の増大がおこるが、その歪がある限界に達すると体積粉砕が起して結晶粒径が約 1/4 に小さくなり、同時に格子歪が減少した。また併列的に独立に表面摩砕も起こり無定形化物の微粉末が生成した。

(2) 溶融 α -アルミナを単独で湿式摩砕しても乾式のときと類似の構造変化がおこるが、乾式摩砕の場合に比べると結晶粒径の微細化速度は大きく、格子歪の増大量およびその速度は小さかった。したがって湿式摩砕では歪が限界に達して、いっきに体積粉砕をおこすような現象は認められなかった。

(3) 溶融 α -アルミナと石英の機械的混合物を乾式摩砕すると(1)と同様の機械化学的变化がおこるが、さらに両固体成分の化学的混合がおこり、固体酸性を有するシリカ・アルミナに化

学変化することがわかった。すなわち結晶性物質 (A & S) をボールミルで乾式摩砕すると、まず表面摩砕によって無定形化物が生成し、それが化学的混合して固体反応をひき起す。これがいわゆる機械化学反応を起こす機構であると考えられた。

(4) 溶融 α -アルミナを湿式摩砕すると触媒担体として実用に耐えられる程度の成型強度を有する粉体が得られた。このことからボールミル摩砕法は今後新しい触媒担体製作法になり得るものと考えられる。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会 21 年会一部講演)

この研究を行なうにあたり、終始御意見をいただきました森川清先生に心から感謝いたします。

摩砕混合法によるモリブデナ・バナジウム・アルミナ系触媒の製作^{*1,2}

(昭和 43 年 5 月 31 日 受理)

白崎 高保^{*3}・落合 康 額^{*4}・村中 健太郎^{*3}

つぎの 3 種の粉体混合物をボールミルで摩砕して物質の機械化学的变化を詳細に調べた。

A: モリブデナ, バナジウムと溶融 α -アルミナの混合物

B: モリブデナ, バナジウムと溶融 α -アルミナおよび石英の混合物

C: $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ と溶融 α -アルミナの混合物

ついでこれらの摩砕生成物のアクロレイン酸化反応に対する触媒活性を研究した。

(1) 粉体混合物を摩砕すると含まれている結晶性の MoO_3 および V_2O_5 は無定形化する。

(2) A または B の水中湿式摩砕による無定形物は焼成しても結晶化しない。

(3) C は摩砕すると水中湿式、および大気中乾式いずれの場合にも無定形化するが、これを焼成すると未知の構造を有する新結晶物質 (NC) が生成する。また B を大気中乾式で摩砕すると V_2O_5 が一部還元されるが、これを焼成すると同じ NC が生成する。

(4) A と C の粉体混合物のアクロレイン酸化反応に対する触媒活性は、水中湿式で摩砕すると増加する。

1 緒 言

一般に粉体はボールミルなどで十分摩砕すると、物理化学的な変化を起こすことが知られている¹⁾。著者ら²⁾は、さきにシリカ・アルミナについて、その変化機構の研究を進めたところ、摩砕過程では、いったん分子尺度の超微粉が生成し、その微粉が再凝集、成形を起こすことを確かめた。そこで、いま触媒物質と担体物質の微粉体を摩砕混合すると、両者の分子尺度領域での混合すなわち化学的混合が起こると考えられ、この化学的混合物から単味の触媒物質を再析出させると、触媒物質は比表面積の大きな微粒子として得られるであろうと思われる。したがって触媒の製作に摩砕混合法という新しい方法を応用すれば、高活性で熱的に

安定でしかも担体 (基体) に微細孔構造がない触媒が得られる可能性がある。

本研究では、上の着想に基づいて、まず、モリブデナ・バナジウム・アルミナ系粉体の摩砕混合の効果および機械化学的反応 (メカノケミカル反応) について、湿式法と乾式法との差異を比較しながら検討した。ついで摩砕混合法によって得られた上記成分の触媒の触媒活性を、アクロレインの接触酸化反応によって検討した。

2 実験方法および装置

2.1 使用碎料

溶融 α -アルミナ (1): 市販品 (純度 99.9% 以上)

溶融 α -アルミナ (2): 市販品 (37 wt% 石英含有)

MoO_3 : 市販パラモリブデン酸アンモニウム 122.5 g を約 1 l の交換水に溶かしたのち、蒸発乾固し乾燥後 500°C, 10 時間熱分解して得る。

V_2O_5 : 市販メタバナジン酸アンモニウム 122.2 g をとり、150 g シュウ酸を約 2 l の交換水に溶かした溶液に加える。その後、上記の MoO_3 調製と同じ操作をして得る。

$\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$: 上記パラモリブデン酸アンモニウム水溶液と、上記

*1 本報を「摩砕混合法による触媒および担体の製作に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報, 工化, 71, 1363 (1968)。

*3 Takayasu SHIRASAKI, Kentaro MURANAKA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

*4 Yasutaka OCHIAI 現在, 日本揮発油株式会社研究所: 横浜南区最戸町。

1) 高橋 浩, 堤 和男, “化学増刊, 粉体の物性と工学”, 化学同人, 31, 55(1967)。

2) 村中, 白崎, 落合, 工化, 71, 1363 (1968)。

メタバナジン酸アンモニウムのシュウ酸水溶液を混合し、かきまぜながら蒸発乾固し乾燥後 500°C、10 時間空气中で焼成して得る。なお、 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ の同定は Munch⁹⁾ の結果と比較して行なった。

上記 5 種の粉体すなわち熔融 α -アルミナ (1)，熔融 α -アルミナ (2)， MoO_3 ， V_2O_5 ， $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ の略号をそれぞれ A，A'，M，V，MV とし、以下これらを表わすのに略号を使用する。本研究で碎料として用いたのは上記粉体の混合物すなわちつぎの 3 種である。

- (1) M+V+A (混合比は重量比で M : V : A=10.24 : 9.76 : 80.0)
- (2) M+V+A' (混合比は重量比で M : V : A'=10.24 : 9.76 : 80.0)
- (3) MV+A (混合比は重量比で MV : A=20 : 80)

2.2 摩砕混合

碎料の摩砕混合には内容積 3.3 l のアランダム製ボールミルに平均直径約 3 cm のアランダム製ボール 2 kg を入れて用い、これに上記碎料 100 g を入れて摩砕混合した。なお湿式摩砕混合の場合は上記の他に 80 ml のイオン交換水を加えて行なった。ミルポット回転数は 60 rpm とした。

2.3 焼成

粉体試料の焼成はすべて 500°C、10 時間に統一して行なった。焼成雰囲気は窒素気流中あるいは空气中とした。

2.4 X線回折

理電機ガイガー・フレックス， $\text{CuK}\alpha$ 線（銅対陰極，ニッケルフィルター）を用い、操作条件は 30 kV-13 mA，走査速度 2°/min とした。

2.5 示差熱分析

アグネ製示差熱天秤（熱電対白金-白金ロジウム）を用い昇温速度 10°C/min，感度 3.3 $\mu\text{V}/\text{cm}$ で行なった。

2.6 接触反応の装置，条件，分析

装置の概略を図 1 に示す。窒素は脱酸素筒，脱水筒を経て氷浴に浸したアクロレイン蒸発器中をとり、アクロレインを含んだのち蒸発器を出る。出たところで脱水筒を経た酸素と混合し、内径 18 mm のパイレックス製反応管に導入される。反応管内には直径 4 mm，厚さ 2 mm に成型し、窒素気流中で焼成した触媒 25.0 g（触媒層厚約 8 cm）と触媒層の上下にラシヒング層を充填してある。反応ガス流量は 80 ml/min（at 20°C）でガス組成はモル比で、窒素：酸素：アクロレイン=12：3：1.2 である（ $W/F=3.8$ ）。触媒層の温度はアルメルクロメル熱電対を用いて測定した。

分析は中間セル方式のガスクロマトグラフによった。すなわち生成ガスを六方コック (10) でサンプリングし、分離カラム C_1 で酸を、 C_2 でアクロレインを、 C_3 で炭酸ガス、一酸化炭素を分析する。分離カラム C_1 は担体 Neosorb NF に Dioctyl sebacate と sebacic acid を付着させたものを内径 4 mm，長さ 3 m の銅パイプに充填して用いた。 C_1 の恒温槽温度は 130°C とした。分離カラム C_2 は Reoplex 400 を内径 4 mm，長さ 1 m の銅パイプに充填して、分離カラム C_3 は活性炭を内径 4 mm，長さ 3 m の銅パイプに充填して、それぞれ用いた。 C_2 ， C_3 の恒温槽温度

図 1 反応装置概略

1: ニードルバルブ，2: 脱酸素筒，3: 脱水筒，4: オリフィス流量計，5: バイパス，6: アクロレイン蒸発器，7: 氷浴，8: 反応管，9: 流動浴，10: 六方コック，11: セル，12: 切替コック， C_1 ， C_2 ， C_3 : 分離カラム， C_1' ， C_2' ， C_3' : 圧調製用カラム

は 110°C とした。

3 結 果

3.1 MV+A の摩砕混合

上記に示した摩砕条件で碎料 MV+A を 50 時間湿式摩砕混合した場合の X 線回折図の変化を図 2 に示す。(A) は碎料 MV+A を摩砕せずに空气中で焼成したものの回折図，(B) は 50 時間湿式摩砕混合したものの回折図，(C) は (B) を空气中で焼成した場合の回折図である。(B) を窒素気流中で焼成した場合にも，X 線回折図は (C) とほぼ一致する。図 2 からわかるように，摩砕物はほとんど無定形であるが，これを焼成した場合，

図 2 MV+A の碎料と摩砕物の X 線回折図

A: 碎料（未摩砕焼成後） B: 50 時間湿式摩砕物（焼成前）
C: B 焼成後

3) R.H.Munch, E.D.Pierron, J. Cata., 3, 406 (1964).

MV の回折ピークは認められなくなって別の新しい回折ピークが現われている。この新回折ピークの出現は、新結晶物質（以下 NC と略記する）が生成したことを示す。

以上から、機械的混合物を単に焼成しただけでは、なんらの変化が起こらないが、摩砕という操作を加えてから焼成すると、はじめて NC が生成することがわかる。乾式摩砕混合の場合も図 2 と同様の変化が認められる。すなわち砕料 MV+A を乾式摩砕混合した場合も、湿式摩砕混合して得られたものと同様に X 線結晶学的無定形化が起こり、これを焼成すると NC が生成する。砕料 MV+A を 10 時間乾式法で摩砕混合したのち焼成したものの X 線回折図を図 3 に示す。

図 3 砕料 MV+A 乾式 10 時間摩砕後焼成物 X 線回折図

3.2 M+V+A の湿式摩砕混合

図 4 は出発砕料を M+V+A にしたときの湿式摩砕混合による X 線回折図の変化を示したものである。(A) は未摩砕物を窒素気流中で焼成したもの、(B) は上記摩砕条件で 100 時間湿式摩砕混合したもの、(C) は (B) を窒素気流中で焼成したものの回折図である。図よりわかるように摩砕物の未焼成物では M および V が無定形になっている。またこれの焼成物もほとんど無定形である。すなわち砕料 M+V+A を湿式摩砕混合すると無定形化が起こり、この無定形化物は焼成しても結晶化がおきにくいことがわかる。砕料が M+V+A' のときも同様の結果が得られた。

つぎに 3.1 の結果と比較してみると、出発砕料が MV+A の

図 4 M+V+A の砕料と摩砕物の X 線回折図

A: 砕料 (未摩砕焼成後) B: 100 時間湿式摩砕物 (焼成前)
C: B 焼成後

場合 (図 2, 図 3) には、摩砕混合すると湿式でも乾式でも NC の生成がみられたが、出発砕料が M+V+A, あるいは M+V+A' の場合には 100 時間湿式摩砕混合しても NC の生成は、まったく認められなかった点が本質的に異なっている。すなわち出発砕料が異なると、摩砕混合による生成物には本質的な差異が認められることがわかった。

3.3 M+V+A' の乾式摩砕混合

図 5 に砕料 M+V+A' を乾式摩砕混合した場合の X 線回折図の変化を示す。(A) は未摩砕物の焼成物、(B) は 30 時間乾式摩砕混合物の窒素気流中焼成物の回折図である。図 5 より、砕料

図 5 M+V+A' の砕料と摩砕物の X 線回折図

A: M+V+A' 未摩砕物焼成後 B: 30 hr 乾式摩砕物焼成後

図 6 砕料 M+V+A' 乾式摩砕時間による X 線回折線の変化

A: 10 hr B: 30 hr C: 70 hr D: 100 hr E: 200 hr F: 300 hr

が $M+V+A'$ であるときにも乾式摩砕混合した場合には、さきに述べた NC が生成されることがわかった。

つぎに砕料 $M+V+A'$ の乾式摩砕混合において、各摩砕時間における粉体試料の焼成物の X 線回折図を図 6 に示す。回折図は 2θ で $20\sim 26^\circ$ の間を示してあるが、NC のピークのピーク高さは摩砕時間の増加につれて、いったん増大し、ついで減少することがわかる。この NC における摩砕混合時間とピーク高さ ($2\theta = 23.6^\circ$) との関係を図 7 に示す。図 7 からわかるように、砕料 $M+V+A'$ は乾式摩砕混合してから焼成すると、摩砕混合時間が 3 時間位でも既に NC を生成する。そしてこの NC は摩砕混合が約 30 時間まで増加し、それ以後 100 時間まで逆に減少し、100~300 時間では、ほとんど一定（ごくわずかに低下）である。

図 7 $M+V+A'$ 乾式摩砕時間-NC 回折ピーク高さ
 $2\theta = 23.6^\circ$

つぎに摩砕時間が 30 時間までの NC のピーク高さと砕料の還元率の経時変化を図 8 に示す。砕料の還元率は 0.1 N 過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定により測定し、被還元物は五酸化バナジウムのみであると考えて計算した。なお摩砕時の粉体試料の色は、上記計算による五酸化バナジウムの酸素不足の状態の色とよく対応していることが認められた。図 8 からわかるように、摩砕した粉体の還元率は、摩砕時間の増加につれて 30 時間まで単調に増加し、摩砕後焼成物中の NC 生成量（ピーク高さ）と同様の傾向にある。すなわち砕料 $M+V+A'$ は乾式摩砕混合すると、物理的変化だけでなく、化学的変化すなわち還元反応も起こしているが、この還元

図 8 $M+V+A'$ 乾式摩砕時間-NC 回折ピーク高さおよび V_2O_5 の還元率
—○—：ピーク高さ —●—：還元率

3.4 示差熱分析結果

砕料 $M+V+A'$ の 100 時間湿式摩砕混合物および 300 時間

乾式摩砕混合物について、示差熱分析を行なった結果を図 9 に示す。図 9 からわかるように乾式摩砕混合物の場合、 370°C 付近に鋭い発熱ピークがみられるが、湿式摩砕混合物の場合には、このような発熱ピークはみあたらない。すなわち、乾式の場合のみ、 370°C に発熱変化がおこることがわかる。

図 9 示差熱分析結果

A: $M+V+A'$ 100 時間湿式摩砕物 B: $M+V+A'$ 300 時間乾式摩砕物

3.5 摩砕生成物の色調

砕料と摩砕条件のちがいで生成物の色調の違いを、以上の結果とともに表 1 にまとめて示した。上述のように、湿式摩砕混合の場合には、出発砕料によって、摩砕後焼成物が異なってくるが、 $MV+A$ を砕料にした NC の生成が認められる場合には摩砕混合の前後で色の変化がある。すなわち摩砕前灰色であったのが、摩砕後は緑色となり、摩砕物を焼成すると黄緑色となる。これに対し、 $M+V+A$ または $M+V+A'$ を砕料とした NC の生成が認められない場合には、摩砕混合の前後で色の変化がみられないで黄色のままである。

表 1 摩砕生成物色調

砕料	摩砕条件	時間 (hr)	摩砕物		焼成物	
			X線	色	X線	色
$MV+A$	湿式	0	—	—	MV	灰
	乾式	50	$\equiv Am$	緑	NC	黄緑
$M+V+A$	湿式	10	$M+V$	緑	$M+V+NC$	黄緑
	乾式	0	—	—	$M+V$	黄
$M+V+A'$	湿式	100	Am	黄	$\equiv Am$	—
	乾式	1	$M+V$	—	$M+V$	—
$M+V+A'$	—	3	—	緑黄	$M+V+NC$	黄緑
	—	5	—	—	—	—
	—	10	—	—	NC	—
	—	30	$\equiv Am$	緑	—	—
	—	70	Am	—	—	—
	—	100	—	—	—	—
	—	200	—	緑灰	—	—
	—	300	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—

乾式摩砕混合の場合には、砕料が $MV+A$ および $M+V+A'$ のいずれの場合にも摩砕物を焼成したとき、NC の生成が認められるが、これらは、摩砕時における粉体の色調変化とよく対応する。すなわち、砕料が $MV+A$ の場合には 10 時間乾式摩砕混合するとはじめて灰色から緑色へ色調変化が認められるが、これに対応して、このものを焼成すると NC の生成がみられる。このとき焼成粉体は黄緑色である。砕料が $M+V+A'$ の場合にも乾式摩砕混合すると、粉体試料に黄色から緑色ないし緑灰色へと顕著な色調変化が起こる。得られた摩砕物を空气中で焼成すると、黄緑色に変わり、これには NC の生成が認められる。1 時間程度の摩砕混合では、摩砕および焼成時に色調の変化がなく黄色のままであって NC の生成も認められない。この変化が起こ

るためには少なくとも3時間以上摩砕混合することが必要であって、砕料の摩砕および焼成時における色調変化とNC生成の可否とは深い関係があることがわかる。

3.6 摩砕過程における結晶物の物理組織変化

図10、図11は乾式および湿式の摩砕過程において砕料M+V+AのVおよびMのX線回折ピーク幅(結晶子)が変化する有様を示したもので、横軸に摩砕時間、縦軸にX線回折ピークの面積および半価幅が目盛っている。図10は MoO_3 結晶に関するもので(110)面回折、図11は V_2O_5 結晶に関するもので、(001)面回折を採用してある。半価幅に関しては未摩砕の砕料の幅を装置固有の拡がりとし、実測幅からこれを差し引いて求めた。ここで回折ピークの面積は結晶性物質の重量含有率にはほぼ比例する量であり、半価幅は微結晶の粒子径の逆数にはほぼ比例する量^{*5}であることが従来知られている。

図10と図11は結晶性物質の種類と回折面がともに異なるにもかかわらず、どちらにも共通の傾向がみられる。すなわち湿式

図10 摩砕時間とX線回折ピーク面積および半価幅(MoO_3 (110))

図11 摩砕時間とX線回折ピーク面積および半価幅(V_2O_5 (001))

ピーク面積
半 価 幅

乾 式
—○—
—●—

湿 式
—△—
—▲—

摩砕混合の場合には、ピーク面積は摩砕時間の増加につれて減少するが、半価幅は、ほとんど変化しない。乾式摩砕混合の場合には、ピーク面積は、あまり変化しないが、半価幅がかなり増加する。

3.7 摩砕混合触媒の触媒能

以上の摩砕混合法で調製した触媒を用いて、アクリロレインの接触酸化反応を行なった結果を図12、図13に示す。図12は砕料M+V+Aの未摩砕物と湿式摩砕混合物(100時間摩砕混合)とを触媒として反応を行ない、両者を比較した結果で、横軸に反応温度、縦軸に転化率およびアクリル酸への選択率がとってある。丸印が摩砕触媒、四角印が未摩砕の触媒で、白ぬきは転化率、黒印は選択率を示す。図12からわかるように、摩砕触媒は未摩砕の触媒に比して活性が高くなり、同じ転化率を与える温度が40~50°C低くなる。しかし同じ転化率での選択率はほとんど等しい。

図12 反応温度-転化率および選択率

転 化 率
選 択 率

摩 砕 触 媒
—○—
—●—

未 摩 砕 触 媒
—□—
—■—

図13 反応温度-転化率および選択率

転 化 率
選 択 率

摩 砕 触 媒
—○—
—●—

未 摩 砕 触 媒
—□—
—■—

図13は砕料MV+Aの未摩砕物と湿式摩砕混合物(50時間摩砕混合)とを触媒として用い、反応を行なった結果であって、記号の意味は図12と同様である。図13においても図12と本質的に同様の結果が得られている。

4 考 察

4.1 摩砕混合・焼成による新物質NCの生成

図2、図3、図5に示したように砕料MV+Aを湿式法また

*5 ここでは格子歪による拡がりの影響を小さくするために低角の回折ピークを用いた。

は乾式法で摩砕混合した場合および砕料 $M+V+A'$ を乾式法で摩砕混合した場合には、摩砕物を焼成すると、新結晶性物質 NC が生成する。しかし砕料の単なる機械的混合物を焼成しただけでは NC は生成しない。このことは MV と A の湿式摩砕物を機械的混合したときにも同様である。すなわち摩砕混合によってはじめて、化学的混合がおこり、これが一原因になって摩砕時あるいは焼成時に機械化学的反応（メカノケミカル反応）が起こるものと考察される。

砕料 $M+V+A'$ を乾式法で摩砕混合した場合には図 8 に示したように砕料の還元が起こっている。 V_2O_5 が MoO_3 、溶融 α -アルミナに比して比較的還元され易いこと、および砕料の摩砕混合による色の変化が五酸化バナジウムが酸素不足となったものの色とよく類似していることを考え合わせると、砕料の還元は主として V_2O_5 の還元であると考えられる。一方 MV は元来酸素不足の状態にある化合物である。以上のように考えると、上記の機械化学的反応（NC の生成）が起こる原因のもう一つは還元された状態の五酸化バナジウムが存在することにあると考察される。

以上をまとめて考察すると NC の生成には無定形化した α -アルミナと還元状態の V_2O_5 の両成分が必要であり、しかもそれらは化学的混合されていなければならないということになる。なお焼成時に NC を生成する摩砕混合物は、未焼成時に無定形 NC に相当するものを含んでいると考えられる。図 9 に示した DTA 曲線で $M+V+A'$ の 300 時間乾式摩砕混合物 370°C 付近に大きな発熱ピークがみられるが、この発熱は NC の生成によるものとするより、むしろ既存の無定形 NC の結晶化によるものとするのが妥当であろう。

つぎに図 6、図 7 に示したように $M+V+A'$ の乾式摩砕混合物の焼成物における NC の X 線回折強度は摩砕混合時間が 30 時間以上になると徐々に減少している。このことは長時間摩砕混合を行なうと $M+V+A'$ 中に無定形の α -アルミナ量が増加するために、無定形の NC が結晶化しにくくなるものと考えられる。そして、このことは耐熱性の高い無定形アルミナの生成量が増加するにつれて NC などのような結晶化しやすい物質（例えば、触媒物質）の結晶が析出しにくくなることを示唆するものであろう。

4.2 摩砕過程における結晶の物理組織変化

つぎに図 10、図 11 に示したように、M および V の結晶の物理組織変化状況は乾式摩砕混合と湿式摩砕混合とで異なる。乾式

の場合には、摩砕時間に対して、X 線回折ピークの面積はほとんど変化しないが、半価幅が増加している。湿式摩砕混合の場合には、逆にピーク面積が減少するが、半価幅は変化していない。すなわち半価幅が粒子径に反比例的であるとすれば、乾式摩砕混合の場合には体積分砕、湿式摩砕混合の場合には表面粉碎が主として起こっていると考えられよう。しかし、この点については、今後、さらに詳細な検討を行なう必要があると考えられる。

4.3 摩砕混合法による触媒の活性

通常、機械的混合物として用いられる触媒を摩砕混合法によって、いったん化学的混合物にし、それを処理すると図 12、図 13 で示したように活性が著しく向上するが、反応率一定のときの選択率は変化しない。このことは選択性は良いが活性の低い触媒を高活性化するのに利用されよう。この活性上昇の理由が比表面積の増加によるのか、それとも無定形物の増加など格子不整など活性中心の増加によるのかは、なお明らかでないが、上の結果は比表面積の増加だけでは説明できないもののようである。

5 総 括

以上を総括するとつぎのようになる。

砕料 $MV+A$ を摩砕混合すると、乾式法、湿式法いずれの場合にも機械化学的反応が起きて、無定形の新物質 NC が生成するらしい。したがって、これを焼成すると結晶性の NC ができってくる。砕料が $M+V+A'$ の場合には、乾式摩砕混合物の焼成物にのみ NC が生成するが、この場合には、摩砕時に砕料中の V_2O_5 が還元される。NC の生成には V_2O_5 が還元されると同時に無定形化し、 MoO_3 、 α -アルミナの無定形化合物と化学的混合を起こし、しかるのち焼成されることが必要であることが考察された。したがって砕料が $M+V+A$ や $M+V+A'$ の場合には、湿式摩砕混合を行なっても無定形の NC は生成しないらしい。したがってこれを焼成しても NC 結晶物は認められない。しかし結晶化をおこしにくい状態のものであるから生成物の確認は困難である。摩砕混合法によって、 V_2O_5 - MoO_3 - α - Al_2O_3 系触媒を作ったところ、活性が高く、選択率が機械的混合物触媒と同等のものが得られた。このことから摩砕混合法は触媒の活性上昇に応用できる新しい触媒製法になり得る可能性があると思われた。

（昭和 43 年 4 月、日本化学会 21 年会で一部講演）

この研究を行なうにあたり、終始御意見をたまわりました森川清先生に心から感謝いたします。