

研究生生活を振り返って

産業技術総合研究所 濱田秀昭

長い間触媒研究に携わってきたが、現在はいくつかプロジェクトのお手伝いをしているのみで、研究そのものからは引退している。この度シニア懇談会ニュースへの寄稿を室井さんから依頼された。私もとうとうシニア会員の仲間入りということである意味感無量であるが、いい機会なので、筆者のこれまでの研究生生活の一面を少し振り返ってみたい。私事に関するとりとめのない文章になることをまずお詫びしておきます。

私は 1974 年に東京大学理学系研究科化学専攻（修士課程）を修了した。Vol.91 の執筆者の竹下宗一氏とはまったくの同期である。大学院時代の専攻は有機化学であり有機化学反応の機構なるものを研究課題としたが、指導教官がテーマをくれたものあとは自分で自由に研究をという方針だったので、研究のやり方をほとんどマスターできないままに、なんとか論文を書いて課程を修了したという記憶が残っている。

大学院修了後、当時東京の初台にあった通商産業省工業技術院東京工業試験所（東工試）に研究員として入所した。同期の入所

者には、年齢は私より上だが、田中正人先生（東工大）や水上富士夫氏がいた。入所のきっかけは、研究員を志望していたが、企業よりは公的な仕事に就きたいという思いがあって公務員試験を受けたところ幸い合格できたこと、国立研に入れば奨学金の返済義務が免除されるというのが大きな理由であった。東工試入所後、あとで九州大学に異動された若林勝彦先生のグループ（もう一人のグループ員は故松崎武彦氏）に配属された。当時は石油化学工業が全盛で、公害問題がまだ新聞をにぎわせていたことから、「無公害プロセスの研究」という研究テーマを与えられ、芳香族アミン合成法の研究に従事した。無公害プロセスというのは有害な廃棄物を出さない化学製品製造技術を意味し、その考え方は今日のグリーンケミストリーに通じるものである。このテーマを通じて初めて触媒というものに触れたが、まだまだ学生気分が抜けず、研究も実用化や研究の質など頭になく専ら研究発表と論文を書くことのみが目的であった。

東工試は戦前の臨時窒素研究所の流れも

あって触媒研究が非常に盛んで、初台（第4部）と目黒（第6部）にそれぞれ触媒を専門とする研究者が多数集まっていた。ちなみに Vol.87 を執筆された竹平勝臣先生（広島大）や杉義弘先生（岐阜大）、故上野晃史先生（豊橋技科大ー静岡大）は目黒に在籍されていた。東工試には企業からの研究員のほか関東の私立大学の卒業研究生を多く受け入れていた。この頃は全国的に学生の絶対数が多く、学内だけでは卒業研究をさばけなかったためであろうと思われる。私の所属グループも10名ほどの卒研性を受け入れ大変にぎやかであった。そのため、入所早々数名の面倒をみてほしいと言われビックリした覚えがあるが、この状況は数年続いた。自分自身の研究もままならない中、ほぼ同年代の学生の「指導」に四苦八苦しただ覚えがある。

当時の東工試の研究は、年に数回の所内研究報告と外部研究発表を行っていればあまり厳しいことは言われず、非常に自由に研究ができる雰囲気があった。私も研究者としてのレベルが高ければもっとマシな研究ができたであろうと反省している。東工試は親睦行事も盛んで、グループ単位、課単位、部単位で毎年必ず旅行に出かけていたほか、研究所全体の親睦会もあって年に1回は大型バスを連ねて宿泊付きの観光旅行に行っていた。飲み会も盛んで、スポーツなどの行事もあり、事あるごとに遊んでいたのではないかという気がしないでもない。なお、実験室は古い建物でかなり汚く、夜間

にはネズミが出没する、お世辞にもいい環境とはいえない状況であった。

1979年に、工業技術院傘下の東京近辺にあった全研究所が筑波研究学園都市に移転し、東工試も化学技術研究所（化技研）と名称を変えた（その後、1993年に物質工学工業技術研究所に再編され、2001年に統合されて産業技術総合研究所となった）。移転反対運動もあったが、私はすでに入所時に筑波への移転を通告されており、むしろ、公私ともに心機一転の機会でもあるので心待ちにする気持ちがあった。研究学園都市はできたばかりで生活のインフラがまったく整っておらず、田園・雑木林地帯の真ん中に研究所と公務員住宅のみが立ち並んでいるような状況であった。そこで親に借金して自家用車を購入し、当初は毎週1回土浦に買い出しに出かけるような不自由な生活を送っていた。つくばエクスプレスができた現在の筑波の状況とは雲泥の差である。移転によって研究活動もしばらく中断したが、より設備が整った新しい研究所で研究できるメリットも大きかった。移転後、故内島敏雄先生（筑波大）が中心となって、当時の筑波地区にあった化技研、筑波大、三菱油化（現三菱化学）を中心とする筑波キャタリシスクラブ（TCC）という組織が設立され、いろいろ交流があったのもいい思い出となっている。

私が、本格的に固体触媒の研究を始めたのは、筑波移転後1980年に始まった「C1化学プロジェクト」に参画したことがきっ

かけである。C1プロジェクトは当時の大手化学企業のほとんどが参加し、7年の歳月と105億円の研究費をつぎ込んだ官民挙げての一大国家プロジェクトであった。そのきっかけは、1973年（第1次）と1979年（第2次）の2度にわたるオイルショックであり、我が国への石油の供給が困難になるとの懸念から、石油以外の炭素資源から作られる合成ガスを経由して各種化学品を製造する技術の開発が必要とされ、20社（含1財団法人）と化技研が実施者として参加するプロジェクトが立ち上がった。プロジェクトのテーマは、大きく、合成ガスのガス分離精製技術（膜分離技術）と合成ガスから各種基礎化学品を製造する触媒技術に分かれ、後者のテーマでは、ターゲットとなる基礎化学品としてC₂含酸素化合物（エチレングリコール、エタノール、酢酸）と炭化水素（特にエチレン、プロピレン）を選定し、各研究機関で分担して触媒開発を進めた。なお、触媒学会の常務理事を務められた出口隆氏や現常務理事の渡部恭吉氏も本プロジェクトの研究員であった。

プロジェクトの中での化技研の担当は合成ガスからの炭化水素合成触媒の開発、及びプロジェクトのサポート研究となる「共通基盤の触媒研究」の2テーマで、私は後者のテーマに1研究員として参画した。当時合成ガスからC₂含酸素化合物を合成する触媒として均一系、不均一系ともにロジウムが極めて有効であることがすでにUCC社から報告されており、プロジェクト

のメインの目標はロジウム系触媒の改良であったが、ロジウムは希少金属なので、ロジウム代替触媒の開発も求められており、私の所属グループでは主として非ロジウム系C₂含酸素化合物触媒の研究開発を行った。この時、研究の指針としたのは次のような考え方である。すなわち、C₂含酸素化合物内には原料COの結合が切断された部位と切断されていない部位を含みこれが水素化された形となっているので、CO結合切断能を持つ金属種と切断機能を持たず水素化能を有する金属種の組み合わせが良い触媒種となるのではないかという構想であった。これが正しいかどうかは別として、結果的に、合成ガスからC₂含酸素化合物を選択的に合成できるイリジウム系二元系触媒を複数見出し、特許出願や論文発表を行うことができた。非ロジウム触媒の開発の動機は、今日の希少金属代替触媒開発の動きにつながっている点で興味深い。本プロジェクトは全体としても目標値を達成し多くの成果が生まれたが、プロジェクト終了時点になって石油の需給が緩み価格が大きく下がったことから、技術レベルは高いものの実用化されることなく終わったのは大変残念であった。

私自身の研究はそれまでは個人ベースに留まっていたが、C1プロジェクトで初めて企業や大学など他の研究機関の多くの研究者と接する機会を得た。毎月1回「共通基盤の触媒研究」グループ内で、また3か月に1回プロジェクト全体の研究会議があり、

多くの研究者との交流の機会となったほか、研究手法や固体触媒の研究テクニックを詳しく勉強することができた。プロジェクト全体の会議では、半ばけんか腰で活発な議論が行われていたことが思い出される。プロジェクト期間の後半になって私はプロジェクトの総元締めであった通商産業省工業技術院に1年間併任となり、筑波から東京へ毎日通う羽目になったが、プロジェクトの管理運営方法や立ち上げ法についても学ぶことができた。

さらに、併任のご褒美として、1984年～1985年の1年間 Stanford 大学 Boudart 教授の研究室に留学できる機会をいただいた。英会話があまり得意ではなかったため、妻と子供二人を連れての海外生活ができるのかと大いに心配で、実際、渡航当初は生活を軌道に乗せるのに大変苦労したが、なんとか無事1年間の米国での研究生活を終えられたことは、公私の様々な面で大きな自信につながった。研究面では、大学付属のシンクロトロン放射光施設での最新の EXAFS 測定・解析技術を習得できた。研究室には、韓国の Jae Sung Lee (UNIST)、Ryong Ryoo (KAIST) 両教授が当時博士課程の学生として在籍しておられ、個人的にいろいろと助けていただいた。余談になるが、現地で購入して移動手段とした中古の米国製小型車が故障続きで大変な思いをした。走行中にプロペラシャフトが突然ボキッと折れて即修理工場行きになったり、アクセルペダルが戻らず踏みっぱなしの状態となりブ

レーキをかけながら修理してくれるところまでパッドの焼ける臭いを嗅ぎながら走行したりしたほか、サンフランシスコを訪問した際、急な上り坂でエンストを何度も繰り返して死ぬような思いをしたことが思い出される。いい機会ということで米国滞在時にカリフォルニア州内も旅行して回ったが、その度にレンタカーを借りなければならない有様で、車の修理代とレンタカー代を合わせれば優に新車を買えるような金額になっていたのではないかと思う。当時の米国製小型車の質がいかに悪かったかを身に染みて感じた次第である。

C1 プロジェクトは1986年に終了したので、その後どのような研究をやるかを検討したが、ちょうどその頃、ディーゼル車から排出される NO_x による大気汚染が国内で大きな問題となっていたので、ディーゼル NO_x 除去触媒を新たな研究開発テーマとすることになった。NO_x 除去触媒としては、当時すでにガソリン車では三元触媒法が、また大型ボイラー用ではアンモニア排煙脱硝触媒技術が確立していたが、ディーゼル車にはこれらを適用することができなかった。そこで、新たな技術ターゲットとして NO 直接分解触媒を取り上げることにした。NO 直接分解は還元剤が不要な理想的な NO_x 除去反応であり、貴金属や金属酸化物が触媒効果を示すことが古くから知られていたが、活性は低くきわめてチャレンジングな研究であった。幸い、研究資金として環境省の公害特別研究を獲得できたほか、資

源エネルギー庁石油精製課の協力を得てコスモ石油との共同研究体制を作り、コスモから派遣された研究員(田畑光紀氏)と共に新たな気持ちで研究を開始した。

NO 分解触媒の研究を改めて行うに当たって注意した点は、NO が分解して生成する N₂ を確実に分析し触媒活性を正しく評価することである。それまでの研究では主に NO_x 分析計で NO_x の減り分だけを評価していたが、この場合、NO_x の吸着や NO 量論分解反応と区別することが困難で、間違った結論を導いてしまう恐れが多分にあったためである。N₂ をきちんと分析するのは意外と大変で、反応キャリアガスを He にすることはもちろん、空気の漏れ込みを極力抑えるような反応装置を設計・制作し、ガスクロでの分析カラムもきちんと選定する必要があった。このような注意を払っていたので研究データの信頼性には自信があったが、肝心の触媒開発に関しては、研究を数年続けたにも拘わらず触媒の活性向上はわずかで実用性能から程遠いことが次第に明らかになり、研究は暗礁に乗り上げた形となった。NO 分解は酸素による反応阻害が大きく、特に高濃度酸素を含むディーゼル排ガス条件ではいずれの触媒もほとんど NO 分解活性を示さないことが判明した。なお、NO 分解触媒については、私の研究グループでもその後断続的に何回も研究にトライしたが、画期的な成果は得られていない。当時から 25 年以上経った現在も状況は変わっていないと思われ、NO 直接分解は

夢の触媒反応といわれ続けている。是非新たなブレークスルーを期待したい。

NO_x 除去触媒研究の停滞状況が一変したのは 1990 年 1 月 25 日に開催された小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」であった。日付を記憶しているのは筆者の誕生日に行われたことが理由である。本討論会で筆者らは NO 直接分解触媒の研究成果を報告したが、別の講演で宮崎大(当時)の岩本正和先生が、Cu-ZSM-5 ゼオライトを触媒とした炭化水素による NO 選択還元(HC-SCR)を初めて報告された。当時、酸素雰囲気での NO 選択還元には排煙脱硝技術に使われているアンモニア還元剤のみが有効であるという教科書的な固定観念があったため、炭化水素で NO を選択還元できるという事実はまさに画期的で、個人的にも大きな衝撃を受けたことを記憶している。

筆者らは、NO 直接分解の研究が行き詰まっていたので、何はともあれ本反応の追試をやろうということになった。その結果、Cu-ZSM-5 触媒上で実際炭化水素還元剤により NO が N₂ に還元されていることを確認した。しかし、HC-SCR 自体がそれまで認識されていない画期的な反応であったので、もし起こるとしても Cu-ZSM-5 のみが特異的な触媒活性を示すのではないかと考えていた。それでも、研究の停滞を打破したいという思いから、オートクレーブを使って自分で ZSM-5 ゼオライトを多量に合成し、片っ端からイオン交換ゼオライトを調製して HC-SCR 活性を調べてみた。その結

果、予想に反して多くのイオン交換ゼオライトが活性を示し、中でも特に驚いたのは、交換金属イオンを含まない H-ZSM-5 が HC-SCR に極めて高い活性・選択性を示したことである。当時、既に岩本先生によって Cu-ZSM-5 が NO 直接分解に特異的な高活性を示す触媒であること、また、ゼオライト中の特異な状態の銅が活性サイトであることが明らかにされていたが、我々の実験で H-ZSM-5 は NO 分解にはまったく活性を示さなかった。この実験結果は、HC-SCR が NO 直接分解とはまったく別の機構で進行していることを示唆するものと考えられた。

次に、筆者らは、H-ZSM-5 が触媒活性を示すならゼオライト以外の物質も活性を示す可能性があるのではないかと推定し、先入観にとらわれず通常の金属酸化物を広範囲にスクリーニングしてみることにした。その結果、 γ -アルミナのような多くの固体酸塩基性酸化物が HC-SCR に活性を示すという画期的な事実が明らかとなった。研究を進める上で実験データの信頼性は重要であり、特に予想できなかった実験結果が得られたときは、そのデータが間違いなく正しいかどうかを確認する必要がある。筆者らも、アルミナ触媒で本当に HC-SCR が進んでいるか大いに悩んだ覚えがあるが、先述のとおり、我々の実験装置では生成する N_2 を確実に分析できていることから、結果に間違いはないと自信をもって発表することができた。その後、この発見をきっかけとして多種多様な HC-SCR 触媒を見出すと

もに、反応機構面でも NO_2 が重要な反応中間体となっていることを明らかにすることができた。

NO_x 触媒研究はその後世界的にも多くの関心を呼び、1990 年代に触媒分野の大きなブームとなったのはご承知のとおりである。1990 年代半ばに行われた NEDO「環境調和型燃焼に関する国際共同研究」には、 NO_x 除去触媒を含む環境触媒に関わる日欧の主要研究者が参加したので、筆者も毎年のように訪欧の機会を得て国際的な交流が進み、最終的には日仏共同研究にも発展した。筆者にとって、今日に至るまでの長い研究生活は、1990 年の研究成果の遺産を細々と食いつないで続けてきた、というのが正直な感想である。

当たり前ではあるが、新たな研究のブレークスルーを図るには、思い込みからの脱却が重要である。研究そのものは論理的に展開するものであるが、時には思い込みを抑え、若干非論理的であっても新たなチャレンジをすることが、大きな研究成果につながることも多い。2000 年代初めに、筆者らのグループは SO_2 共存下で H_2 -SCR や CO-SCR に高活性を示すロジウムやイリジウム系触媒を見出したが、これも当時コスモ石油から派遣されていた共同研究員の吉成知博氏が、HC-SCR の研究に行き詰まっていた時、思い切って還元剤や反応条件を大きく変えて実験を行ったことがきっかけであった。一方、研究には運がつきものであることもまた事実であり、新たな研究にチ

チャレンジしてもいい結果が得られるとは限らない。その意味で私のこれまでの研究はいろいろな幸運に恵まれていたといえる。また、研究は一人で行えるものではないことはいままでもなく、筆者の研究にこれまでご協力いただいた関係各位に改めて御礼を申し上げたい。