

理学博士田丸謙二氏の「触媒作用機構の動的的研究」に対する授賞審査要旨

一八〇〇年代初頭の炭鉱用安全燈の研究に始まる触媒研究は、化学合成に不可欠な研究として、これまでに膨大な研究成果が蓄積されている。しかし、一九〇〇年代半ばまでは、経験に頼つての開發研究が中心であつた。田丸謙二氏は、不均一触媒作用を反応中に直接觀測するという革新的な方法を開發し、それらを代表的な触媒反応に適用することによつて、これまでブラック・ボックスとされてきた触媒作用の根本的な解明へ道を開き、精密科学としての地位の確立に先導的役割を果たした。その内容を以下に記述する。

I 反応中の吸着量測定による触媒作用の解析

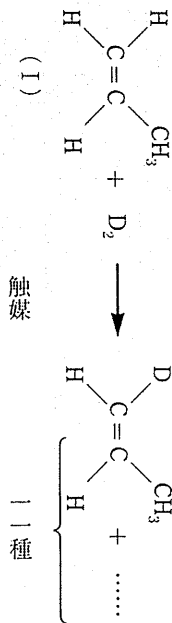
田丸氏は、自ら開發した反応中の吸着測定法を、有名なアンモニア合成反応 ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$) に適用し、現在広く認められている機構解明に成功した。特に一九六〇年代の教科書で、「触媒表面をアンモニア (NH_3) が完全に覆い尽くし (飽和吸着) そのアンモニアの分解が反応を律速している。」とされていたのを、「アンモニア分解反応機構は、触媒金属表面で分解したアンモニア中の窒素

(N) だけが、触媒金属表面に吸着し、その脱離過程がアンモニア分解反応を律速する。」と書き換えた。

II 反応中の吸着種の動的挙動の研究

田丸氏は、反応中の吸着量測定法に分子分光法の方法論を導入し、反応中の吸着種の動的挙動測定法を確立した。一例を挙げれば、水性ガス反応 ($H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$) の進行中、赤外分光法によつて酸化亜鉛 (ZnO) 触媒表面に吸着しているギ酸イオン ($HCOO^-$) を觀測した。この系の気相に存在する水素 (H) を、重水素 (D) で瞬時に入替え (isotope jump)、D 原子が吸着されたギ酸イオンから出入りする速度を測定し、ギ酸イオン吸着種が水性ガス反応の間体であることを確定した。この方法は、メタノール分解反応 ($CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$) などの極めて利用度の高い基本的反応の機構解明に大いに役に立った成果である。

更に、詳しく反応中間体の挙動を解くために、マイクロ波分光法を積極的に用い、より複雑な触媒反応の経路も充分な精度で確定できるようになった。具体例をあげて説明する。プロペン (C) の重水素置換反応は、



で示される。この反応に關与する化学種の構造解析にマイクロ波分光を導入し、一一種の重水素置換体化学種を同定し、それらの増減を正確に捉えた。この増減の速度を、全体の反応速度と比較して、反応中間体を特定することに成功した。また、この重水素置換反応で、C—H結合が切れてからDが入るのか、先にDがCに結合して

Hが解離するのか、或いはその両者が同時に起こるのかによって、Dの置換位置が異なってくるので、反応経路を定量的に決めることが出来た。このようにマイクロ波分光を触媒反応に導入することによって、複雑な反応系についても、その反応機構を正しく決めることが出来た。この反応中の吸着種の動的挙動の研究は、田丸氏の最も卓越した業績の一つである。

III 吸着幫助型脱離現象の発見

触媒反応過程では、従来触媒表面での吸着・脱離は独立して起こ

ると説明されていた。しかし、田丸氏は両者が相互に關連し、吸着によって脱離が促進される現象を見出した。一例は、酸化クロム(クロミア)触媒上でのメタノール分解反応である。この反応においては、メタノールはギ酸イオンとして触媒上に吸着された状態を經 H_2O 、 CO 、 CO_2 に分解する。その際、気相中にメタノールが存在するとき、分解が促進される。これはメタノール不在の状態で安定であった触媒表面への吸着ギ酸イオンが、気相メタノールの存在によって分解反応活性化エネルギーを低下し、分解し易い状態になったためである。この結果は、触媒表面だけでなく実際に H_2O に關与している状態 (working state) が、作用触媒の場であることを示した例として、特筆すべき発見であった。

以上のように、田丸氏は触媒反応が進行している条件下で、吸着状態とその吸着量を分光学的手法、質量分析法及び昇温脱離法を有機的に組み合わせ測定し、全反応速度と比較解析して触媒作用機構を解明した。これによって、今まで信じられていた多くの触媒化学の常識が覆された。

この田丸氏の五〇年に及ぶ努力によって、それまで経験に頼っていた触媒反応機構の解明は著しく発展を遂げ、近年における固体表面や吸着分子の構造・電子状態の分子レベルの研究の発展と相俟って、触媒化学は精密科学としての地位を確立した。

これらのすぐれた業績により田丸氏は、松永賞（一九六四）、日本化学会賞（一九七四）及び、紫綬褒章（一九八六）を受けており、一九八四年から四々年間、世界の触媒研究の推進の中核である国際触媒会議会長の要職をことめた。

主要論文リスト

- Adsorption of Hydrogen on Germanium. K. Tamaru, J. Phys. Chem., 61 (1957) 647.
- Adsorption Measurements during Surface Catalysis. K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 31 (1958) 666.
- A Gas Chromatographic Technique for Studying the Mechanism of Catalysis. K. Tamaru, Nature, 183 (1959) 319.
- Adsorption Measurements during the Decomposition of Ammonia on a Tungsten Catalyst. K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 1410.
- Adsorption Measurement during Surface Catalysis. K. Tamaru, Advances in Catalysis, XV (1964) 65. Acad. Press.
- The Mechanism of Formic Acid Decomposition over the Dehydrogenation Catalysts. Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi and K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 3081.
- Microwave Spectroscopic Studies of the Hydrogen Transfer Mechanism Involved in the Isomerization. Y. Sakurai, T. Onishi, and K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 3094.
- The Use of Tracers in Studying the Mechanism of Heterogenous Catalysis by Microwave Spectroscopic Technique. K. Tamaru, Ann. N.Y. Acad. Sci., 213 (1973) 161.
- A New Method to Identify the Reaction Intermediates of Hydrogen Transfer or Exchange of Propene by Means of Microwave Spectroscopy. T. Kondow, S. Saito, and K. Tamaru, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 6857.
- Applications of Auger Electron and Energy Loss Spectroscopies to Catalytic Processes. Chemisorption of NH_3 , N_2 , and Nitride Formation on a Molybdenum Surface. T. Kawai, K. Kunimori, T. Kondow, T. Onishi, and K. Tamaru, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 2 (1974) 513.
- High Resolution Auger Electron Spectroscopic Study of Nitrogen Species Adsorbed on a Pd Surfaces. Hydrogenation and Dehydrogenation of NH_3 Adsorbed on a Pd Surface. K. Kunimori, T. Kawai, T. Kondow, T. Onishi, and K. Tamaru, Surf. Sci., 59 (1976) 302.
- Adsorption of NO and Pyridine by Various Metal Phthalocyanines Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Gravimetry. K. Uchida, M. Soma, T. Onishi, and K. Tamaru, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 75 (1979) 2839.
- Mechanism of Ammonia Decomposition on Tungsten, NH_3 and ND_3 Isotope Effect. H. Shindo, C. Egawa, T. Onishi, and K. Tamaru, Z. Naturforsch., 34a (1979) 96.
- Reaction Mechanism of Ammonia Decomposition on Tungsten. H. Shindo, C. Egawa, T. Onishi, and K. Tamaru, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 76 (1980) 280.
- Study of the Photocatalytic Decomposition of Water Vapor over a NiO-SrTiO_3 Catalyst. K. Domen, S. Naito, T. Onishi, and K. Tamaru, Chem. Phys. Lett., 92 (1982) 433.
- Adsorption-desorption Kinetics of CO on Polycrystalline Ni Surface. T. Yamada and K. Tamaru, Z. Physik. Chem., N. F., 144 (1985) 195.
- A "New" General Mechanism of Ammonia Synthesis and Decomposition on Transition Metals. K. Tamaru, Accounts Chem. Res., 21 (1988) 88.
- Dynamic Behavior in Adsorbed Layers on Solid Surface. K. Tamaru, Colloids and Surfaces, 38 (1989) 125.

Dynamic Relaxation Methods in Heterogenous Catalysis. K. Tamaru, Catalysis, Sci. and Technology, edited by J. R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 9 (1991) 89.

Dynamic in Situ Studies of Catalytic Reactions. K. Tamaru, Appl. Catalysis, A General, 113 (1994) 125.

Reactivity of Chemisorbed Oxygen on Silver and Copper Surfaces. Nature of the Sites where the Reaction takes place on the Catalyst Surfaces in Hydrogen-Oxygen Reaction on Copper and Silver. K. Tamaru, Surf. Sci., 383 (1997) 267.

Characteristic Behavior of Chemisorbed Oxygen towards CO on Ag Surfaces.

K. Tamaru, Chem. Lett. (1999) 577.

他学術論文三三〇篇。

理学博士尾崎洋二氏の「激変星の研究」に対する授賞審査要旨

激変星 (Cataclysmic-variable-stars) は普段は暗いが、ある日突然明るく輝き出す星の総称である。そのなかで尾崎氏が取りあげたのは、数十日ほどの間隔で増光を繰り返す矮新星で、低質量主系列星を伴星として連星系を構成する白色矮星である。

白色矮星は、太陽程度の質量を持つ恒星の、進化の最後の段階の姿であり、核融合反応によるエネルギーの供給はなく、光を放出してエネルギーを失い、温度が下がりがつつある恒星と考えられてきた。

矮新星の増光の原因は、主系列星が自身の重力圏一杯に広がり、溢れたガスが白色矮星の周りに降着円盤を作っているというモデルで説明されてきた。そして、主系列星から円盤に流入するガスの量が突然増えると、星に降着して解放されるエネルギーが増大し、白色矮星が突然輝きだすというシナリオが、定説になっていた。

一九七〇年代になり尾崎氏は、主系列星からのガスの流出量は変動せず、白色矮星の周りに形成されている降着円盤が時々不安定になって、そこから白色矮星への降着量が増大し、増光するというモ