

多元系 Mo-V 複合酸化物触媒の 局所構造の解明と活性発現機構

石川 理 史*

1. 最近の複合金属酸化物触媒に関する研究動向

金属酸化物は構造的に多様であり、電子構造、欠陥構造、表面物性などを制御可能である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。金属元素を複合化して複合金属酸化物とすると、その電子状態や構造はますます多様化し、様々な機能の創出、集積が可能となる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この点に着目し、エネルギー変換材料、電極材料、触媒材料など幅広いフィールドで基礎・応用研究が盛んに行われている。触媒分野において複合金属酸化物に関する研究は古くから行われている。長年の研究の蓄積により複合金属酸化物触媒は触媒研究の大きな柱となっており、化学工業の心臓部である工業触媒としても広く用いられている。

近年の炭素循環型社会の構築に向けた取り組みの中、複合金属酸化物触媒にかかる期待はますます大きくなっている。しかし近年、社会から要請される化学反応は著しく高難度化しており、既存触媒ではその達成が難しい。新たな触媒、さらに言えば、新たな触媒開発コンセプトの登場が待たれる。この問題に接し、触媒開発に関する現状を俯瞰し、将来の触媒開発に関する私見を述べたい。

そもそも複合金属酸化物触媒とはどのようなものなのだろうか？ これを考えるうえで、触媒作用とは何か、原点に立ち返って考えてみたい。触媒作用とは、基質変換と触媒活性構造再生のサイクルを繰り返すことで生じる。このようなサイクルは、触媒活性構造が安定すぎても不安定すぎても生じえない(安定すぎる→基質変換しない；不安定すぎる→触媒活性構造再生しない)。すなわち、触媒作用とは原理的に、準安定な物質状態で生じると言える。金属元素の適切な複合化は準安定な物質状態を成立させるため、触媒開発の基本原則の一つとなっている。例えば、異原子価元素による

置換は他の元素の原子価あるいは不定比性によって電荷補償されるため、単独酸化物では不安定な異常原子価や酸素欠陥をもたらす。これらを活かした触媒機能研究は古くから盛んに行われている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

それでは、複合金属酸化物触媒は実際にどのように合成されているのだろうか？ 多くの場合、目的反応に好適な金属元素を複数混合して得られる多成分前駆体を低温焼成することで合成される。いわゆる「Mix and Bake」の手法である。これにより様々な非平衡中間体が生じ、組成・構造が不均質な複雑系が得られる。不均質な組織の中に、構造的に準安定な触媒活性構造が成立するため、これらは一般に優れた触媒性能を示す。このような見方をすれば、触媒のさらなる高性能化には、より適切な元素構成の探索や、活性構造割合の増加などが有効な手段となろう。しかし、言うは易しで、その実現は難しい。不均質な物質状態の上では、触媒活性構造やその作用など、触媒反応に関する基礎情報の取得が極めて難しく、それゆえ各金属元素の役割や、構築すべき構造が分からない。触媒開発の未来が問われる。

近年、機械学習とハイスループット実験を組み合わせたデータ駆動型研究が、触媒開発に新たな潮流を生んでいる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これは AI やロボティクスの発展に依るところが大きい。この方法により、様々な触媒反応において、新たな元素構成の触媒が開発されてきている。これまでに人類が蓄積してきた化学知識の延長線上にない触媒の登場が期待される。この方法とは別に、既存触媒の作用を分析によって明らかにし、その学理をもって新たな触媒開発を目指す研究も盛んである。近年では分析技術が著しく向上しており、これまでに知られていなかった触媒活性構造や作用が明らかにされてきている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

前者の研究は元素構成に、後者の研究は局所構造に着目し

* 東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所；准教授(〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259 R3-31)
Clarification of Catalytically Active Structure and Catalysis of Multi-component Mo-V Based Complex Metal Oxides; Satoshi Ishikawa
(Materials and Structures Laboratory, Institute of Integrated Research, Institute of Science Tokyo, Yokohama)
Keywords: Mo-V based complex metal oxides, selective oxidation, ethane, acrolein, local structure
2024年12月 5 日受理[doi:10.2320/materia.64.236]

た触媒開発と言えよう。これらを融合し、多成分から成る、高度に秩序化された局所構造が設計できるようになれば、触媒開発研究の次代の柱となろう。課題となるのは後者の研究である。最先端分析をもってしても、触媒が不均質である限り、その作用について確たる結論を導くことは、原理的に難しいためである。触媒を高度に分析するためには、分析に適した触媒の開発も同時に求められるのである。本稿ではこの点に着目した筆者の最近の研究を紹介したい。

2. Mo_3VO_x の局所構造で進行する選択酸化

多元系 Mo-V 複合酸化物は、アルカンや不飽和アルデヒド選択酸化反応に優れた酸化触媒活性を示すことから古くから研究が盛んであった。この触媒は特に、エタン、アクロレイン (ACR) の選択酸化反応に極めて高活性であり、工業触媒としても使用されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。興味深いことに、これらの反応に高活性な触媒には共通点が見られ、いずれの反応においても、酸素八面体の積層により形成される V/Mo 比が約 3 の相が優れた性能を示すと報告されている。これらの指摘を受け、正方晶系の Mo_3VO_x (Tet-MoVO) が触媒活性相として提案されるに至ったが、この触媒はこれらの反応にほとんど不活性であった。そんな中、20年ほど前に、直方晶系の Mo_3VO_x (Orth-MoVO) が上田らによって開発された⁽¹²⁾。この触媒は触媒活性相としての物性をすべて満足し、単一相でありながら、エタン、ACR 選択酸化反応においては工業触媒をも上回る、極めて優れた触媒性能を示す。その後の研究によって、三方晶 Mo_3VO_x (Tri-MoVO) と酸素八面体の積層は、周期的であるが径方向に長周期構造がないアモルファス Mo_3VO_x (Amor-MoVO) が開発された。同様の組成、同様の構造的特徴を備えた 4 種の Mo_3VO_x である Orth-MoVO, Tri-MoVO, Tet-MoVO, Amor-MoVO が単一相として合成されたことで、触媒構造と触媒性能の関係を詳細に調べることが可能となった⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

これらの触媒の結晶構造を図 1 に示す。これらは 5 員環ユニット ($\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$: 以下 PU) の配列によって構成される板が c 軸に積層した棒状結晶であり、断面の構造が異なる構造変態である。棒状結晶断面には細孔構造が形成しており、Orth-MoVO, Tri-MoVO, Amor-MoVO は 5, 6, 7 員環細孔を、Tet-MoVO は 5, 6 員環細孔を有する。これらを用いて N_2 吸着測定を行ったところ、構造中に 7 員環を有する Orth-MoVO, Tri-MoVO, および Amor-MoVO ではマイクロ細孔に起因した低圧部 ($P/P_0 < 10^{-5}$) の吸着が見られた。一方、7 員環を有さない Tet-MoVO ではそのような吸着は見られなかった。構造中の 7 員環が小分子を吸着するマイクロ細孔として機能することが分かった。これらを用いてエタン、ACR 選択酸化反応を行ったところ、Orth-MoVO, Tri-MoVO, および Amor-MoVO はこれらの反応に触媒活性を示したが、Tet-MoVO はこれらの反応にほとんど不活性であった (図 1)。これらの触媒の構造的特徴を基に、結晶構造中の 7 員環上で触媒反応が進行すると結論できる。固体の

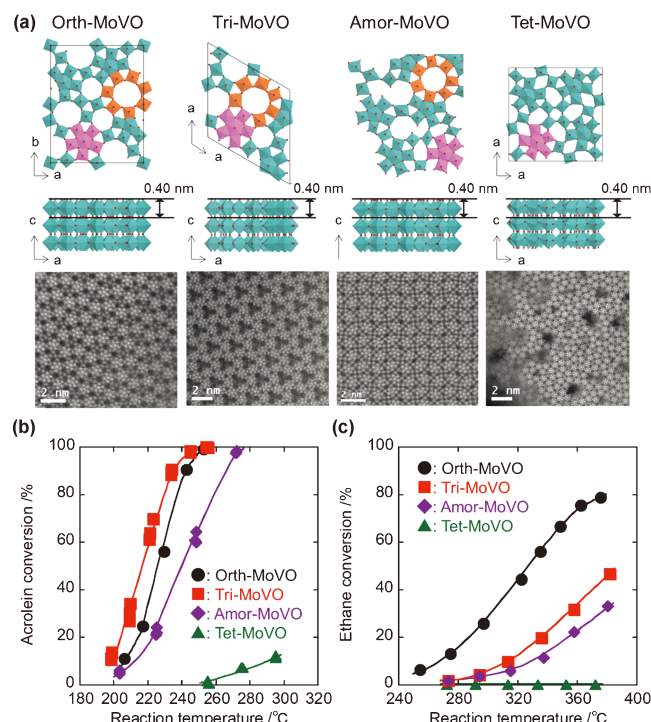


図 1 (a) 4 種の結晶性 Mo_3VO_x 触媒の結晶構造図と対応する HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope, 環状暗視野走査透過電子顕微鏡) 像。ピンクは $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットを、オレンジは 7 員環組織を示す。(b) 各結晶性 Mo_3VO_x 触媒の示した ACR 酸化活性。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/31.8/13.0 \text{ mL min}^{-1}$ 。(c) 各結晶性 Mo_3VO_x 触媒の示したエタン酸化活性。反応条件: 触媒, 0.50 g; 反応ガス流速, $\text{エタン}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 5/5/40 \text{ mL min}^{-1}$ 。(オンラインカラー)

局所構造で触媒反応が進行する様子が見て取れた。

では、7 員環上ではどのような触媒機能が生まれるのだろうか? Orth-MoVO を例にとり、その機能をさらに調査した。まず、7 員環の触媒作用場の決定を試みた⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。結晶サイズを制御することでマイクロ細孔容積は同じであるが、外表面積の異なる数種の Orth-MoVO を合成した。図 2 に、外表面積の異なる Orth-MoVO を触媒として用いて行ったエタン、ACR 選択酸化反応における基質転化率を示す。生成物選択性は触媒に依らず同様であり、エタン酸化反応においてはエチレンが 90% 程度の選択率で、ACR 酸化においてはアクリル酸 (AA) が 93% 程度の選択率で得られた。

ACR 酸化活性は触媒の外表面積に対して一次関数的に増大した。ACR は触媒表面の 7 員環上で反応していると理解できる。この効果は別途、Orth-MoVO 結晶の粉碎有無の実験によっても確認している (SEM 写真を図 2(b), (d) に示す)。すなわち、Orth-MoVO を粉碎し、棒状結晶の軸方向長を短くすると触媒活性は大きく増大する。この結果は、棒状結晶断面に露出した 7 員環の表面で ACR 酸化が進行することを支持する。一方、エタン酸化活性は触媒の外表面積に依らず一定であった。このことは、エタン酸化が 7 員環の

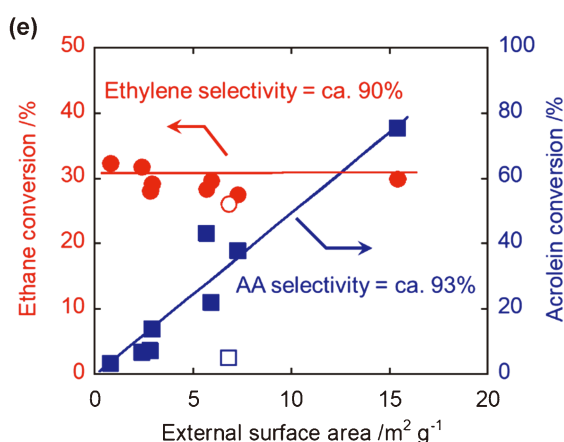
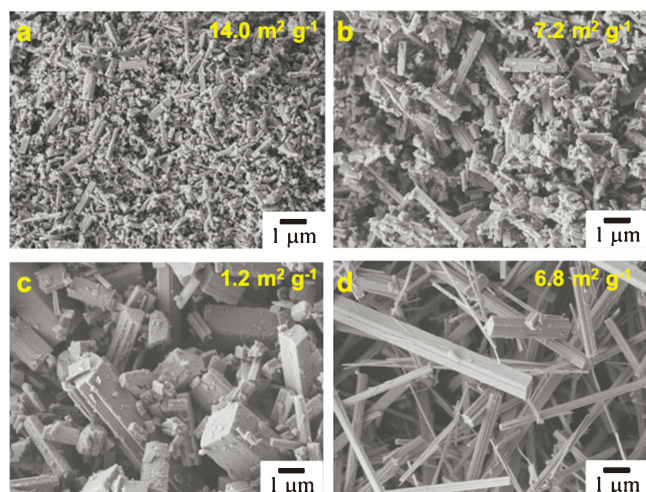


図2 (a)–(c) 結晶サイズの異なる Orth-MoVO の SEM (Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡) 像。 (b) (d) に対応する未粉碎試料。 (e) 外表面積の異なる各 Orth-MoVO の示した ACR 酸化活性およびエタン酸化活性。 白抜きの点は未粉碎試料の活性を示す。 ACR 酸化反応条件：触媒，0.13 g；反応ガス流速，ACR/O₂/(N₂+He)/H₂O = 2.5/8.0/70.0/27.0 mL min⁻¹；反応温度，220°C。 エタン反応酸化条件：触媒，0.50 g；反応ガス流速，エタン/O₂/N₂ = 5/5/40 mL min⁻¹；反応温度，300°C。 (オンラインカラー)

ミクロ細孔内で進行することを示している。 Orth-MoVO 結晶粉碎有無実験においても，エタン酸化活性は棒状結晶の軸方向長に依らないことが確認された。 エタン，ACR 酸化とも 7 員環上で酸化されるが，その作用場は異なり，前者はミクロ細孔内で，後者は表面で反応することが分かった。 なお，7 員環ミクロ細孔径は 0.40 nm であり，これはエタンの分子サイズとよく似ている(分子サイズ：0.40 nm)。 エタン吸着測定においては，エタンが 7 員環ミクロ細孔容積の理論値の 80% 程度まで吸着されることが分かっている。 分子サイズの違いによって触媒作用場が異なると推察される。

3. エタン選択酸化反応における Mo₃VO_x の触媒機能

エタン選択酸化反応に着目し，7 員環内でどのような酸化触媒作用が生まれているかを調査した⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。 興味深いこと

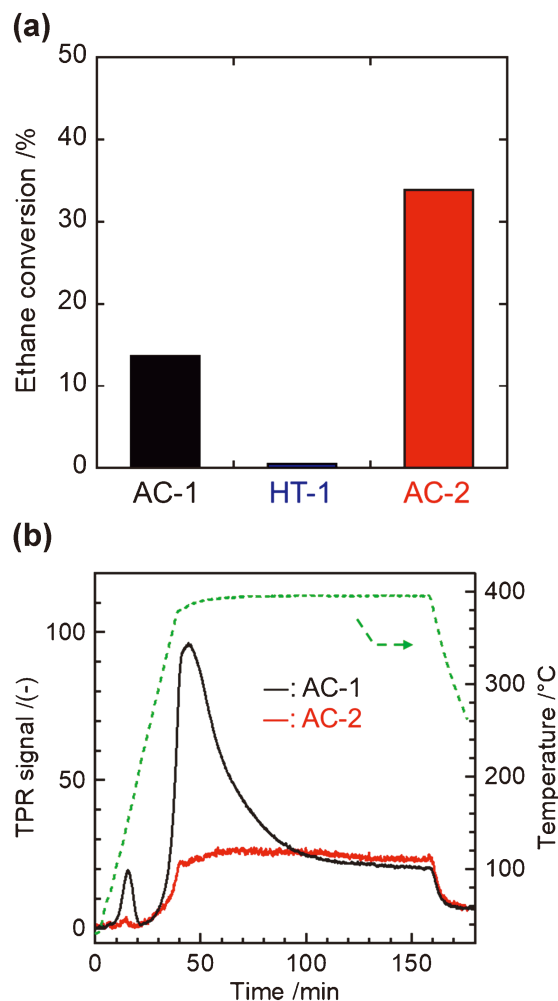


図3 (a) 酸化還元処理後の Orth-MoVO のエタン酸化活性。 反応酸化条件：触媒，0.50 g；反応ガス流速，エタン/O₂/N₂ = 5/5/40 mL min⁻¹；反応温度，300°C。 (b) AC-1 および AC-2 の TPR プロファイル。 (オンラインカラー)

に Orth-MoVO のエタン酸化活性は，酸化還元処理によって大きく変化した。

図3(a)に酸化還元処理の異なる Orth-MoVO のエタン酸化活性を示す。 空気焼成後試料(AC-1)のエタン転化率は，設定した反応条件では14%程度であった。 AC-1 を還元した HT-1 では，XRD(X-Ray Diffraction, X 線回折)で見られる結晶構造にほとんど変化は見られないものの，エタンの転化はほとんど見られなくなった。 一方，HT-1 をさらに空気焼成した AC-2 では，エタン転化率は大きく増大し，34% 程度のエタン転化率が見られた。 特筆すべきは AC-1 と AC-2 の触媒性能差である。 両触媒とも空気雰囲気下で焼成されており，XRD で見られる結晶構造や分光によるスペクトル解析ではほとんど違いが見られなかった。 これらの触媒の触媒機能変化を解明できれば，7 員環中で生じる酸化触媒作用の詳細を理解できると考え，AC-1 および AC-2 に関して様々な分析を行った。

顕著な差が観測された実験は TPR/TPO (Temperature

Programmed Reduction/Oxidation, 昇温還元/酸化法)である。希釈水素気流下で昇温しながら水素の消費を見るTPRをAC-1に行ったところ、還元初期に大きなピークが見られ、その後の温度保持により一定となっていた(図3(b))。このプロファイルは、AC-1中の格子酸素が水素と反応し、水が生じたことに由来する。ピーク面積を基に水素気流下熱処理によってOrth-MoVOから脱離した格子酸素量を見積もったところ、単位ユニット($\text{Mo}_{30}\text{V}_{12}\text{O}_{114}$)あたり6.8個であった。希釈酸素気流下で昇温しながら酸素の消費を見るTPOをTPR後試料(HT-1調製と同様の還元条件であるため、実質的にHT-1と言える)に行ったところ、構造への酸素の戻り量は、単位ユニット当たり3.7個と見積もられた。この時点で還元して構造から脱離するが、再酸化によって構造に戻らない酸素が、単位ユニット当たり3.1個あると結論できる。TPO後試料(AC-2調製と同様の酸化条件であるため、実質的にAC-2と言える)を用いてTPRを行ったところ、還元初期の酸素脱離はほとんど観測されなかった(図3(b))。TPRで見積もった格子酸素脱離量は、単位ユニット当たり3.8個であった。AC-1を還元後再酸化してAC-2を調製する過程で、結晶構造中から単位ユニット当たり、3.0~3.1個の格子酸素が不可逆的に脱離することが分かった。以下、還元によって結晶構造から不可逆的に脱離する格子酸素を α 酸素と表記する。

α 酸素は結晶構造中のどこの格子酸素であろうか？ 図4(a)に示すように、Orth-MoVOはPU配列により形成される骨格構造内に、酸素八面体5つで構成されるペンタマーユニット(以下Pen)が埋め込まれるように構造が形成される。これにより、結晶構造中には6員環、7員環マイクロ細孔が形成される。詳細は省くが、中性子回折、ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope, 環状明視野走査透過電子顕微鏡)、吸着測定等

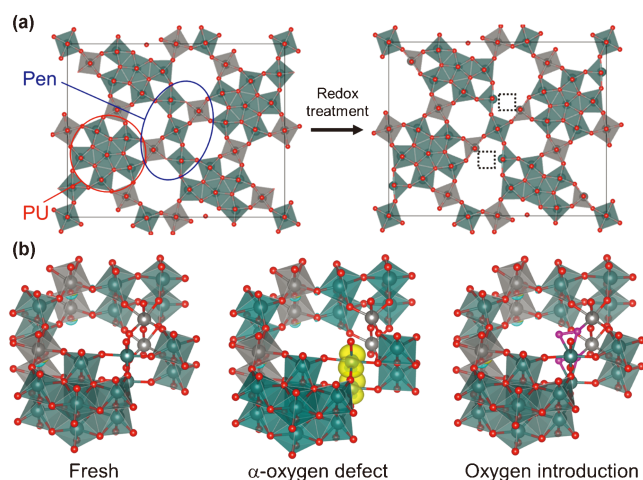


図4 (a) α 酸素脱離前後のOrth-MoVOの結晶構造。Mo, 深緑; V, グレー; O, 赤。(b) 各酸化還元状態のOrth-MoVOにおける7員環近傍の局所構造。還元処理前モデル, Fresh; α 酸素欠陥形成モデル, α -oxygen defect; α 酸素欠陥形成構造への分子状酸素導入モデル, Oxygen introduction. (オンラインカラー)

により、 α 酸素はPenの格子酸素と決定された。Pen中の酸素欠陥はPen内で非局在化しているが、小分子が7員環に接近すると7員環に面したPen中の架橋酸素部に欠陥が集中する。以下、この部位を α 酸素欠陥と表記する。 α 酸素欠陥の形成によりAC-1とAC-2ではマイクロ細孔サイズに違いが見られ、AC-1はプロパン(分子サイズ: 0.43 nm)を吸着できないが、AC-2はプロパンを吸着できる。

さて、 α 酸素が脱離することで、電子状態はどのように変化するのであろうか？ この点を調べるため、VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)を用い、DFT(Density Functional Theory, 密度汎関数理論)計算を実施した。 α 酸素の脱離前/脱離後の7員環近傍の局所構造を図4(b)に示す。 α 酸素欠陥が形成されることで、7員環に面したPenのMo上に2電子の局在が見られた。Orth-MoVOはマイクロ細孔内でエタン酸化を進行するため、7員環内で活性酸素種が生成しているはずである。 α 酸素欠陥形成構造に分子状酸素を導入し、DFT計算による構造最適化を行ったところ、Mo上の電子が分子状酸素に移行してペルオキシを形成した結晶構造が、最安定構造として得られた。ペルオキシは、結晶構造中、他部位の格子酸素に比べてBader電荷が高く、求電子性を帯びていることが分かった。ペルオキシの形成は、同位体酸素を用いたFT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, フーリエ変換赤外分光法)によって、実験的にも確認された。

以上の結果から、 α 酸素欠陥数、さらに言えば、形成されるペルオキシ数の違いが、AC-1とAC-2の触媒活性差の原因と推察される。ペルオキシを触媒活性種と仮定し、DFT計算により反応メカニズム調査を行った。DFT計算により得られた反応メカニズムを図5に示す。ペルオキシはエタンから水素をラジカル的に引き抜き、反応を進行させることが分かった。反応の律速段階はエタンからの水素引き抜きであり、この時の活性化エネルギーは94 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と計算された。Arrheniusプロットで見積もった、エタン酸化におけるAC-2の見かけの活性化エネルギーは82 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、計算によって得られた値とよく一致していた。提案反応メカ

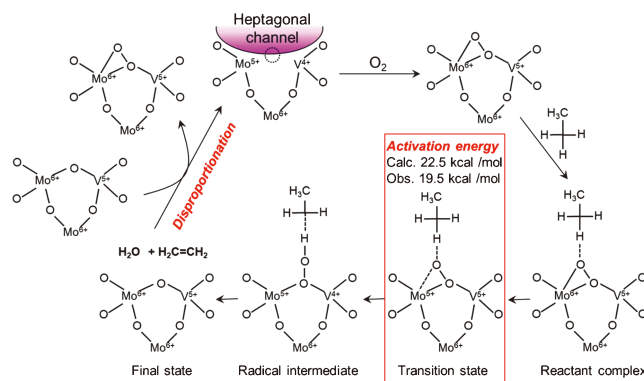


図5 Orth-MoVOを用いたエタン選択酸化反応における提案反応機構。(オンラインカラー)

ニズムの妥当性が伺える。なお、AC-1 と AC-2 では活性化エネルギーはほとんど同様であり ($81\text{--}82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、触媒活性差は反応頻度因子の違いに起因する。すなわち、これらの触媒活性構造は同様であるが、その数が異なると結論できる。これは両者の α 酸素欠陥数、すなわち生成し得るペルオキシ数に起因すると考えられる。酸化的脱水素反応が進行してエチレンと水が生成した後は、 α 酸素欠陥に酸素が一つ残存する。この酸素は隣接層の同部位酸素と不均化を起こしてペルオキシと α 酸素欠陥を形成し、触媒活性点を再生すると考えている。

以上の実験から、エタン酸化反応における多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒機能を以下のように結論する。① エタン選択酸化反応に高活性な多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性相は、7 員環を形成した Mo_3VO_x である、② エタンは 7 員環マイクロ細孔内部で反応する、③ 7 員環マイクロ細孔を構成する格子酸素の一部は酸化還元処理によって不可逆的に脱離する、④ 同酸素が脱離すると近傍の Mo 上に電子が 2 つ局在する、⑤ 分子状酸素を導入すると Mo 上から酸素へ電子移行が生じ、求電子性のペルオキシが形成される、⑥ ペルオキシはエタンからラジカル的に水素を引き抜き、円滑に脱水素反応を進行する。

4. ACR 選択酸化反応における多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性構造

結晶性 Mo_3VO_x を用いることで、多元系 Mo-V 複合酸化物の酸化触媒機能の一端が見て取れた。しかし工業触媒は「多元系」である。多元化されることで添加金属元素は触媒活性構造をどのように修飾し、どのように機能を変化させているのであろうか？

この点は、特に多成分化が要請される ACR 酸化反応において重要である。この触媒反応に用いられる多元系 Mo-V 複合酸化物では、ほとんどの場合、添加金属元素として Cu, W が加えられる。収率向上に正の効果があることは明白であるが、その役割はほとんど理解されていなかった。組成・構造とも不均質な工業触媒からは、触媒活性構造に関する情報が得られなかったためである。今回、ACR 酸化の触媒活性構造である 7 員環を含む Orth-MoVO および Tri-MoVO に Cu や W を導入し、これらの導入部位と触媒機能変化の関係を調べることで、ACR 選択酸化反応に高活性な多元系 Mo-V 複合酸化物の触媒活性構造解明を試みた。

詳細は割愛するが、新たな物質合成手法の開発により、Orth-MoVO への Cu の導入に成功した (Orth-MoVCuO)⁽¹⁹⁾。Cu の導入により、(210) の XRD ピーク強度が変化し、酸素八面体積層方向の格子定数の増大が見られた。吸着測定からは、7 員環マイクロ細孔サイズの縮小が見られた。Cu が 7 員環近傍かつ酸素八面体の積層間に位置していると示唆される。XRD シミュレーションにより、c 軸における α 酸素間に Cu が位置した場合において、Cu 導入によりみられる XRD ピーク強度比変化を再現できた。同部位に Cu が取り込まれる

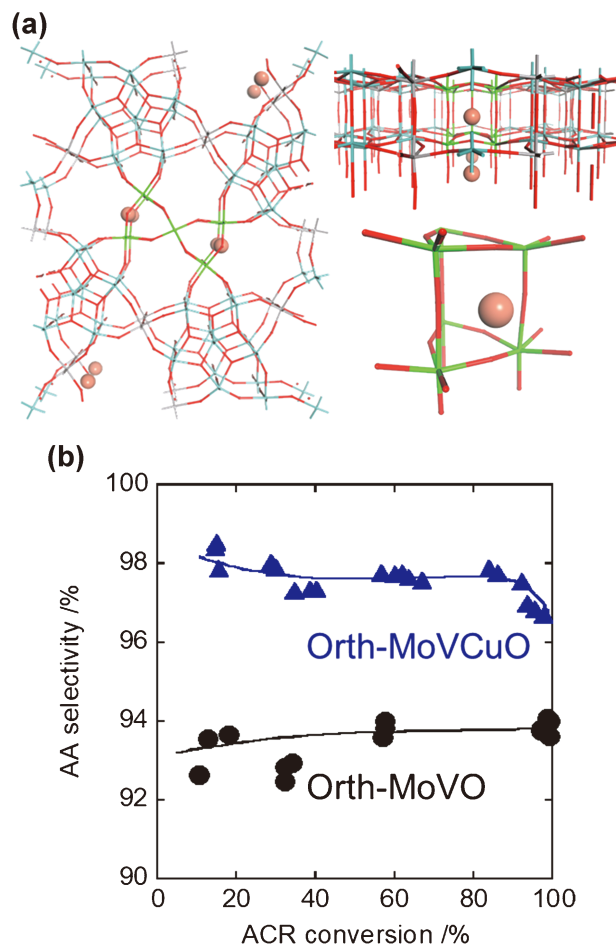


図 6 (a) Orth-MoVCuO の結晶構造モデル。Mo, 深緑; V, グレー; Cu, 深オレンジ; O, 赤。Cu はボール表記で示している。Cu 周りの局所構造は右に示す。(b) Orth-MoVO および Orth-MoVCuO を用いて行った ACR 酸化反応における ACR 転化率と AA 選択率の関係。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 0.8/4.0/31.8/12.0\text{ mL min}^{-1}$; 反応温度, 250°C 。(オンラインカラー)

ことは、Rietveld 解析や DFT 計算によっても支持された。以上の結果から、Orth-MoVCuO は、図 6(a) に示す結晶構造を有していると結論した。構造内への Cu の導入可能量は単位ユニットあたり 1.2 個であった (Cu 占有率: 32%)。

Orth-MoVO および Orth-MoVCuO を用いて ACR 酸化反応を行った結果を図 6(b) に示す。Cu の導入により ACR 酸化活性は減少したが、ACR 転化率に関わらず AA 選択率は優位に増加した (92% → 97%)。

前述の通り、Pen 中の α 酸素欠損部では、求電子性の活性酸素種であるペルオキシが生じる。これはエタン酸化に関する研究で得られた結論ではあるが、エタン酸化と同様に 7 員環で反応が進行する ACR 酸化においても、同様の活性酸素種を仮定することに無理はない。なお、Alabugin らは、求電子剤が、アルデヒド酸化の律速段階である水素引き抜きを円滑に進行することを報告している⁽²⁰⁾。Cu の導入部位と ACR 酸化機能変化に基づき Cu 導入により、 α 酸素欠陥で生

じるペルオキシの活性が減少すると推察される。この点に関して、Mo-V 複合酸化物に CuO を導入することで、触媒の酸素吸着熱が変化することが報告されている⁽¹¹⁾。これにより ACR 酸化活性が減少する一方、ACR や AA の C-C 開裂など、望まない副反応の進行が抑制され、AA 選択率が向上したと考察した。

続いて 7 員環を有する結晶性 Mo_3VO_x への W の導入を試みた⁽²¹⁾。Orth-MoVO への W の導入は未だ実現できていないが、Tri-MoVO には W を導入できた (Tri-MoVWO)。ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法)、XRD, FT-IR, Raman 分光法および HAADF-STEM 測定の結果から、W は Tri-MoVO 中の PU を構成する Mo を部分的に置換することが分かった。W が Mo のみを専ら置換できる W の最大量は Tri-MoVO の単位ユニット ($\text{Mo}_{20.4}\text{V}_{6.6}\text{O}_{75}$) 中 2.9 個程度であった。以下、W が導入された Tri-MoVO を xW と表記する。x は単位ユニット中の W 数を示す。Tri-MoVO および Tri-MoVWO を用いて行った ACR 酸化反応結果を図 7 に示す。反応温度を変化させた実験では、W の導入に関わらず ACR 酸化活性、AA 選択率は同様であった (図 7(a))。W の導入効果は反応ガス中の水分圧を変化

させた際に見られた。Tri-MoVO の場合、反応ガス中の水分圧を減少させると ACR 酸化活性が著しく減少した。W の導入効果は水分圧を変化した際に見られた (図 7(b))。Tri-MoVO では、反応中の水分圧を減少させると ACR 転化率が連続的に減少した。一方、1.3W では水分圧減少による転化率減少の程度が穏やかとなり、1.8W では水分圧を減少しても ACR 転化率はほとんど減少しなかった。続いて Tri-MoVO および 1.8W を用い、各水分圧条件下において長時間反応を実施した (図 7(c)-(d))。Tri-MoVO の場合、低水分圧条件 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P$ 比 = 0.05) では ACR 転化率の経時劣化が見られた。一方、1.8W の場合、いずれの水分圧条件下においても活性の変化はほとんど観測されなかった。低水分圧条件下において触媒量を調整し、初期の転化率を抑えた場合においても、経時による活性変化は観測されなかった。水分圧減少による ACR 転化率減少抑制効果は、一時的な現象ではないことは明らかである。反応ガス中の水は、ACR 吸着のための表面水酸基形成および反応中間体の AA としての脱離 (触媒活性点再生) に関与すると報告されている⁽²²⁾。W の導入により ACR 転化率の水分圧依存性が軽減されたことから、W の導入により上記の水の作用が促進されたと考えられる。

Tri-MoVO および 1.8W を用いて、反応温度下 (250°C)、ピリジン吸着 IR 実験を行った。ピリジン吸着後に水を導入したところ、Tri-MoVO の場合、水供給によりルイス酸 (L 酸) 由来の吸収強度は大きく減少し、ブレンステッド酸 (B 酸) 由来の吸収強度は微減した。一方、1.8W の場合、水供給により L 酸由来の吸収強度は減少したが、B 酸由来の吸収強度は増大した。水供給により水の解離吸着が進行し、B 酸が生成したと考えられる。W のルイス酸強度は Mo や V に比べて高く、そのため W 上で水吸着が効果的に進行したと考えられる⁽²³⁾。同様の W の効果は、W が固溶した V_2O_5 でも観測されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。以上の結果から、Tri-MoVWO において、W は PU 中の Mo と置換して構造中に取り込まれ水の吸着機能に作用し、ACR の吸着や AA の脱離を促進すると結論した。

Tri-MoVO には W と Cu を同時に導入できた (Tri-MoVWCuO)。様々な分析により、Tri-MoVWCuO 中の Cu は PU 配列により構成される骨格構造内に孤立化した、3 つの酸素八面体で構成されるトリマーユニット中の、7 員環に面した架橋酸素間に位置していると結論した。この Cu は、Orth-MoVCuO 中の Cu と同様の構造環境にある。高い結晶性を保ちながら導入できる Cu の最大量は Tri-MoVO の単位ユニット中 0.4 個程度であった (Cu の占有率: 13%)。Tri-MoVO の単位ユニット中 2.4 個の W、0.4 個の Cu が導入された 2.4W0.4Cu を合成し、低水分圧下 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P = 0.05$)、250°C において ACR 酸化活性の経時変化を調べた (図 8)。

Tri-MoVO の場合、反応時間増大に伴い ACR 転化率は減少した。一方、1.8W および 2.4W0.4Cu の場合、ACR 転化率の経時変化はほとんど観測されなかった。ACR 転化率の水分圧依存性が改善されたためである。AA 選択率は Tri-MoVO および 1.8W では 92% 程度であったが、2.4W0.4Cu

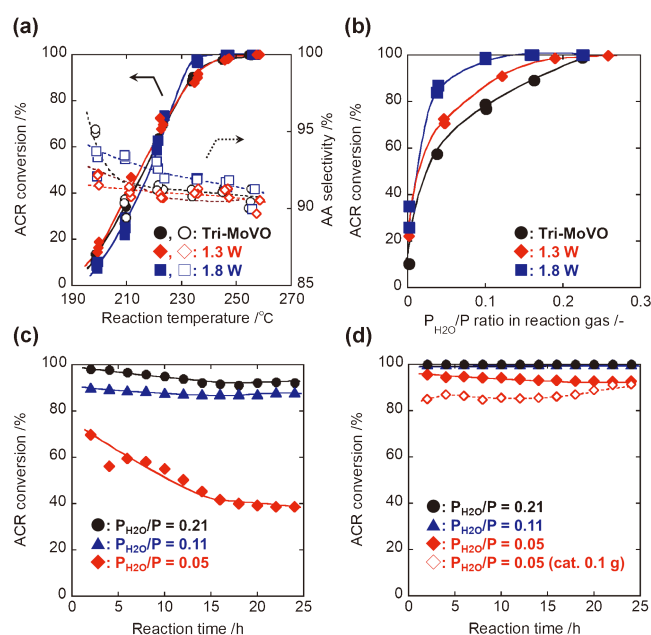


図 7 各触媒を用いて行った ACR 選択酸化反応の結果。(a) 各触媒の反応温度変化による ACR 転化率および AA 選択率変化。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/31.8/13.0 \text{ mL min}^{-1}$ 。(b) 各触媒の水分圧変化による ACR 転化率変化。反応条件: 触媒, 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/45.0 \sim 58.0/0 \sim 13.0 \text{ mL min}^{-1}$; 反応温度, 250°C。(c)-(d) Tri-MoVO (c) および 1.8W (d) の各水分圧における ACR 転化率経時変化。反応条件: 触媒, 断りがない限り 0.15 g; 反応ガス流速, $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/45.0 \sim 55.0/3.0 \sim 13.0 \text{ mL min}^{-1}$; 反応温度 250°C。(オンラインカラー)

では97%程度であった。以上の結果から、2.4W0.4CuはW、Cuの両方の触媒効果を有していると結論できる。

続いて、特許に従い、ACR酸化の工業触媒モデルとしての多元系Mo-V複合酸化物触媒($\text{Mo}_3\text{VW}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_x$ 、以下MC-MoVO)を合成し、その物性、触媒機能を2.4W0.4Cuと比較した⁽²¹⁾。図9(a)-(b)にMC-MoVOおよび2.4W0.4CuのXRDパターンおよびFT-IRスペクトルを示す。MC-MoVOは既報の通り、 $d=4.0\text{ Å}$ (0.4 nm)に酸素八面体の積層に由来したXRDピークを示し、また、波数 1000 cm^{-1} 以下に特徴的なFT-IR吸収を示した⁽²⁶⁾。興味深いことに、これらの特徴は2.4W0.4Cuにも共通して見られた。これらが共通した触媒局所構造を有している可能性がある。これらの触媒活性を比較したところ、両触媒ともACR酸化反応に高い触媒活性を示したが、重量当たりの触媒活性は2.4W0.4Cuの方がMC-MoVOよりも3倍程度高かった。

2.4W0.4CuおよびMC-MoVOの構造組織を直接観察する

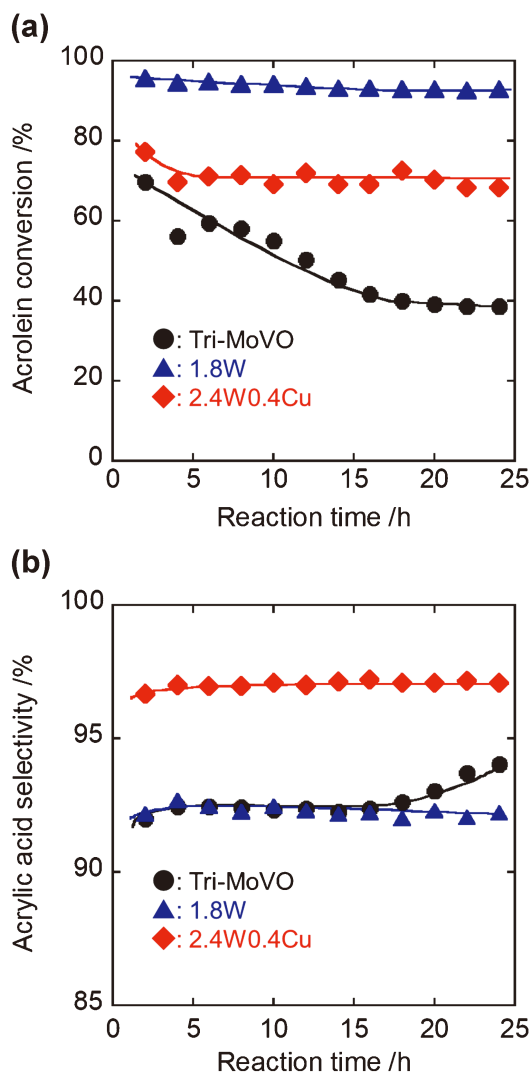


図8 各触媒の反応時間変化によるACR転化率(a)およびAA選択率(b)変化。反応条件：触媒、0.15 g；反応ガス流速、 $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{He})/\text{H}_2\text{O} = 1.3/4.0/55.0/3.0\text{ mL min}^{-1}$ ；反応温度、 250°C 。(オンラインカラー)

ため、HAADF-STEM測定を行った。XRDパターンから予想される通り、両触媒とも酸素八面体の積層に由来した棒状結晶であった。棒状結晶断面部のHAADF-STEM像を図9(c)に示す。両触媒ともPUの配列で構成されており、これらの配列により6, 7員環が構築していた。MC-MoVOには部分的に2.4W0.4Cuの構造組織が観測された。

以上の結果に鑑み、2.4W0.4CuがMC-MoVOの真の触媒活性構造と結論した。構成金属元素がそれぞれ独立した構造部位に配置された7員環近傍の局所構造(図10)において、

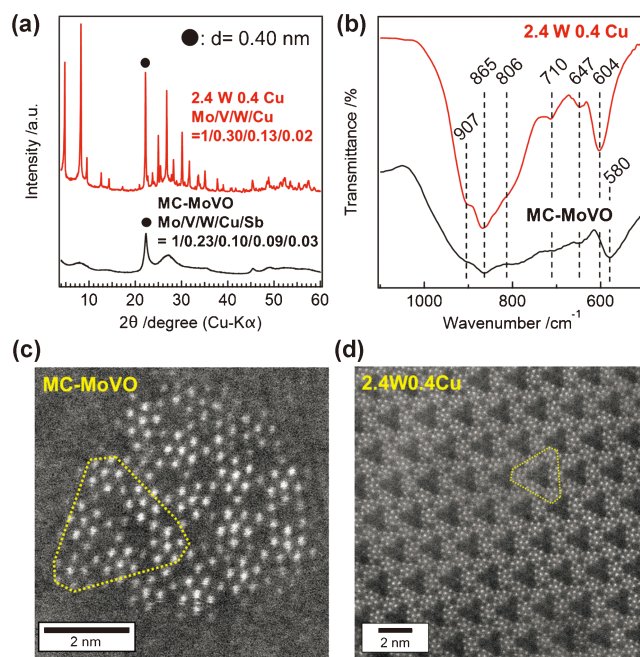


図9 (a) MC-MoVOおよび2.4W0.4CuのXRDパターン。図中の元素組成はICP-AES測定により得た。(b) MC-MoVOおよび2.4W0.4CuのIRスペクトル。(c)-(d) MC-MoVO (c)および2.4W0.4Cu (d)のHAADF-STEM像。黄色囲いは(c), (d)で共通した局所構造を示す。(オンラインカラー)

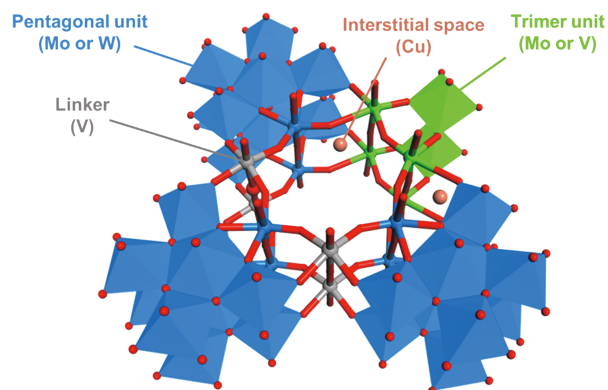


図10 ACR酸化反応用MC-MoVOの推定触媒活性構造。MoまたはW、青；V、グレー；MoまたはV、黄緑；Cu、深オレンジ；O、赤。Cuはボール表記で、7員環マイクロ細孔はスティック表記で示している。(オンラインカラー)

