

ミクロ細孔を有する Mo-V-O 複合酸化物の結晶構造と選択酸化活性の関係

石川 理史*

Relationship between crystal structure of microporous Mo-V-Oxide and catalytic activity for selective oxidation

Satoshi ISHIKAWA*

1. 緒言

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) は $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットと $\{\text{MO}_6\}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) 金属酸素八面体が複雑に配列した板 ($a-b$ 面) が c 軸方向に積層して形成する棒状の結晶である¹⁻³⁾. $a-b$ 面にはこれらのユニットの縮合により、構造内に5, 6, および7員環が形成する. このうち7員環は直径0.40nmのミクロ細孔として機能し, N_2 , CO_2 , CH_4 および C_2H_6 などの小分子を吸着できる⁴⁾. 7員環細孔径は酸化還元により制御可能であり, これはレドックス能に優れた Mo , V を構成元素とすることによる⁵⁻⁶⁾. この現象は, レドックス能の低い Si や Al で構成されるゼオライトや, 有機物をリンカーとする MOF には見られない興味深い現象である. また, MoVO はアルコール, アルデヒド, 低級アルカンの選択酸化反応に対し, 極めて高い触媒活性を示す⁷⁻¹¹⁾. このような性質から, MoVO は高い酸化活性を示す八面体モレキュラーシーブとして大きく注目されている.

MoVO , 正方晶 MoVO , および積層方向の配列は規則的であるが断面がディスオーダーであるアモルファス MoVO の作りわけに成功した¹⁰⁻¹²⁾ (Fig. 1). これらの結晶相の比較から, 触媒活性における結晶面の強い依存性が見て取れた. さらに斜方晶 MoVO については, エタン選択酸化反応をモデル反応として, 触媒反応における分子レベルでの理解を達成できた¹³⁻¹⁶⁾.

2. 7員環と触媒活性の関係¹¹⁾

水熱合成条件の制御, 適切な熱処理により, 同様の組成で構造ユニットの配列のみが異なる, 斜方晶, 三方晶, 正方晶, および積層方向の配列は規則的であるが面方向が不規則な配列をしているアモルファス MoVO の合成が可能である (Fig. 1). これらはいずれも, Mo , V を中心とした金属酸素八面体の複雑な配列により形成した $a-b$ 面が, c 軸方向に頂点共有して積み重なった層状構造体である. $a-b$ 面は, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットが酸素八面体を介してネットワーク状に連結することで構築する. これらのユニットの配列により, 斜方晶, 三方晶, およびアモルファスでは6, 7員環が形成され, 正方晶では5, 6員環が形成する. Fig. 1に示したこれらの結晶構造の妥当性は, HAADF-STEM 像から明らかである. Table 1にこれら4つの結晶の N_2 吸着測定および触媒反応結果を示す. 4つの結晶について, 100nm^2 当たりの7員環数を結晶構造モデルや HAADF-STEM 像から見積ったところ, 斜方晶 MoVO では73個, 三方晶 MoVO では68個, アモルファス MoVO では10~30個, 正方晶では0個であった. これらを用いて窒素吸着測定を行ったところ, 7員環を有する斜方晶, 三方晶, アモルファスはミクロ細孔吸着を示したが, 正方晶では示さなかった. このことから構造中の7員環がミクロ細孔として機能していることは明らかである. これらを用いてエタンおよびアクロレイン選択酸化反応を行ったところ, 斜方晶, 三方晶, アモルファスはエタンおよびアクロレインの転化に活性を示したが, 正方晶では活性を示さなかった (Table 1). エタン, アクロレイン選択酸化反応において触媒活性の強い構造依存性が見て取れた. これらの触媒の違いは構造中の7員環の有無のみであったことから, 7員環がエタン, アクロレインの転化に関与していることは明らかであろう.

エタン選択酸化活性は斜方晶 MoVO > 三方晶 MoVO > アモルファス MoVO > 正方晶 MoVO であった. この序列は触媒の表面積 (斜方晶: $7.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 三方晶: $18.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 正方晶: $2.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$, アモルファス: $5.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$) や 100nm^2 当たりの7員環数 (斜方晶: 73個, 三方晶:

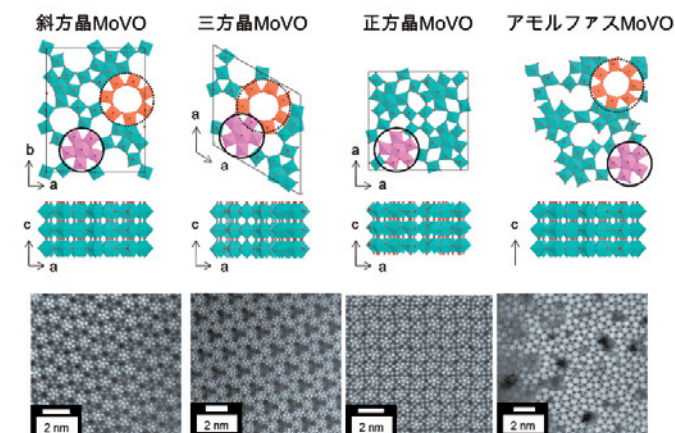


Fig. 1. Structural model and HAADF-STEM images of crystalline Mo_3VO_x oxides. Structural units enclosed by solid and dot circles are a pentagonal $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ unit and a 7-membered ring, respectively.

近年, 我々の研究グループでは, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットと $\{\text{MO}_6\}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) 金属酸素八面体で構成される同様の組成の棒状結晶で, 断面部の構造のみが異なる斜方晶 MoVO , 三方晶

*助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

68個, 正方晶: 0個, アモルファス: 10~30個) と関係せず, N_2 吸着測定から求めた7員環に由来するミクロ孔容積(斜方晶: $14.0\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, 三方晶: $4.0\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, 正方晶: $0\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, アモルファス: $2.8\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) の序列と一致した. これはエタンが7員環表面でなく7員環細孔内で転化していることを示唆している. 一方, アクロレイン選択酸化活性は三方晶 MoVO > 斜方晶 MoVO > アモルファス MoVO > 正方晶 MoVO であり, この活性の序列は触媒の表面積と 100nm^2 当たりの7員環の数の序列と一致した. この事実はアクロレインが7員環の表面で転化していることを示唆している.

3. 7員環の選択酸化活性への関与¹³⁻¹⁴⁾

異なる結晶相の MoVO を用いた触媒活性の比較から, エタンとアクロレインは MoVO の7員環部位で転化することは明らかである. 一方, エタンとアクロレインでは基質活性化部位が異なることが示唆されている. エタン, アクロレイン選択酸化反応における基質活性化部位を明らかにするため, ミクロ細孔容積が同じで外表面積のみの異なる種々の MoVO を合成し, 触媒活性の外表面積依存性を検討した. もし基質が7員環表面で転化してれば, 触媒活性は外表面積の変化に依存するはずである. 一方, 基質がミクロ細孔内で転化しているとすれば, 活性は外表面積に依存しないはずである. MoVO の外表面積を制御するため, 界面活性剤 (Sodium dodecyl sulfonate, SDS) の添加や水熱合成温度の制御を行うことで, 結晶核形成速度および結晶成長速度を変化させ, MoVO の結晶サイズ制御を試みた. SDS の添加量は仕込み比で $\text{SDS} [\text{mol}]/(\text{Mo}+\text{V}) [\text{mol}] = x$ ($x=0, 0.15, 0.30, 0.60$) とし, 合成温度は 175°C または 230°C とした. 以下, 合成した触媒を MoVO-SDS_x (175 or 230) で表す. 合成した試料はいずれも同様の組成の MoVO であった. これらの触媒の諸物性 (組成, 結晶構造, 外表面積等) は反応前後でほとんど変化しなかった. 以下に示すキャラクタリゼーション結果は, 触媒反応の影響を受けた後の, 反応後の試料から得ている.

Fig. 2にエタン反応後の代表的な試料の SEM 像および各棒状結晶の軸径, 軸長の平均値を示す. SDS の添加や水熱合成温度の制御によって, MoVO の結晶サイズは大きく変化した. 175°C で合成した試料では, SDS を過剰に転化したとき ($\text{MoVO-SDS}_{0.60}$ (175)), 棒状結晶の軸径平均 (100個の結晶を測定) は SDS を添加していない場合の $0.40\mu\text{m}$ から $0.21\mu\text{m}$ まで減少した. 230°C で合成した試料は, 軸径平均が $0.76\mu\text{m}$ へと大きく増大した (MoVO-SDS_0 (230)). この温度で $x=0.15$ となるように SDS を添加すると ($\text{MoVO-SDS}_{0.15}$ (230)), 軸径平均は $1.04\mu\text{m}$ へとさらに大きく増大した. 一方, これらの結晶の軸長に対する軸径の比 (アスペクト比) は結晶サイズに関係なく, ほとんど同様であった. この事実は, 合成した試料が相似形であることを示している. 以上, SDS の添加や合成温度の制御により, 結晶核生成速度や結晶成長速度が変化し, 相似形で異なるサイズの結晶が得られたと結論した. 結晶サイズの変化による外表面積の変化は N_2 吸着測定の結果からも明らかであり, $1.2\sim 14.0\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の範囲で触媒の外表面積を制御することができた. 続いて, エタン酸化反応後の各 MoVO に対しエタン吸着測定を行ったところ, 結晶サイズに関係なく, これらはいずれもほぼ同様のエタン吸着量を示した ($16.1\sim 18.8\times 10^{-3}\text{cm}^3\text{g}^{-1}$). 結晶構造から見積もられるミクロ細孔容積の理論値は $22.4\times 10^{-3}\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ である. 観測されたエタン吸着量は理論値と比べて若干小さい値となったが, それ

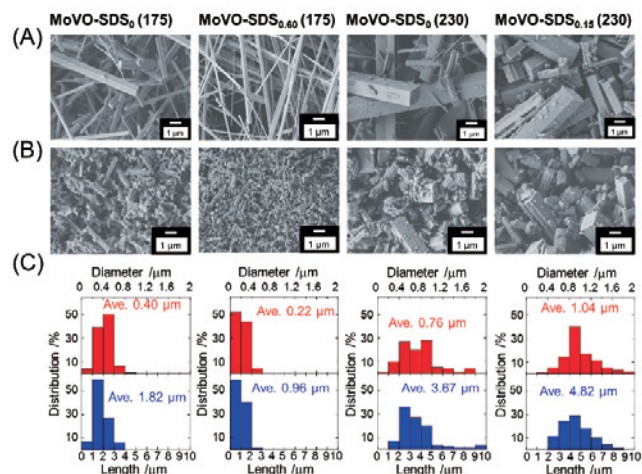


Fig. 2. SEM image of MoVO crystals. (A) Before the grind treatment. (B) After the ethane oxidation (after the grinding). (C) Histogram of the diameter (top) and length (bottom) of rod-shaped crystal measured after the ethane oxidation. Values shown on the histogram represent the average of 100 crystallites.

でも合成した試料がエタンを吸着できる7員環を有することは明らかである. 以上の実験から, 合成した試料は結晶構造, 組成, 結晶形状, およびミクロ細孔容積がほぼ同様で外表面積のみが異なる MoVO であると結論した. Fig. 3にこれらが示したエタンおよびアクロレイン転化率と触媒の外表面積との関係を示す. 触媒反応条件は Fig. 3の脚注に示した. 生成物選択性は各 MoVO で変化はなく, エタン選択酸化反応では, エチレンが90%程度の選択率で生成し, 残りは酢酸, CO_x であった. アクロレイン選択酸化反応では95%程度の選択率でアクリル酸が生成し, 残りは酢酸, CO_x であった. アクロレインを基質に用いた場合, アクロレイン転化率は触媒の外表面積に大きく依存した. この事実は, アクロレインが触媒表面で転化していることを示している. MoVO-SDS_0 (175) に粉砕処理を行わなかった場合 (MoVO-SDS_0 (175 , ng)), アクロレイン転化率は大きく減少した. このことから, 粉砕処理によって露出した結晶断面 ($a-b$ 面) がアクロレインの転化に寄与していることが明らかとなった. 前述した4つの結晶相におけるアクロレイン選択酸化活性の比較も考慮し, アクロレインは触媒表面に露出した7員環で転化していると結論した. 反応性の高いアルデヒド基が7員環表面で効率的にトラップされ, 活性化されたと考えられる. 一方, エタンを基質に用いた場合, エタンの転化率は触媒の外表面積と関係なく, ほとんど同様であった. これはエタンが触媒表面で転化していないことを示している. 前述した4つの結晶相におけるエタン選択酸化活性の比較から, エタンの転化に7員環が必須であることは明らかである. 一方, MoVO-SDS_0 (175 , ng) が MoVO-SDS_0 (175) とほぼ同様の活性を示したことから, 粉砕処理により露出した $a-b$ 面はほぼ反応に関与しないことが分かる. さらに, 本実験で用いた反応条件において, 7員環が異元素で占有されている触媒がほとんど活性を示さないことも別途実験により明らかにしている¹⁷⁾. また, 拡散の影響を評価するために, 結晶サイズの大きく異なる3つの触媒 (軸径平均: $0.21\mu\text{m}$, $0.40\mu\text{m}$, $1.04\mu\text{m}$) を用いて触媒活性の接触時間依存性を評価した. その結果, これらの触媒の活性はいずれ

の接触時間においてもほとんど同様であった。以上の結果から、MoVOは7員環マイクロ細孔内で拡散の影響なくエタンを活性化し、エチレンを与えることが明らかになった。ここまでで得られた結果は、エタン選択酸化反応において、7員環マイクロ細孔内が7員環表面に比べて明らかに優れた触媒反応場として機能していることを示している。これにはマイクロ細孔中の電場の勾配による基質のC-H結合分極や、基質濃度の部分的な増大が関与していると思われる¹⁸⁻¹⁹⁾。

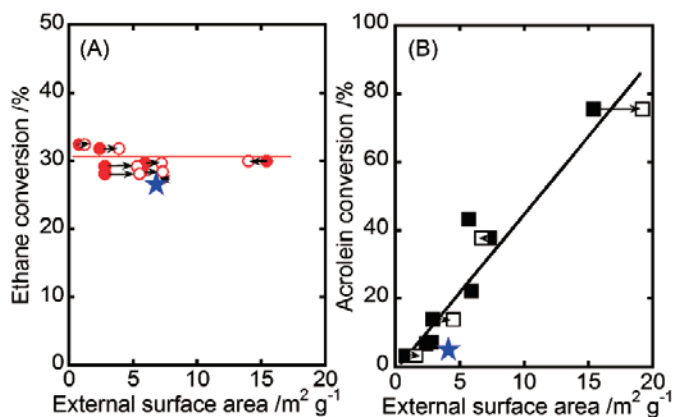


Fig. 3. Ethane (A) and acrolein (B) conversion as a function of the external surface area of MoVO catalysts. External surface area before (open symbols) and after (closed symbols) the reactions are plotted. Reaction condition of ethane oxidation: reaction temperature, 300°C; catalyst amount, 0.50 g; reaction gas, $C_2H_6/O_2/N_2=5/5/40$ ml min⁻¹. Reaction condition of acrolein oxidation: reaction temperature, 220°C; catalyst amount, 0.13 g; reaction gas, $C_3H_4O/O_2/(N_2+He)/H_2O=2.5/8.0/71.0/18.5$ ml min⁻¹. Star represents the catalytic activity of MoVO-SDS₀ (175, ng). External surface area of MoVO-SDS₀ (175, ng) after the reaction was plotted.

4. 7員環周りの局所構造とエタン選択酸化活性の関係

これまでの研究から、MoVOの7員環マイクロ細孔径が酸化還元処理により、連続的に、かつ可逆的に制御可能であることが明らかになっている。前述の通り、7員環はエタンを内部に取り込み活性化していることは明らかなので、7員環細孔径はエタン酸化活性に影響することが考えられる。そこで、MoVOに適切な酸化還元処理を行うことによってマイクロ細孔性質を変化させ、マイクロ細孔性質がエタン選択酸化活性に及ぼす影響を検討した。この目的のため、構造ユニット内からの格子酸素脱離量が異なる種々MoVOを調製し、キャラクタリゼーションを行った。格子酸素脱離量の測定にはTPR, TGを用いた。以下、調製した試料をMoVO(δ)(δ は $Mo_{29}V_{11}O_{112}$ からの酸素脱離量)とする。MoVO(0)は水熱合成後のMoVOを400°Cで2h空気焼成を行うことで得た。還元処理後に同じ条件で空気焼成を行って得た試料は、試料名の末尾にACを付けて表記している。酸化還元処理による不純物の生成は、XRD, IR, および Raman 測定では観測されなかった。

種々解析の結果、還元によって優先的に構造から脱離し、再酸化しても構造内に戻らない格子酸素と、還元によって連続的に脱離

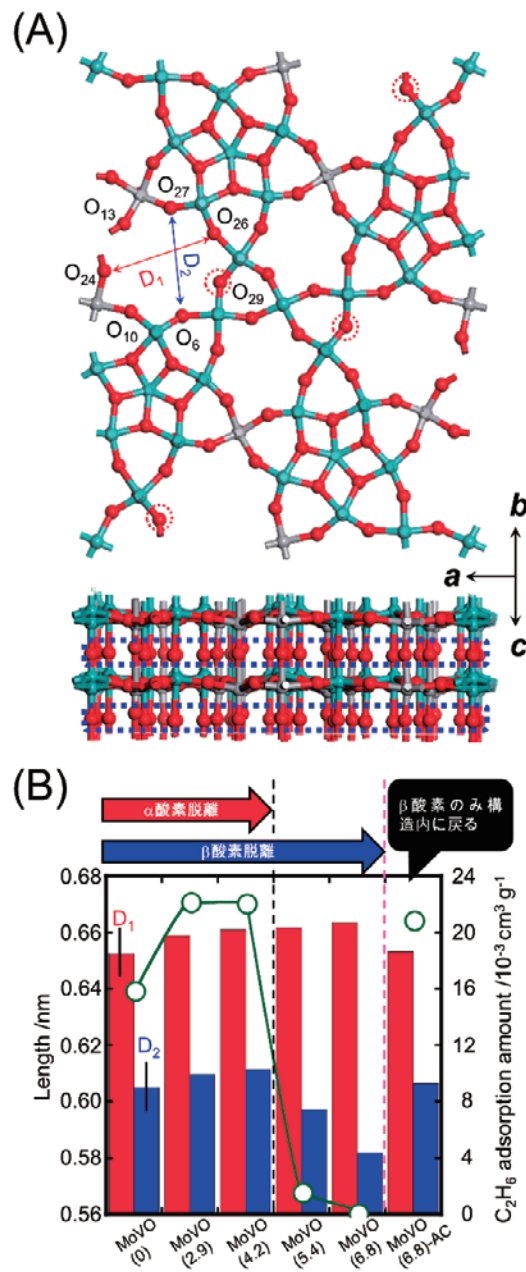


Fig. 4. (A) Crystal structure of MoVO. α oxygen (O_{29}) is marked with dot circle. β oxygen is marked with dot rectangle. (B) Left side: diameters of the heptagonal channel. Diameters were determined on the basis of the atomic positions of oxygen. Left bar, long axis ($O_{24}-O_{26}$, D_1); Right bar, short axis (O_6-O_{27} , D_2). Right side: ethane adsorption amount of MoVO with each reduction state measured by C_2H_6 adsorption and estimated by the Dubinin-Astakhov (DA) method (open circle).

し、可逆的に構造内に戻る格子酸素が存在することが分かった。以下、前者を α 酸素、後者を β 酸素とする。TPR スペクトルから、MoVO(4.2)までの還元で α 酸素は構造から脱離し終えることが示されている。Fig. 4にMoVOの構造モデル、Rietveld解析によって得られた構造モデルから算出した7員環マイクロ細孔の長軸径、短軸径、および種々還元度の異なるMoVOのエタン吸着量を示す。種々解析の結果、 α 酸素は7員環に面したペンタマーユニット内の架橋酸

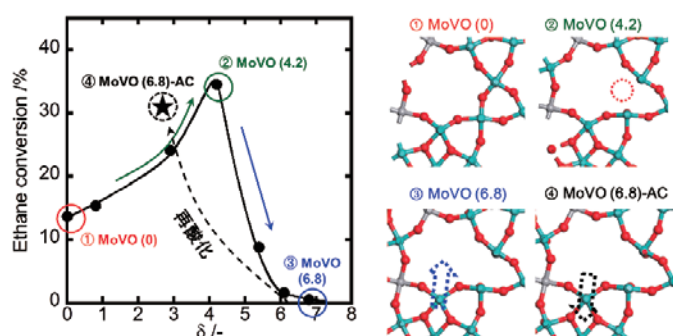


Fig. 5. Relationship between the crystal structure and ethane conversion measured at 10 min from the start of the reaction.

素, β 酸素は c 軸に結合したアキシアル酸素であることが分かった. エタン吸着量は MoVO (0) ~ MoVO (4.2) では $15.8 \sim 22.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であり, 有意な差は観測されなかった. 一方, MoVO (5.4) 以上に還元した試料では, エタン吸着がほとんど観測されなかった. Rietveld 解析後の構造モデルから算出した7員環マイクロ細孔径について, 7員環長軸径は還元に伴って連続的に増大した. 一方, 7員環短軸径は MoVO (4.2) までの還元では連続的に増大したにもかかわらず, 以降の還元で大きく減少した.

XRD, IR, Raman 測定により, MoVO (5.4) 以上の還元で, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットの膨張に伴う $a-b$ 面の局所構造変化が観測された. MoVO (5.4) 以上の還元によって観測されるエタン吸着量の減少は, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットが膨張することで7員環が圧迫され, エタンが7員環細孔内にアクセスできなくなったことに起因すると考えられる. 再酸化処理を行った MoVO (6.8)-AC では, 7員環細孔径は還元前の MoVO (0) とほぼ同様となった. 実際, IR, Raman 測定でも, 再酸化処理によって $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットが収縮することが示されている. 再酸化処理を行うと, α 酸素は構造内に戻らないまま, $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットが収縮することによって7員環径が増大すると結論した. 以上の実験により, 還元度の異なる種々 MoVO の構造モデルが得られた (Fig. 5). Fig. 5に還元度の異なる MoVO を用いた反応開始10min 時点でのエタン転化率と δ の関係を示す. MoVO (0) のエタン転化率は13%程度であった. 還元処理を行った MoVO (2.9) では, エタン転化率は24%程度に増大した. さらに還元が進行した MoVO (4.2) ではエタン転化率は35%程度へと大きく増大した. しかし, これ以上の還元により, MoVO (5.4) では9%程度, MoVO (6.1), MoVO (6.8) ではほとんど0%と, エタン転化率は大きく減少した. エタン吸着実験から, MoVO (5.4) 以上の還元によって7員環細孔径が収縮し, エタンが細孔内にアクセスできなくなることが分かっている. エタンは7員環細孔内で転化することから, MoVO (5.4) 以上の還元で観測されたエタン酸化活性の減少は, エタンが細孔内にアクセスできなくなったことに起因する. MoVO (6.8)-AC のエタン転化率は MoVO (0) よりもはるかに高く, 31%程度であった. MoVO (0) と MoVO (6.8)-AC では結晶構造, 組成, および酸化状態がほぼ同じであり, 両者の違いは α 酸素の有無のみである. このことから, α 酸素が脱離することでエタン酸化活性が大きく増大することは明らかであろう. MoVO (0) と MoVO (6.8)-AC を用いてアレニウ

スプロットを取ったところ, α 酸素の脱離は活性化エネルギーに影響せず, 反応頻度因子のみを増大させることが分かった. この結果は α 酸素が脱離した構造がエタン転化における活性点構造であることを示している. 以上の結果を総合し, MoVO を用いたエタンの酸化に関して Fig. 6に示す反応スキームを提案した. エタンと酸素は反応中, 同時にマイクロ細孔に取り込まれる. この時, α 酸素欠損部位が存在するとエタンからの C-H 引き抜きに活性な酸素種が形成し, 効率的にエタンがエチレンへ転化する. 以上より, 7員環近傍の局所構造変化とエタン選択酸化反応における触媒活性の関係が明らかになった.

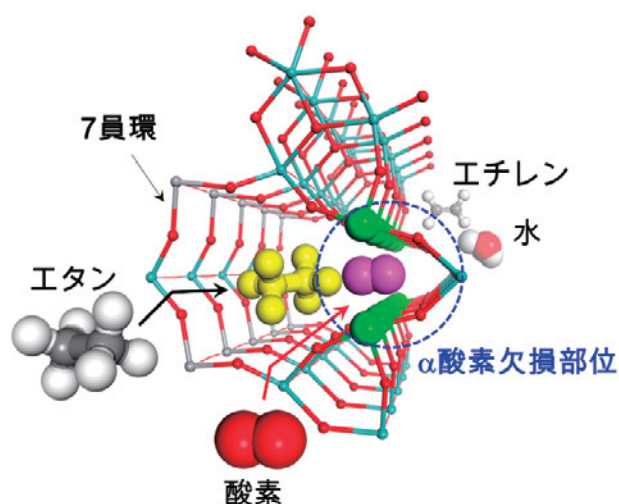


Fig. 6. Reaction image of ethane to ethene inside the heptagonal channel. Oxygen is activated at the α oxygen defect.

5. 結言

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) の触媒構造と選択酸化活性の関係について, その詳細を概説した. MoVO は $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5員環ユニットと金属酸素八面体の配列によって構築され, これらの配列により, 結晶構造中には低級アルカンがちょうど取り込めるほどの大きさのマイクロ細孔が形成する. マイクロ細孔には, 5つの金属酸素八面体で構成されるペンタマーユニットが隣接し, このユニットは MoVO の結晶構造を保ったまま酸素欠損を形成できる. エタン選択酸化反応において, エタンはマイクロ細孔中に取り込まれ, 細孔中の電場勾配により C-H 結合が分極する. 同時に, ペンタマーユニットが形成する酸素欠陥が分子酸素を適度に活性化し, 活性化された酸素種はエタンから水素原子を引き抜く. このように, MoVO の極めて高い触媒機能は, マイクロ細孔に隣接した触媒活性点が高密度に周期的に配列していることに由来し, これは見事なまでに緻密に制御された結晶構造によってはじめて成し遂げられる. 触媒活性を分子レベルで理解することで, より高度な触媒設計が可能になれば, さらなる高活性な触媒の創出も可能であろう.

6. 文献

- [1] T. Katou, D. Vitry and W. Ueda, Hydrothermal synthesis of a new Mo-V-O complex metal oxide and its catalytic activity for the oxidation of propane, Chem. Lett., 32, 1028-1029 (2003)

- [2] W. D. Pyrz, D. A. Blom, M. Sadakane, K. Kodato, W. Ueda, T. Vogt and D. J. Buttrely, Atomic-scale investigation of two-component MoVO complex oxide catalysts using Aberration-Corrected High-Angle Annular Dark-Field imaging, *Chem. Mater.*, 22, 2033–2040 (2010)
- [3] T. Lunkenbein, F. Girgsdies, A. Wernbacher, J. Noack, G. Auffermann, A. Yasuhara, A. K. Hoffmann, W. Ueda, M. Eichelbaum, A. Trunschke, R. Schlögl and M. G. Willinger, Direct imaging of octahedral distortion in a complex molybdenum vanadium mixed oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 6828–6631 (2015)
- [4] M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui and W. Ueda, Molybdenum-vanadium-based molecular sieves with microchannels of seven-membered rings of corner-sharing metal oxide octahedra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2493–2496 (2008)
- [5] M. Sadakane, S. Ohmura, K. Kodato, T. Fujisawa, K. Kato, K. Shimidzu, T. Murayama and W. Ueda, Redox tunable reversible molecular sieves: orthorhombic molybdenum vanadium oxide, *Chem. Commun.*, 47, 10812–10814 (2011)
- [6] W. Ueda, Establishment of crystalline complex Mo-V-Oxides as selective oxidation catalysts, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56, 122–132 (2013)
- [7] F. Wang and W. Ueda, Aerobic oxidation of alcohols over novel crystalline Mo-V-O oxide, *Appl. Catal., A*, 346, 155–163 (2008)
- [8] N. Watanabe and W. Ueda, Comparative study on the catalytic performance of single-phase Mo-V-O-based metal oxide catalysts in propane ammoxidation to acrylonitrile, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 607–614 (2006)
- [9] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama and W. Ueda, Crystalline Mo-V-W-mixed oxide with orthorhombic and trigonal structures as highly efficient oxidation catalysts of acrolein to acrylic acid, *Top. Catal.*, 57, 1163–1170 (2014)
- [10] C. Chen, K. Nakatani, T. Murayama and W. Ueda, Single-crystalline-phase Mo_3VO_x : an efficient catalyst for the partial oxidation of acrolein to acrylic acid, *ChemCatChem.*, 5, 2869–2873 (2013)
- [11] T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrely and W. Ueda, An orthorhombic Mo_3VO_x catalyst most active for oxidative dehydrogenation of ethane among related complex metal oxides, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 380–387 (2013)
- [12] M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka and W. Ueda, Crystalline Mo_3VO_x mixed-metal-oxide catalyst with trigonal symmetry, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 1493–1496 (2007)
- [13] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama and W. Ueda, Heptagonal channel micropore of orthorhombic Mo_3VO_x as catalysis field for the selective oxidation of ethane, *Appl. Catal., A*, 474, 10–17 (2014)
- [14] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama and W. Ueda, Catalysis field in orthorhombic Mo_3VO_x oxide catalyst for the selective oxidation of ethane, propane and acrolein, *Catal. Today*, 238, 35–40 (2014)
- [15] S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane and W. Ueda, Redox treatment of orthorhombic $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112}$ and relationships between crystal structure, microporosity and catalytic performance for selective oxidation of ethane, *J. Phys. Chem. C*, 119, 7195–7206 (2015)
- [16] S. Ishikawa and W. Ueda, Microporous crystalline Mo-V mixed oxides for selective oxidations, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 617–629 (2016)
- [17] S. Ishikawa, T. Murayama, M. Kumaki, M. Tashiro, Z. Zhang, A. Yoshida and W. Ueda, Synthesis of trigonal Mo-V-M^{3rd}-O (M^{3rd}=Fe, W) catalysts by using structure-directing agent and catalytic performances for selective oxidation of ethane, *Top. Catal.*, 59, 1477–1488 (2016)
- [18] G. Sastre and A. Corma, The confinement effect in zeolites, *J. Mol. Catal. A -Chem.*, 305, 3–7 (2009)
- [19] C. M. Z. Wilson, A. Corma and P. Viruela, Electronic confinement of molecules in microscopic pores. A new concept which contributes to the explanation of the catalytic activity of zeolites, *J. Phys. Chem.*, 98, 10863–10870 (1994)