い核の T_1 も短くなり、短い分岐や主鎖の隙間での局所的な運動が T_{11} や T_{1m} を短くする。常磁性不純物や高温で PVC にできた不対電子も T_1 を短くし、無定形部分でも長い主鎖がひどくからみ合っているときは、からみ合い部分のプロトンが無定形部分の T_1 を変える。さらに核四重極効果で T_1 は短くなるので、 T_{11} , T_{1m} , T_{1s} の区別は明らかでなくなる。

これらのことや、分子量分布などを考慮して、分子運動のより詳しい検討をするには、力学緩和や誘電緩和など他の方法による知見もあわせて、定量的な扱いが必要である。

1 総 括

1) やや低い温度で、レドックス重合した PVC の広幅 NMR スペクトルは、2 次転移点付近のある温度範囲で、二つに分れる。これは主鎖の運動性の違いによって起こり、パルス法で求めたスピン格子緩和時間も二つからなる。その動的結晶度は 30 から 40 % である。

2) ポリエチレングリコールと、ポリプロピレングリコールとからなる乳化剤を加えて重合した PVC には、これが含まれて、鋭い吸収を示す。PVC を精製してもこれは消えない。

3) -100°C から室温付近までの線幅の narrowing は重合温度が低いほどゆるやかで、これより高い温度での急な narrowing も起こし難い。短い分岐や異種結合など運動し易いものが少ないためであろう。

4) どの試料にもきわめて短い T_1 があり、温度に依存する。

5) -196°C の線幅はどの試料も大きく、核四重極効果が考えられる。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会で一部発表)

この研究は東京大学物性研究所で行なったもので、パルス NMR は千葉が製作した。

終始懇切な御指導をいただいた同所柿内賢信教授に深く感謝致します。また試料は昭和電工(株)中央研究所高浜弘氏が供され、多くの教示をされた同所小川正夫博士に感謝します。

ESR 吸収法による酸化バナジウム触媒に関する研究

(昭和 40 年 4 月 15 日 受理)

多羅間公雄*・寺西士一郎**・吉田 郷 弘*・田村 亘 弘***・石田 信 伍*

五酸化バナジウムおよびこれに酸化モリブデン、ピロ硫酸カリウムを加えた触媒の ESR を研究した。五酸化バナジウムそれ自身、酸素欠陥を有するため単一の幅広い吸収を示し、この線幅は温度が低いほど広がった。五酸化バナジウムに酸化モリブデン、ピロ硫酸カリウムを添加した触媒も、ESR 吸収を示すが、特に後者は超微細構造を有するスペクトラムを与えた。五酸化バナジウムをアルミナに担持させると、高温で仮焼した試料で不明瞭ながら超微細構造が認められたが、 450°C で仮焼した試料では、ほとんど超微細構造は認められなかった。しかし、この低温仮焼の触媒に、一酸化炭素を常温で吸着させると、不明瞭ながら超微細構造が出現し、この効果は可逆的であることを認めた。

これらの結果から、これらの系で認められた ESR 吸収は VO^{2+} に基くもので、電子が局在化された場合に超微細構造が出現するのであると結論した。

1 緒 言

五酸化バナジウムは著名な酸化触媒であり、その触媒作用についてこれまでかなり多くの研究がなされてきた。特にその物性との関連において、触媒作用を理解しようとする試みが、近年なされている。例えば著者らによって、電気伝導度、熱起電力、磁化率などと触媒活性との関連性が研究され¹⁾、河口によって上記の物性と共にホール係数も測定された²⁾。これらの研究から五酸化バナジウム触媒の活性は、酸素欠陥が存在しているために生じている 4 価のバナジウムイオンと密接な関連があることが指摘された。

著者らは、4 価のバナジウムイオンの性質について詳細に調べるため、これを ESR 法によって研究することを試み、五酸化バナジウム単独、あるいはこれに助触媒を加えた 2 元系触媒で ESR 吸収が観測されることを認めた³⁾。その後 Joffe⁴⁾、広田ら⁵⁾によっても五酸化バナジウムの ESR 吸収について研究がなされたが、4 価のバナジウムイオンその物の性質については不明な点が多い。

本報ではこの点について詳細に検討し、特に超微細構造の出現について考察をおこなった。

2 実 験

2.1 試 料

調製した試料およびその調製法を表 1 に一括して示した。

3) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1195 (1961).

4) I. Joffe et al, *КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ* 2, 862(1961); *ibid.* 5, 861 (1964).

5) K. Hirota, K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36, 229 (1963).

* Kimio TARAMA, Satoshi YOSHIDA, Shingo ISHIDA
京都大学工学部燃料化学教室：京都市左京区吉田。

** Shiichiro TERANISHI 大阪大学基礎工学部化学工学教室：豊中市北力根山。

*** Nobuhiro TAMURA 旭化成工業(株)技術研究所：東京都板橋区志村中台町。

1) 多羅間、寺西、安井、工化 60, 1222 (1955); 日化 81, 1034 (1960); 日化 81, 1038 (1960).

2) 河口, “ V_2O_5 系酸化物の物理化学的性質に関する研究”

表 1 試料および調製法

試 料	調 製 法
V ₂ O ₅ -I	市販特級 NH ₄ VO ₃ を 450℃ で 4 時間乾燥空気中加熱分解
V ₂ O ₅ -II	V ₂ O ₅ -I を 700℃ で溶融後、炉内で徐冷
V ₂ O ₅ -III	V ₂ O ₅ -I を 700℃ で溶融後、炉外で急冷
MoO ₃ -I	市販特級 (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ ・H ₂ O を 450℃ 4 時間乾燥空気中加熱分解
MoO ₃ -II	MoO ₃ -I を 400℃ で 10 分水素還元
V ₂ O ₅ -MoO ₃	V ₂ O ₅ -I と MoO ₃ -I を所定のモル比に混合し 700℃ で加熱溶融後炉内で徐冷
V ₂ O ₅ - γ -K ₂ S ₂ O ₇	V ₂ O ₅ -I と市販特級 K ₂ S ₂ O ₇ を所定のモル比に混合し、ガラス封管中にて 450℃ 4 時間加熱
V ₂ O ₅ - γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ * に V ₂ O ₅ を 5 Wt% になるように NH ₄ VO ₃ を浸漬し、乾燥後 450℃ 5 時間乾燥空気中で加熱分解。更にある試料ではこれを空気中で 700℃ 3 時間加熱
V ₂ O ₅ Mo- γ -Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅ -I と MoO ₃ -II を 4:1 のモル比に混合し、これが γ -Al ₂ O ₃ に対して 5 Wt% になるよう γ -Al ₂ O ₃ に加え 700℃ で 3 時間加熱
VOSO ₄ - γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ に VOSO ₄ を 0.6 Wt% 浸漬し、室温で真空乾燥

* 住友 γ -Al₂O₃ を用いた。

2.2 実験装置

X線回折 ノレコまたは島津 GX-3B 型 X線回折計を用い、対陰極 Cu, 35 KVP, 15 mA で測定した。

磁化率 当研究室試作の Gouy 法による測定装置を用い、磁場 14000 Oe, 常温で測定した。較正にはベンゼンを用いた。

ESR 東京電気精機製 Xバンド (9410 Mc) ESR スペクトロメーターを用い、常温から液体窒素温度で測定した。

一酸化炭素吸着 通常の真空装置を用い、反応管に石英製の側管を取付け、反応管中で一酸化炭素を 300 mmHg 常温で吸着させ、その雰囲気のまま試料を側管に移し、溶封して ESR 測定の試料とした。

3 実験結果

3.1 V₂O₅ および V₂O₅-MoO₃ 系

3.1.1 X線回折 V₂O₅-I の X線回折図は ASTM データと完全に一致した。V₂O₅-I を溶融冷却し細粉にした V₂O₅-II, -III では、回折線の位置は文献値と一致したが、強度比は異なっていた。これは粉砕が完全でなかったためであろう。V₂O₅ (酸化バナジウム(V)) に MoO₃ (酸化モリブデン(VI)) を種々のモル比で混合し溶融冷却した試料では、MoO₃ 含量 25 mol% 以下の場合には置換型の固溶体が生成し、MoO₃ と V₂O₅ が 1:1 のモル比の場合は新しい相の生成が認められた。このことは河口²⁾, Joffe⁴⁾ らが認めたことと一致する。

3.1.2 磁化率 V₂O₅ が弱い常磁性を示すことは古くから知られており⁶⁾, これは化学量論的組成より酸素が不足しその結果 V⁴⁺ が存在するためであるとされている。この V⁴⁺ 量は試料調製法によってやや異なり、V₂O₅-I, -II, -III について磁化率を測定したところ表 2 に示す結果を得た。

V₂O₅ は Curie-Weiss の法測に従わぬことが知られているので⁶⁾, Curie-Weiss 則から生成量 V⁴⁺ を算出することはできないが、Klemm⁷⁾, 河口²⁾ らによって V⁴⁺ の化学分析値と磁化率の関係が調べられている。河口が得た実験式から生成 V⁴⁺%

表 2 V₂O₅ 磁化率および生成 V⁴⁺ 量

試 料	$\chi(\text{e. m. u.}/\text{g}) \times 10^6$	V ⁴⁺ %
V ₂ O ₅ -I	0.345	—
V ₂ O ₅ -II	0.427	0.6
V ₂ O ₅ -III	0.467	0.8

6) P. Selwood, "Magnetochemistry" Interscience publishers (1956) p. 329.

を求めると表 2 右欄の値を得た。溶融試料では約 0.7% 程度 V⁴⁺ になっていることになる。

次に V₂O₅-MoO₃ 系について磁化率を測定した結果を図 1 に示した。MoO₃ を添加すると 25 mol% まで磁化率は増大し、これ以上 MoO₃ 含量が大になると直線的に減少している。MoO₃ のみおよび MoO₃ を一部水素還元した試料でも常磁性を示した。

3.1.3 ESR 既に速報したように³⁾, V₂O₅ のみでも g 値が 1.96 の幅広い一本の非対称な ESR 吸収が観測された。温度によるこの吸収幅の変化を測定したところ図 2 の結果を得た。低温で線幅が広くなることが注目される。

図 1 V₂O₅-MoO₃ 系触媒の磁化率 χ および ESR 吸収幅 ΔH
○: 磁化率 (25℃), △: ESR 吸収幅 (液酸温度), ×: ESR 吸収幅 (常温)

図 2 V₂O₅-II の ESR 吸収幅の温度変化

V₂O₅-MoO₃ 系でもすべて $g=1.96$ の 1 本の吸収が認められた。ただし純粋な MoO₃ および一部を水素還元した MoO₃-II の試料ではこれらの試料も常磁性を示したにもかかわらず、ESR 吸収は観測されなかった。したがって、V₂O₅-MoO₃ 系で得られた ESR 吸収は Mo⁶⁺ に基づくものではないと思われる。この吸収は組成によってその線幅が著しく異なり、図 1 に示したように MoO₃ 含量が大なるほど大きい。二、三の試料について液体酸素温度で測定したところ、線幅は大きく減少し、スピン格子相互作用の大なることを示している。

3.2 V₂O₅-K₂S₂O₇ 系

3.2.1 X線回折 V₂O₅ 含量が比較的少ない、K₂S₂O₇ (ピロ硫酸カリウム) を 60~85 mol% 含む試料では無定形相の生成を示

7) E. Hoeschek, W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. 242, 63 (1939).

が broad な回折線が現われた。 V_2O_5 が多い組成の試料では V_2O_5 と $K_2S_2O_7$ の回折線が現われたがこれは加熱温度が低いため溶融せず、固相反応が完全に進行しなかったことによると思われる。

3.2.2 磁化率 この系でも混合溶融による磁化率の増大が認められた。結果を図3に示した。

図3 V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系触媒の磁化率 χ

3.2.3 ESR 速報で報告したように⁸⁾ この系では V_2O_5 の含量 40 mol% 以下で無定形相の試料は h.f.s を有する吸収が認められた。これは $VOSO_4$ を γ - Al_2O_3 に浸漬した試料が示した ESR 吸収(図4)と全く同じ特徴をもっていた。図5にこれらの

図4 $VOSO_4$ - γ - Al_2O_3 の ESR スペクトル

図5 V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系触媒の ESR 吸収の h.f.s

A は中心 8 本の結合定数

図6 V_2O_5 - γ - Al_2O_3 (700°C カ焼試料) の ESR スペクトル

図7 V_2O_5 - γ - Al_2O_3 (450°C カ焼試料) の ESR スペクトル

h.f.s のダイアグラムを中心 8 本の結合定数と共に示した。

3.3 V_2O_5 - γ - Al_2O_3 および V_2O_5 - MoO_3 - γ - Al_2O_3 系

3.3.1 X線回折 V_2O_5 あるいは V_2O_5 - MoO_3 (MoO_3 20%) を γ - Al_2O_3 に 5 wt% 担持させた試料では担持量が少ないために、 γ - Al_2O_3 の回折線しか認められなかったが、 V_2O_5 を 20 wt% 担持させた試料では V_2O_5 の回折線が認められたので、これらの試料でも V_2O_5 の結晶構造を有し、これが γ - Al_2O_3 上に分散された状態になっていると思われる。

3.3.2 ESR NH_4VO_3 を γ - Al_2O_3 に浸漬し、450°C で仮焼して得た試料では図7 VA1 に示したようにほとんど h.f.s が認められない幅広い吸収が得られたが、これを 700°C で更に仮焼すると図6のように h.f.s が現われた。 V_2O_5 - MoO_3 - γ - Al_2O_3 系でも図6と同様なスペクトラムが得られた。

次に V_2O_5 - γ - Al_2O_3 触媒のほとんど h.f.s が認められなかった 450°C 仮焼試料に常温、300 mmHg の圧力で CO を吸着させたところ、図7 VA2 のように弱い h.f.s が現われた。この効果は可逆的で、そのまま真空排気すると図7 VA1 の状態にもどった。吸着温度を高くすると当然還元が起るが、この場合明瞭な h.f.s が観測された⁹⁾。還元に伴う ESR 吸収の変化については別に報告する予定である。

4 考 察

V_2O_5 の結晶は VO_5 多面体が鎖状に連なり、この鎖が平面に並んでシートを形成し更にこのシートが上下に積み重なったものとして理解できる⁹⁾。そして各バナジウム原子は、多面体を形成している 5 個の酸素と、更に注目しているバナジウム原子の下の方の VO_5 多面体の酸素の 1 個の計 6 個の酸素によって囲まれ、Distorted Octahedron の結晶場の中にある(図8)。

ところが下の酸素 O_I' は簡単に切れ易く、このため V_2O_5 は (001) 面で劈開し易いことが知られている。また、この結果

図8 V_2O_5 結晶における VO_5 多面体

8) 多羅間, 寺西, 吉田, 石田, 日本化学会第 18 年会要旨集 (1965) p. 43.

9) J. Ketelaar, Z. Krist. 95, 9 (1936).

$V-O_1$ は二重結合的 $V=O_1$ となる。このことは V_2O_5 が 1025 cm^{-1} に鋭い吸収を持つ赤外吸収スペクトルを与え¹⁰⁾、一方 $VOCl_3$ の $V=O$ に基づく吸収が 1035 cm^{-1} に現われることから確められている¹¹⁾。

また、 V_2O_5 が常磁性を示すこと、N 型半導性を示すこと¹⁾ から V_2O_5 は完全な化学量論的組成ではなく正確には V_2O_{5-8} と酸素欠陥を有し、そのため一部バナジウムイオンが還元されて V^{4+} が生成しているとされている。酸素欠陥と磁性が関係あることは表 2 の結果から明らかであって、熔融して急冷した V_2O_5 -III が一番大きな磁化率を示しており、これは熔融して生じた酸素欠陥が凍結されたためと解釈される。そして約 0.8% 程度 V^{4+} が生じていることになる。

この V_2O_{5-8} (V_2O_5 -II) について幅広い吸収が観測された。幅がかなり広いこと、 g 値が 1.96 であることから、一応 V^{4+} に基づくものと考えられるが、完全に電子が局在した V^{4+} によるものならば、 ^{51}V ($I=7/2$) による h.f.s が観測されてよいはずである。しかし、常温から液体窒素温度の範囲では h.f.s が観測されなかった。

広田らも著者が V_2O_5 の ESR を速報した後に、同様な吸収が得られることを報告しているが、彼らは室温での線幅として、185 ガウスを得ており⁶⁾、著者が得た 89 ガウスより倍ほど大きい。この差は V^{4+} 濃度が異なるため、exchange narrowing の度合いが異なるとして理解できるが、h.f.s が観測されないことは V^{4+} 濃度が高いためであるとすることはできない。それは V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系では図 3 に示したように V_2O_5 より大きな磁化率を示し、したがって V^{4+} 濃度が高いにもかかわらず明瞭な h.f.s が観測されているからである。また V^{4+} 量としては、同程度である $VOSO_4$ - γ - Al_2O_3 試料でも明瞭な h.f.s が観測された。

ところで、 V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系では X 線回折によると無定形となっており、バナジウムイオン間の結合は切断されていると考えられる。また $VOSO_4$ を γ - Al_2O_3 に担持した試料では、低濃度であるから VO^{2+} は孤立していると考えられる。このことと V_2O_5 が N 型半導体であることを考え合わせると、 V_2O_5 では電子の局在が完全ではなく、そのため hyperfine broadening を起こし、h.f.s が消失しているとする V_2O_5 の ESR 吸収が理解できる。低温で幅が広がるのは、電子の局在化が進み、exchange narrowing が減少したためであろう。したがって、極低温で測定すれば V_2O_5 で h.f.s が観測される可能性がある。

次に V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系で認められた h.f.s が、 γ - Al_2O_3 上に担持された $VOSO_4$ によるものと同一であったことは、この系の吸収が VO^{2+} に基づくものであることを意味している。 V_2O_5 でも先

に述べたように、二重結合的な $V-O_1$ 結合の存在が認められているので、 V_2O_5 の吸収は完全に電子が局在していない VO^{2+} イオンに基づくものと考えられる。これは V_2O_5 を γ - Al_2O_3 に担持させた試料で得られる ESR 吸収 (図 6) が、不明瞭ながらも VO^{2+} の特徴をもった吸収であることから支持されよう。

V_2O_5 に MoO_3 を添加した場合も V_2O_5 単独の場合と同様な ESR が得られた。 MoO_3 、 MoO_3 を一部水素還元した試料では、常磁性を示すにもかかわらず、ESR 吸収を示さなかったが、これはたとえ試料中に Mo^{5+} が存在したとしても、観測された吸収は VO^{2+} に基づくものであることを意味する。この吸収は組成によって線幅が著るしく異なり、 MoO_3 の含量と共に大きくなった。一方、Joffe らは MoO_3 30 mol% の組成で最大線幅を示すことを報告している⁴⁾。この不一致の原因は不明であるが、恐らく試料調製法が異なるためであろう。Joffe らはシュウ酸バナジウムとシュウ酸モリブデンの混合水溶液を蒸発乾固し、 400°C で 6 時間カ焼して試料を調製しており、この条件では MoO_3 と V_2O_5 が完全に反応しているが疑問がある。 MoO_3 含量の大なる組成で線幅が広がるのは、低温では幅が著るしく狭まることから、スピン格子相互作用が大なることを示しているが、この機構の詳細は今のところ不明である。

V_2O_5 を γ - Al_2O_3 に担持させると図 6 のように不明瞭な h.f.s を有する ESR 吸収が得られた。この場合 γ - Al_2O_3 に分散させているので、この h.f.s が不明瞭ながら VO^{2+} の特長を示したことは V_2O_5 単独の場合の吸収幅は hyperfine broadening と exchange narrowing によるとしたことを裏付けるものである。この h.f.s が不明瞭なのは、ある程度交換相互作用が未だ存在すること、 VO^{2+} 量が装置の感度に比べて、低いため見掛上不明瞭になったことの二つの原因が考えられる。

MoO_3 を 20 mol% として VO^{3+} 濃度を高めた担持試料ではより明瞭な h.f.s が認められたが、これは後者の理由による。

また低温で仮焼し h.f.s がほとんど認められなかった V_2O_5 - γ - Al_2O_3 に CO を吸着させると弱い h.f.s が認められたが、これは CO が電子供与体として吸着し、 VO^{2+} 濃度が高まり、また吸着 CO のため電子が局在化されたためと考える。

以上各種バナジウム触媒の ESR 吸収を X 線回折、磁化率と共に測定し、吸収が VO^{2+} に基づくものであること、および $K_2S_2O_7$ を添加した試料以外では電子の局在が完全でなく、そのため h.f.s が認められないかまたは不明瞭になることを推論した。

(なお本研究の一部は第 10 回触媒討論会 (昭和 36 年 7 月) および日本化学会第 18 年会 (昭和 40 年 4 月) に発表した。)

おわりに本研究に快く ESR 吸収装置を使用させていただいた京大工学部高分子化学教室岡村教授ならびに測定について援助いただいた吉田宏氏に厚く感謝の意を表する。

10) L. Fredrickson, D. Hansen, *Anal. Chem.* 35, 818 (1963).

11) F. Miller, L. Cousins, *J. Phys. Chem.* 26, 329 (1957).