

報告番号 ^{*} 甲 第 2193 号

主論文の要旨

題名 ACTIVE SITES OF
PROMOTED V₂O₅ CATALYSTS
(複合化V₂O₅触媒の活性サイト)

氏名 薩摩 篤

報告番号	※甲第	号	氏名	薩摩 篤
------	-----	---	----	------

V_2O_5 は触媒化学の分野で広く用いられている酸化物の一つである。その用途は不飽和ポリエステル樹脂の原料である無水マレイン酸や無水フタル酸の製造、火力発電用ボイラー等から発生される NO_x の除去、硫酸製造と多岐に渡っている。これらの用途に用いられる触媒は活性・選択性を高めるために助触媒成分を含む複合系触媒として用いられるのが通例である。例えばn-ブタンの酸化では P_2O_5 、ベンゼンの酸化では MoO_3 や WO_3 が選択率の改善のために助触媒として添加される。

助触媒の効果については多くの研究者により報告が行なわれている。従来は結晶構造などのバルク物性と触媒活性・選択性との関係が議論されてきた。特に近年、n-ブタンの酸化反応において高い無水マレイン酸選択性を示す $(VO)_2P_2O_7$ が注目を集めている。しかし、固体触媒の触媒作用は表面に存在する活性な化学種（活性サイト）と反応分子との相互作用によって決まる。表面構造に関する分子論的な研究はいままでほとんどないが、助触媒効果を理解するためには活性サイトの構造と機能を調べるのが重要である。

V_2O_5 単味の活性サイトについては、既に多くのことがわかっている。 V_2O_5 の(010)面上には表面 $V=O$ 種が存在し、これが触媒反応において反応物を酸化するRedoxサイトとなる。また、酸点として $V-OH$ 種が存在し、反応物の吸着サイトとしての働きをする。しかし、助触媒を加えた場合、これらの活性サイトがどのように変化するかは未だ明らかにされていない。本論文では V_2O_5 触媒の活性サイトが助触媒(P_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 SnO_2)を加えた際に、構造、触媒作用がどのように変化するか明らかにすることを目的とした。

第I章緒論では、この研究を行うに至った背景、既往の研究、研究の意義と目的について述べた。

第II章では、 V_2O_5 複合触媒の活性サイトの構造的な面を明らかにした。 $V_2O_5-P_2O_5$ 、 $V_2O_5-WO_3$ 、 $V_2O_5-MoO_3$ 、および $V_2O_5-SnO_2$ 触媒の4種類の複合触媒系を取扱い、それぞれ1節、2節、3節および4節に述べた。構造の解析は種々の測定法を用いて行なった。すなわち、RedoxサイトについてはNARP (Nitric Oxide-Ammonia Rectangular Pulse) 法、酸点についてはアンモニア昇温脱離法(NH_3 -TPD)法と赤外分光法(IR)によって、その表面密度、種類、

報告番号	※甲第	号	氏名	薩摩 篤
------	-----	---	----	------

性質を測定した。また、X線光電子分光 (XPS)、二次イオン質量分析 (SIMS) の表面分析法や、X線回折、ESR等の測定も行なった。以上の結果を総合的に議論した上で、 V_2O_5 触媒の活性サイトに対する助触媒効果を分子レベルで明らかにした。

第Ⅲ章ではベンゼン酸化反応をテスト反応として用い、触媒作用と表面活性サイトの構造との関連を明らかにした。活性サイトの変化をより本質的に把握するため、活性サイト当たりの活性 (TF) を用いて各触媒を比較した。また、主生成物の無水マレイン酸と副生成物であるCO、CO₂の生成速度を独立にわけて議論した。

しかし、第Ⅱ章、第Ⅲ章で取り扱った触媒は固溶体、化合物のような多くの結晶相によって構成されているために構造が複雑であった。このため活性サイトは種々の結晶面上に存在し、またそれぞれの局所構造が異なっており、活性サイトの構造と触媒作用との関係の解明には限界があった。

そこで第Ⅳ章では特定の結晶面、特定の活性サイト構造をもつモデル触媒を用いて、活性・選択性に重要な因子を整理していった。

第1節では結晶面による助触媒効果の違いを論じた。ここで用いたモデル触媒は V_2O_5 の(010)面を選択的に露出した TiO_2 担持 V_2O_5 触媒である。 V_2O_5 (010)面の露出率を高めるために、 V_2O_5 の担持量、調製時における焼成温度、時間、雰囲気ガス等の条件を最適化し、82%という高い(010)面露出率を得ることができた。この V_2O_5/TiO_2 触媒に助触媒を添加し、助触媒が(010)面において活性サイトの構造・触媒作用に及ぼす効果を調べた。さらに、第Ⅱ章、第Ⅲ章での結果と合わせて考察することにより、(010)以外の結晶面での助触媒効果も同時に議論した。

第2節では V_2O_5 を単分子層で助触媒酸化物 (MoO_3 、 WO_3 、 SnO_2) に担持させたmonolayer触媒を調製した。 V_2O_5 を単分子層で担持させた場合、その下地の酸化物と化学的に相互作用した均一な活性サイトが形成される。monolayer触媒はCLD (Chemical Liquid Deposition) 法により調製し、実際に V_2O_5 が単分子層であることが確認された。この触媒を用いてベンゼン酸化反応を行ない、特定の構造を持つ活性サイトの触媒作用を決定した。

報告番号	※甲第	号	氏名	薩摩 篤
<p>第V章では第II～IV章までの議論を総合し$V_2O_5-P_2O_5$、$V_2O_5-WO_3$、$V_2O_5-MoO_3$および$V_2O_5-SnO_2$の各V_2O_5複合触媒の活性サイトの構造とその触媒作用について、その共通の原理や性質、また各触媒系に固有の現象をまとめた。以下、本論文で得られた結論を要約した。</p>				
<p>A. 構造</p>				
<p>① 助触媒を加えないV_2O_5結晶では、表面$V=0$種がRedoxサイトとして(010)面のみに存在する。助触媒の添加は表面Redoxサイト密度を増加させることがわかり、増加の原因をV_2O_5の(010)面とその他の結晶面に分けて議論した。</p>				
<p>(010)面においては表面$Mo=0$、$W=0$、$Sn=0$種が表面バナジウムとの相互作用によりRedoxサイトとなることがわかった。$Mo=0$、$W=0$、$Sn=0$のRedoxサイト化のためには表面およびバルクでのバナジウムと助触媒イオンとの原子単位での混合が重要であると結論された。ただし(010)面では表面Redoxサイト密度は増加しない。</p>				
<p>(010)以外の面でも同様に表面$Mo=0$、$W=0$、$Sn=0$種もRedoxサイトとなる。さらにV_2O_5単味では(010)以外の面に存在しなかった表面$V=0$種が新たに生成する。(010)面以外でのRedoxサイトの表面密度はV_2O_5(010)面における表面密度に匹敵するかそれ以上になる。新たな表面$V=0$種の生成はバルクおよび表面でのバナジウムと助触媒イオンの混合によりV^{4+}が生成する事に起因する。</p>				
<p>② 酸点に関しては、Redoxサイトにみられたような顕著な複合効果はみられない。すなわち、酸量とB酸点/L酸点の比率はV_2O_5と他の助触媒酸化物との単純な和になり、加成性が成り立つ。P_2O_5、MoO_3の添加では酸強度についても加成性が成り立つ。一方、SnO_2では新たな強酸点の生成がみられ、WO_3ではWO_3の強い酸点が混合により消失した。</p>				
<p>B. 触媒作用</p>				
<p>Redoxサイトに助触媒効果がみられた反面、酸点の表面密度、強度にはほとんど変化が認められなかった。したがって、V_2O_5複合触媒の活性・選択性の変化はRedoxサイトの質と量の変化のみに依存する。</p>				

報告番号	※甲第	号	氏名	薩摩 篤
------	-----	---	----	------

第IV章で述べられたモデル触媒を用いた研究により活性・選択性の変化を支配する結晶面・Redoxサイトの種類を特定した。

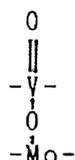
① 結晶面

MoO₃、WO₃、P₂O₅の添加はRedoxサイトの無水マレイン酸選択性を高める。MoO₃の場合は(010)面、WO₃とP₂O₅の場合は(010)以外の面に存在するRedoxサイトの選択性が高い。一方、SnO₂の添加は逆に(010)以外の面の寄与により選択性が低下する。

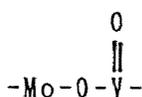
Redoxサイト当たりの活性は、MoO₃、WO₃の添加では(010)以外の面、P₂O₅の添加は全ての結晶面において低下が見られた。一方、SnO₂の添加はRedoxサイトの活性を変化させない。

② 活性サイトの種類

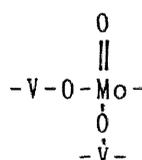
V₂O₅-MoO₃、V₂O₅-WO₃触媒において、活性サイトの構造と触媒作用の関連を分子レベルで議論することができた。すなわち、活性サイトの種類を結晶表面のイオンの配列に従って下記の(1)-(3)のように分類し、(1)のサイトに比べ、(2)、(3)のサイトがベンゼン酸化反応に対して選択性が高いことがわかった。



(1) 表面第2層からの
助触媒効果



(2) 同一層内の
助触媒効果



(3) Mo=O (W=O) 種

以上のように本論文においてV₂O₅複合触媒の活性サイトの構造が分子レベルで明かとなった。さらに活性サイトの構造と活性・選択性の関連が明らかにされた。V₂O₅複合触媒のような部分気相酸化触媒は選択性の面で未だ問題があり、まだまだ改良しなければならない。この論文で得られた知見は実用触媒での助触媒効果に科学的な根拠を与え、選択性をさらに改善するための指針になるであろう。