレン反応 (HDSe) を行い、Seの挙動をEXAFSにより追跡した¹⁹⁾。HDSe反応により、Se-Mo結合が見られ、その配位数の反応時間依存性を図7に示した。比較のため $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ についても検討した。 MoS_2/NaY では、HDSe反応の進行に伴いSe-Mo配位数は、1から2へと変化した。一方、 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、2から3へと変化した。このことは、両触媒系でMo硫化物クラスターの構造が異なることを明確に示している。図7の結果は、図5の Mo_2S_4 二量体構造と矛盾しない。二量体構造に基づき図8の反応機構が推定され、最初にターミナルの硫黄が H_2S として除去されることから反応が始まることを示唆している。この推定は、図6の構造-活性関係とも矛盾しない。 MoS_2 構造をもつクラスターの場合には、Seはまず MoS_2 エッジのMo-S-Mo架橋硫黄位置を占め、 MoS_2 バルクへ拡散していくと推定される。

ゼオライト細孔内 $\text{W}(\text{CO})_6$ から調製したW硫化物もNaY細孔内では、Wの担持量によらず二量体であることが分かった²⁰⁾。しかし、格子酸素の電子密

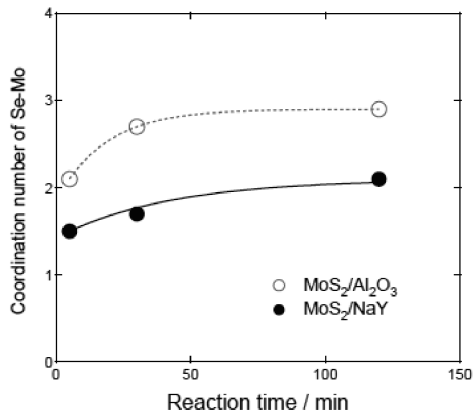


図7 Coordination number of the Se-Mo shell in the Fourier transforms of the Se K-edge EXAFS for MoS_2/NaY and $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a function of the reaction time of the hydrode-selenium reaction (HDSe) of selenophene at 523 K.

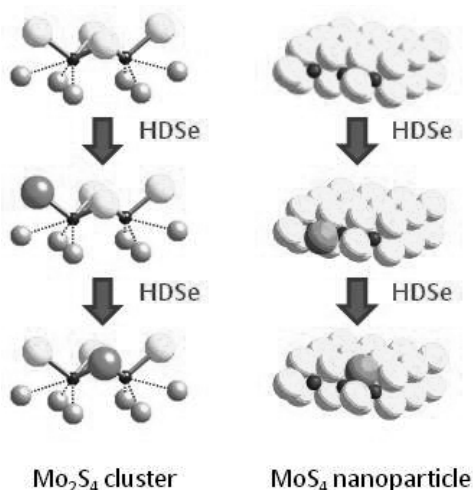


図8 Location in the Mo sulfide catalysts of the Se atoms incorporated during the HDSe reaction of selenophene as a function of reaction time. Large pale gray balls: sulfur, large gray balls: selenium, and small dark balls: molybdenum, and medium pale gray balls: zeolite lattice oxygen.

度が非常に高い (塩基性が非常に強い) NaXゼオライトでは、W担持量の少ない領域 ($<0.3 \text{ W/SC}$) で単量体が生成し、脱硫活性を全く示さない²⁰⁾。以上のことは、Mo(W)硫化物クラスターの構造、触媒特性が、Al/Si比に強く依存し、金属硫化物クラス

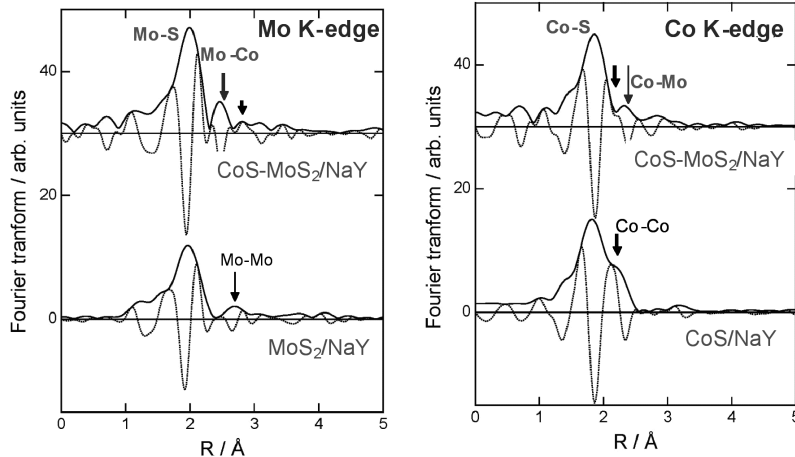
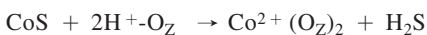


図9 Fourier transforms of Mo K-edge and Co K-edge EXAFS oscillations for MoS_2/NaY , CoS/NaY , and $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$.

ターゼオライト間のホストゲスト相互作用が重要であることを示している。

ゼオライト細孔内Co硫化物は、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を用いて調製できる^{21,22)}。ゼオライトに吸着した $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中で処理することによりCo硫化物クラスターの合成を行った。NaYゼオライトでは、Co硫化物二量体が生成し、Co原子間に反強磁性的相互作用があることが、磁化率の測定より明らかとなった²²⁾。しかし、プロトン型のUSYゼオライトの場合、硫化後の処理により構造が大きく変化した。硫化直後は高分散硫化物クラスターが生成するが、排気温度の上昇に伴い



の反応により、イオン交換型の Co^{2+} イオンと H_2S に分解する²²⁾。同様な金属硫化物クラスターの分解は、イオン交換法でNaYゼオライトに調製したCdやCo硫化物クラスターでも報告されている^{23,24)}。 $\text{CoS}/\text{NaY}(\text{Al}/\text{Si} > 0.3)$ のチオフェンHDS反応では、TOFはホストゼオライトのAl/Si比の増加とともに低下した²¹⁾。しかし、脱アルミ化されたUSYゼオライト(Naでイオン交換、 $\text{Al}/\text{Si} < 0.3$)細孔内Co硫化物クラスターでは、不連続にTOFが大きくなることが分かった。これは、EXAFSの結果から原子状に高分散したCo硫化物の生成あるいは微量の残存酸点との複合効果によるものと推定している。

水素化脱硫触媒は、CoとMo二元系硫化物からなっており、Co-Mo硫化物間に強い複合効果が発現す

ることが知られている⁸⁾。ゼオライト細孔内にCo-Mo複合硫化物クラスターの合成を試みた²⁵⁻²⁷⁾。 MoS_2/NaY (2Mo/SC)に $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を吸着後、再硫化処理を行ない $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$ 触媒を調製した。導入Co量の増加に伴いチオフェンHDS活性は増大し、 $\text{Co}/\text{Mo} = 1$ で最大活性が得られ、さらにCoを添加すると活性の減少が見られた。一方、ブタジエン水素化活性とHDS活性の比およびブタジエン水素化反応の生成物選択性は、 $\text{Co}/\text{Mo} = 1$ で CoS/NaY 触媒での値と同一となり、同数のCo, Mo原子の存在にもかかわらず、HDSおよび水素化活性サイトはCo硫化物であることを示している。これと符合して、NO分子は、CoとMoが等量存在するにもかかわらずCoにのみ吸着することが分かった²⁷⁾。また、 $\text{CoS-MoS}_2/\text{NaY}$ のCo 2p XPS結合エネルギーは、 CoS/NaY に比較し0.8 eV大きく、Co, Mo両硫化物間での化学結合の形成を示唆している²⁸⁾。これらの事実は、 Mo_2S_4 クラスターとCo硫化物間で複合硫化物が生成したことを示している。複合硫化物クラスターの組成は、XRFとXPSから求めた^{27,28)}。スーパーケージ内に Mo_2S_4 クラスターが存在していたことを考慮し、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターの生成を結論した。HRTEMの観察結果から、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターはゼオライト細孔内に構築されていることが分かった²⁸⁾。図9に示すMo K-およびCo K-吸収端EXAFSの解析に基づき、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターは図10のthiocubane型構造をもつと結論した²⁸⁾。 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスターは、Coカルボニルあるいは硫

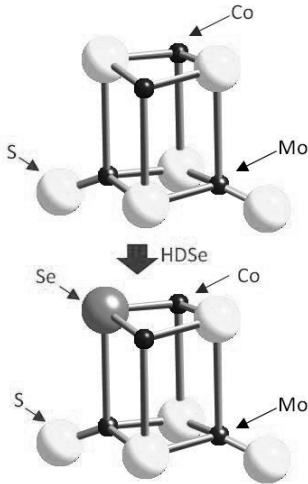


図10 Proposed structure of $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters and the location of a Se atom incorporated during the hydrode-selenium reaction (HDSe) of selenophene.

化物と Mo_2S_4 クラスタとの反応で生成し、ゼオライトの組成には依存しない。Tatsumi ら^{29,30)}は、 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ および $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ を用いたイオン交換法により、ゼオライト細孔内に Mo および Ni-Mo 硫化物クラスターを合成し、それらが高い脱硫活性を示すことを報告している。 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスタのもつ触媒あるいは NO 吸着特性は、担持 Co-Mo S_2 水素化脱硫触媒の特性と類似点も多く、水素化脱硫触媒のモデルとなろう。図10に示すように、セレンフェンの HDSe 反応の EXAFS 解析から、Se は Co サイトに隣接する架橋硫黄位置に取り込まれることが示唆された。

ゼオライトの細孔内に構築された $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ クラスタは、673 K でも熱的に安定である。しかし、Curtis³¹⁾は、 $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ 骨格をもつ thiocubane 型クラスタは Al_2O_3 に担持すると容易に分解することを報告している。アルミナでは、強い塩基性の水酸基、 O^{2-} - Al^{3+} 欠陥サイトが表面に存在し、クラスタと容易に反応するためと推定される。適度な配位力と幾何学構造をもつ固体配位子としての格子酸素の壁からなるゼオライト細孔は、このような金属硫化物クラスターを安定化させる適切な配位環境にあることを示している。

硫化物とともに窒化物も脱硫触媒として注目されている³²⁾。 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{NaY}$ を NH_3 で処理することに

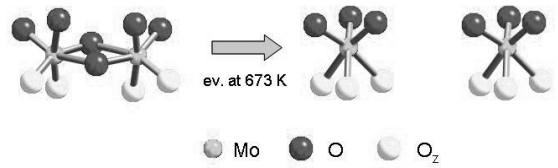


図11 Structure of Mo oxide nanoclusters in $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ and a structural transformation during evacuation at 673 K.

より、Mo 窒化物クラスターの合成ができることが分かった³³⁾。 NH_3 での処理中に取り込まれる N の量および EXAFS による解析の結果、Mo 二原子からなる Mo_2N クラスタの生成を結論した³³⁾。また、この構造は、XRD を用いた構造解析からも支持され、クラスタはスーパーケージの4面体ベルトに存在することが示唆された。チオフエンの水素化脱硫反応に用いると、一原子の硫黄を取り込んだクラスタとなり、安定な脱硫活性を示すことが量論関係と、EXAFS の結果から明らかとなった。

4. モリブデン酸化物クラスター

ゼオライト細孔内 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を 350~370 K の穏やかな条件下で酸素酸化することにより Mo 酸化物クラスターを調製できることが明らかとなった³⁴⁾。 NaY では、Mo の担持量が 2Mo/SC 以下の領域では担持量に関係なく、図11に示す歪んだ八面体構造をもつ酸化物二量体が生成することを EXAFS の結果より結論した $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ 。これらの Mo 酸化物クラスターがゼオライト細孔内に取り込まれていることは、XRD および HRTEM により確認した。Mo 酸化物二量体クラスターの特異的生成は、スーパーケージ当たり 2 分子の $\text{Mo}(\text{CO})_6$ が存在するためではなく、二量体構造がゼオライト細孔内で安定であるためと考えられる。エタノールの酸化的脱水素反応に対する活性が、2Mo/SC 以下で Mo 担持量と比例関係にあることが分かった。このことは、Mo 量に関係なく二量体構造のクラスターが生成することと一致する。この安定化には、ゼオライト格子酸素のクラスターへの適度な配位が重要である。しかし、 $(\text{MoO}_3)_2/\text{NaY}$ を 673 K で酸素処理、あるいは加熱排気すると二量体は単核種に変化する (図11)。この構造変化に伴いエタノールの酸化脱水素反応に対する Mo 当たりの活性は低下した。

一方、完全に脱アルミしたUSY型ゼオライト (Al/Si ~ 0) では、数個のMo原子からなるMoO₃クラスターが生成した³⁴⁾。脱アルミにより、Mo(CO)₃とゼオライト格子間の相互作用が弱くなり、Mo(CO)₃(O₂)₃の細孔内での運動性も高いためと推定される。MoO₃/USY (Al/Si ~ 0) はエタノールの酸化反応に対し、(MoO₃)₂/NaYの十数倍高い活性を示した。

Mo塩を用いる含浸法では、主としてゼオライトと強く結合した四面体構造のMo酸化物種が生成し、さらにゼオライト構造の一部破壊を伴う^{35,36)}。Mo(CO)₆を用いる調製法はゼオライト構造の破壊を伴わないだけでなく、ゼオライトのAl/Si比、処理条件を変えることにより、Mo酸化物クラスターの構造を制御できる利点がある。

(MoO₃)₂/NaYをH₂S/H₂で処理すると、Mo(CO)₆/NaYを直接硫化処理したときと同様、ゼオライト細孔内Mo₂S₄クラスターが生成した³⁴⁾。硫化処理中Moの移動などを伴わず、(MoO₃)₂ダイマー構造が保たれていると推定される。

5. おわりに

ゼオライト細孔内に構築されたナノクラスターは、触媒のみならず高機能材料としても期待されている。ナノクラスターのサイズ、構造制御にはゼオライトとの相互作用の制御が重要である。ゼオライトの組成、カチオン、細孔構造を選ぶことにより、触媒活性種を含め種々のナノ構造体を構築できる可能性がある。さらに、メソ多孔体の最近の進展は、その可能性を大きく広げつつある。ゼオライトおよびメソ多孔体材料の科学・工学の更なる展開を期待したい。

文 献

- 寺崎 治, 固体物理, **27**, 601 (1992).
- G. D. Stucky and J. E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
- 野末泰夫, 固体物理, **26**, 367 (1991).
- 岡本康昭, までりあ, **40**, 661 (2001).
- T. Kadono, T. Kubota, and Y. Okamoto, in "Frontiers in Catalysis Research", Nova Sci. Publ., p.23 (2006).
- Y. Nozue, T. Kodaira, O. Terasaki, K. Yamazaki, T. Goto, D. Watanabe, and J. M. Thomas, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 5209 (1990).
- Y. Okamoto and T. Kubota, *Catal. Surveys Jpn.*, **5**, 3 (2001).
- Y. Okamoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 343 (2003).
- A. Maezawa, H. Kane, Y. Okamoto, and T. Imanaka, *Chem. Lett.*, 241 (1988).
- Y. Okamoto and T. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **48**, 301 (2001).
- Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, and T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988).
- Y. Okamoto, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, **5**, 249 (1996).
- Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991).
- Y. Okamoto, H. Onimatsu, M. Hori, Y. Inui, and T. Imanaka, *Catal. Lett.*, **12**, 239 (1992).
- 岡本康昭, 鬼松博幸, 乾 由起子, 今中利信, 触媒, **33**, 153 (1991).
- E. J. M. Hensen and J. A. R. van Veen, *Catal. Today*, **86**, 87 (2003).
- Y. Okamoto, H. Katsuyama, K. Yoshida, Y. Nakai, M. Matsuo, Y. Sakamoto, J. Yu, and O. Terasaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4647 (1996).
- T. Kadono, H. Chatani, T. Kubota, and Y. Okamoto, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **101**, 191 (2007).
- T. Kubota, N. Hosomi, Y. Hamasaki, and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 813 (2003).
- 茶谷宏紀, 角野健史, 久保田岳志, 岡本康昭, 第36回石油・石油化学討論会 (2006).
- T. Kubota, H. Okamoto, and Y. Okamoto, *Catal. Lett.*, **67**, 171 (2000).
- T. Kadono, T. Kubota, I. Hiromitsu, and Y. Okamoto, *Appl. Catal. A*, **312**, 125 (2006).
- N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. Stucky, C. E. Cox, K. Moller, and T. Bein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989).
- M. J. V. Vissenberg, M. J. de Bont, E. M. van Oers, J. W. de Haan, E. Boellaad, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and R. M. van Santen, *Catal. Lett.*, **47**, 155 (1997).
- Y. Okamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 77 (1995).
- Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 503 (1996).
- Y. Okamoto and H. Katsuyama, *AIChE J.*, **43**, 2809 (1997).
- Y. Okamoto, H. Okamoto, T. Kubota, H. Kobayashi, and O. Terasaki, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7160 (1999).
- T. Tatsumi, M. Taniguchi, S. Yasuda, Y. Ishii, T. Murata, and H. Hidai, *Appl. Catal. A*, **139**, L5 (1996).
- M. Taniguchi, D. Imamura, H. Ishige, Y. Ishii, T. Murata, M. Hidai, and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **187**, 139 (1999).

- 31) M. Curtis, *Appl. Organometal. Chem.*, **6**, 429 (1992).
32) B. Diaz, S. J. Sawhill, D. H. Bale, R. Main, D. C. Phillips, S. Korlann, R. Self, and M. E. Bussell, *Catal. Today*, **86**, 191 (2003).
33) T. Kadono, T. Kubota, and Y. Okamoto, *Catal. Today*, **87**, 107 (2003).
34) Y. Okamoto, N. Oshima, Y. Kobayashi, O. Terasaki, T. Kodaira, and T. Kubota, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2852 (2002).
35) Y. Okamoto, *Catal. Today*, **39**, 45 (1997).
36) Y. Okamoto and H. Katsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1834 (1996).
-

Preparation, Structure, and Catalytic Properties of Intrazeolite Nanoclusters

Yasuaki Okamoto, Takeshi Kadono, and Takeshi Kubota
Department of Material Science, Shimane University

Zeolites offer finely tunable environment for the preparation of nanoclusters with well defined structure, that is, the nuclearity, structure, and catalytic properties of the intrazeolite nanoclusters can be controlled simply by modifying the pore structure, composition, and cation of the host zeolite. Thus the nanoclusters encaged in zeolites are expected to provide structure-activity correlations, which are of great importance in catalyst design, as well as novel catalytic systems including bifunctional catalysis. In the present review, we focus on metal sulfide nanoclusters encapsulated in zeolite pores from the view points of the preparation, structure, and catalytic properties. We stress here the importance of the host-guest interactions of precursors, intermediates, and product nanoclusters with the host zeolite. Hexacarbonyl molybdenum $\text{Mo}(\text{CO})_6$ was accommodated in the supercage of faujasite zeolite, followed by sulfidation. The thermal stability and reactivity of intermediate Mo subcarbonyl species, the precursors to Mo sulfide nanoclusters, are elucidated by the interaction strength with zeolite framework oxygen, the electron density of which is strongly modified by the Al/Si ratio and counter cation. The resultant structure of Mo sulfide nanoclusters thus depends on the composition of the host zeolite; Mo dinuclear sulfide clusters with a composition of Mo_2S_4 are formed when the Al/Si ratio is larger than 0.25, while MoS_2 nanoclusters are produced when the ratio is lower than 0.25. The Mo-Mo atomic distance of Mo_2S_4 is increased as the Al content increases. It has been found that the intrinsic activity of Mo_2S_4 is increased with decreasing Mo-Mo atomic distance. The dynamic structural transformations between Mo_2S_4 and Mo_4S_6 nanoclusters in H_2 - $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ treatments are described. $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters with a thiocubane structure are successfully prepared by introducing $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ to $\text{Mo}_2\text{S}_4/\text{NaY}$, followed by second sulfidation. It is noteworthy that the significantly high thermal stability of Mo_2S_4 and $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{S}_6$ nanoclusters is due to moderate interactions with the framework oxygen as sold ligands.

Keywords: Zeolite, Nanoclusters, Molybdenum, Metal sulfides, Metal oxides,
Host-guest interactions