

## アンモニア合成を通して人類を支えた人たち

東工大は 驚異的な省エネを実現しつつある Ru 触媒発祥の地です



世界の人口は約 73 億人。このうちの 10 億人近くを本学が養っている。こう言うと誇大妄想と叱られそうだが、根も葉もない話ではない。本学関係者の努力なしには、地球の人口は今の半分にも満たず、食料をめぐる争いは熾烈を極めたに違いない。私たちの生存に欠かせないものの筆頭が食糧だからだ。その食糧生産に不可欠な窒素肥料はチリの硝石に頼っていたが、それが枯渇し始めた時に、代替法として空気中の窒素 ( $N_2$ ) から直接 窒素肥料の基となるアンモニア ( $NH_3$ ) を工業的に生産することに成功したのがかの有名な Haber グループで、高校の化学の教科書にもでてくる。ドイツ留学中にこのグループの一員として活躍したのが田丸節郎だ。帰国後、彼は本学の発展に尽力し、初代図書館長を務めた。この偉業が達成されたのは 1913 年で、論文として確定したのが 1914 ~ 1915 年ゆえ、今年 (2015) は、それから 100 年という記念すべき年にあたる。田丸さんの流れを受け継いだわけではないが、その後、本学では 1960 年代後半から 70 年代にかけての尾崎萃や秋鹿研一らのグループ、さらには細野秀雄や原亨和らのグループ (現在進行中) によって、アンモニア合成用の新しい触媒の開発と高性能化が成し遂げられた。高温・高圧を必要とするアンモニアの製造は、エネルギーを食い尽くしそうな魔物だったが、彼等は新触媒によって、これを何とかなだめ、増産と持続的な生産を可能にしたのだ。それでも、人類の全エネルギー消費量の数 % をアンモニア合成が占めている。これを 1% 未満にするべく、今日も努力が続けられている。



### 1. アンモニアの工業生産への道のり

#### 序：世界人口の推移と緑の革命

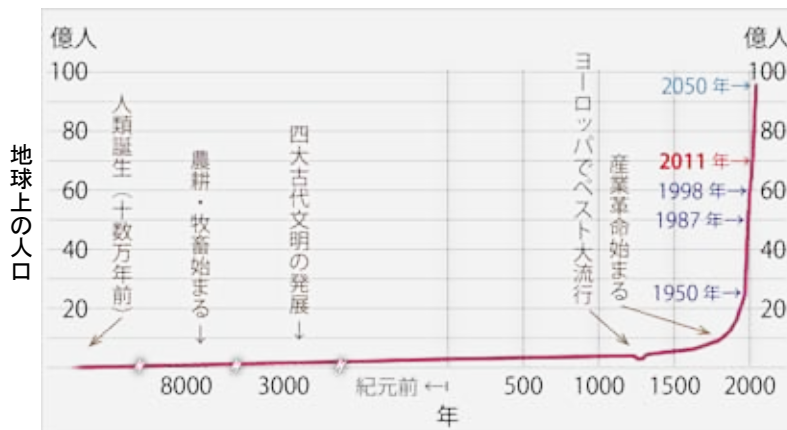
2014 年の統計によれば、世界の人口は約 73 億人 (注1)。1950 年代までは、地球が養えるのはせいぜい 30 億人と考えられていたから驚異的な数字だ。18 世紀の産業革命以降、人口は指数関数的に増え、1950 年には 25 億人に達した (図 1)。誰の目にも、世界の食糧危機がすぐそこまで迫っているのは明らかだった。この危機を救ったのが 1960 年代に成し遂げられた「緑の革命」だ。小麦の品種改良によって、収穫量が 2 ~ 数倍にも増えた。

小麦の品種改良に尽力した農学者 Norman Borlaug (1914 ~ 2009) は、「緑の革命の父」とよばれ、1970 年にノーベル平和賞を受けている。食糧危機を

回避し、世界の秩序維持に貢献した功績による。ポーログさんらが交配に用いた小麦は、1935 年に稲塚権次郎 (1897 ~ 1988) によって岩手県農事試験場で開発されたものだったことは特筆に値する。稲塚さんの貢献がいかに大きかったかは、ノーベル賞受賞後に、ポーログさんが稲塚さんの生家を表敬訪問していることから分かる。稲塚さんの小麦がどうして米国に渡った

のかは別稿 (注2) を参照されたい (この出来事がなかったならば、世界の歴史は大きく変わっていたに違いない)。

食糧の増産には化学肥料も不可欠だ。穀類の主成分である糖類は、炭酸ガス ( $CO_2$ ) と水 ( $H_2O$ ) から作られるが、糖類の生産工場ともいべき植物体を作り上げるには、窒素化合物が不可欠であり、それらは肥料として供給され



① 世界人口の推移 (国連人口基金東京事務所ホームページを参考に作成)。2011 年に 70 億人を超えた。ペストの大流行は 1347 年から 1370 年頃まで続いた。

なければならない。自然界では、根粒バクテリア等が空気中の窒素 ( $N_2$ ) からアンモニア ( $NH_3$ ) を合成してくれているが、この微生物の営みに頼るだけでは、「30億人の壁」は超えられない。工場で大量に化学肥料を製造する必要があるのだ。当時世界の科学の中心地だったヨーロッパで、多くの研究者がこの課題に取り組んだ(図②)。中でも有名なのがネルンスト(②d)及びハーバー(②e)のグループだったが、両者の見解は真っ向から対立した。ネルンストはアンモニアの工業生産は無理だとしたのに対し、ハーバーはそれを成し遂げた。その背景には、ハーバー研究室の一員だった田丸節郎らの精度の高い測定があった。

#### ハーバーをアンモニア合成に駆り立てた意外な人間関係

ハーバー(Fritz Haber, ②e)は、1891年(23歳になる年)に博士号を取得し、新しい学問として登場しつつあった「物理化学」分野の研究を目指したが就職には苦労した。1894年によくカールスルーエ工科大学に助手のポストを得た。以降の研究生活では、逆に、コネのないことが幸いした。いかなる学派にも属さず、独自の道を切り開くことができたのだ。炭化水素の熱分解過程の解析や電気化学反応によるア

ミンの製造に成功して一躍有名になった。「化学熱力学」の大家とみなされるようになったハーバーは1904年に空気中の窒素からアンモニアを合成することが可能かどうかの検証に取りかかった。この頃には、世界各国から優秀な研究者がハーバーのもとに集まるようになっていた。

人類が直面しつつあった食糧危機を回避するためにはアンモニアを原料とする窒素肥料の生産が不可欠で、ハーバー研究室以外に、Le Chatelier(仏)、Ramsay(英)、Ostwald(独)、及びNernst(独)らの著名なグループ(図②)も同じ課題に取り組んでいた(注3)。特に、語り草となっている論敵だったネルンストといえ、29歳の若さでゲッティンゲン大学の物理化学の教授になった天才肌の科学者で、名門ベルリン大学に迎えられた1905年(41歳の時)には、後にノーベル賞に輝く熱力学第三法則(絶対零度でのエントロピーに関する法則)の発見につながるアイデアを思いつき、研究者としての絶頂期にあった。

1907年の電気化学会で、この二人がやりあった。ハーバーは、1気圧1020°Cで約0.01%のアンモニアが生成すると報告したのに対し、ネルンストは50気圧1000°Cでも僅か0.003%という値し

か得られなかったと主張して大論争になった。ネルンストの値が正しければ、空気中窒素の固定(アンモニアの合成)は無謀な試みとなる。大御所だったネルンストの影響は強く、趨勢はほぼ決したかにみえた。

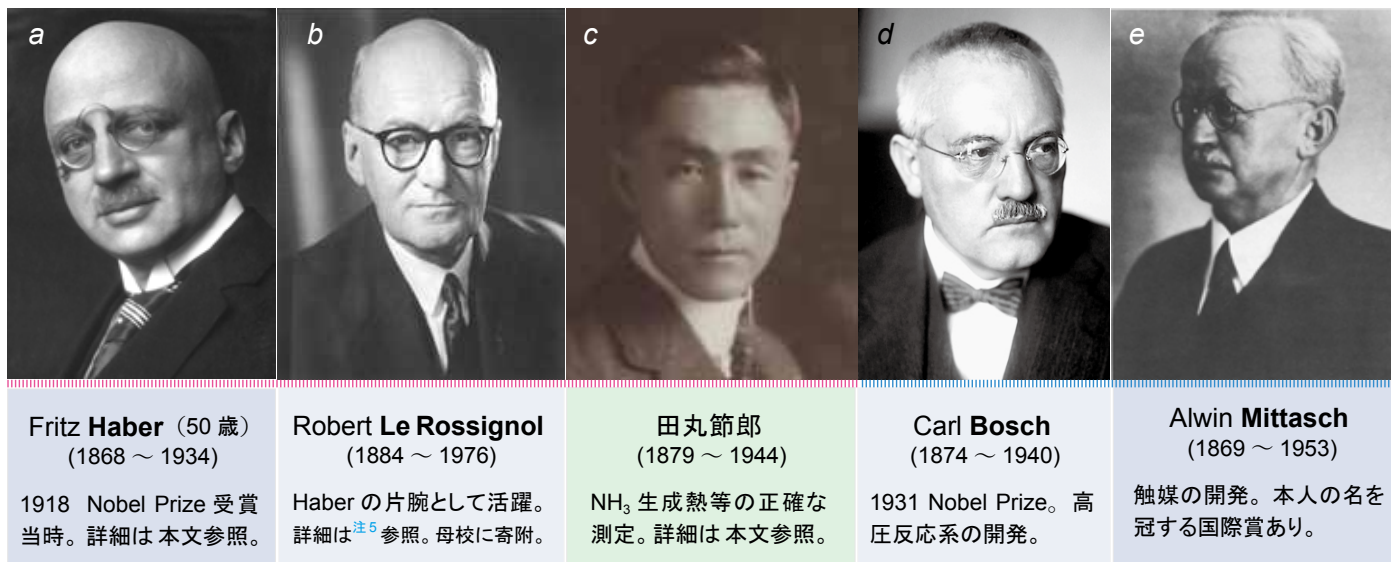
ハーバー自身もアンモニア生成量の少なさから、別の方法(空中放電による窒素酸化物の合成)も模索していたが、ネルンストに「測定値がおかしいから実験をやり直した方がいい」とまで酷評されたこともあって、1908年から再び $N_2$ と $H_2$ からアンモニアを合成する研究に本格的に取り組むことにした。学会の場でネルンストに酷評されなければ、ハーバーもアンモニア合成を諦めていただろう。科学も感情を抜きには語れない。丁度この時に研究チームに加わり、アンモニアの生成熱などを正確に測定し、研究に弾みをつけたのが田丸節郎だった。

#### アンモニア合成に希望を与えた田丸節郎の測定値

田丸節郎(注4)は1879年(明治12)南部藩の盛岡で生まれ、東京帝国大学理科大学(現東大理学部)化学科を卒業(1904)後、1907年に文部省の留学生としてドイツに留学した。最初は上記ベルリン大学のネルンストの研究室に

				
<b>Henry Le Chatelier</b> (1850 ~ 1936)	<b>William Ramsay</b> (1852 ~ 1916)	<b>Wilhelm Ostwald</b> (1853 ~ 1932)	<b>Walther Nernst</b> (1864 ~ 1941)	<b>Fritz Haber (22歳)</b> (1868 ~ 1934)
化学平衡に関するルシャトリエの原理を提唱(1884)	空気中の希ガスの発見でノーベル化学賞(1904)	触媒、化学平衡及び反応速度論に関する研究でノーベル化学賞(1909)	熱力学の第三法則を発見し、ノーベル化学賞(1920)	アンモニアの合成でノーベル化学賞(1918)

②アンモニア合成を試みた科学者たち。高校の教科書でもお馴染みの顔ぶれで、アンモニアの工業生産の実現がいかに重要な課題だったかを伺い知ることができる。



③ アンモニアの工業生産を可能にしたドイツの Karlsruhe 工科大学 (左 3 名) と BASF 社 (右 2 名) 連携チームの主要メンバー。

所属したが、1908 年からカールスルーエ工科大学のハーバー研究室に移った。ネルンストをはじめとする多くの関係者がアンモニア合成に見切りをつけつつあったときに、敢えて少数派のハーバー・チームに移籍したことになる。

ハーバー研究室には世界 13 カ国から優れた研究者が 40 名近く集まっていたが、その中でも田丸さんと助手の Le Rossignol (英国 Ramsay 研出身) は際立った存在だった (図 ③ b,c)。特に、田丸さんは、ハーバーの言を借りれば、「死ぬほど働く人」だったらしく、信任が厚かった。実際、すぐに助手として採用され、ハーバーが Kaiser Wilhelm 研究所 (後の Haber 研究所) に所長として移る際にも、正式の所員として招かれている (1912)。田丸さんは、アンモニアの生成熱と反応ガスの比熱を正確に測定し、様々な圧力や温度下での平衡定数を算出することに貢献した。こうして平衡定数 (アンモニアの生成量) に関しては、自分たちの値が正しく、強気だったネルンスト・グループのものがいい加減だったことがわかり、アンモニア合成の可能性が見えてきた。高圧反応装置の製作に腕を振るってくれた Le Rossignol のお陰で 1909 年には 175 気圧、550℃で 8% のアンモニア濃度を達成した。この時の触媒は高価なオスミウムだった。

### BASF 社によるアンモニアの工業生産

#### Bosch による高圧反応系及び Mittasch による鉄系実用触媒の開発

念願の工業化に取り組んだのは、ドイツの化学会社 BASF だった。反応系のスケールアップのために必要な高圧材料や触媒の開発という難関をクリアしながら、1913 年には、年間生産量 6500 トンのアンモニア・プラントを稼働させることに成功した。高圧反応系の設計と材料開発は主として Carl Bosch (図 ③ d) が担当した。Bosch が化学科卒ではなく、金属工学科卒だったからこそ成し遂げ得た仕事だと言われている。触媒を担当したのは、Alwin Mittasch (図 ③ e) で、1 万回以上の実験を繰り返して、比較的安価で高温高圧に耐える鉄系触媒の開発に成功した。この触媒より優れたものはその後長く見つからなかった。

### 2 つのノーベル賞

アンモニア合成に対して 1918 年にノーベル化学賞が Haber の単独受賞という形で与えられた (Haber よりも著名で、かつ Haber を酷評していた Nernst が熱力学の第三法則の発見でノーベル賞を得たのは、2 年後の 1920 年)。Bosch は 1931 年に、高圧反応プロセスの開発者として、ノーベル化学賞を授与された。高校の教科書には、Haber-Bosch 法と記載されて

いるが、その裏には、Le Rossignol, 田丸節郎, Mittasch らが係わった多くのドラマが隠されているのだ。Haber と Bosch のその後もドラマ仕立てだ。伝記 (注 6) を参照されたい。

### 第 1 次世界大戦勃発による田丸節郎の 離独 (田丸 34 歳)

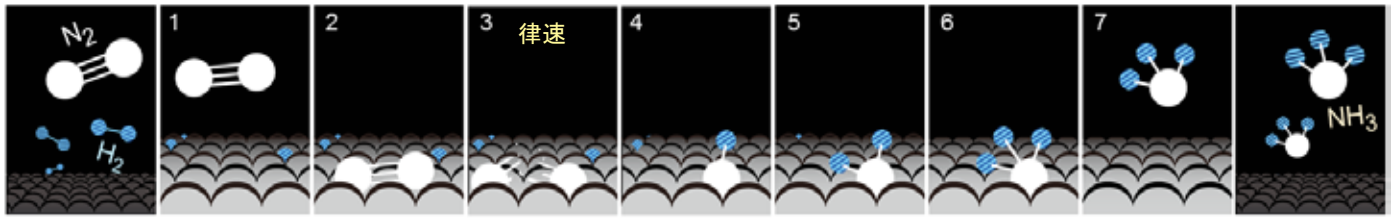
1914 年、第一次世界大戦の勃発によって、日本とドイツが敵国関係になったために、田丸さんはやむなく 6 年間過ごしたハーバーのもとを離れ、英国の Ramsay (前出)、米国ハーバード大学の Richards (1914 年ノーベル化学賞、原子量の測定) の研究室を経て、ニューヨークの高峰研究所 (創設者の高峰讓吉はアドレナリンの発見者) に籍を置いた。1917 年高峰讓吉らの働きかけで日本に理化学研究所 (理研) が設立されたのを契機に帰国し、主任研究員となった。(注 7)

### 工業大学と学術の振興に尽力した 田丸節郎

#### 東京高等工業学校 講師 (田丸 39 歳) 東京工業大学 教授 (田丸 49 歳)

1926 年 (大正 15.3) からは、蔵前にあった本学の前身である東京高等工業学校 (高等工業) の講師として応用化学科で教鞭を執る傍ら、大学昇格に向けた準備に奔走した。大学昇格は 1923 年に





④ Haber-Bosch 法によるアンモニア合成の模式図 (Modified from "Information for the public: The Nobel Prize in Chemistry 2007"). Gerhard Ertl (1936 ~)は、固体 (ここでは鉄触媒)表面に吸着された分子種の観察や同定を可能にした業績で2007年ノーベル化学賞を受賞した。

はほぼ決まっていたが、関東大震災の影響で延び、その間に、帝国大学の工学部と重複して無駄だとする反対論などが息を吹き返し、1929年の正式発足までには数年もかかった。このとき田丸さんは49歳。ここでものをいったのが田丸さんのベルリンでの見聞だ。ベルリン大学よりもベルリン工科大学の方が、応用面では活発で、はるかに大きな成果を上げていたのだ。田丸さんは工業大学の将来に大きな期待を寄せ、工業大学こそ今後の日本に必要なと熱く語っていたそうだ。大学昇格に伴い、田丸さんは初代図書館長を務めた。今も図書館の廊下に肖像写真が飾られている。

#### 学術振興会の設立 (田丸 53 歳, 病床)

学内には、工業大学としての存在を社会にアピールするべく頑張ろうという機運が満ち溢れていたが、当時は不況の真ただ中で (注8)、学生の就職難や予算の削減など厳しい逆風が吹き荒れていた。もう一つ田丸さんにとってさぞ無念だったろうと思われるのは、若いころから無理に無理を重ねた働き過ぎがたたりに、健康を害していたことだ。それでも田丸さんは、研究室の若手13名 (注9)のために研究費の獲得に奔走するかたわら、「科学の振興が国家の繁栄につながる」との信念のもとに日本学術振興会 (学振) の設立にも尽力した。実際には学振の生みの親とっていいが、田丸さんは「日本では有名になつたらおしまいだ」が口癖だったらしく、縁 (椽) の下の力持ちに徹した。学振が発足したのが1932年12月28日。それを目前に田丸さんは病床に伏すことになってしまった (注10)。孫の大山

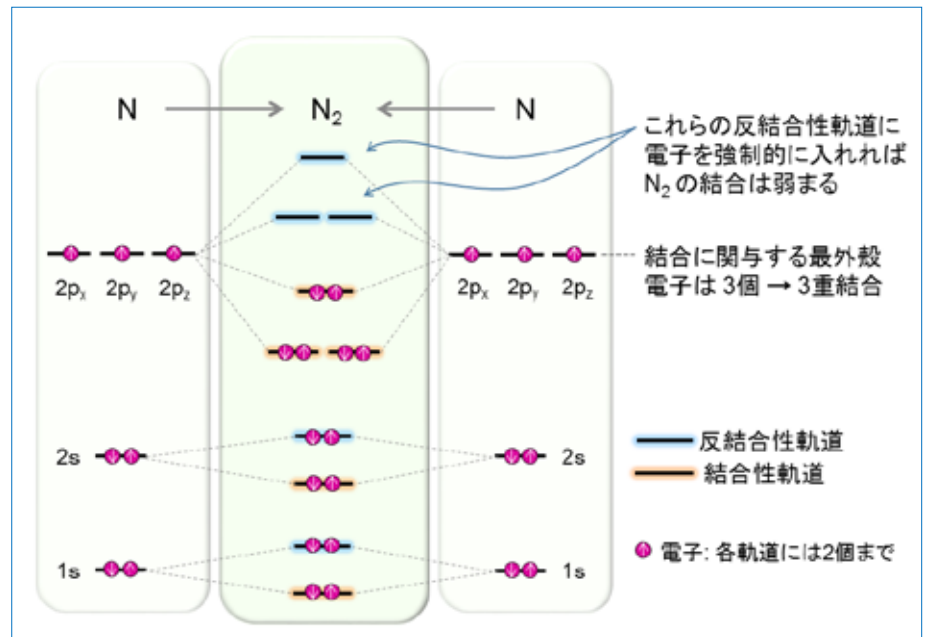
秀子 (立教大学 教授) が本学で博士号を得ているのは何かの縁かもしれない。

## 2. 本学におけるルテニウム触媒の開発物語

### 序1: 長く君臨した鉄 (Fe) 触媒

最初に実用的なアンモニア合成触媒を開発したのは、BASF 社の Mittasch (1869 ~ 1953) を中心とするグループだ。彼らは、20台もの合成装置を使って、種々の鉄や鉄鉱石、さらにはこれらに添加物を加えたものについて手当たりしだいに試した。数ヵ月したところで BASF 社に保管されていた標本のひとつ (スウェーデン産の磁鉄鉱) が

優れた触媒活性を示すことが分かった。1909年11月6日のことだ。この鉱石試料を徹底的に分析することにより、鉄成分 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 以外に、促進剤として働くアルミニウム化合物 (アルミナ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とカリウム化合物 (酸化カリウム,  $\text{K}_2\text{O}$ ) の存在が重要であることが明らかになり、その後1世紀以上にわたって使われることになる触媒が誕生した。ここに至るまでに20,000回以上の探索実験が行われたそうだ。この触媒は、Mittasch 触媒ないしは2種類の促進剤が添加されていることから2重促進鉄触媒 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ ) とよばれている。その後開発された3重促進鉄触媒は  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—K}_2\text{O}$  と表記される。



⑤ 窒素分子の電子配置と安定性。窒素原子 (N) の場合、原子核の周りに7個の電子 (●) が存在し、それらが決められた軌道上 (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>) を回っている。N 原子同士が近づくと、軌道は、よりエネルギーの低い安定な軌道 (結合性軌道) と不安定な軌道 (反結合性軌道) に分かれる。エネルギー準位の低い軌道から順に電子が2個まで入るので、N<sub>2</sub> の場合は、中央の縦列に示すように、最上位の反結合性軌道のみが空の3重結合状態で安定化する。これに外部から強制的に電子を付加すると、それらの電子は反結合性軌道にしか入ることが出来ず、N<sub>2</sub> 結合は弱くなり解離しやすくなる。

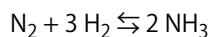
	素反応	化学量数
i	$N_2 \rightarrow 2N^{(a)}$	1
ii	$H_2 \rightarrow 2H^{(a)}$	3
iii	$N^{(a)} + 3H^{(a)} \rightarrow NH_3^{(a)}$	2

(a), adsorbed; 触媒に吸着された分子種

### ⑥ アンモニア合成ステップの化学量数

#### 序 2: 触媒の作用機構の解明が 新触媒の開発につながった

アンモニアは鉄触媒の上でどのように合成されるのだろうか？ さらには、アルミナと酸化カリウムの促進効果はどのような仕組みで発揮されるのだろうか。これらは、誰もが持つ疑問で、盛んに研究された。



上記反応式から分かるように、[i] 窒素-窒素結合 ( $N \equiv N$ ) と [ii] 水素-水素結合 ( $H-H$ ) を切断し、[iii] 窒素-水素結合 ( $N-H$ ,  $HN-H$ ,  $H_2N-H$ ) を形成することが必要だ(図⑥)。トレーサー実験から、ii と iii の反応は十分に速く、ステップ i が遅いこと、すなわち律速段階であることがわかった(図④ 3)。安定な  $N \equiv N$  の3重結合を切断するには高い活性化エネルギーが必要であることは容易に想像できることから(図⑤), 1940年頃には反応機構(注11)もほぼ解明されたと思われていた。

ところが1952年から53年にかけて、北海道大学の触媒研究所から意外な実験結果が報告された。化学量数(注12)という新概念を導入し注目されていた堀内壽郎(1901~1979)が、この概念をアンモニア合成に適応すべく、榎本三郎(当時宇都宮大学助教授、後に富山大学教授)らと実験をしたところ予想と異なる数値が得られたのだ。図⑥の反応回転数が示すように、 $N \equiv N$  の解離が律速段階ならば化学量数は「1」となるはずが、「2」という結果になり、 $N-H$  結合の形成が律速段階である可能性を示したのだ(注12 & 13)。世界中が大騒ぎになった。



Hugh Taylor (1890 ~ 1974)

尾崎さんの留学先のボス。触媒表面の活性部位の概念を提唱。原爆製造のためのマンハッタン計画で重水製造用の触媒を開発。敬虔なクリスチャンで、化学と信仰について話題提供することも多かった。New scientists, No. 267, p. 784, December 28, 1961.



あつむ  
尾崎 萃  
(1920 ~ 2013)

東工大 燃料工学 1943, 燃料科学研究所 助手 1945, 資源研 助教授 1957・教授 1962・名誉教授 1981。自転車通勤で健康維持。大学紛争の頃に Ru 触媒開発。



あいか  
秋鹿 研一  
(1942 ~)

東工大 化学工学 1964, 博士 1969, 助手 1969・助教授 1981・教授 1992・名誉教授 2005。尾崎研の五輪(ラーメンを食べながらの週5回の輪講)で鍛えられた。

### ⑦ ルテニウム触媒 (Ru/C/K) の開発者。

#### ルテニウム触媒の開発に道をつけた 東工大

##### きっかけは尾崎萃の渡米 (1957)

確立したかに見えたアンモニアの合成機構が、北大からの報告で再検討を迫られていた頃、本学の尾崎萃(図⑦ a)は在外研究員として2年間(1957.9~1959.7)プリンストン大学の Hugh Taylor (上写真) 研究室に滞在することになった。Taylor さんは同位体と触媒の専門家として著名な研究者だった。尾崎さんが受け入れを打診した時は、Taylor さんは67歳で、かつ学部長として多忙で研究室をほぼ閉じていたが、尾崎さんを最後の共同研究者として快く迎え入れてくれた。Taylor 研究室はトレーサー実験を得意としていたので、尾崎さんは本学でおこなっていた仕事の延長として、エチレン重合のトレーサー実験をするつもりだったが、プリンストン大に着いてディスカッションしているうちに、問題となっているアンモニアの合成機構を調べてみようということになった。

尾崎さんは、北大の堀内さんらと一緒に、「触媒討論会」の世話人をしていたので、アンモニアの合成機構がホットな話題であることはよく承知していた。尾崎さんと Taylor さんが狙ったのは、

重水素同位体効果からの反応機構の解明だった。すなわち、 $N_2$  と  $H_2$  を原料にした場合 ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ) と  $N_2$  と  $D_2$  を原料にした場合 ( $N_2 + 3D_2 \rightarrow 2ND_3$ ) ではどちらが速く反応が進むかを比較することにより、律速段階を決定することにしたのだ。4ヶ月近くかけて装置を組み上げ、実際に測定してみると、後者の方が2~3倍も速いことが分かった。これは予想外で、堀内グループの主張を否定する結果だった。さらに、反応条件を変えて測定を繰り返し、速度定数を算出した結果も従来の Temkin-Pyzhev 説(注11) ( $N \equiv N$  結合の切断が律速段階)を支持した。(注14)

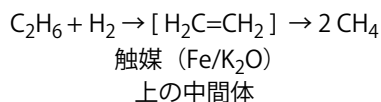
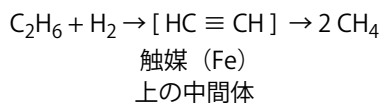
しかし従来の説では、重水素同位体効果すなわち  $D_2$  で反応が速まる理由が説明できない。そこで尾崎さんは、Temkin-Pyzhev 式の吸着項が  $H_2$  と  $D_2$  で異なる結果になっていることを手掛かりに解析を進め、次のような結論に達した：触媒表面を覆っている分子種は  $N_2$  と考えられていたが、生成物の  $NH_3$  が解離してできる  $NH$  も表面に結合でき、それが  $N_2$  の結合を阻害すると仮定すれば、すべてうまく説明できる。速度論的な同位体効果ではなく、平衡論に起因する同位体効果であることが明らかになった。



## 秋鹿研一らの活躍

アンモニア合成では触媒表面への吸着分子は  $N_2$  というのが定説だったが、尾崎さんは  $NH_3$  だという新説を提唱すべく、張りきって帰国した。しばらくして尾崎研究室に修士1年生としてやってきたのが秋鹿研一だ(1964.4, 図7b)。秋鹿さんは学部4年次の卒業研究では久保田 宏 研究室に所属していた；久保田さんは北海道大学時代にアンモニア合成の経験があり、尾崎さんとも親しかった関係で移籍に協力してくれた。尾崎さんと秋鹿さんのグループの研究は、新触媒の開発へと発展していくが、その過程を簡単に辿ってみよう。

まず触媒成分 ( $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ) の組み合わせを変えて、吸着される分子種を調べてみたところ、 $K_2O$  が含まれる場合のみ  $NH_3$  で、他の組み合わせでは  $N_2$  だった。2重促進鉄触媒中の促進剤(助触媒)であるアルミナ ( $Al_2O_3$ ) については、鉄の表面積を広くする働きをしているらしいことは分っていたが、酸化カリウム ( $K_2O$ ) の働きは不明だった。それを解く鍵をにぎったことになる。ここで思い出したのが、Ciminoら(1954)の論文だ(注15)。彼らは、鉄触媒(or ニッケル触媒)によってエタンを水素化分解してメタンにする時に、 $K_2O$  があると、反応の吸着中間体が次式のように変わることを報告していた：

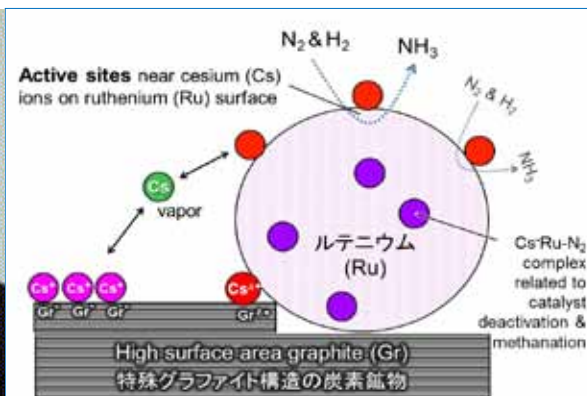


これは、 $K_2O$  が鉄への電子供与体として働き、その電子によって炭素間の結合が活性化され、切れやすくなっていることを意味する。同じことがアンモニア合成の窒素分子 ( $N \equiv N$ ) にも起きているに違いないと考えたわけだ(図5の波矢印)。実際に  $K_2O$  よりも電子供与性が高い  $K$  そのもので試してみると、活性が10倍にもなった。



Steve Tennison

BP社で炭素材料の開発に関わり、最近ではMAST Carbon社を起業し、Directorをしている。秋鹿さんの世話で1996年来日。



⑧ 尾崎/秋鹿のルテニウム触媒 (Ru/C/K) を改良した BP 社の実用ルテニウム触媒 (Ru/Graphite/Cs<sup>δ+</sup>) の概念図。● represents Cs<sup>δ+</sup>Gr<sup>δ+</sup> adsorbed on graphite surface, partial charge transfer complex; responsible for catalyst activity.

エキサイティングな局面を迎え、次の一手を思案中に浮かんだのが、ポリエチレン触媒 Ni/C/Na だった。ポリエチレンは、エチレン ( $CH_2 = CH_2$ ) を重合させた高分子化合物 ( $-CH_2-CH_2-$ )<sub>n</sub> で炭素-炭素結合の変化、すなわち2重結合が弱まり水素が付加して1重結合へと変化していることを考えれば、上記推論と同じ理由で、Ni/C/K を作れば、アンモニア合成にも使えるはずだ。予想は当たった。Ni を活性炭 (C) に沁み込ませた後に、還元処理し、K を蒸着して試してみるとアンモニアができた。Ni が使えるならば、他の遷移金属元素も試してみようということで、最終的にルテニウム (Ru; Ru は周期表で Fe の下) が最適であることがわかった。新触媒 Ru/C/K の誕生だ。1970年6月に特許をとり、1971~72年にかけて論文として発表した。(注16)

新触媒誕生の瞬間：1970年4月10日の秋鹿さん(当時は助手)の実験ノートには、世紀の発見を目の当たりにした時の興奮が記されている。その様子を再現してみよう。金属カリウムは水分に触れると爆発する(注17)；危険な実験なので秋鹿さんは自分で実験することにした。活性炭に5%のルテニウムを加えて水素還元し、さらに金属カリウムを添加した触媒 (Ru/C/K) 2.5 g をガラス製気体循環型反応器へ入れ、窒素と水素の混合ガスを導入し、315°C で反

応を行った。生成したアンモニアは液体窒素で冷却したトラップに凝縮される仕組みになっているので、その分だけ系内の体積が減る。この変化をガスビュレットで追跡していたのだが、水銀面があまりの速さで上昇するのに我が目を疑ったようだ。

## 20年の歳月を経てようやく表舞台へ

新触媒の問題点とその克服：Ru系触媒 (Ru/C/K) は新しいアンモニア合成触媒として注目されたが、水素 ( $H_2$ ) の圧力が高くなると活性が低下してしまうことが明らかになった。Ru触媒表面が  $H_2$  によって被覆され、窒素 ( $N_2$ ) が吸着できなくなるのだ。この欠点を克服しないと実用触媒として使えない。さらに、活性炭 (C) も高温高圧の反応条件下ではメタン化 ( $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ ) してしまう恐れがある。本学及び日揮などのグループが、これらの問題解決に挑んでいた時に、BP社 (British Petroleum; 略号の方が正式社名) のTennison(上写真)らが、尾崎や秋鹿らの発表にヒントを得て、Ru系触媒の特許を申請した(1979)。BP社ではヘキササンからベンゼンへの改質触媒として、特殊なグラファイト(黒鉛、炭素からなる元素鉱物)を開発し、HSAG (High surface area graphite) と名づけていたが、このHSAGを活性炭の代わりに用いることにより(図8)、メタン化耐性を高めることに成功した



⑨ 触媒に関する国際学会 (TOCAT, 1992年5月) で討論中の秋鹿さん (左, 50歳) と Ertl さん (右, 55歳)。

のだ。BP社の触媒は従来のものに比べ、20倍も高い触媒能を有し、より低温かつ低圧で高活性を保持する (Kの代わりにより強力な電子供与体であるセシウムCsを用いている; Csは周期表でKの2つ下)。水素被毒による触媒活性の低下問題は、(i)水素分圧をH/N比で3から2に下げ、(ii)従来の鉄系触媒プロセスの下流に新規ルテニウム触媒反応系を配置するという新旧の組み合わせで解決している。(注18)

このようにBP社は、グラファイト(HSAG)を担体とするRu触媒を用いた

アンモニア製造プロセスの開発に取り組み、パイロットプラントでその実効性を確かめた。この技術はその後、米国のKellogg社に移転され、1992年にカナダで工業運転が開始された。秋鹿さんたちがRu/C/K触媒を見つけて新プロセスへの道を開いてから20年の歳月を経てようやく陽の目を見たの

だ。Kellogg社の新旧併用技術 (Kellogg Advanced Ammonia Process, KAAP) を採用した工場は、すでに世界の7ヶ所で稼動し、省エネに貢献している。

**基礎研究者も注目:** 秋鹿/尾崎さんらの仕事は、触媒の作用機構を研究している人たちにとっても興味深いものだった。特に、第3のノーベル賞候補と目されていた Gerhard Ertl (マックス・プランク財団フリッツ・ハーバー研究所教授) から、Ru触媒の研究をさせて欲しいという手紙が来たときは嬉しかったそうだ。Ertl (エルトゥル) さんは、

鉄触媒上のアンモニア合成反応の素過程を、単結晶表面を用いることにより原子レベルで追跡することを可能にし(図④)、反応機構を目に見える形で確立した表面科学者として有名だった。国際会議では、よく議論したそうだ(図⑨)。Ertlさんは1992年に日本国際賞、2007年にノーベル化学賞を授与された。秋鹿さんは2003年に文部科学大臣賞研究功績者に選ばれている。

### 3. 東工大発の次世代アンモニア合成触媒

細野研究室と原研究室のコラボ

序: 細野秀雄とセメント材料の出会い

細野さん(図⑩a)は、名古屋工業大学の助手になりたての頃、学生実験で不思議な現象に出会った。学生たちがセメント(注19)を作るのを脇で見ていた時だ。白い粉末を2つ混ぜて、加熱しながら脱炭酸し溶融しているだけなのに色がつくのだ。それもかなり濃い黄色で、無色になるものと思込んでいた細野さんには驚きだった。不純物



都立大で恩師の川副さん(右)と出会った頃の細野さん(左)

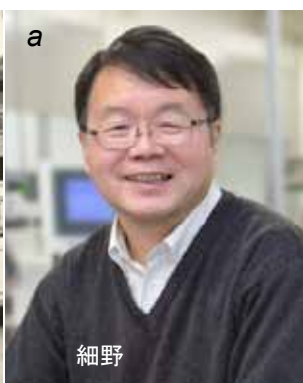
細野

川副

かわぞえ

川副 博司 (1939 ~)

東京都立大学 工業化学科 1966年卒、助手を経て、本学助教授(1988)、教授(1990)、1999年3月定年退職。「...評論家は頼りにならない。神様も教えてはくれない。現場に生きる我々はそれでも行動しなければならない。...本当に必要だと思うことを迷いながらも厳選して...」

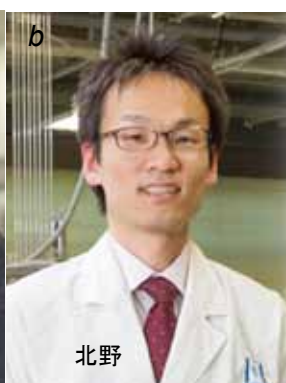


a

細野

細野秀雄 (1953 ~)

埼玉県生まれ。東京都立大学 博士 1982、名古屋工業大学 助手、1988年9月 ~ 1989年8月 バンダービルト大学 研究員、名工大 助教授 1990、東工大 助教授 1993・教授 1999。「研究とは、人と違ったことをやる孤独な仕事だ。その人がいなかったら出来なかった仕事が最もオリジナリティーがあるのだ。」



b

北野

北野政明 (1979 ~)

大阪府立大学 応用化学科 2001、博士 2006、神奈川科学技術アカデミー研究員を経て、2009年本学応用セラミクス研究所特任助教、2015年から元素戦略研究センター准教授。何かよくわからないことがあれば、徹底的に調べ、迷ったら敢えて苦勞する道を選ぶようにしている。



c

原

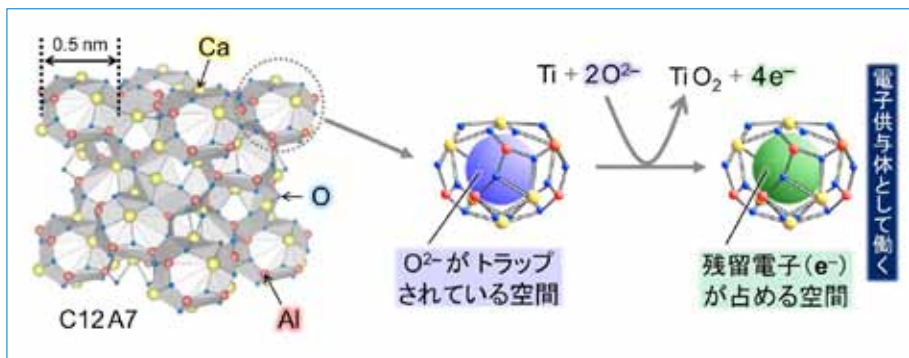
みちかず

原 亨和 (1965 ~)

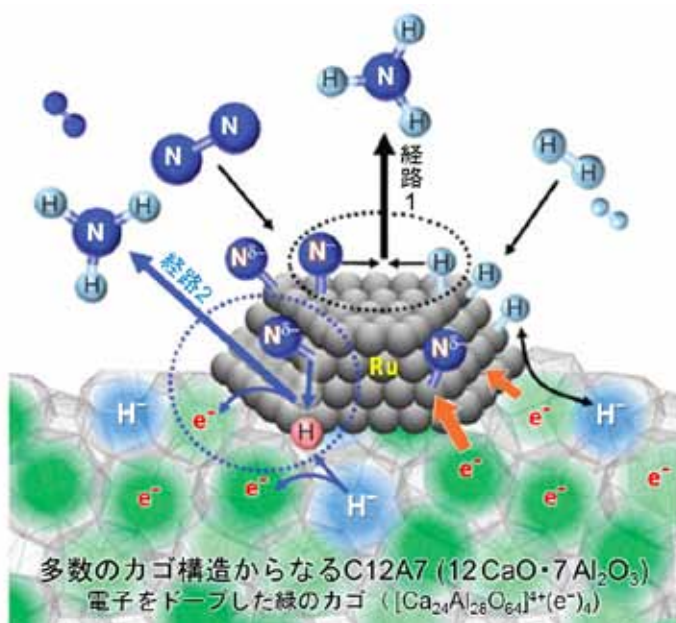
理科大 化学 1987、東工大 博士 1992、東芝 研究員を経て、本学 助手 1996・助教授 2000・教授 2006。この間の1999年に米国ペンシルバニア州立大で研究員。中学のときの石油危機で理系を志した。「環境に負荷を与えずに、化学資源とエネルギーを生み出す革新的触媒と材料を創生したい。」

⑩ 次世代ルテニウム触媒 (Ru/C12A7:e<sup>-</sup>) 開発チームの主要メンバー。





- ⑪ C12A7に金属チタン (Ti) を付け高温処理すると、C12A7のカゴにトラップされた  $O^{2-}$  が酸化チタンとして脱離 ( $Ti + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 4e^-$ )、カゴの内部には電子のみが残る。



- ⑫ 細野 / 北野 / 原らが開発したアンモニア合成用の次世代ルテニウム触媒 (Ru/C12A7 or Ru/C12A7:e⁻) の作用機構 (Modified from Kitano et al., *Nat. Commun.* 6, Article number 6731, 2015)。

のせいではないかと疑った細野さんは、高純度の試薬を使って自分で試してみた。結果は同じだった。さらに、急冷して透明なガラス状にしたものを再加熱してみると気泡 (酸素  $O_2$ ) が多数発生した。それまでセメントといえば、コンクリートを固めるときに使う何の変哲もない物質と思っていたが、これだけ不思議な挙動をすると、面白い研究材料になるに違いない。そう思った細野さんは、不思議な現象がどうして起こるのか、そのメカニズムの解明にのりだした。

当初は、興味半分 (しいて言えば材料化学者の勤) で始めた仕事で、細野さん自身もセメントと同類の酸化

(IGZO: インジウム In, ガリウム Ga, 亜鉛 Zn の酸化物) が透明半導体になって、その薄膜トランジスタが、これまで使われてきたアモルファスシリコン薄膜よりも1桁高い性能を示し、高精細な液晶ディスプレイや大型有機ELテレビなどの駆動に実用化されるとは夢にも思っていなかった。ましてや、学生実験室での出来事が人類を救うであろう次世代アンモニア触媒の開発につながるとは想像だにできなかった。細野さんは子供の頃からガラスのような透明なものに強い執着心を抱いてきた。そんなわけで、都立大 (現 首都大学東京) の学生時代から世話になっている川副博司 (都立大を経て、1988年から本学教員、

1999年3月定年、図⑩の左) から、東工大に来ないかと声がかかった時は喜び勇んで着任した。川副さんがテーマにしていたのが透明半導体の開発だったからだ。

細野さんの守り神ともいべきマスコット物質はセメントの一種 C12A7 ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) だ (図⑪)。C12A7の研究に際しては、先ずバルクの電子状態を調べ、次いでその表面の構造と電子状態的に絞って徹底的に攻めたそう。具体的には光電子分光と電子状態計算、そして走査型トンネル電子顕微鏡などを駆使して、この物質のユニークな特徴を明らかにしながら、電子のドーピングなどを行うことにより、セメントを機能性材料に変えていった。“錬金術”とまで讃えられる見事な成果だ：C12A7は、もともと絶縁体だが、その結晶構造の特殊性 (微細なカゴ構造の集合体) を解明し、その中に入っている酸素イオン ( $O^{2-}$ ) を電子 ( $e^-$ ) で置換したものが C12A7 電子化物 (iC12A7:e⁻) である。ここで電子化物とは、電子が陰イオンとして働く化合物の総称。電子の置換量によって、透明な半導体 (2002)、金属 (温度を下げると電気抵抗が下がる、2007)、そして超伝導体 (2007) に変身することを実証した。目の付け所がよく、大鉦脈を掘り当てたのだ。C12A7 電子化物のユニークな性質は、電子を金属のカリウムと同程度に放出しやすいのに、化学的にも熱的にも安定なことだ。相反する性質を兼ね備えたことを見出したことが、いろいろな応用を検討するきっかけとなった。

これらのブレイクスルーの背景として次のことは忘れてならない：C12A7 電子化物の表面のカゴ構造は壊れやすく、壊れた状態では電子を保持できないので、表面は絶縁体になり、電子の放出しやすい性質も失われてしまう。しかし、細野さんたちは、壊れたカゴを修復する方法 (熱アニーリング) を見つけ、C12A7 電子化物 本来の性質を表面にお



いても引き出すことに成功した。戸田喜丈（当時大学院生）の活躍に負うところ大だそう。

以上のような研究によって、セメント C12A7 の構造と性質及びその操作法が明らかになってくると、C12A7 電子化物の表面に形成された多数の小さなカゴ状空間に電子を充填（ドーピング、図 10）したものは、電子を放出しやすく、しかもアルカリ金属と違って化学的にも熱的にも安定という理想的な電子供与体になると期待される（図 11）。電子供与体といえばアンモニア合成触媒で要となる促進剤（助触媒）がそうだった。たとえば、本学の尾崎や秋鹿によって開発されたルテニウム触媒（Ru/C/K）の場合は、活性炭とアルカリ金属の混合物（C/K）が電子供与体の役割を果たしていた。この改良型である BP 触媒（図 12, Ru/Graphite/Cs<sup>+</sup>; 周期表で K の下が Rb, さらにその下が Cs）は、電子供与体を Graphite/Cs<sup>+</sup> に変えたものだが、水素による被覆阻害など改善すべき点が残されている。ここまですれば、細野さんでなくとも、アンモニア合成に興味のある人ならばピンとくる。Ru と C12A7 を組み合わせた Ru/C12A7 を持ち望まれていた次世代のアンモニア合成触媒になるのではないかと。

#### 細野さんの研究姿勢

工業化学科で基礎教育を受けたこともあって、細野さんは学生の頃からアンモニア合成に興味を持っていた。Haber-Bosch 法で使われている Mittasch の鉄触媒が 100 年近く経過した今も現役で、最近ようやくルテニウム触媒と併用されるようになってはいるが、「いくらなんでも、そろそろ新しいものが出てもいいのではないか」という気がして、トライすることにした。人々の生活をより良くするため（For better life）というよりは、人間が生きるために本質的に役に立つ仕事をしたい（Essential for life）という欲求を満たしてくれるテーマでもあった。

#### 田丸さんの孫弟子の登場

#### 原亨和グループとの共同研究

同じすずかけ台キャンパスに触媒の専門家である原亨和（応用セラミックス研究所教授、10 c）がいたので、共同研究を打診するために訪ねた。細野さんは、原さんの第一声をよく覚えている：「先生、本気ですか。アンモニア合成にはたたりがあるといふ噂ですよ。討ち死にした人も多く、今では挑戦者はほとんどいません（注 20）。確かに“アンモニア”は触媒研究の最高峰ですが…。そこで細野さんは、上述のような C12A7 のユニークな性質を説明し、「決して無謀ではなく、勝算のあるプロジェクトで、本気だ」と答え、「じゃ、やりましょう」ということで共同研究がスタートした。ちなみに、原さんが触媒化学者を目指すきっかけになったのは、授業で聞いた Haber らのアンモニア合成物語だったそう。その時の講師が田丸節郎の次男（田丸謙二、東大定年後に理科大教授）だったというから、原さんは Haber 研でアンモニア合成に取り組んだ田丸さんの孫弟子にあたる。これも不思議な巡り合わせだ。

#### 狙い以上のドンピシャリ

後は説明不要だろう。C12A7 に電子をドーピングして電子供与体（C12A7:e<sup>-</sup> と表記）とし、これにルテニウム（Ru）の微粒子を結合させた新しい触媒（Ru/C12A7:e<sup>-</sup>）を作り、その触媒能を調べたところ、従来の Ru 触媒より 1 桁も大きい活性を示した。さらにこの触媒では Ru 触媒の最大の欠点である水素被毒による反応阻害が起きない。その理由は、C12A7 電子化物の表面のカゴが水素を可逆的に出し入れすることができるからだ。このようにして、加圧下でもアンモニア合成効率が低下しない優れたものであることが分かった（2012）。実際に実験を行った北野政明（当時原研の特任助教、現元素戦略研究センター准教授、10 b）や井上泰徳（原研の院生、現 PD）らの努力のお陰もあって、2015 年には新触媒の

作用機構も解明された（図 12）（注 21）。一刻も早い実用化が待たれる。

#### 地球の生態系のバランス

アンモニア合成の効率化には、肥料のみならずエネルギーの観点からも期待が寄せられている。現在、水素エネルギー社会の実現を目指して種々の技術開発が進められているが、アンモニアは水素のキャリア（運搬・貯蔵役）として注目されている。水素を水素吸蔵合金に吸着させる方式等よりも、水素をアンモニアに変換し、液化して（注 22）貯蔵運搬した方がはるかに効率的だからだ。秋鹿さんは、アンモニア合成の専門家としての経験をかかれ、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム「エネルギーキャリア」の研究統括という重責を担っている。

このように食糧とエネルギーの両面から期待が寄せられているアンモニア合成だけに、新触媒の開発によって、これまで以上に製造プロセスの省エネ化が進めば、持続可能な社会を模索する私たち人類にとって、何よりの朗報になるにちがいない。

(注 1) UNFPA「世界人口白書 2014」によれば、全人口は 72 億 4,400 万人。UNFPA: United Nations Population Fund (国連人口基金)。

(注 2) 広瀬茂久、「蔵前ゼミの印象記」2014 年 5 月分、<http://www.bio.titech.ac.jp/event/kuramae.html>。千田篤、『世界の食糧危機を救った男—稲塚権次郎の生涯』、家の光協会、1996 年。

(注 3) 山本明夫、「化学と工業、西、東、第 2 回 窒素固定実現までのドラマ」、化学と工業、60 巻 7 月号、719–721、2007。

Susan A. Topham, The History of the Catalytic Synthesis of Ammonia. In: *Catalysis, Science and Technology* (J. R. Anderson and M. Boudart, eds.), Vol. 7, Springer, Berlin, 1985.

空气中窒素の人為的固定の必要性を

いち早くした指摘した人物として Sir William Crookes (1832–1919) がよく引き合いに出される (*Chemical News*, 78, 125, 1898)。

(注4) 田丸謙二, 「日本の科学者 第9回 田丸節郎 (1879 ~ 1944)」, 化学史研究 27 卷, 1 号, 16–22, 2000。

田丸謙二, 大山秀子, 「認定化学遺産 第 012 号 田丸節郎資料 (写真及び書簡類) —Fritz Haber との交流と学術振興」, 化学と工業 65 卷 7 月号, 536–538, 2012。

**Hideko Tamaru Oyama**, “Setsuro Tamaru and Fritz Haber: Links between Japan and Germany in science and technology”, *The Chemical Record* 15, 535–549, 2015.

(注5) Robert Le Rossignol: ノーベル賞の共同受賞はならなかったが, Haber の片腕として働き, 賞金や特許料は分かち合った。高圧・高温バルブのパイオニア。

University College London (UCL) の Ramsay 研究室でトレーニングを受けた後, Ramsay の勧めでドイツに留学することになった。留学先として 2 つの候補 (Richard Abegg と Fritz Haber) があり, Ramsay は Abegg 研究室を強く薦めたが, Le Rossignol は Haber 研を選んだ。理由は, Abegg 研には英国の若手が既に多く在籍しており, ‘too many Englishmen there’ と噂されていたからだ。この選択がなければ, Haber のノーベル賞もなかったかもしれない。出典: ChemUCL Newsletter 2009。

(注6) Thomas HAGER 著, 渡会圭子 訳, 「大気を変える錬金術 —ハーバー、ボッシュと化学の世紀」, みすず書房, 2010。

・宮田親平, 「毒ガス開発の父ハーバー — 愛国心を裏切られた科学者」 (朝日選書 834), 朝日新聞社, 2007。

・山本明夫, 「化学と工業, 西, 東, 第 3 回 F. ハーバー — ドイツを愛したユダヤ人化学者の栄光と悲劇」, 化学と工業, 60 卷 9 月号, 891–892, 2007。

・島尾永康, 化学大家 -387 「フリッツ・ハーバー」, 和光純薬時報 69 卷,

2 号, 2–4, 2001。

・廣田鋼藏, 「アンモニア合成法の成功と第一次大戦の勃発」, 現代化学 1975 年 2 月号, 60–67。

(注7) (1) 田丸さんは, 理研に備えるべき諸設備の調査のために, 第一次世界大戦直後にドイツを再訪し, 科学機器以外にも貴重な科学文献が大量に売りに出されているのを見つけ, 資金繰りに苦労しながらも, 入手することに成功した。その一部が本学の図書館にも寄贈された可能性があるので調べて欲しいという依頼が, 2011 年 5 月に関西大学の朝治啓三 (文学部 教授) からあり, 図書館に保存されている古い図書受入原簿を調べたが見つからなかった。一部 (21,563 冊) は大阪府立中央図書館に「住友文庫 \*」として所蔵されている。

\* 森中和子, 「住友文庫の資料調査について」, 大阪府立図書館紀要 24 卷, 13–16, 1988。本学の教授だった山崎俊雄 (1916 ~ 1994, 科学史) もこの文庫を研究対象にしている: 「大阪府立図書館所蔵住友文庫目録」, 科学史研究 21 卷, 42–48, 1952。

(2) 第一次世界大戦後, 日本でも国策としてハーバー法によるアンモニア合成技術の開発を目的として, 臨時窒素研究所が大正 7 年 (1918) に設置されたが \*\*, なぜか 田丸さんはこのプロジェクトには関わらなかったようだ。

\*\* 亀山哲也, 「日本の近代化学工業創出の原点 — 国産技術によるアンモニア合成 (東工試法) の開発と企業化」, 化学と工業 66 卷 7 月号, 547–549, 2013。

(注8) 1929 年 (昭和 4) のウォール街の株価大暴落と 1930 年前後の世界大恐慌。

(注9) 永廻登 (東大, 化学 1927, 助教授), 塩見賢吾 (後の東大教授), 安藤暹 (東大, 化学 1927, 助手), 佐藤一雄 (京大, 化学 1932, 研究助手) らを始めとするメンバーで, 多い時で総勢 13 名。研究テーマとしては, (1) ドイツにおける研究の流れを汲む熱力学的な精密測定に加え, (2) 錫 Sn の化学, (3) 無機化合物の熱解離平衡の新測定, (4) 化学反応速度論, (5) 燃料電池,

(6) 木材の物理化学的性質の解析, 及び一番力を注いだと思われる (7) 活性炭の基礎研究と工業生産などに取り組んだ。

(注10) 田丸さんの体調に関しては, 後に田丸研究室の後継者となった佐藤さんがこう記している: 「今まで 1 日も休まれたことのない先生が, 1932 年 5 月 16 日から突然出てみえられないことになったので研究室は途方にくれた。その年は面会謝絶のうちに暮れたが, 年が改まると先生から月に 1 回報告書を出すようにと命令があり, これに対し綿密な検討指導のお手紙が来るようになった。先生は病床にあっても研究のことは常に熱心に考えておられたが, 次第に研究者の数が減るのはどうしようもなかった」。出典: 佐藤一雄, 「日本の化学を築いた人たち (XXXVII) 田丸節郎博士」, 化学 19 卷, 2 号, 132–135, 1964。巻頭にグラビアあり。

(注11) **Temkin, M., and Pyzhev, V.**, Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts, *J. Phys. Chem. (USSR)* 13, 851, 1939..

(注12) 化学量数 (Stoichiometric number) は 1948 年に提案され, 次の論文で一般化された。

**Horiuti, J.**, Stoichiometric number and universal kinetic law in the neighbourhood of equilibrium I, *Proc. Japan Acad.* 29, 160–163, 1953.

(注13) **Enomoto, S. and Horiuti, J.**, Stoichiometric number of ammonia synthesis reaction, *Proc. Japan Acad.* 28, 499, 1952.

(注14) **Ozaki, A., Taylor, H., and Boudart, M.**, Kinetics and mechanism of the ammonia synthesis, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 258, 47–62, 1960.

(注15) **Cimino, A., Boudart, M., Taylor, H.**, Ethane hydrogenation-cracking on iron catalysts with and without alkali, *J. Phys. Chem.* 58, 796–800, 1954.

(注16) 特許: USP 3770658。

論文: **Ozaki, A., Aika, K., and Hori, H.**, A new catalyst system for ammonia synthesis, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44,



3216, 1971.

**Aika, K., Hori, H., and Ozaki, A.,** Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal I. Ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali metal, *J. Catal.* 27, 424–431, 1972.

(注 17) **Mason, P.E., Uhlig, F., Vaněk, V., Buttersack, T., Bauerecker, S., & Jungwirth, P.,** Coulomb explosion during the early stages of the reaction of alkali metals with water, *Nature Chemistry* 7, 250–254, 2015.

(注 18) **Brown, D.E., Edmonds, T., Joyner, R.W., McCarroll, J.J., Tennison, S.R.,** The genesis and development of the commercial BP doubly promoted catalyst for ammonia synthesis, *Catal. Lett.* 144, 545–552, 2014.

(注 19) 炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ , 加熱すると脱炭酸され  $\text{CaO}$  となる) とアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を混ぜて高温で熔融し、冷却後、微粉碎するとセメント (アルミナセメントの一種,  $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ , **C12A7** と略記) ができる。

(注 20) 参考までに日本発の研究論文としては以下のものがある：

(1) **Shima, T., Hu, S., Luo, G., Kang, X., Luo, Y., Hou, Z.,** Dinitrogen cleavage and hydrogenation by a trinuclear titanium polyhydride complex, *Science* 340, 1549–1552, 2013.

(2) **Tanaka, H., Arashiba, K., Kuriyama, S., Sasada, A., Nakajima, K., Kazunari Yoshizawa, K., & Nishibayashi, Y.,** Unique behaviour of dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing pincer ligand towards catalytic formation of ammonia, *Nature Communications* 5, Article number 3737, 2014.

(3) **Oshikiri, T., Ueno, K., and Misawa, H.,** Plasmon-induced ammonia synthesis through nitrogen photofixation with visible light irradiation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 9802–9805, 2014.

その他参考：西林仁昭，“鉄触媒は「窒素固定能」を秘めていた！—常

温常圧の窒素ガスからのアンモニア変換に光明”，化学 68 巻，6 号，37–42，2013。◆三澤弘明，“光アンテナ搭載型人工光合成システムによる空中窒素固定—水素キャリアとしてのアンモニアの合成を目指して”，化学と工業 68，1012–1014，2015。

(注 21) (1) **Kitano, M., Inoue, Y., Yamazaki, Y., Hayashi, F., Kanbara, S., Matsuishi, S., Yokoyama, T., Kim, S.-W., Hara, M., & Hosono, H.,** Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, *Nature Chemistry* 4, 934–940, 2012.

(2) **Kitano, M., Kanbara, S., Inoue, Y., Kuganathan, N., Sushko, P.V., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H.,** Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis, *Nature Communications* 6, Article number 6731, 2015.

(注 22) アンモニアは 10 気圧，室温で比較的容易に液化できる。

登場人物の年齢については，生年及び着任年等から推定したもので，何月何日まで正確に調べ切れていませんので，1 歳程度のずれがあることをお含みおきください。

謝辞：小西玄一 准教授（有機・高分子物質専攻）から田丸節郎に関する話題を提供して頂いた。

企画執筆：広瀬 茂久  
（東京工業大学 博物館 資史料館部門 特命教授）

2015 年 9 月  
東京工業大学 博物館 資史料館部門  
centshiryou@jim.titech.ac.jp