

氏 名	田 村 貞 次 郎 た むら てい じ ろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 394 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Study on the Interaction of Nitric Oxide with a Rhenium Filament (レニウム線と酸化窒素との相互作用に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小寺熊三郎 教 授 大 杉 治 郎 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

レニウムと酸化窒素との反応は、酸化窒素のレニウム表面への吸着、レニウム表面での新しい化学種の生成、生成化学種の脱離等の種々の化学過程を含んでいる。本論文はこれら一連の諸過程について組織的な研究を行ない、その反応機構を明らかにしたものである。

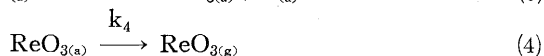
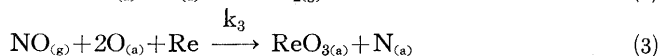
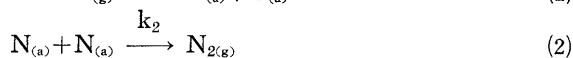
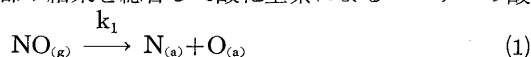
主論文は3部から成り、第1部と第2部とは酸化窒素の反応に伴う諸現象を明らかにするための基礎をなすものである。第1部はレニウム表面への酸化窒素と窒素の吸着とその昇温脱離に関するもので、オメガトロン質量分析計を取付けた超高真空装置を用い、系の汚染に充分の注意を払って行なった実験である。実験結果によると酸化窒素の室温における飽和吸着量(5.2×10^{14} 分子/cm²)は窒素のそれ(1.08×10^{14} 分子/cm²)の4.8倍であって表面レニウムの原子数のおよそ $\frac{1}{2}$ である。また、酸化窒素の初期付着確率は殆んど1であり、窒素(0.003)に比べ非常に大きいことを見出している。更に、吸着速度の測定から、酸化窒素は分子として吸着するが、窒素は解離吸着を行なうことを明らかにした。また、昇温脱離によって、酸化窒素は低温で脱離するが、その量は0.5%以下であって、大部分は表面で窒素と酸素に解離し、窒素は1300°Kまでに全部脱離するが、酸素は1500°Kで脱離を始め、かなり高温まで酸素吸着相が存在することを示している。しかし、その量は非常に少なく、大部分の酸素は酸化レニウムとして脱離するものとしている。

第2部では、レニウム表面に異った吸着種が共存する場合の脱離量、脱離スペクトルの観察から、レニウムと吸着種および吸着種間の相互作用について考察している。その結果、酸化窒素吸着層上には窒素、酸素共に吸着しないが、窒素または酸素吸着層上には酸化窒素はそれらの空席に吸着するのみならず、2層目にも弱い吸着が起る。また、酸素と窒素との混合吸着層の昇温脱離では酸化窒素は検出できないことから、酸素と窒素との吸着、脱離の過程に酸化窒素は生成しないことを示している。更に、吸着窒素の昇温脱離温度はより強い吸着力を持つ酸素の共吸着によって低温側に移動することから、レニウムと窒素との結合力が酸素の吸着によって弱められることを明らかにした。以上の事実から、レニウムと吸着気体

との結合力は、酸化窒素、酸素、窒素の順に弱くなるとしている。

第3部では、高温 ($1300^{\circ}\text{K} \sim 1800^{\circ}\text{K}$) 且つ低圧 ($3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) でのレニウムと酸化窒素との反応を取扱ったものである。このような低圧での実験は、気体の拡散が速く、気相中での二次的な反応が起らないため、気相—固相間の反応機構の解明に有利である。実験結果によると、反応速度は酸化窒素圧に比例し、窒素分圧には無関係であり、また、活性化エネルギーは 24kcal/mole である。また、熱電子放出の実験から、反応中のレニウム表面は常に酸素に覆われていることを明らかにしている。

以上の結果と第1部、第2部の結果を総合して酸化窒素によるレニウムの酸化反応は



の4つの過程から成り、(3)が律速段階であるため反応速度は酸化窒素圧に比例するものと結論している。酸化レニウムの組成は 1900°K 以下では ReO_3 であるが、 1900°K 以上では Re_2O_7 になる。この温度ではレニウム表面から原子状酸素が放出されることから、 ReO_3 として蒸発して器壁に付着した酸化物が原子状酸素によって Re_2O_7 に酸化されるものと解釈している。

参考論文1,2は種々の気体によるナトリウム原子線の散乱から、その散乱全断面積を求めたもので、その値は古典的剛体球モデルの値より遙かに大きく、vander waals 力による散乱であるとしている。参考論文3は、レニウム上の酸化窒素、窒素、酸素の化学吸着に関するものである。

論文審査の結果の要旨

金属の酸化反応のような気相—固相不均一系の反応については、速度論的研究のみからその反応機構を解明することは困難である。すなわち、気体の表面への吸着過程、表面上での新しい化学種の生成過程および、高温における酸化反応では、さらに生成物の脱離過程などを検討する必要がある。このような観点からのこれらの過程についての組織的研究は殆んど行なわれていない。申請者はこの点に着目し、高温におけるレニウムの酸化窒素による酸化を上述の見地から研究したものである。その際、表面反応に特に影響の大きい表面の汚染を避けるため、超高真空装置を使い、気相中における副反応を避けるため酸化窒素圧 10^{-3} Torr 以下で反応を行なった。

申請者はまず反応に伴う基礎的な過程を解明するため、レニウム表面への酸化窒素、窒素、酸素の吸着ならびに昇温脱離について研究している。その結果、酸化窒素の脱離は約 350°K から始まり、脱離速度が最大となる温度 T_p は 450°K で、 900°K 以上では酸化窒素は検出されない。また、脱離した酸化窒素の量は全量の約 0.5% 以下で、その大部分は窒素と酸素に解離する。解離した窒素の脱離は T_p は 775°K で、 1300°K までに殆んど終るが、酸素の脱離は約 1500°K で始まり、かなりの高温まで吸着相が残る。しかも全脱離量は少なく、大部分の酸素は ReO_3 として脱離するものとしている。

次に、レニウム線を低圧の酸化窒素 ($3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) 中で熱して反応速度を圧力の減少から求

めた結果、速度は酸化窒素の圧にほぼ比例し、反応生成物である窒素の分圧には無関係であって、反応の活性化エネルギーは 24kcal/mole であることを見出した。さらにまた、レニウム線の低圧の酸化窒素または酸素中での熱電子放射の測定から、レニウム表面は反応温度では常に吸着酸素で覆われていることを明らかにした。

以上の結果から酸化窒素によるレニウムの酸化は、先ず気相からの酸化窒素分子が表面に解離吸着し、吸着窒素原子は表面上で再結合して窒素分子として脱離するが、吸着酸素原子は気相からの酸化窒素分子と下地のレニウム原子と反応して ReO_3 を生じ、これが脱離するという過程を経ることを結論した。このうち、第3の表面での反応の過程が律速段階であるとしている。脱離した ReO_3 は器壁に沈着する。

反応生成物である酸化レニウムの組成は酸化窒素の消費量とレニウム線の減量から求めているが、レニウムの温度が 1900°K 以下では ReO_3 であるが、それ以上では Re_2O_7 になることを見出している。 1900°K 以上ではレニウムより酸素原子が脱離するので、表面より脱離する酸化物は ReO_3 であるが、これが器壁上で原子状酸素で酸化されて Re_2O_7 になるものとしている。以上は高温における気相—固相間の反応を、不確定な要素をでき得る限り除いた条件下に新しい手法を用いて明らかにしたものであって、高く評価することができる。

参考論文1,2はナトリウム原子線の種々の気体による散乱より散乱断面積を求めたものであり、3はレニウム表面と酸化窒素、窒素、酸素との相互作用を研究したものであって、本研究の基礎をなすものである。何れもそれぞれの分野における寄与が認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。