

# 先端追跡

## [R-161] MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒によるメタン部分酸化反応の反応機構に関する研究

1980年代に MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒により、CH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>Oを用いて常圧下でCH<sub>3</sub>OH, HCHOが合成されることが見いだされた<sup>1)</sup>。メタン部分酸化反応は、CH<sub>4</sub>と触媒上に生成するO<sup>-</sup>の反応から生成したCH<sub>3</sub>・と触媒表面の反応によるメトキサイド生成反応を経て起こると考えられている。



$$(\text{M}^{N+1} = \text{Mo}^{6+}, \text{V}^{5+})$$

しかし、その後 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒によるメタン部分酸化反応の機構に関する知見は得られていない。最近、CH<sub>3</sub>NNCH<sub>3</sub>から生成されたCH<sub>3</sub>・とMoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒表面との反応に関する研究がPakらにより行われた<sup>2, 3)</sup>。その結果、CH<sub>3</sub>・と触媒表面の反応を経て、CH<sub>3</sub>OH, HCHOが生成することが確認された。また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表面とCH<sub>3</sub>・の反応によりメトキサイドが生成することがFT-IR測定により確認された。これらのことから、メタン部分酸化反応がCH<sub>3</sub>・と触媒表面の反応によるメトキサイド生成反応(式(2))を経て起こることが強く示唆される。これらの一連の研究により、O<sup>-</sup>生成能を持つ触媒によりメタンと酸化剤から有用なCI化合物が合成できることが示された。

### 文 献

- 1) H.D. Gesser and N.R. Hunter: Chem. Rev. **85**, 235 (1985).
- 2) S. Pak, M.P. Rosynek and J.H. Lunsford: J. Phys. Chem. **98**, 11786 (1994).
- 3) S. Pak, C.E. Smith, M.P. Rosynek and J.H. Lunsford: J. Catal. **165**, 73 (1997).

(東工大 後藤昭雄, 泉 康雄)

## [R-162] 針状でない試料でも分析できるアトムプローブ法

アトムプローブ法は、試料表面から原子を順番に取り出して分析できるので、深さ方向の元素分析としては非常に信頼性の高いものである。表面から原子を取り出すのに電界蒸発現象を用いているので、原子を取り出すときに表面原子の入れ替わりが発生する可能性が極めて少ない。ただし、従前のアトムプローブでは、試料を鋭い針状に加工する必要があった。針状加工するときには一般に電気化学的方法を用いるので、表面の酸化層や電解質の除去に苦労する。これらの除去にフラッシングと呼ばれる加熱処理をすると針先端が鈍化して、電界蒸発が起こりにくくなるので、清浄化は実験技術的に非常に難しいものになる。

この度、金沢工業大学の西川 治先生が発明されたSAP(Scanning Atom Probe)では、試料を針状に加工する必要がない<sup>4)</sup>。電界蒸発現象を利用して原子を引き出すので、電界集中させるために試料に鋭い突起があることが条件になるが、巨視的にみて鏡面に仕上がっている試料でも、おおかたの試料では、微視的にみると鋭い突起が必ず存在する。むしろ、多数の鋭い突起の連続とみても良い。微小な突起への電界集中を効率的に行うために、微小な円錐状の電極を接近させて用いている。円錐電極の先端には2~50 μmの大きさの穴が空いていて、その穴の中を通過してくる試料から電界蒸発してきたイオンが分析の対象となる。円錐状電極の近接と走査には、STMと同じ構造が用いられている。また、元素の識別には、飛行時間(TOF)法が用いられている。

ダイヤモンド状薄膜(DLC)は針状に加工することが困難な試料の一つであるが、この装置で分析ができることが示された。大量の水素が含まれていて、天然ダイヤモンドとは全く異なる物質であることが如実に示されている。

### 文 献

- 1) O. Nishikawa, T. Sekine, Y. Ohtani, K. Maeda, M. Iwatsuki, S. Aoki, J. Itoh and K. Yamanaka: 10th International Vacuum Microelectronics Conference, Aug. 17-21 Kyongju, Korea (1997) p. 209.

(室蘭工大 安達 洋)