

主査の説と対立する博士論文

高須芳雄

かなり以前のことであるが、私が大学院博士課程に在学中に、固体触媒の触媒活性因子に関する恩師のお考えと私の考えとが「対立する」こととなった。論文誌に投稿する原稿を先生に提出した際、「投稿しても構わないが、私を共著者にしないように」とおっしゃった恩師の言葉は、後に教育研究の場に身を投じた私の糧となっている。

1. CuNi 合金表面の格子欠陥？

1967年、大学院修士課程からお世話になった山科俊郎先生の研究室では、固体触媒においては表面の格子欠陥が触媒の高活性化に大きな役割を果たすとの先生のお考えのもと、M2の先輩はLiF単結晶、M1の私は板状CuNi合金を対象に、それぞれが手作りのガラス製真空装置にて固体触媒の活性因子の解明に挑戦した。

山科先生は米国の大学に留学中に、CuNi合金表面にアルゴンイオン衝撃処理をほどこすと、特定組成のCuNi合金試料が純ニッケル試料よりも格段に高い水素化活性を示すことを見出され、その後、表面格子欠陥が触媒の高活性化に大きく寄与するとの説の検証に興味をお持ちになっていた。

2. 酸化還元処理でも高活性化

上記の説を別の表面処理法により検証するため、私の修士課程での研究のテーマは「板状CuNi合金の触媒活性におよぼす酸化還元処理効果」となった。スパッタイオン

ポンプと油拡散ポンプを用いた高真空装置にて評価した実験において、 H_2 - D_2 交換反応に対する触媒活性は15%Ni (Cu : Ni = 85 : 15を意味する) 試料が、同じ処理をほどこした純ニッケル試料 (100%Ni) よりも百倍ほど高い水素化活性を示す結果が得られ、その原因の理解に苦勞した。電子顕微鏡による試料表面の観察や、山科研究室で開発されていた微小表面積測定用BET装置による実表面積測定などを行ったが、これらの手法では活性増大の主たる原因を明確にはできず、この高活性化は、特殊な格子欠陥の生成によるのかも知れないと考えていた。

とは言え、その格子欠陥構造の具体的なイメージは曖昧であり、活性因子の理解には、真空度がもっと高くして試料表面を汚染しない反応装置による触媒活性評価が必要であることを痛感していた。

なお、上記の実験結果を未だ得ていない二年生のはじめに、山科先生から「当研究室の助手になる気はないか」と勧めてくださったが、教育研究者になる自信がなかった

ので、折角のお話を辞退して博士課程に進学した。1969年のことである。

3. CuNi 合金と「Dowden の理論」

博士課程における当初のテーマは、修士研究の実験手法を抜本的に改善した「超高真空技術の適用による銅・ニッケル合金の触媒作用の解明」となった。

そもそも多くの研究者が全率固溶体である CuNi 合金の水素化触媒活性の評価に挑戦したのは、この合金系では、価電子帯の電子空孔の存在が水素の吸脱着と水素化触媒反応に主要に関与するという「Dowden の理論」の検証に興味を抱いていたからでもある。CuNi 合金の価電子帯の電子空孔密度は 100%Ni が最も高く、銅組成の増加につれて低下し、rigid band model (RBM) によると 40%Ni の組成で電子空孔密度はゼロになる。CuNi 合金の帯磁率と合金組成の関係はこの傾向を明確に示している。

「Dowden の理論」が正しければ、CuNi 合金の水素化活性は 100%Ni が最高で、銅組成の増加につれて直線的に低くなり、40%Ni よりも銅の割合が増すと、触媒活性は無くなるか、非常に低くなるはずだ。

ところが当時は、CuNi 合金の水素化触媒活性 (H_2 - D_2 交換反応、オルト水素-パラ水素転換反応、エチレンやベンゼンの水素化反応など) に関する多くの論文において、合金組成に対する触媒活性の傾向は不統一であり、「Dowden の理論」に関する議論は混沌としていた。

4. 表面組成の評価が不可欠

触媒活性の合金組成依存性が研究者の間で一致しない原因として、試料形態(板状、

粉末、蒸着膜)、触媒調製条件、前処理条件、触媒反応装置内の清浄性(真空度)、触媒表面の清浄性、反応条件、保有水素の影響などが考えられる。

当時は、Sachtler 教授の指摘、すなわち「CuNi 合金の相図に見られる miscibility gap を考慮すれば、CuNi 合金の表面組成がバルク組成と異なるのではないか。仕事関数の組成依存性はそのことを示唆している」との説が議論の俎上に上がっていた。

このような背景のもと、博士課程での私の主な検討課題は、「CuNi 合金の表面組成の評価」と「超高真空触媒反応装置の作製」に基づいて、CuNi 合金の表面組成と触媒活性との関係を把握することとなった。

5. オージェ電子分光法の適用

わが国で最初にオージェ電子分光装置(以下では AES 装置と略記)を製作されたのは、電子技術総合研究所極限技術部宇宙環境技術研究室の中山勝矢室長と小野雅敏研究員である。山科先生の提案により、中山研究室と山科研究室との共同研究として板状 CuNi 合金の表面組成分析に AES を適用することが決まり、D2 の私が小野雅敏研究員の指導を受けながら、数回の短期泊りがけで実験させていただくことになった。

AES が実用されて間もない時に、超高真空技術と電子分光法の基本を直接学ぶ絶好の機会を私に与えてくださったのである。いち早く AES に着眼された山科先生の慧眼には敬服するばかりだ。

6. 加熱により合金表面の組成が変化する

まず、オージェ電子の脱出深さが浅い 90~110 eV 領域の銅とニッケルの MMM オ

オージェ電子スペクトルに着目し、アルゴンイオン衝撃や加熱処理をすると CuNi 合金の表面組成が変化することを、定性的ながら実証・発見した。

その後、中山研究室のメンバーに加わられた清水 肇研究員が、800~950 eV 領域の銅とニッケルの LMM オージェ電子スペクトルに着目する CuNi 合金表面組成の半定量法を提案された。MMM オージェ電子よりも厚い表面層の情報になるが、触媒反応を理解する上で貴重な方法である。

例えば 81%Ni 合金試料を超高真空中で加熱すると 100°Cでも表面の銅組成が増加し、500°Cで 10 分加熱した場合の表面は銅組成が増加して 66%Ni になる一方、25%Ni 合金を加熱すれば表面組成は 42%Ni になった。真空中での加熱により合金の表面組成が変化することを定量的(半定量分析)に明確にした貴重な発見であった。

また、42%Ni 合金試料を 500 eV に加速したアルゴンイオンで 100 原子層相当の表面層を剥離した場合には、選択スパッタリングにより表面組成は 58%Ni にもなった。

7. 超高真空触媒反応装置との苦闘

合金の触媒活性には表面の合金組成、表面の価電子帯構造、表面格子欠陥などの外に、表面不純物による汚染のような外的要因が影響する。そこで、触媒反応には表面汚染物を生じない H₂-D₂ 交換反応を適用し、限られた研究費の範囲内でガラス細工技術を駆使して、反応装置全体を焼き出し可能な油拡散ポンプとイオンポンプを併用した超高真空触媒反応装置を製作した(ターボ分子ポンプは購入できなかった)。

実は博士課程での研究時間の多くは、机

上での勉強や思索よりも、この反応装置の製作、改良、ならびに夜を徹した焼き出し作業に費やされたのが実態であった。

先ず板状ニッケル試料及び板状銅試料の触媒活性を、アルゴンイオン衝撃による表面清浄化後と、それに続く焼鈍後の各試料について測定した結果、焼鈍による触媒活性の低下は両金属試料共に一割程度にとどまった。このことは、アルゴンイオン衝撃により試料表面に生成すると思われる格子欠陥が触媒活性に与える効果は大きくはないことを示唆した。

また、この研究で得られた 100%Ni 試料の H₂-D₂ 交換反応の触媒活性値は、過去に超高真空装置を用いて測定された研究のうちの信頼できる 4 件の論文の実験値とほぼ同等であった(例えば、超高真空装置内での通電フラッシュ処理によりニッケル試料表面を清浄化した Eley らの論文)。

8. 触媒活性の表面組成依存性

上記のことを確認して、アルゴンイオン衝撃処理や焼鈍処理を施した CuNi 合金の表面組成と H₂-D₂ 交換反応触媒活性との関係を検討した結果、触媒活性は純ニッケルが最高で、表面の銅組成が増加するにつれ低下する曲線が得られ、しかも、CuNi 合金の触媒活性の対数値と表面組成との間に直線関係が成立した。

この合金系で最も低い触媒活性を示した純銅試料ですら、私が修士研究で得た CuNi 合金試料の最高の触媒活性値よりも高い値となり、この反応系の実験で信頼できる結果を得るには、超高真空装置を使用することが必須であることを示した。

また、文献にみられる数十の研究グルー

プが CuNi 合金触媒の水素化反応活性を検討したデータのうち、触媒反応温度がマイルドで、且つ反応によって表面汚染物質が生成しにくいと考えられる反応系を対象に触媒活性の合金組成依存性を再評価したところ(CuNi 合金触媒の処理温度を参考にして表面組成を推定)、水素化触媒活性は純ニッケルが最高で銅組成の増加につれて低下する傾向を示したものが多数みられた。

合金電子論の RBM はもとより CPA モデル(Coherent Potential 近似)によっても、価電子帯に電子空孔が無いはずの組成領域である CuNi 合金や純銅試料も触媒活性を示すとの結果は、「Dowden の理論」だけで CuNi 合金の触媒活性特性を説明するには限界があることを示唆した。表面の格子欠陥密度を評価していない上記の実験では必ずしも十分とは言えないが、「CuNi 合金の表面格子欠陥が触媒の高活性化に大きく寄与するとは考え難い」と結論した。

なお、他の触媒、例えば金属酸化物触媒の場合には酸化物イオンの空孔サイトが触媒活性点として反応に大きく寄与する可能性があることを否定するものではない。

9. 恩師の信念である説との乖離

上記の結果を投稿論文原稿にまとめて山科先生に提出したところ、「この論文原稿の結論には同意しかねる。投稿しても構わないが、私を共著者にしないように」とのご返事。投稿すべきか否か悩んだが、CuNi 合金の表面組成分析でお世話になった清水 肇 研究員とも議論してまとめたこと考慮して、山科先生の名前を書かず、苦悩しつつも投稿した。この投稿論文は、私の博士論文を構成する最も重要な論文になった。

なお、CuNi 合金の表面組成と仕事関数との関係を検討した論文など、山科研究室での研究に基づくこれ以外の全ての論文では、山科先生は共著者になってくださった。

10. 尊敬する恩師と私

山科先生は、自由で明るく、学問には厳しい雰囲気の研究室づくりに心掛けておられるほか、学術講演会、セミナーならびに他研究機関との共同研究にも積極的に参加させていただき、師弟関係を前提としつつも、大学院生を「成長段階にある研究者」として、常に同じ目線で接してくださった。山科先生に対する敬慕の念は、逝去されて久しい今も変わらない。

私事ながら、D1 の春に患った脳脊髄膜炎による長期間の入院中や退院後の対応にも山科先生の心の温かみを感じたし、D2 の秋には仲人まで引き受けてくださった。

上記のように、CuNi 合金の触媒活性に及ぼす格子欠陥の役割とその程度の理解において、先生と私の間に根本的な違いがあることが明確になった。

触媒活性に対する格子欠陥の役割は、先生の経験に裏打ちされた信念であるだけに、「共著者にしないように」とおっしゃったのは当然であろう。山科先生が親身に指導された学生(私)がそれを否定する論文を書いたのだから、忸怩たる思いをなされたに違いない。しかし「投稿しても構わない」と指示されただけでなく、博士論文の主査にもなってくださったことは敬服するばかりである。

今になって私の博士論文を読み返すと、実験の甘さ・考察不足・表現力の乏しさなどが目に付くが、「大阪の大学から北海道の大

学への進学」「髄膜炎による入院」「一部の学生集団による大学封鎖」「恋愛」「結婚」「博士研究」「恩師との意見の相違」など、激動の青春時代を思い出さずにはられない。

ところで、山科先生が私の就職先について親身にご支援くださっていた最中に他大学から声がかかり、大学院修了後に文部教官講師として 1973 年 4 月から私は山口大学工学部で物理化学・電気化学の教育と、電極材料・電極触媒の研究に携わることとなった。宇宙（真空）から大海（電解液）に飛び込む思いをしたとは言え、今までの研究とも関係する新天地を得たのである。

その後 2009 年に信州大学を定年退職するまでに多くの学生と接する中で、私の大学院生時代の上述の諸経験が大いに役立ったと思っているが、生意気な劣等生の言い訳に過ぎないのかも知れない。

11. 追記：恩師山科先生について

山科先生に私が直接お世話になったのは、先生が北大の助教授として工学部共通講座「原子炉材料学講座」におられた時の 1967 年から、新設の原子工学科「高真空工学講座」の教授に就任されて一年後の 1973 年 3 月までである。

原子工学科において山科先生は、プラズマ理工学・真空工学・表面科学・触媒化学を背景にして、核融合炉の炉壁材料の研究開発について国内外で大活躍され、1998 年には定年退職に伴い北大名誉教授、その後 2003 年まで札幌国際大学教授として教育研究にあたられた。

上記の研究以外に山科先生は、寒冷地で大問題になっていたスパイクタイヤによる車粉塵被害の実態を、札幌テレビ塔を含む

広い範囲で収集した試料を各種分析法にて分析・検討され、科学者の眼でこの問題の解決に取り組みされた。その成果は 1990 年に制定された「スパイクタイヤ粉塵の発生防止に関する法律」や、企業によるスタッドレスタイヤの開発と普及に繋がった。

日本人初のスペースシャトル搭乗科学者の毛利 衛氏は 1985 年に宇宙開発事業団宇宙飛行士になられたが、それ以前の 1980 年から宇宙開発事業団に移られる前まで、北大の教官（講師、助教授）として、山科研究室に所属して教育研究に携われた。

山科先生は音楽文化の振興にも尽力された。例えば、1990 年から 2004 年まで札幌交響楽団の評議員を務められたほか、「札幌コンサートホール Kitara」建設の市民運動にも積極的に関わられた。

山科先生は大のテニス愛好家であり、ラケットを携えて出張されることもしばしばで、触媒学会員の中には山科先生とテニスを楽しまれた方がいらっしやると思う。

毎年の如く企画された山科研究室での二泊三日のスキー旅行とは別に、山科先生は、札幌市内にある藻岩山の夜間スキーに私を誘って下さったことがある。初心者の私は、狭い林間のコースで山科先生の背中を追いかけるのが精いっぱいであった。

残念ながら、山科先生は 2005 年に、病気によって逝去された（71 歳）。突然の訃報に悲しみも一入であった。

本稿のような言い訳ばかりの小文を投稿しても良いのかどうか迷ったが、恩師への感謝を込めて、私の「激動の青春時代」をまとめた不肖の弟子の我儘をお許し願いたい。

以上

著者 e-mail : <ytakasu@shinshu-u.ac.jp>