(日本化学会誌, 1985, (12), p. 2323~2325)

© 1985 The Chemical Society of Japan

酸化バナジウム(V)シリカゲル上における バナジウム(IV)の高濃度生成の一方法

(1985年7月15日受理)

関根 忠雄・米村 道子・上田 壽*

1 緒 言

V^{4+} は種々の触媒反応の活性種や中間体として重要である。これまで V_2O_5 /アルミナ系では水素還元によって V^{4+} をかなりの高濃度に生成させることができたが、 V_2O_5 /シリカゲル系では不可能であった¹⁾。そこで、 V_2O_5 /シリカゲル系でも V^{4+} を高濃度に生成させ得る方法を探索した。

V^{5+} を還元した場合、 V^{4+} からさらに V^{3+} , V^{2+} と還元が進行する可能性があるが、 V_2O_5/γ -アルミナ系では大部分が V^{4+} で安定化する。この現象は V^{4+} に対する担体の配位効果として説明できる²⁾³⁾。これに対して V_2O_5 /シリカゲル系では担体との相互作用による V^{4+} の安定化は少ない。そのために水素還元では V^{4+} はさらに還元されてしまうものと考えられる¹⁾。本研究の結果、 V_2O_5 /シリカゲル系を水溶液中で光還元するさいに、カルボン酸のアルカリ金属塩を添加すると、 V^{4+} が高濃度で生成することが見いだされた。

2 実 験

メタバナジン(V)酸アンモニウムを吸着させて調製した 0.5 wt% V_2O_5 /シリカゲルを 500°C で空气中焼成し、700°C 1時間の酸素中加熱をしたものを用いた。シリカゲルは小宗化学薬品製のものである。その試料 0.2 g をとり表 1 に示すような組成の液中で窒素ガス気流中 (50 cm³・min⁻¹) で、東芝製 H-400 P 紫外線ランプの光を石英容器の外壁から 10 分間照射した。これを 5 時間排気乾燥したものについて ESR 吸収を測定した。また表 1 のⅢに示す V^{4+} 生成のための水素中の熱処理は 1 気圧の水素気流中で、300~400°C で 1 時間行なった。また図 2 の試料の排気熱処理は試料を 13.3 mPa に排気しながら 100~500°C に 1 時間ずつ保持することにより行なった。 γ -アルミナ (Baikowski 製) についても 0.5 wt% V_2O_5 のものをつくり、これを 2-プロパノールに浸して紫外線照射して還元した。ESR 吸収は日本電子 JES-ME

3X により測定した。また紫外線照射時に発生した水素は、流している窒素ガス中に混入してきたものをガスクロマトグラフにより分析した。

3 結 果

紫外線照射後に V_2O_5 /シリカゲル中に生成した V^{4+} の ESR 吸収スペクトルの相対強度と、そのさいに発生する水素量の相対値を表 1 に示す。スピン濃度では表中(Ⅱ)のアルミナ担体の場合が 10^{19} g⁻¹ ぐらい、シリカゲル担体では $K_2C_2O_4$ の場合が 2.5×10^{19} g⁻¹ ぐらいである。表中に示す P, P', および Q は図 1 に示す

Fig. 1 ESR spectra of V^{4+} ion on silica gel surface

P : Generated by UV irradiation of V_2O_5 /silica gel in H_2O -2-propanol- $K_2C_2O_4$ or identical systems
P' : Generated by UV irradiation of V_2O_5 /silica gel in 2-propanol
Q : Generated by H_2 reduction of V_2O_5 /silica gel

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

- 1) H. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1905(1979).
- 2) S. Yoshida, T. Tanaka, H. Kobayashi, T. Funabashi, "International Symposium: Fundamental Research Strategy on the Innovative Low-energy Syntheses through Catalytic and Photoassisted Processes", Univ. of Tokyo, July (1983) p. 47; S. Yoshida, T. Iguchi, S. Ishida, K. Tarama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 376(1972).
- 3) L. L. van Reijen, P. Cosse, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 277(1966).

Table 1 Generation of V^{4+} and H_2 by UV irradiation, heating and H_2 reduction(I) V^{4+} /Silica gel and H_2 evolved by UV irradiation

H_2O (cm ³)	PA ^{a)} (cm ³)	Additives	(g)	V^{4+} ESR Int. ^{c)}	V^{4+} ESR Type	H_2 Evolved
10	10	$K_2C_2O_4$	0.53	1803	P	155
15	5	CH_3COONa	0.39	1708	P	67
10	10	None		228	P'	1014
10	0	Ethylene glycol	11.1	175	P'	228
0	10	KOH	0.12	117	P	640
0	20	None		88	P'	1300
10	0	CH_3COONa	0.40	66	P	0
10	0	Acetic acid	10.5	63	P	5
7	7	Acetic acid	7.35	60	P	82
10	0	1,2,3-Propanetricarboxylic acid ^{b)}	0.5	22	P	18
20	0	None		8	P'	25

(II) V^{4+} /Alumina and H_2 evolved by UV irradiation

H_2O (cm ³)	PA ^{a)} (cm ³)	Additives	(g)	V^{4+} ESR Int. ^{c)}	Type	H_2 Evolved
0	20	None		7125	P	682

(III) V^{4+} /Silica gel generated by heating or by hydrogen reduction

Temperature	Atmosphere	UV Irradiation	V^{4+} ESR Int. ^{c)}	Type
300°C	H_2 (0.1 MPa)		14	Q
400°C	H_2 (0.1 MPa)		21	Q
400°C	Air (13 mPa) ^{d)}		31	Q
300°C	Air (13 mPa)	40 min	14	Q

a) PA : 2-Propanol.

b) Tartaric acid and citric acid give similar results.

c) Arbitrary unit.

d) for 20 h.

Sample used was 0.2 g.

Table 2 g-Factor and A-tensor of V^{4+} on silica gel and alumina

Species	g-factor		A-tensor	
	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$	$A_{\perp}$
P(SiG)	1.933	1.983	0.0179 ^{a)}	0.0063 ^{a)}
P'(SiG)	1.928	1.987	0.0180	0.0067
P(Al_2O_3)	1.940	1.986	0.0180	0.0066

a) cm^{-1} .

ESR 吸収スペクトルの型に対応する。P および P' の g-および A-テンソルの主値を表 2 に示す。図 2 には二つの試料に生じた V^{4+} 濃度の排気熱処理による変化を示している。一方の試料 (sample y) は 2-プロパノールと水の 10 cm³ と 10 cm³ の混合溶液中紫外線照射で生じた V^{4+} を含むものであり、他方 (sample x) は 0.39 g の酢酸ナトリウムと 5 cm³ の 2-プロパノール、15 cm³ の水の混合溶液中で紫外線照射して生じた V^{4+} を含む試料である。x と y の試料を排気熱処理し、かつ冷却してから室温で記録した ESR 吸収の相対強度を排気熱処理温度に対してプロットした。スペクトルの形は排気熱処理によってまったく変化しなかった。

4 考 察

既報¹⁾においてのべたように、 V_2O_5 /アルミナを水素中熱処理すると、生成する V^{4+} は安定であり、正方ピラミッド配位である

Fig. 2 The stability of ESR spectra when heat treated

Sample x ; the V^{4+} /silica gel stabilized by alkali metal ionSample y ; the V^{4+} /silica gel unstabilized

が、 V_2O_5 /シリカゲル系ではこのような V^{4+} は生成しない。これがアルミナとシリカゲルの間の担体効果の相違点として理解される。しかしながら水溶液接触下の光還元で V^{4+} を生成させる場合には、アルミナとシリカゲルの間のこのような質的な差は存在しない。表1の結果を見ると、シリカゲル系で V^{4+} のESR吸収が強く観測されるための条件は二つある。それらは、(1)カルボン酸のアルカリ金属塩が存在すること、および、(2)電子供与性の物質(2-プロパノールなど)が液中に存在することの二点である。表1の(Ⅲ)に示すように、 V_2O_5 /シリカゲル系を直接紫外線照射しても V^{4+} は生成しない。このことは紫外線により変化するのは水や2-プロパノールなどであり、そこから放出される電子が還元反応を起こすことを示している。これに対して、(1)水溶液中に電子供与体が存在すること、および(2)カルボン酸のアルカリ金属塩が水溶液中に存在しないこと、の条件下では水素

の生成量が多いことがわかる。以上のことから V^{4+} と H_2 の生成の経路としてつぎのような過程が考えられる。紫外線により V_2O_5 の表面に e^- が生じ、これが H^+ に捕獲されると H_2 が生成するが、アルカリ金属塩の添加により H^+ の量が少なくなると、電子は V^{5+} に捕獲されて V^{4+} を生じ、さらにアルカリ金属イオンがこれを安定化すると考えられる。 V_2O_5 表面に生じた e^- にはアルカリ金属イオンを還元する力はないので、アルカリ金属イオンは V^{4+} の安定化にのみ寄与していると結論される。このようにして生成した V^{4+} の安定性は、図2に示すようにかなりの高温まで存在する。

本報告で示した電子供与体とカルボン酸塩の組み合わせは、 V^{5+} 以外の遷移金属イオンの光還元法としても利用できるものと思われる。

A Method to Produce Concentrated V^{4+} Ion on V_2O_5 /Silica Gel

Tadao SEKINE, Michiko YONEMURA and Hisashi UEDA*

*National Chemical Laboratory for Industry; Higashi, Yatabemachi,
Tsukubagun, Ibaraki 305 Japan*

A method for generating V^{4+} ion on V_2O_5 /silica gel has been studied. Thermal hydrogen reduction method does not yield concentrated V^{4+} ion in this system. UV reduction of V_2O_5 /silica gel in aqueous systems had been tried. Two conditions were found for production of V^{4+} on V_2O_5 /silica gel. They are: (1) An alcohol must be added to the irradiation mixture to make it work as an electron donor. (2) An alkali carboxylate must be added to the mixture to stabilize V^{4+} ion formed on the silica gel surface.