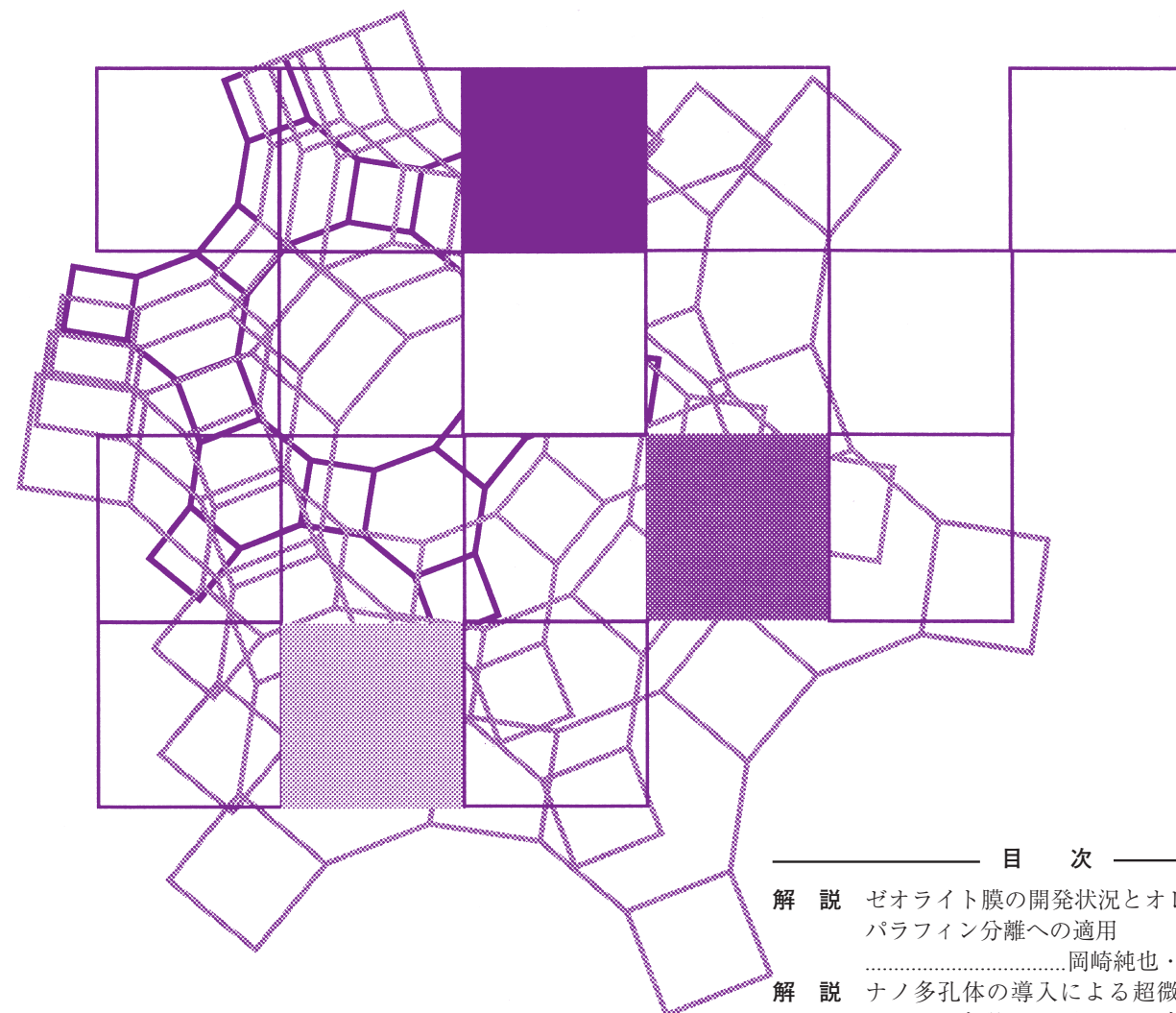


Vol.34
No.1
2017

ゼオライト

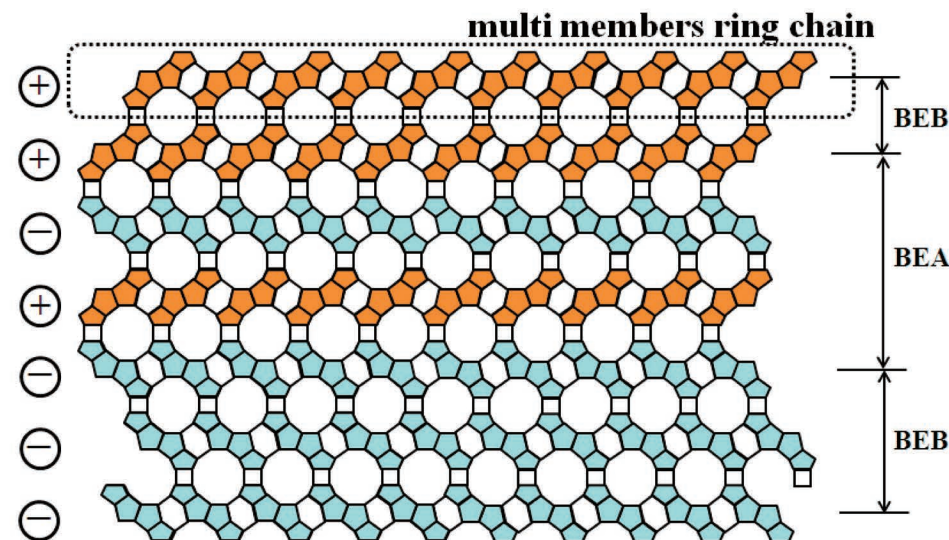
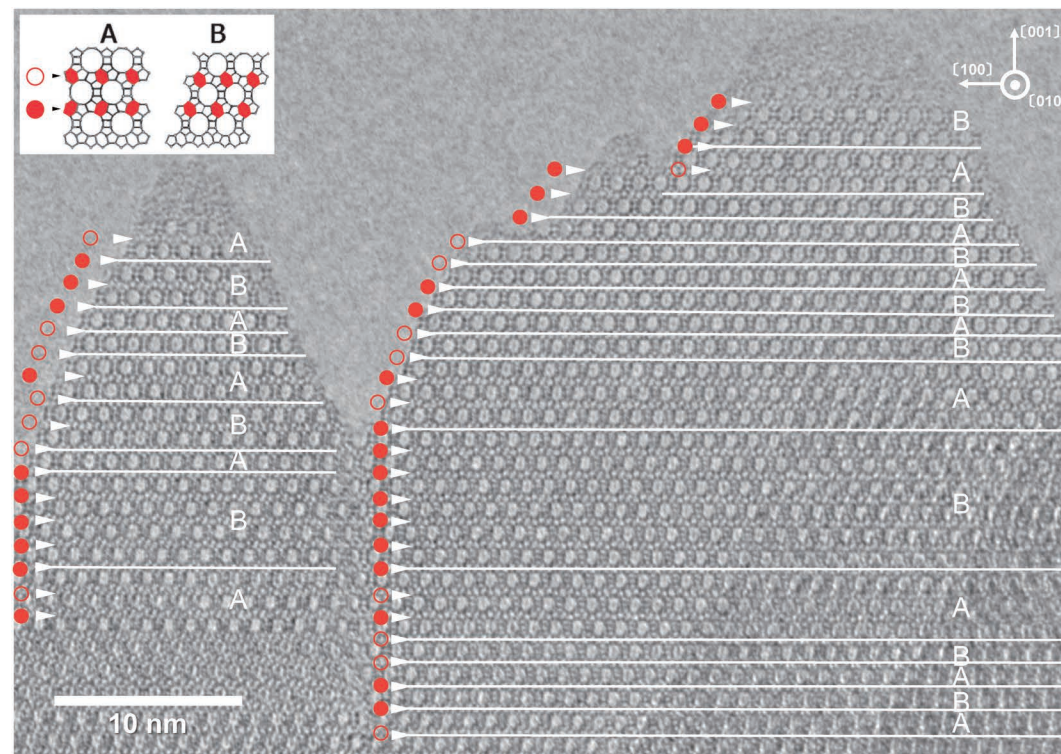


目次

解 説	ゼオライト膜の開発状況とオレフィン・パラフィン分離への適用岡崎純也・藤村 靖 ... 1
解 説	ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現.....木下健太郎 ...10
解 説	走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析作田裕介・朝比奈俊輔・石崎 学・ 富樫貴成・栗原正人 ...19
ゼオゼオ	アメリカでのポスドク研究生活茂木堯彦 ...28

日本ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

レポート (32)
 参照ゼオライト研究会発足のお知らせ (33)
 受賞者の声 (34) お知らせ (36) お詫び (37)
 法人会員名簿 (38)



東京大学大久保達也教授のグループで調製されたベータ型ゼオライトを、 $\langle 001 \rangle$ 方位に垂直な方向から観察した (TEM: 日本電子 JEM-3000F 加速電圧 300kV)。多員環鎖の配列方向や 12 員環の配列によって二つのポリタイプ (BEA と BEB) を識別することができる。これら二つの結晶相が、 $\langle 001 \rangle$ 方向に短い周期で積層して観察される。詳しい解析の結果、この積層不整が合理的に形成されていることが確かめられた。

(撮影者: 吉田陽子 (あいち産業科学技術総合センター), 解説文: 佐々木優吉 (一般財団法人ファインセラミックスセンター))

世界唯一の粉粒体総合分析メーカー マイクロトラック・ベル
信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

BELSORP-max II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H₂, O₂, N₂, NO, NH₃等



あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000 IIシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak Waveシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察(画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性(ゼータ電位/流動電位)、粉塵発生量測定、比表面積/細孔分布、触媒評価(反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定/密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-7166-2161 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-7166-2162

東京営業所
TEL: 03-6756-7391

名古屋営業所
TEL: 052-228-6020

www.microtrac-bel.com
E-mail ad.particle@microtrac-bel.com

2014年10月1日、日機装(株)インダストリアル事業本部 粒子計測機器部と日本ベル(株)の統合により、「マイクロトラック・ベル株式会社」が発足しました。

《 解 説 》

ゼオライト膜の開発状況と
オレフィン・パラフィン分離への適用

岡崎純也*・藤村 靖**

近年、ガス分離膜の進展が目覚ましい。従来の水素分離膜や窒素分離（酸素富化）膜の性能改善が進む一方、省エネルギー・環境調和型プロセスの実現を目指し、バイオガス分離（CO₂/CH₄分離）、ヘリウム分離、有機溶媒の脱水など様々な領域に膜の利用が拡大している。これに呼応して、現在の主流である高分子膜を適用できない過酷な運転環境にも対応し、工業プロセスのさらなる高度化に貢献する素材として、ゼオライト膜への期待が高まっている。本稿では、分離精製に多大なエネルギーを必要とする石油化学産業において、先進的なゼオライト膜の適用可能性を調査し、オレフィン・パラフィン分離に求められるガス分離性能と、ガス分離膜による消費エネルギーの削減効果を検討した結果について報告する。

キーワード：ゼオライト膜、ガス分離、オレフィン/パラフィン分離

1. はじめに

ガス分離膜の歴史を紐解けば、高分子膜の成功がガス分離用途での産業利用に道を拓き、本格的な普及を促してきた。1980年、Monsantoのポリスルホン系の水素分離膜（PRISM[®]膜）が初めて大規模な産業プラントに導入された¹⁾。その後、Generon, UOP, Natco, 宇部興産, Air Liquidらによって、ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリイミド、ポリアラミドなどの高分子膜が開発され、その用途も窒素分離やCO₂分離、蒸気透過（ガソリン蒸気の回収など）へと拡大していった¹⁻³⁾。最近の例では、Evonik Fibersがバイオガス分離向けにポリイミド系（P84[®]）膜を製品化し、2012年より欧州各国の商業プラントに導入している⁴⁾。

高分子膜は、安価な材料費や製膜性の良さ、膜モジュール化の容易さなどの観点で商業化が比較的簡

単である利点が認められているが、実用上の課題も指摘されている。すなわち、高分子膜のガス透過性と分離性はtrade-offの関係にあり、性能改善には限界があること^{5,6)}。耐熱性や耐薬品性が十分ではなく、運転条件が制限されること⁶⁾。また、分離対象に高濃度のCO₂や有機化合物が含まれる場合には高分子の可塑化や膨潤が起り、ガス分離性能が失われることなどである^{7,8)}。

近年、高分子膜に代わる素材として、ゼオライトやシリカ、カーボンに代表される無機膜が注目されている（表1）。これらの無機膜は、ガス分子の分離に理想的なサブナノメートルサイズの細孔を有し、高分子膜に比べて優れたガス透過性と分離性を発揮する^{6,9,10)}。とりわけ、ゼオライト膜は、分離対象となるガス分子に合わせて最適な細孔径を持つゼオライトを選定できるほか、Si/Al比の調整やイオン交換によりガス分子との吸着親和性を制御できるなどの特徴がある^{10,11)}。さらに、エタノールなどの有機溶媒の脱水用途では、三井造船や日立造船らによってすでに商業プラントへの適用実績があり、ガス分離用途でも本格的な工業利用が視野に入ってきている。

本稿では、ゼオライト膜の商業適用に関する動向を概観した上で、分離精製に多大なエネルギーを必要とする石油化学産業において、ガス分離用途での

受理日：2016年7月5日

* 日揮株式会社 インフラ総括本部 技術イノベーション本部 技術イノベーションセンター

〒220-6001 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1

** 日揮株式会社 インフラ総括本部 技術イノベーション本部 技術イノベーションセンター 技術研究所

〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2205

E-mail: fujimura.yasushi@jgc.com

Copyright © 2017 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

表1 代表的な無機膜の特長と課題

	ゼオライト膜 ^{6,9-11)}	シリカ膜 ^{12,13)}	カーボン膜 ^{14,15)}
製膜法	水熱合成により多孔質支持体表面に薄膜を形成	ゾル-ゲル法、CVD法などにより多孔質支持体表面に薄膜を形成	前駆体の高分子を熱処理して炭化する
長所	高温、高压に耐える 細孔径、分離対象に対する吸着親和性を制御できる 脱水膜で工業実績がある	耐熱性、耐薬品性に優れる ナノメートルオーダーの薄膜化が可能で、ガス透過係数を大きくできる	耐熱性、耐食性に優れる ガス分離係数が大きい 可塑化や膨潤による性能劣化が起こらない
課題	膜の大面積化	膜の大面積化 水熱安定性の改善が必要	ガス透過係数が小さい 機械的に脆弱な膜が多い

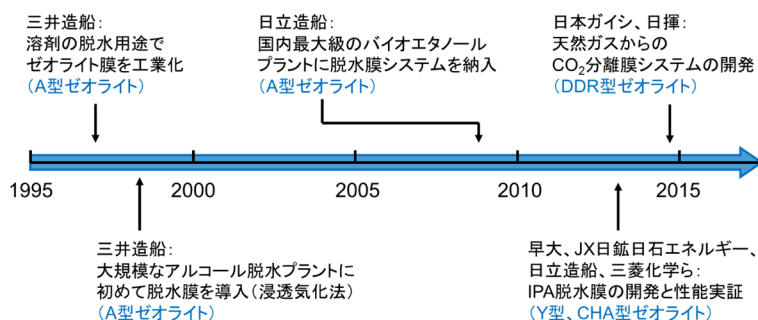


図1 ゼオライト膜の開発史

ゼオライト膜の適用性を調査した結果を報告する。また、実用化に求められるガス分離性能と、膜分離の適用による消費エネルギーの削減効果を検討した結果についても報告する。

2. ゼオライト膜の工業利用と展望

ゼオライト膜の工業利用は、1997年の三井造船によるA型ゼオライト膜の製品化から始まる（図1）。その翌年には、工業プラントにおいて、A型ゼオライト膜によるアルコール脱水プロセスが世界で初めて実現している¹⁶⁾。その後、バイオエタノールプラントへの日立造船のA型ゼオライト膜の導入、三菱化学のCHA型ゼオライト膜や日立造船のY型ゼオライト膜を用いたIPA（イソプロパノール）の脱水実証試験と、ゼオライト膜を用いた有機溶剤の脱水技術は着実な進展を見せている。さらに、アルコールの脱水のみならず、酢酸などの有機酸の脱水に適用可能な、耐酸性に優れたゼオライト膜の開発も精力的に行われている¹⁷⁾。

これらの膜による脱水プロセスは、浸透気化（Pervaporation）や蒸気透過（Vapor Permeation）の

原理を利用する。たとえば、浸透気化法では、含水アルコールを液相でゼオライト膜に供給し、膜の透過側を減圧する操作を行う。このとき、親水性の強いA型ゼオライト膜は高い水吸着力を有するため、アルコールに対して水を選択的に透過することができる^{16,18)}。ゼオライト膜による浸透気化、あるいは蒸気透過の脱水プロセスは、従来の共沸蒸留法やPSA法に比べて用役費を削減することが可能であり、今後の本格的な普及が期待されている^{18,19)}。

ガス分離用途の観点からは、図2に示すように、ゼオライトの細孔径が無機ガスや軽質炭化水素の分子径と同じ領域にあることから、適切な細孔径を有するゼオライト膜を用いることでガス成分を選択的に分離する“分子ふるい膜”としての利用が期待されてきた¹⁰⁾。ところが、脱水システムでの成功とは対照的に、ゼオライト膜によるガス分離はこれまで実用化が進まなかった。この背景には、ゼオライトの結晶粒界にピンホールやクラックが生じやすく、欠陥のない薄膜を製造する技術が必要であること、大規模なガス分離用途では膜面積のさらなる大型化が必須であることなどの課題があった^{1,20,21)}。

しかしながら、近年、ゼオライト膜の製造方法に関する研究が進むにつれ、MFI, FAU, CHA, T, DDR など多数のゼオライトについて優れた製膜法が開発されてきた⁶⁾。これらのゼオライト膜は、機械的強度の高い多孔質支持体の表面に形成することで薄膜化されており、ガス透過性、分離性の両面において既存の高分子膜を上回るものが多数報告されている^{6,22)}。

これまでに製品化されたゼオライト膜では、管状の多孔質セラミック支持体の外表面にゼオライト薄膜を形成した分離膜エレメントが用いられている(図3(a))。このような管状膜は、高分子膜で用いられる中空糸型やスパイラルワンド型のモジュールに比べると、単位体積当たりの膜面積が小さい点が課題であった。これに対して、日本ガイシが開発した

モノリス型のゼオライト膜は、従来の管状膜に比べて単位体積当たりの膜面積が非常に大きく、大流量のガス処理にも対応できるようになっている(図3(b))。

このようにゼオライト膜の改良が進む中、日本ガイシと当社は、図4に示すDDR膜を用いる天然ガスからのCO₂分離膜プロセスを開発した^{23,24)}。従来の天然ガス処理に用いられる高分子膜は、天然ガスに高濃度のCO₂が含まれる場合には膜の可塑性が生じて選択性が大幅に低下するため⁷⁾、適用できる条件に制約があった。また、CO₂とメタンの分離係数が $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 20$ 程度と低く、CO₂とともにメタンも少なからず透過するので、製品となるメタンのロスが生じる²⁵⁾。一方、日本ガイシが開発したDDR膜は、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) > 160$ もの高い分離係数を有する^{24,26)}。そのため、CO₂/CH₄ = 50/50の天然ガスを膜分離装置一段で処理する場合、高分子膜では7%のメタンロスが生じるが、DDR膜では1%にまで低減することが可能である。

DDR膜が優れた分離性能を示すのは、DDRの細孔径がCO₂とメタンの分離に適するだけでなく、CO₂に対して強い吸着親和性を有するためである^{27,28)}。図5に示すように、DDRの楕円型の細孔は、CO₂とメタンの動的分子径と比較すると両者の中間の大きさであることが分かる。さらに、図6のように、DDR膜のCO₂透過係数は、動的分子径がより小さい水素やヘリウムと比較しても大きく、CO₂のDDRへの吸着親和性が高いことが示されている。こうした特性は、DDR膜がCO₂とメタンの分離に関して特に

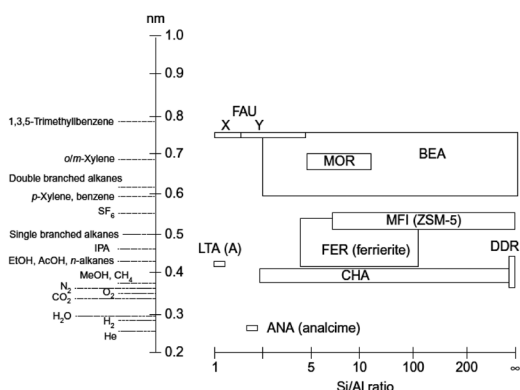
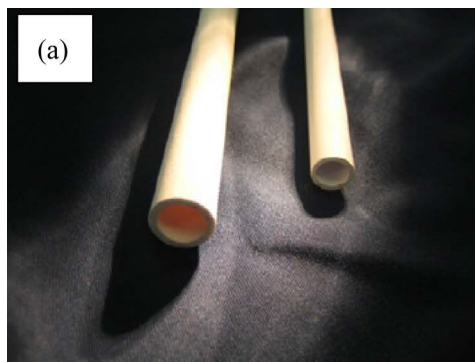


図2 ゼオライトの細孔径と無機ガス・炭化水素化合物の分子径の比較¹⁰⁾



(a) 管状エレメント¹⁰⁾



(b) モノリス型エレメント：細長い孔の中に薄膜を形成している：日本ガイシ提供

図3 ゼオライト膜エレメントの形状

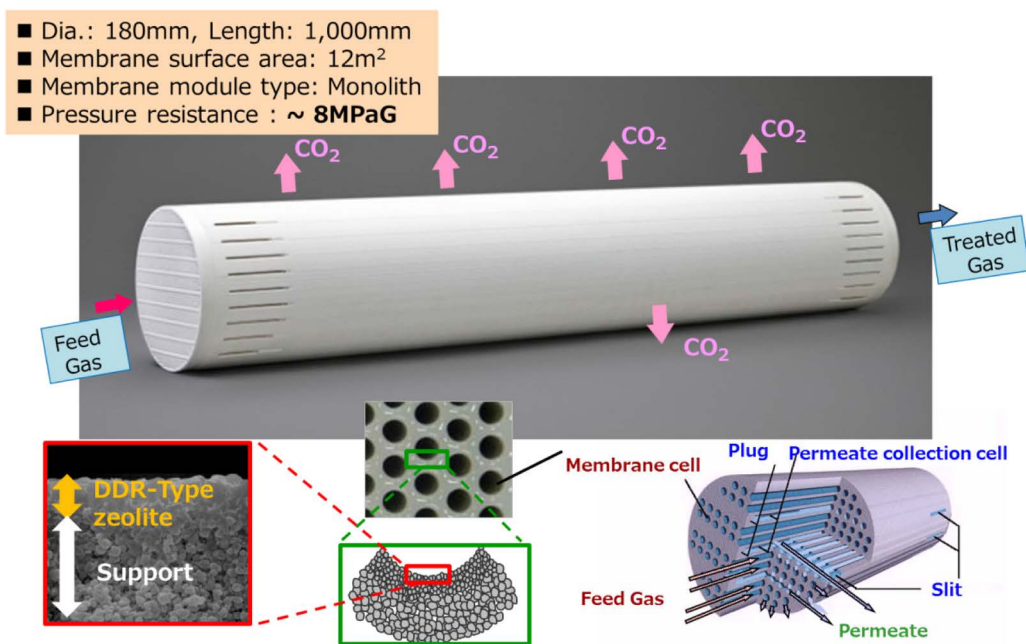


図4 商業規模のDDR膜の外観（複数本並べてユニットとする）：日本ガイシ提供²⁴⁾

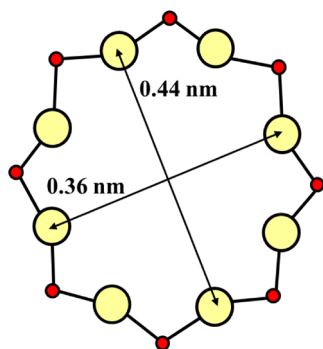


図5 DDRの細孔構造²⁷⁾

有望であり、従来の高分子膜では対応できなかった高濃度のCO₂を含む天然ガス田の開発にも貢献できることを示唆している。

現在、日本ガイシと当社は、DDR型ゼオライトのモノリス型エレメントを用いた天然ガス処理プロセスの実用化を目指している。実際の天然ガスを用いたDDR膜の実証試験等を通じて、大規模な商業適用への道筋を付けていきたい。

このように、近年のゼオライト膜の進化は、ガス分離用途での工業利用を着実に具体化しつつある。今後は、資源開発の分野に留まらず、分離・精製プ

ロセスの消費エネルギーの削減が特に望まれる化学産業にも波及していくことが期待される。

3. 石油化学プロセスへの適用検討

3.1. エチレンプラントにおける分離操作とガス分離膜の適用性

エネルギー白書2015によれば、わが国の化学産業は、最終エネルギー消費の17%を占めるエネルギー多消費型産業であり²⁹⁾、その中でも蒸留で消費されるエネルギーが特に大きいことが指摘されている。この状況は、40,000塔以上の蒸留塔が稼働している北米も同様であり、石油精製・基幹化学産業で使われるエネルギーの約40%が蒸留塔で消費されているとの報告もある³⁰⁾。すなわち、化学産業における蒸留・精製プロセスの熱効率の改善は、世界的な省エネルギーと温暖化ガス排出削減の要請に答える重要課題である。

エチレンプラントのブロックフローの例を図7に示す。原料であるナフサを熱分解して得られた分解ガスは、段階的に冷却、酸性ガス除去、脱水処理された後、各成分に分離・精製される。この分離セクションでは、深冷分離で水素と一酸化炭素を分離した上で、脱メタン塔、脱エタン塔、脱プロパン塔で

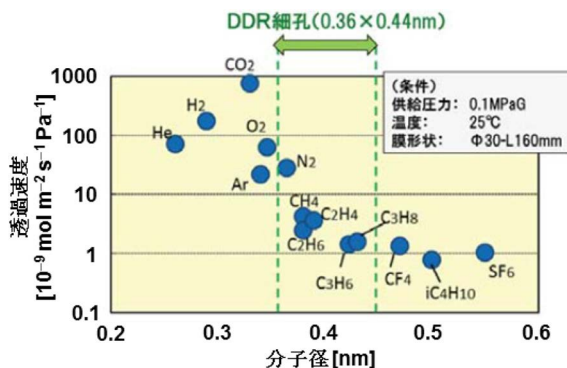
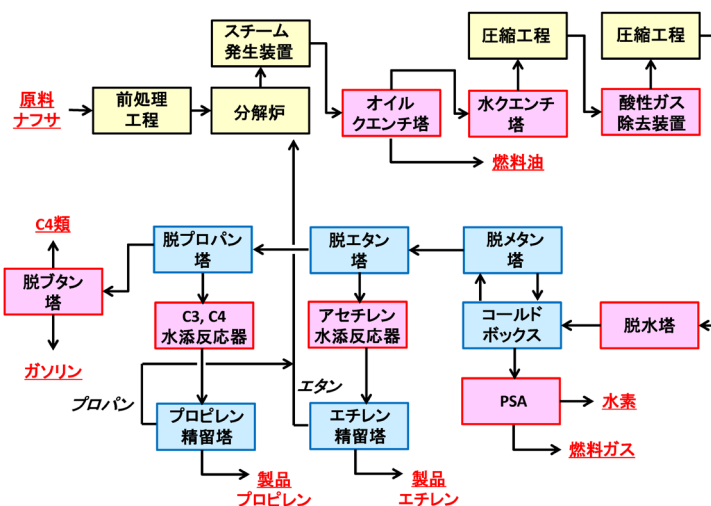
図6 DDR膜のガス透過係数²⁸⁾

図7 エチレン製造プロセスのブロックフローの例

それぞれメタン、C2留分、C3留分が分離される。さらに、C2留分とC3留分は、エチレン精留塔、プロピレン精留塔で処理され、製品であるエチレン、プロピレンが回収される。これらの蒸留分離は低温で行われるため大量の冷熱を必要とすること、高い製品純度が求められることから蒸留塔の段数が非常に多くなり設備費が高くなることなどが課題となっていた。

このような背景から、ガス分離膜の適用による分離・精製プロセスの革新が期待されている。現状では、炭素数の違いにより炭化水素化合物を高選択的に分離できる膜は開発されていないため、脱メタン塔、脱エタン塔、脱プロパン塔の用途を膜で代替することは困難である。一方、エチレン精留塔、プロ

ピレン精留塔に関しては、膜分離法ではオレフィン/パラフィンのわずかな分子形状の差異や、吸着親和性の違いによりオレフィンの選択透過が可能であることが知られており、ガス分離膜の適用が有望視される^{12,31)}。そこで、本稿では、まずプロピレンを選択透過するガス分離膜を利用する膜分離プロセスについて検討した結果を記載する。

3.2. プロピレン/プロパン分離

ナフサを原料とするエチレン製造プロセスの場合、プロピレン精留塔入口のプロピレン濃度は約98 mol%である。これに対して、ポリマーグレードのプロピレン純度は99.5 mol%以上が要求される。

プロピレン/プロパン分離は、相対揮発度が1.15程度であり、蒸留操作では精製が特に困難な系であ

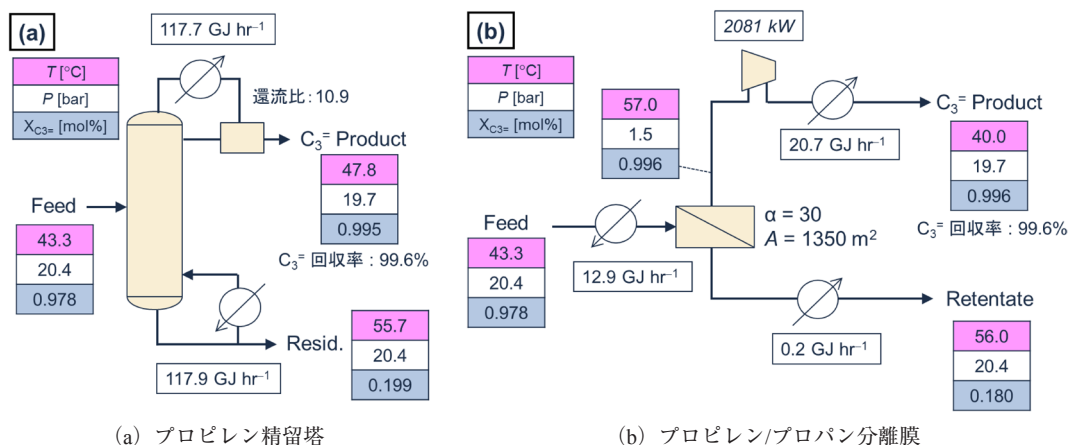


図8 プロピレン精製プロセス

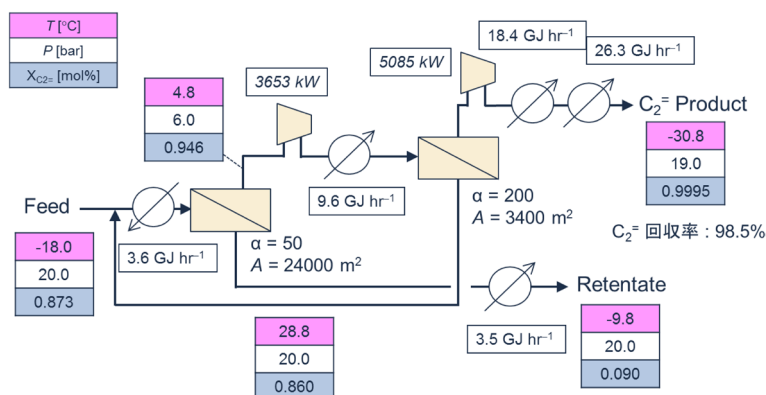


図9 エチレン/エタン分離膜によるエチレン精製プロセス

る³²⁾。実際に、プロピレン精留塔の段数は100段～200段を超えることもあり、高純度の製品を得るために還流比を高くする必要もあることから、設備費と用役費が非常に大きくなる³²⁻³⁴⁾。ただし、蒸留分離であるため、回収率は98%程度と高い³⁵⁾。

本系に関して、Invensys社のプロセスシミュレータPRO/II[®]により熱物質収支を計算した結果を図8に示す。従来のプロピレン精留塔では、還流比が10.9に達し、塔底側のリボイラーの負荷は117.9 GJ hr^{-1} と大きくなった(図8(a))。これに対して、プロピレン透過係数 $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、分離係数 $\alpha(\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8) = 30$ のガス分離膜を用いた場合は、一段の膜分離でプロピレン精留塔と同等の製品純度と回収率を達成しながら、低圧スチームの用役費を大幅に削減できるという結果が得られた(図8(b))。

ただし、膜分離プロセスでは、膜に供給する原料を予め気化させるため、分離膜の前段に蒸発器を設置する必要がある。また、膜は供給側と透過側の圧力差を駆動力としてプロピレンを透過させるため、透過ガスの圧力が1.5 barまで減少する。そこで、膜と精留塔とを同等の条件で比較するため、図8(b)では透過ガスを圧縮・冷却して液化する工程を付加している。この際、透過ガスの昇圧に用いるコンプレッサーの電力と冷却のための冷却水が必要になる。また、プロピレン製造量を年産30万tonと仮定した場合に必要な膜面積は1350 m^2 となった。これは、プロピレン回収率を蒸留分離と同程度としたためであり、膜分離を適用する際の最適な回収率はコストを勘案して決定する必要がある。

以上の検討結果は、プロピレン/プロパン分離膜の適用により分離エネルギーの大幅な削減可能性を

表2 ゼオライト膜によるプロピレン/プロパン混合ガス分離試験結果

ゼオライト膜	プロピレン透過係数 $P_{C_3H_6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$	分離係数 $\alpha(C_3H_6/C_3H_8)$	試験温度 [°C]	報告年	Ref.
FAU/ α - Al_2O_3	1.2×10^{-8}	6.1	40	2001	20
FAU/ α - Al_2O_3	7.5×10^{-10}	14	100	2005	36
ETS-10/ α - Al_2O_3	7.9×10^{-8}	5.5	30	2008	37
Ag-FAU/ α - Al_2O_3	4.1×10^{-8}	55	80	2015	11

示唆するものであり、工業レベルで利用できる膜の開発が強く期待される。

3.3. エチレン/エタン分離

エチレン/エタン分離もまた、蒸留操作では分離が困難な系であり、分離エネルギーの削減が望まれる³²⁾。ところが、ポリマーグレードのエチレンは99.95 mol%以上の純度が要求され、エチレン濃度87 mol%程度の原料を膜分離器一段で処理するためには、 $\alpha(C_{2H_4}/C_{2H_6}) > 2000$ もの非常に高性能な膜が必要になる。そこで、本系に関しては、膜分離器を二段とするプロセスを検討した(図9)。

二段分離プロセスでは、一段目の膜の透過ガス(エチレンリッチ)を二段目の膜で再度分離する。この際、二段目の膜の非透過ガス(エタンリッチ)は一段目の膜に戻し、再処理している。このプロセスでは、一段目に $\alpha(C_2H_4/C_2H_6) = 50$ 、二段目に $\alpha(C_2H_4/C_2H_6) = 200$ 程度の膜を用いることで、所定量のエチレンを99.95 mol%まで精製できる。ただし、製品のエチレンをエチレン精留塔と同等の条件まで昇圧するためには圧縮機の負荷が大きくなるほか、蒸留分離と同程度のエチレン回収率を達成するためには必要な膜面積も増大する。

しかしながら、膜分離プロセスでは、エチレン精留塔に比べて高価な冷熱の消費量を75%も削減できることが示唆されている。現状のガス分離膜を見れば選択透過性を大きく改善する必要があるが、今後の開発に注目したい。

3.4. ゼオライト膜によるプロピレン/プロパン分離

前述の通り、プロピレン/プロパン分離系ではガス分離膜の導入による用役費の削減効果が大きい。これまでのところ、本系を対象とするゼオライト膜の報告例は少数であるが、近年は実用化が期待される性能を持つ膜も開発されつつある(表4)。

FAUやETS-10などのゼオライトを多孔質の

α - Al_2O_3 支持体表面に形成した従来の複合膜では、 $\alpha(C_3H_6/C_3H_8) = 5.5 - 14$ 程度に留まる。これに対して、松方らは、イオン交換により Ag^+ をドーブしたFAU膜において、 $\alpha(C_3H_6/C_3H_8) = 55$ もの高い分離係数が得られたことを報告している¹¹⁾。興味深いことに、松方らの膜は、プロピレンもしくはプロパン単ガスの透過試験ではプロパンの透過係数の方が大きい、混合ガス分離試験においてはプロピレンの透過係数がより大きくなっている。これは、Ag-FAUに吸着したプロピレンがプロパンの透過を妨げることにより、プロピレンの選択的な透過が起こることを示している。また、詳しい試験条件は不明であるが、ETS-10に Ag^+ をドーブしたゼオライト膜でも $\alpha(C_3H_6/C_3H_8) = 120$ に達し、ETS-10膜に比べ分離係数が著しく改善したとの報告もある³⁸⁾。

以上の研究成果は、ゼオライト膜がプロピレン/プロパン分離プロセスに求められる性能を実現しうることを示しており、今後の性能改善とスケールアップに向けた取り組みが期待される。

4. おわりに

本稿では、本格的な工業利用に向けた開発が進むゼオライト膜の現状と、石油化学プロセスにおける適用の可能性について報告した。細孔による分子ふるいとガス分子の吸着親和性を併せ持ち、耐熱性や耐薬品性にも優れるゼオライト膜は、従来の高分子膜では対応できない分離ニーズへの適用が期待される。当社は、ゼオライト膜の用途開発と実用化への取り組みを続け、社会の発展に不可欠なエネルギー資源の獲得と、地球環境の保全に向けた省エネルギープロセスの実現に貢献していく所存である。

謝辞

本稿に示したプロセス検討に関する研究は、(国研)新エネルギー・産業技術総合研究開発機構

(NEDO) 殿の業務委託研究「基礎化学品製造における革新的省エネルギープロセスに関する先導的検討」として実施したものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) R. W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393–1411 (2002).
- 2) 神山義康, 有機蒸気分離膜システム, 膜, 1994, **19**, 61–63.
- 3) A. F. Ismail, K. Khulbe and T. Matsuura, Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic, Springer, 2015, p. 6.
- 4) S. Uebbing, Membrane technology goes global, *Bioenergy Insight*, **5**, 55–56 (2014).
- 5) L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390–400 (2008).
- 6) N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn and E. J. M. Hensen, Recent developments in zeolite membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, **499**, 65–79 (2016).
- 7) A. F. Ismail and W. Lorna, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **27**, 173–194 (2002).
- 8) R. Faiz and K. Li, Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation, *Desalination*, **287**, 82–97 (2012).
- 9) 喜多英敏, 無機膜による気体分離, 膜, **39**, 132–138 (2014).
- 10) M. Matsukata, K. Sawamura, Y. Sekine and E. Kikuchi, “Chapter 8—Review on Prospects for Energy Saving in Distillation Process with Microporous Membranes”, Inorganic Polymeric and Composite Membranes Structure, Function and Other Correlations, S. T. Oyama and S. M. Stagg-Williams eds., Elsevier, 2011, pp. 175–193.
- 11) M. Matsukata, M. Sakai, Y. Sasaki and T. Tomono, Propylene/propane separation through FAU-type zeolite membrane, *Proc. 2015 AIChE Annual Meeting*, Nov. 8–13, 2015, Salt Lake City, UT, USA.
- 12) M. Kanezashi, W. N. Shazwani, T. Yoshioka and T. Tsuru, Separation of propylene/propane binary mixtures by bis (triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures, *J. Membr. Sci.*, **415–416**, 478–485 (2012).
- 13) E. Matsuyama, A. Ikeda, M. Komatsuzaki, M. Sasaki and M. Nomura, High-temperature propylene/propane separation through silica hybrid membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **128**, 25–30 (2014).
- 14) M. Yoshimune and K. Haraya, Flexible carbon hollow fiber membranes derived from sulfonated poly (phenylene oxide), *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 193–197 (2010).
- 15) O. Karvan, J. R. Johnson, P. J. Williams and W. J. Koros, A pilot-scale system for carbon molecular sieve hollow fiber membrane manufacturing, *Chem. Eng. Technol.*, **36**, 53–61 (2013).
- 16) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita and K. Okamoto, The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251–260 (2001).
- 17) N. Yamanaka, M. Itakura, Y. Kiyozumi, Y. Ide, M. Sadakane and T. Sano, Acid stability evaluation of CHA-type zeolites synthesized by interzeolite conversion of FAU-type zeolite and their membrane application for dehydration of acetic acid aqueous solution, *Microporous Mesoporous Mater.*, **158**, 141–147 (2012).
- 18) 近藤正和, 有機溶媒脱水用ゼオライト膜の実用化, 真空, **49**, 225–231 (2006).
- 19) V. Van Hoof, L. Van den Abele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont and R. Leysen, Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol, *Sep. Purif. Technol.*, **37**, 33–49 (2004).
- 20) 松方正彦, 無機膜による炭化水素分離, 膜, **23**, 55–61 (1998).
- 21) S. Nair, Z. Lai, V. Nikolakis, G. Xomeritakis, G. Bonilla and M. Tsapatsis, Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth, *Microporous Macroporous Mater.*, **48**, 219–228 (2001).
- 22) J. Caro and M. Noack, Zeolite membranes – Recent developments and progress, *Microporous Macroporous Mater.*, **115**, 215–233 (2008).
- 23) 日揮と日本ガイシ, 天然ガスからCO₂除去プラント装置開発, 日本経済新聞電子版, 2014年11月18日.
- 24) H. Hasegawa, K. Nishida, S. Oguro, Y. Fujimura, K. Yajima, M. Niino, M. Isomura and T. Tomita, Process design of natural gas treatment using DDR-type zeolite membrane, *Presentation at the 2016 North American Membrane Society Meeting*, May 21–25, 2016, Bellevue, WA, USA.
- 25) A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi and A. M. S. Requena, Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, 2nd ed., CRC Press, 2015, p. 838.
- 26) J. v. d. Bergh, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, K. Yajima, K. Nakayama, T. Tomita and S. Yoshida, Separation of CO₂ and CH₄ by a DDR membrane, *Res. Chem. Intermed.*, **34**, 467–474 (2008).
- 27) R. Krishna and J. M. van Baten, Segregation effects in adsorption of CO₂-containing mixtures and their consequences for separation selectivities in cage-type zeolites, *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 414–423 (2008).
- 28) 谷島健二, 萩尾健史, 宮原 誠, 高橋直子, 新野真紀子, 磯村 学, 吉田修一, 大面積DDR型ゼオライト膜の開発, ゼオライト, **31**, 125–129 (2014).
- 29) 資源エネルギー庁, エネルギー白書2015.
- 30) D. C. White, Optimize energy use in distillation, *Chem. Eng. Prog.*, March 2012, 35–41.
- 31) M. L. Chng, Y. Xiao, T.-S. Chung, M. Toriida and S. Tamai, Enhanced propylene/propane separation by carbonaceous membrane derived from poly (aryl ether ketone)/2,6-bis (4-azidobenzylidene)-4-methyl-cyclohexanone interpenetrating network, *Carbon*, **47**, 1857–1866 (2009).
- 32) R. W. Baker and B. T. Low, Gas separation membrane materials: A prospective, *Macromolecules*, **47**, 6999–7013 (2014).

- 33) M. Benali and B. Aydin, Ethane/ethylene and propane/propylene separation in hybrid membrane distillation systems: Optimization and economic analysis, *Sep. Purif. Technol.*, **73**, 377–390 (2010).
- 34) F. A. Da Silva and A. E. Rodrigues, Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite, *AIChE J.*, **47**, 341–357 (2001).
- 35) Z. Olujic, L. Sun, M. Gadalla, A. de Rijke and P. J. Jansens, Enhancing Thermodynamic Efficiency of Energy Intensive Distillation Columns via Internal Heat Integration, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **22**, 383–392 (2008).
- 36) I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, Separation of Propylene/propane mixtures using faujasite-type zeolite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 226–230 (2005).
- 37) I. Tiscornia, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas and J. Santamaría, Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis, *J. Membr. Sci.*, **311**, 326–335 (2008).
- 38) Z. Tang and L.-F. Li, Composite membranes for olefin/paraffin separation, US patent application, US20150321141A1.

Zeolite Membrane: Recent Development and Potential Application for Olefin/Paraffin Separation

Junya Okazaki* and Yasushi Fujimura**

* Technology Innovation Center, Technology Innovation Division,
Infrastructure Division, JGC Corporation,
2–3–1, Minato-Mirai, Nishi-ku, Yokohama 220–6001, Japan

** R&D Center, Technology Innovation Center, Technology Innovation Division,
Infrastructure Division, JGC Corporation,
2205, Narita-cho, Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki 311–1313, Japan

fujimura.yasushi@jgc.com

Recently, remarkable development concerning gas separation membranes is taking place. Many successful efforts have been made to improve membrane performance both for conventional applications such as hydrogen separation, nitrogen separation and oxygen enrichment as well as for more novel separation processes including biogas upgrading (CO_2/CH_4), helium recovery and the dehydration of organic solvents. As part of these developments, zeolite is receiving increased attention as an excellent membrane material for separation processes in severe environments where conventional polymer membranes cannot be applied. In this article, we showed the potential advantages of the use of zeolite membranes in high energy-consuming petrochemical processes containing conventional distillation unit. Particularly, the membrane performance required for olefin/paraffin separation and expected energy reduction were discussed.

Key words: zeolite membrane, gas separation, olefin/paraffin separation

Copyright © 2017 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

ナノ多孔体の導入による 超微細高性能メモリの実現

木下健太郎*

活性電極/金属酸化物/不活性電極の簡易構造を持つ導電性ブリッジメモリ (CB-RAM) は次世代の高密度メモリとして期待されているが、実用化のためには、メモリ特性を制御する手法の確立が求められている。本研究では、従来電子材料の知識に基づいて行われてきたこれまでの素子開発の方針に替えて、メモリ層を溶媒を吸収・保持するための多孔質体として捉え直し、溶媒の物性および溶媒と壁の相互作用により素子性能を制御する「細孔エンジニアリング」を提案する。本コンセプトに基づき、溶媒にイオン液体を、メモリ層に金属有機構造体を、それぞれ用いることで低消費電力の超高密度メモリの実現が可能であることを示す。

キーワード：導電性ブリッジメモリ (CB-RAM)、ナノ細孔、溶媒添加、メモリ特性、PCP/MOF

1. まえがき

導電性ブリッジメモリ (CB-RAM) は抵抗変化型メモリ (ReRAM) の一種であり、金属酸化物 (HfO_2 , Ta_2O_5 等) を電気化学的に活性な電極 (Cu, Ag 等) と不活性な電極 (Pt, W 等) で挟んだ構造から成る (図1素子図参照)。電極間に一定の電圧を印加することで、低抵抗状態と高抵抗状態が可逆的に変化するため、低抵抗、高抵抗をそれぞれ“1”, “0”に割り当てることで記録媒体として機能する。CB-RAMは高集積、高速、高抵抗比、不揮発性等の優れた特徴故に、次世代メモリとして注目されている。しかし、動作電圧およびそのばらつきの低減など、実用化に向けて解決すべき課題が残されている。

CB-RAMにおける抵抗変化のメカニズムは解明に至っていないが、一般的には以下のように考えられている (図1)。まず、活性電極に正の電圧を印加することにより、活性電極より溶出した金属イオンが金属酸化物内を移動し、不活性電極表面上に順次還元析出する。これにより導電性ブリッジが形成され、高抵抗状態から低抵抗状態に変化する (フォーミング)。次いで、負の電圧を印加すること

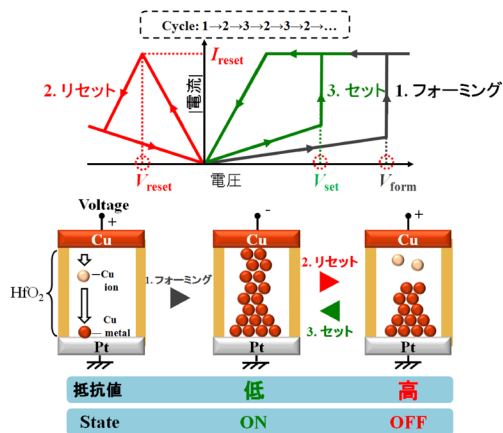


図1 導電性ブリッジメモリのI-V特性および動作イメージ

により、ブリッジが断裂し再び高抵抗化する (リセット)。その後、正の電圧を印加する事によってブリッジが再生し、低抵抗となるプロセス (セット) を繰り返す。

これまでCB-RAMの開発は、従来の電子材料の知識に基づいて行われてきたため、構成素材の選択とその結晶構造および結晶性が重視されてきた。しかし、この開発方針は難航しており、スイッチング電圧を制御するパラメータは未だ明らかにされていない。

受理日：2016年7月31日

* 鳥取大学工学研究科情報エレクトロニクス専攻

E-mail: kinoshita@ele.tottori-u.ac.jp

Copyright © 2017 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

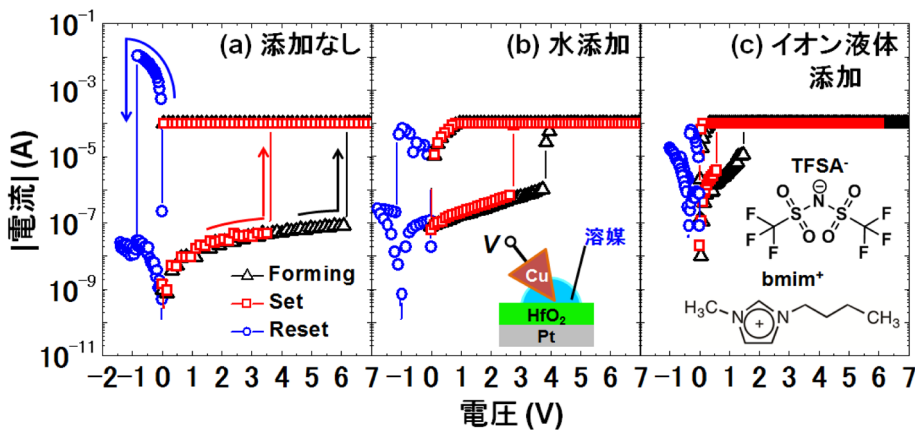


図2 (a) 溶媒添加なし, (b) 水添加および (c) イオン液体添加時のCu/HfO₂/Pt構造の電流-電圧 (I - V) 特性. 水、イオン液体の添加により V_{form} と V_{set} は共に低減される.

2. 細孔エンジニアリングの提案

図2(a), (b) に水添加前, 後におけるCu/HfO₂/Pt構造¹⁻³⁾の電流-電圧 (I - V) 特性をそれぞれ示す. 何れも測定は大気中で行われた. 水添加の測定は, HfO₂/Pt構造上にピペットで超純水を滴下し, 滴下箇所Cuコーティングされたプローブを接触させ, これを活性電極として用いることで行われた (図2 (b) の挿入図参照). 以下に示される溶媒添加効果に関する実験は, 何れも同じ要領で行われた. 図2 (a), (b) より, ブリッジの形成に必要な電圧 (V_{form}), セット電圧 (V_{set}), リセット電流 (I_{reset}) は何れも水の添加により減少した. この結果は真空度の上昇に伴うスイッチング電圧の増加に関する報告と整合する^{1,2)}. 図3に水添加試料の27, -30, -40, および-196℃における V_{form} の累積確率分布を示す. 比較のため, 大気中 (四角) および真空中 (丸) で測定された水未添加試料の27℃における V_{form} の累積確率分布を同図に示す. V_{form} は絶対値, ばらつき共に, 真空, 水添加なし (大気中), 水添加の順に低減しており, HfO₂層の含水率の増加と共に V_{form} が減少することが示唆される. 一方, V_{form} 分布は測定温度の減少と共に高電圧側にシフトする. これは, 結晶粒界に毛管凝縮した水がCuイオンの溶出・拡散を媒介しており, 温度の低下と共にイオン化および/あるいは拡散が妨げられた結果であると考えられる. ここで注目すべきことは, -40℃における V_{form} 分布はまだ水添加なしの V_{form} 分布よりも低い電圧領域に位置することである. さらに温度を下げる

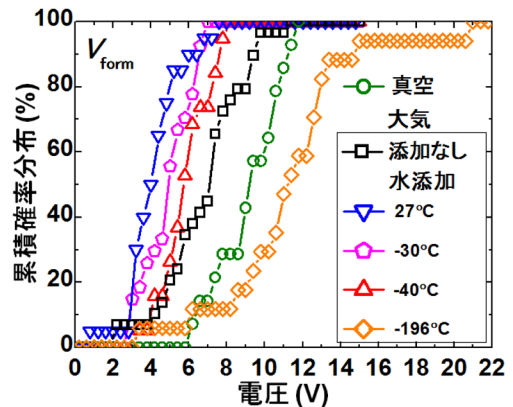


図3 水添加試料の27, -30, -40, および-196℃におけるCu/HfO₂/Pt構造の V_{form} の累積確率分布. 27℃における V_{form} は絶対値, ばらつき共に, 真空 [丸], 水添加なし (大気中) [四角], 水添加 [逆三角] の順に低減し, HfO₂層の含水率の増加と共に V_{form} が減少することが示唆される. V_{form} 分布は温度の減少と共に高電圧側にシフトするが, -40℃における V_{form} 分布はまだ水添加なしの V_{form} 分布よりも低い電圧領域に位置することから, -40℃では結晶粒界に毛管凝縮した水がまだ完全に凍っていないことが示唆される.

V_{form} の累積確率分布: V_{form} はばらつきを持つデータとして観測される. 収集された V_{form} のデータを, ある値以下の電圧 (例えば, $V_{\text{form}} \leq 5$ V) が観測される確率となるよう表したのが累積確率分布. よって, 観測された最大の電圧値に対して, 累積確率分布は100%となる.

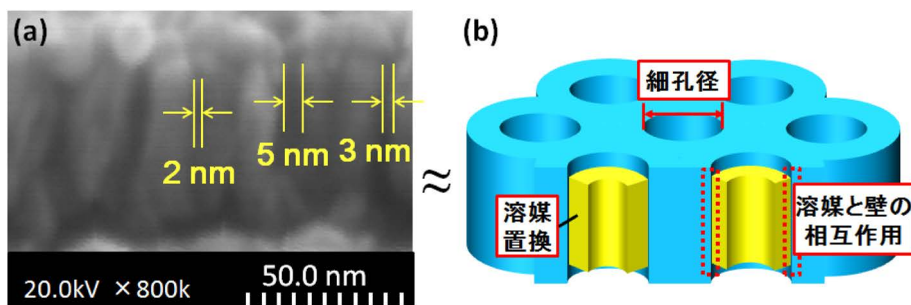


図4 (a) HfO₂ 薄膜断面の走査電子顕微鏡像。結晶粒間には2～5 nm 程度の間隙が確認される。(b) 結晶粒界がナノ細孔の役割を果たし、酸化物多結晶薄膜がナノ多孔体として機能するイメージ図。細孔に毛管凝縮する溶媒の種類と細孔のサイズ、細孔壁と溶媒の相互作用により、活性イオンの拡散を制御する。

と、 V_{form} 分布は高電圧側にシフトし続け、 -196°C では遂に真空の V_{form} 分布よりも高電圧になる。類似の傾向は V_{set} 分布にも確認される。低温測定の結果は Cu のイオン化あるいは Cu イオンの拡散をスムーズに行うために、HfO₂ 粒界に水が液体として存在する必要があることを示唆するだけでなく、粒界に毛管凝縮した水が -40°C の低温においてもなお液体として存在することを示唆する。この結果は走査電子顕微鏡像で撮影された HfO₂ 薄膜の断面像(図 4(a)) より、結晶粒間の間隙が 2～5 nm と見積もられることと整合する。というのも、直径 2 nm の細孔に毛管凝縮した水の凝固点は -40°C 以下になることが知られているからである³⁾。本研究で扱われる間隙は細孔というより、もっと二次元的なイメージであるが、1 次元的な細孔と類似の役割を果たしており、HfO₂ 層はナノ多孔体としての機能を果たしているものと推測される(図 4(b))。以上の結果は、次の (i)–(iii) の方針に基づく CB-RAM のメモリ特性の制御が可能であることを示唆する。

(i) 溶媒添加による制御：Cu の電気化学的拡散を制御するための適切な溶媒添加による抵抗スイッチング特性の設計

(ii) 細孔サイズによる制御：サイズ効果による溶媒物性の制御および新規物性の発現

(iii) 細孔壁の物理・化学的性質による制御：溶媒物性の制御および新規物性の発現と溶媒保持力の向上

ナノ細孔に毛管凝縮した溶媒の物性は小さな容積に起因したサイズ効果のみならず、大きな比表面積故に、壁との相互作用が溶媒物性を決定する支配的要因となり得ることから、(ii) と (iii) の切り分けは困難であると推測される。水添加による V_{form} お

よび V_{set} の低減は上記項目 (i) の、凝固点の低下は (ii) の有効性をそれぞれ示唆する結果であると言える。

3. 溶媒添加に基づく CB-RAM の設計

項目 (ii) と (iii) は金属酸化物層に用いられる材料の種類や結晶性、さらには CVD 等による表面修飾により制御されるが、これらのパラメータを通じて活性電極原子のイオン化と拡散を制御するには高い技術と経験則の蓄積が要求される。例えば、多結晶粒界を細孔として用いる場合、細孔サイズと表面(結晶粒表面)は独立に制御できないパラメータであり、素子のサイズも含めて素子構造と密接に関連している。一方、項目 (i)、すなわち溶媒の物性によるメモリ特性の制御が可能になれば、溶媒の調整と素子構造を切り離したメモリ設計が可能となり、微細かつ高性能なメモリの実現に有利である。よって、本章では溶媒がメモリ特性に及ぼす影響に焦点を絞り、項目 (i) の有効性を調査した結果について紹介する。

3.1. 溶媒極性

図 5(a)–(c) にキシレン、メタノール、水を添加した試料の I – V 特性を示す。 V_{form} 、 V_{set} 共にキシレン、メタノール、水の順に小さくなる。表 1 に各溶媒の基本的な特性を整理した。キシレン、メタノール、水の 20°C における比誘電率はそれぞれ 2.4, 32.6, 80.4 であることから、 V_{form} および V_{set} は溶媒極性が大きくなるほど低減されることが分かる。一方、キシレン、メタノール、水の粘性は 0.76, 0.59, 0.89 mPa·s と水が最も大きいものの、顕著な差はない。一般に、溶媒極性が高いほどイオンの溶解に有利であること

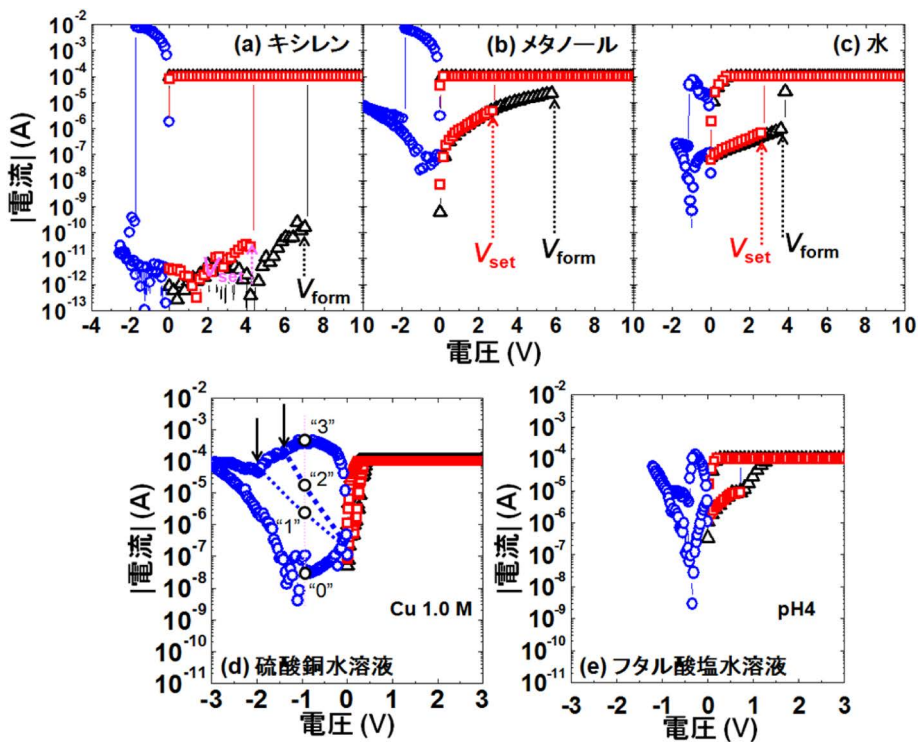


図5 (a) キシレン, (b) メタノール, (c) 水を添加したCu/HfO₂/Pt構造のI-V特性。V_{form}, V_{set}共にキシレン, メタノール, 水, と誘電率の増加と共に小さくなることから, 溶媒のCu溶解性が高いほどスイッチング電圧が低下することが示唆される。(d) 硫酸銅水溶液, (e) フタル酸塩水溶液の添加によってもV_{form}, V_{set}は共に低下する。

から, これら3種の溶媒間のスイッチング電圧の差異は溶媒のCuイオンの溶解性に起因すると考えられる。この結果に基づけば, 元々Cuイオンを含有する溶媒を用いることがスイッチング電圧低減に有効であると期待される。また, Cuのポテンシャル-pH図において, 正バイアス-低pH領域にCu²⁺が位置することから, 低pHの溶媒を用いることでもスイッチング電圧の低減が期待される。そこで, Cu含有溶媒としてCu濃度1.0 Mの硫酸銅(CuSO₄)水溶液を, 低pH溶媒として標準pH溶液(pH4)として知られるフタル酸塩水溶液を, Cu/HfO₂/Pt構造にそれぞれ添加した結果, 何れの溶媒においてもV_{form}, V_{set}共に大幅な低減が確認された(図5(d), (e))。特に, 硫酸銅水溶液添加時には低いV_{form}, V_{set}を示すことから, 正バイアス印加によりブリッジ形成が直ちに進行すること, また, ブリッジ周囲のCuイオン濃度が高いため, 負バイアス印加時にはブリッジの切断, すなわちリセットが緩やかに進行することが分かる。緩やかなリセットはV_{reset}によ

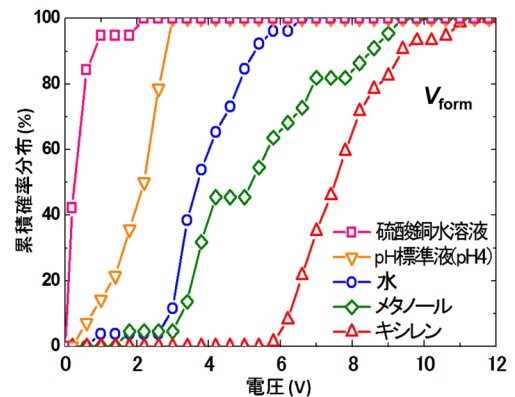


図6 V_{form} 累積確率分布の添加溶媒依存性。Cu含有溶媒である硫酸銅水溶液とCu²⁺溶出の促進が期待されるフタル酸塩水溶液(pH4)を添加した試料では顕著なV_{form}の減少が確認される。

る抵抗の制御を可能とし(図中に矢印で示されたV_{reset}を印加することで点線で示した中間状態が実現する), 多値応用の観点で優れている。図6に硫酸銅水溶液とフタル酸塩水溶液添加試料におけるV_{form}

の確率密度分布を、キシレン、メタノール、水添加時の V_{form} 分布と共に示す。

3.2. CB-RAM溶媒に求められる条件

水および水溶液の添加によるスイッチング電圧お

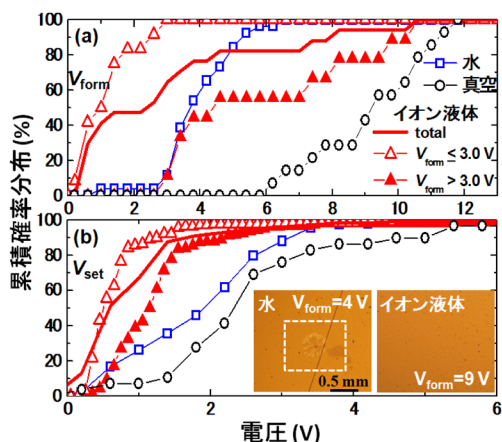


図7 イオン液体添加試料と水添加試料の (a) V_{form} および (b) V_{set} の累積確率分布. イオン液体の添加によっても V_{form} , V_{set} は共に低下する. $V_{\text{form}} \leq 3.0$ V におけるイオン液体添加試料の V_{set} 分布は $V_{\text{form}} > 3.0$ に比べて低電圧側に位置し, イオン液体の電位窓 (約 4 V) を超える V_{form} を経験した素子では, イオン液体添加による V_{set} の低減効果が低下することが示唆される. 挿入図: (左) フォーミング後の水添加試料の光学顕微鏡像. 水素の発生による HfO_2 薄膜の劣化が確認される. (右) イオン液体添加試料のフォーミングおよび複数回スイッチング後の光学顕微鏡像. 例外的に高い V_{form} (~ 9 V) が発生した試料であるにもかかわらず, HfO_2 薄膜の劣化は確認されない.

よびそのばらつきの低減等, 優れた効果について見てきた。しかし, 水の電気分解は 1.23 V vs. SHE (標準水素電極) と低電圧で生じるため, 水溶液を添加した試料では水素の発生による HfO_2 薄膜の劣化が確認される。図7挿入図 (左) に約 4 V でフォーミングが生じた水添加試料のフォーミング直後の光学顕微鏡写真を示す。電気分解により発生した水素によると考えられる HfO_2 薄膜の劣化 (点線枠内) が確認される。ゆえに, 溶媒添加による CB-RAM の性能向上には, 低い凝固点と高い熱分解温度 (あるいは沸点), さらに広い電位窓など電気化学的な安定性を具えた, 水あるいは希薄水溶液の代替となる溶媒が必要である。

3.3. イオン液体

これらの条件を満たす溶媒として我々が着目したのがイオン液体である^{4,5)}。イオン液体とは室温で液体の塩であり, 難揮発性, 難燃性, 高イオン伝導性, 広い電位窓等の優れた特徴を持つ (表1)。図2(c) にイオン液体添加試料の I - V 特性を, 図7(a), 7(b) にイオン液体添加試料と水添加試料の V_{form} , V_{set} の確率密度分布をそれぞれ示す。ここで, 最も一般的に用いられている 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) ([bmim][TFSA]) をイオン液体として採用した (表1: 特性, 表2: 分子構造)⁶⁾。イオン液体の添加によっても V_{form} , V_{set} が共に低減することが分かる。次に, イオン液体添加試料の V_{form} および V_{set} を $V_{\text{form}} \leq 3.0$ V (白抜き三角) と $V_{\text{form}} > 3.0$ (塗り潰し三角) の2つのグループに分けて同図に示す。前者では後者に比べて V_{set} 分布が低電圧側に位置

表1 本研究に用いられた各添加溶媒の特性。

溶媒	比誘電率	粘度(25°C) [mPa·s]	融点 [°C]	沸点 [°C]	電位窓 [V]
水	80.4 (20°C)	0.89	0	100	1.23 (電気分解)
メタノール	32.6 (20°C)	0.59	-97	64.7	—
キシレン	2.4 (20°C)	0.79	-25	144	—
[bmim][TFSA]	11.5 (25°C)	50.1	-2	419 (分解)	-1.5 ~ 2.6

表2 イオン液体 [bmim][TFSA] の分子構造. 陽イオンである bmim^+ と陰イオンである TFSA^- で構成される。

イオン	bmim^+	TFSA^-
構造		

し、イオン液体の電位窓（約4 V）を超える V_{form} を経験した素子では、 V_{set} の低減効果が低下することが示唆される。よって、スイッチングばらつきを考慮に入れてもお優れた効果が発揮され続けるよう、イオン液体の電位窓の拡大が待たれる。一方、イオン液体添加試料では高電圧印加による膜の劣化は確認されない。例外的に大きな9.2 Vの V_{form} を経た後、さらにスイッチングを3サイクル（リセット-セット1回ずつで1サイクルと定義）繰り返した後の HfO_2 薄膜表面の光学顕微鏡写真を図7挿入図（右）に示す。水添加の場合とは対照的に膜剥がれ等は観測されないことから、イオン液体の使用によりセルの耐圧が向上したことが分かる。さらに、イオン液体添加試料では、その難揮発性故に真空中での安定したスイッチング動作も可能となり、真空中の動作歩留まり（フォーミング後にスイッチング動作が確認される割合）は、水添加および溶媒未添加の場合に比べて飛躍的に向上することも確認された。

3.4. イオン液体のデザインによるエンデュランスの改善

酸化物層に予め活性金属をドーピングしておくことで、動作電圧およびそのばらつきの低減、リテンションの向上といったプラスの効果がもたらされる

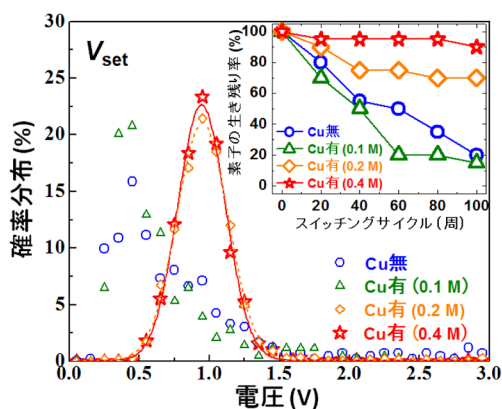


図8 Cu含有イオン液体を添加したCu/HfO₂/Pt構造における V_{set} 確率分布の含有Cu濃度依存性. Cu濃度の増加と共に動作電圧ばらつきが低減し、きれいなガウス分布に従うようになる. 挿入図: Cu含有イオン液体を添加したCu/HfO₂/Pt構造における100スイッチングサイクルまでの素子生存率の含有Cu濃度依存性. Cu濃度の増加と共に生存率は大幅に向上する.

反面、エンデュランス（スイッチングを繰り返すことが可能な回数）を悪化させることが報告されている⁷⁾。エンデュランスの悪化が素子の低抵抗化によるリセットエラーに起因することから、我々はこの要因を酸化物中における銅の偏析にあると推測し、金属酸化物層に銅をドーピングするのではなく、銅を含む溶媒を添加することが有効であると考えた。イオン液体 [bmim][TFSA] に同じアニオンを有する銅塩Cu (TFSA) を溶解させ、Cu/HfO₂/Pt構造に添加した結果、動作電圧ばらつきの低減（図8）とエンデュランスの向上（図8挿入図）が同時に実現可能であることが明らかになった。Cu濃度0.1 Mでは大きくばらついていた V_{set} 分布が0.2 M以上のCu添加では標準偏差 $\sigma = 0.33$ V (0.2 M), 0.31 V (0.4 M) のきれいなガウス分布に従うようになり（図8）、電圧掃引による100スイッチングサイクルまでの生存率（引き続きスイッチング可能な素子の存在率）はCu添加無しの20%からCu0.4 M添加における90%へと大幅に改善された（図8挿入図）。

4. 金属有機構造体（MOF）によるCB-RAMの高密度化

ここまで、溶媒添加による性能の向上、すなわち、項目 (i) の効果、に焦点を絞って話を進めて来た。メモリ素子において、性能の向上と同様に重要なのが、素子の高密度化である。そもそも、細孔エンジニアリングは主に溶媒と固体（多孔体）の融合によるシナジー効果を狙ったものであるが、多孔体内の個々の細孔を、既にセル間分離の済んだメモリセルと見なせば、メモリの高密度化にも繋がるコンセプトであると言える。そこで、我々がメモリの高密度化を見込める、多孔体材料として着目したのが金属有機構造体 Metal-Organic Framework (MOF)、あるいは Porous Coordination Polymer (PCP) である。MOFは架橋有機配位子と金属イオンから構成される有機-無機ハイブリッド材料であり、規則正しく並んだ細孔を持つ。細孔サイズはサブナノメートルからナノメートルオーダーであることから、一つの細孔を一つのユニットセルに用いることが出来ればメモリの超高密度化が可能である。そればかりか、高さ方向にも周期的に構成される細孔空間を積層構造として利用することが出来れば、さらなる高密度化が実現される可能性もある。これは、現在微細化に行き詰まっ

たフラッシュメモリが、従来の一層構造を縦に繰り返し積層することで単位面積当たりのメモリ容量を増加させる、Bit cost scalable (BiCS) の様な技術を⁸⁾、天然の周期構造で実現させる試みに他ならない。しかし、MOFを電子デバイスに応用するために必要となる、薄膜形成プロセスは何れも複雑で、簡便な手法を構築する必要があった。そこで、MOFをCB-RAMのメモリ層として検討するにあたって最初に取り組んだのが、低コストかつ簡便なプロセスによって実現できる新たなMOF薄膜形成手法の開発である。

4.1. 高密度、高平坦MOF薄膜の簡易形成手法の提案

図9(a)と9(b)に従来手法と提案手法によるMOF成膜のイメージをそれぞれ示す。従来法では、MOF構成金属と有機分子の両方が溶解された溶液中に基板を浸漬することで薄膜を合成する。この方法では、多孔質アルミナ^{9,10)}の様な高表面積基板を用いて核成長を促し、生成したMOF種結晶を基に薄膜成長を狙う。しかし、溶液中の至る所に有機分子と金属イオンの両方が存在するため、3次元的な結晶成長が促され、高平坦性と高密度を実現するのは困難であった。ゆえに、(図は示さないが)より

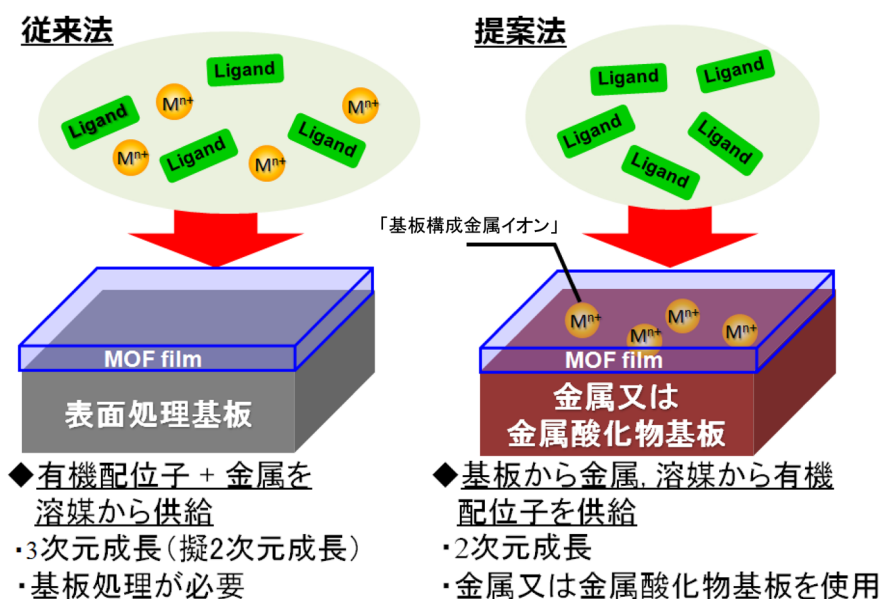


図9 MOF薄膜の形成法の比較：(a) 従来法と (b) 提案法。

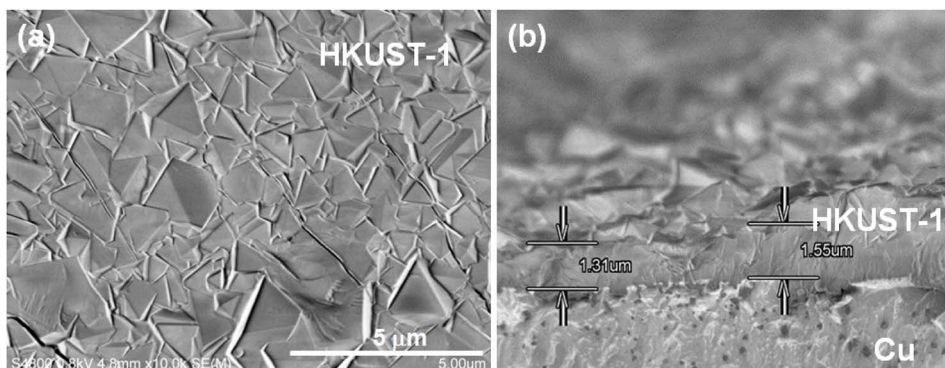


図10 提案法により成長したMOF薄膜 (HKUST-1) の (a) 表面および (b) 断面SEM像。

制御された薄膜を育成するためには、自己集積化単層膜 (SAM) で基板表面を修飾し、これに STEP-BY-STEP 法⁽¹¹⁾ や MOCVD 法⁽¹²⁾ 等を適用する。一方、提案手法では、基板に MOF の構成金属、或いは構成金属を含有する物質を使用し、溶液には有機分子のみが溶解されている。この方法では、結晶化領域が基板表面に限定されるため、MOF の 2 次元成長が促がされ、結果的に MOF の薄膜化が実現された。従来法と違い、形成された MOF の細孔内部における金属イオンの拡散を利用して、金属イオンの供給速度を制御し、基板に垂直な方向への成長速度を抑制することで、MOF 薄膜が実現される。本手法により薄膜合成された、Cu と 1,3,5-benzenedicarboxylic acid の組み合わせで構成される、HKUST-1 と呼ばれる MOF の表面および断面 SEM 像を図 10(a), 10(b) にそれぞれ示す。同膜はエタノール 10 mL に 1,3,5-benzenedicarboxylic acid H_3 (BTC) を 1.0 g 溶解させ、そこに Cu/SiO₂/Si 基板を 70℃ で 10 h 浸漬することで合成された。この様な簡便な合成プロセスであるにも拘らず、平坦性の高い、緻密な HKUST-1 薄膜が得られることが分かる (図 10)。

4.2. Au/MOF/Cu 構造 CB-RAM の実現

4.1 で提案した MOF 薄膜形成法により、Cu/SiO₂/Si 基板の Cu 表面に HKUST-1 膜を厚さ 500 nm 形成し、続いて直径 100 μ m の Au 電極をスパッタリング法により堆積した。HKUST-1 の合成は Cu 層と有機配位子溶液の界面から SiO₂ 層へ向かって進むため、まだ金属 Cu が残っている時点で HKUST-1 の合成を止め、残存する Cu 層を下部電極として使用することで、Au/HKUST-1/Cu 構造を得た。図 11 に Au/HKUST-1/Cu 構造の I - V 特性を示す。Cu 電極に正バ

イアス、負バイアスを印加することで、低抵抗化、高抵抗化が、それぞれ生じることから、Cu/HfO₂/Pt と同様の原理により抵抗スイッチングが生じていると考えられる。ここで、前出の Cu/HfO₂/Pt 素子とは電極の上下が入れ替わっているため、バイアス極性が反転していることに注意されたい。本素子構造において、掃引幅 2.5 V の電圧掃引測定により、500 サイクルまで抵抗スイッチングを確認している (引き続き動作可能)。類似の抵抗スイッチング現象を、Cu と 1,4-benzenedicarboxylic acid (テレフタル酸, terephthalic acid, TPA) の組み合わせで構成される MOF, Cu-TPA, でも確認している。

4.3. MOF の導入による細孔エンジニアリング検証への期待

CB-RAM のメモリ層に MOF の適用が可能になったことで、今後、項目 (ii), (iii), 各々の効果が明らかになるものと期待される。なぜなら、MOF は、細孔サイズは勿論、細孔表面の機能を精密にデザインすることが可能な材料だからである。MOF の導入により、前述の困難、すなわち、細孔サイズと細孔表面の物理・化学的性質を独立に制御できない問題、が解決され、細孔エンジニアリングの検証が急速に進展し得る。さらに、MOF の「高度に制御された孔」は、細孔エンジニアリングの忠実な実施を可能とし、理想的な細孔環境を提供することで、CB-RAM の大幅な性能向上を実現させるであろう。

5. むすび

本研究は、CB-RAM の動作特性を制御するには、溶媒を吸収・保持するための多孔質体として金属酸化物層を捉え直し、溶媒の物性および溶媒と壁の相互作用が素子性能に決定的な影響を与えることを理解する必要があることを提案するものである。溶媒置換および細孔のサイズと物理・化学的性質により CB-RAM のメモリ特性を制御する試みは、従来電子材料の知識に基づいて行われてきた素子開発の方針と一線を画しており、CB-RAM に留まらず、イオン拡散を利用した電子素子一般の性能向上に寄与し得ることを期待する。細孔エンジニアリングのコンセプトは、イオン液体や MOF といった、次世代材料を導入することで、より高度な実現が可能になる。

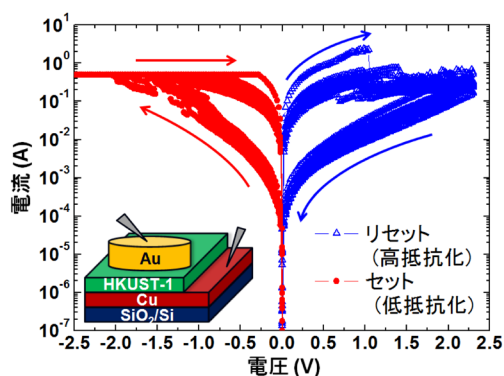


図 11 Au/HKUST-1/Cu 構造の I - V 特性.

謝辞

本研究は鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻の長谷川祥君, 村山直寛君, 西村悠希君との共同研究の成果をまとめたものです。ここに, 各氏との実り多き共同研究に改めて感謝の意を表します。

有機溶媒とイオン液体をそれぞれご提供頂き, 有意義な議論をさせて頂いた鳥取大学大学院工学研究科の片田直伸教授, 伊藤敏幸教授に感謝します。

金属有機構造体薄膜の合成にあたり, 貴重なご助言を頂いた新日鐵住金株式会社の上代洋主幹研究員に感謝します。

本研究はJSPS科研費基盤研究C (No. 15K06017)の助成を受けたものです。

文献

- 1) S. Hasegawa, K. Kinoshita, S. Tsuruta and S. Kishida, *ECS Trans.*, **50**, 61 (2013).
- 2) A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokamia and T. Itoh, *J. Mat. Chem., C*, **3**, 6935 (2015).
- 3) A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokamia and T. Itoh, *Chem. Lett.*, **44**, 1578 (2015).
- 4) T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser and M. Aono, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 70 (2012).
- 5) A. Schreiber, I. Ketelsen and G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1185 (2001).
- 6) 最近のレビューとして (a) N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2008); (b) J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, **111**, 3508 (2011); (c) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H. Ohno, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (USA), 2011.
- 7) F.-T. Chin, Y.-H. Lin, W.-L. Yang, C.-H. Liao, L.-M. Lin, Y.-P. Hsiao, T.-S. Chao, *Solid-State Electron.*, **103**, 190 (2015).
- 8) H. Tanaka *et al.*, 2007 IEEE Symposium on VLSI Technology. IEEE, 2007.
- 9) J. Gascon, S. Aguado, and F. Kapteijn, *Microp. Mesop. Mat.*, **113**, 132 (2008).
- 10) S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf, *Adv. Mat.*, **23**, 249 (2011).
- 11) O. Shekhah *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15118 (2007).
- 12) S. Hermes *et al.*, *Chem. Mat.*, **19**, 2168 (2007).

Realization of High Performance and Very High Density by Introducing Porous Bodies into Conducting-Bridge Random Access Memory (CB-RAM)

Kentaro Kinoshita

Department of Information and Electronics, Graduate School of Engineering, Tottori University

A “pore engineering”, which is a method for controlling the memory performance of conducting-bridge random access memory (CB-RAM) by regarding the polycrystalline oxide memory layer as a nano-porous body, is proposed. This method enables controlling important memory parameters by providing appropriate solvents to the pores, and by controlling the pore size and physical and chemical properties of the pore surface. In this paper, a forming and set voltages, and their dispersions were confirmed to be reduced by supplying solvents with high solubility of Cu to the HfO_2 layer of $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ structures. Not only the reduction of switching voltages and their dispersion but also the improvement of both immunity against external disturbance and cycling endurance were achieved by supplying ionic liquid. On the basis of this concept of “pore engineering”, very low power consumption and ultra high density can be achieved by using an ionic liquid as the solvent and a metal organic framework (MOF) as the memory layer of CB-RAM.

Key words: conducting-bridge random access memory (CB-RAM), nano-pore, solution addition, memory characteristics, PCP/MOF

《 解 説 》

走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析

作田裕介***・朝比奈俊輔*・石崎 学**・富樫貴成**・栗原正人**

低加速電圧SEMの発展は目覚ましく、加速電圧1 kVであっても1 nmを切る空間分解能を実現できるようになった。一方、近年のゼオライトに代表されるナノ多孔質材料は複雑化および微細化が進んでおり、その構造を正確に解析するために高い空間分解能が必要とされている。しかしながら、SEMによる高空間分解能観察だけでなく、分析技術もゼオライトの解析には重要であると言える。

本研究ではナノ多孔質材料に対してSEMを用いた低加速電圧法、低真空法による解析および軟X線化学状態分析を行ったので、その原理および応用例を紹介する。

キーワード：低加速電圧SEM、減速法、低真空法、エネルギー分散型X線分光法（EDS）、軟X線分析法（SXES）

1. はじめに

ナノ多孔質材料のような極微細な複合材料の特性を理解するためには、局所元素分析を含む構造解析・評価が欠かせない。そのため、これらの評価技術は材料合成法とそれらの新機能の展開に対応した発展が求められている。特に構造解析においては真の姿を捉えるための研究・開発がすすめられている。本稿では、ナノ構造体表面の解析には欠かせなくなった走査電子顕微鏡法（SEM: Scanning Electron Microscopy）を用いた最近のナノ多孔質材料の解析について、その原理と応用を紹介したい。

SEMは試料表面の形態を比較的簡単に観察できる方法である。焦点深度が深いため高低差のある試料でも焦点を大きく外さずに観察することができ、実際に目で見たような表面形態を映し出すので解析が容易であり、ナノ多孔質材料の解析に用いられている^{1,2)}。また、電子線を照射した場所の原子から放出される特性X線をエネルギー分散型X線分光法（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry）あるいは波長分散型X線分光法（WDS: Wave-length Dispersive X-ray Spectrometry）で分光することにより局所元素分析が可能である。さらに電子線後方散乱回折

法（EBSD: Electron Backscattered Diffraction）と組み合わせればドメイン毎の結晶方位情報も得られる。最近では軟X線分光法（SXES: Soft X-ray Emission Spectrometry）の開発により元素の電子状態なども確認できるまでになり、一層汎用性の高い解析手法になってきている^{3,4)}。

元来、ナノ多孔質材料は大きな吸着容積と表面積を持ち、多くの場合触媒能力、吸着能力、分離能力に優れ、化学合成触媒や環境浄化材料として注目されている。これらの反応は主として材料表面で起きるので、ナノ構造体表面の構造や組成がその特性を支配する。したがって、ナノ構造材料の特性を知るには、その最表面の情報を得ることが必須である。しかし、ゼオライトやメソポーラスシリカなどナノ多孔質材料の多くは絶縁物であり、また、電子線照射による損傷が激しく一般的なSEMではその表面構造をナノレベルで知ることは困難であった。

このような課題のある中、近年、電子の入射エネルギーを小さくして一次電子の試料内部への潜り込みを抑え、最表面の情報をnm程度の空間分解能で選択的に得られる低電圧超高空間分解能SEM（LVHR-SEM: Low Voltage Ultra High Resolution SEM）が開発され、ナノ多孔質材料解析への活用が始まった⁵⁾。

1.1 走査電子顕微鏡の原理

図1.1にSEMの模式図を示す。電子源から発生した電子をコンデンサーレンズ（CL）や対物レンズ（OL）により細く収束させ、試料表面に照射したと

受理日：2016年9月29日

* 日本電子株式会社 SM事業ユニット SMアプリケーション部

** 山形大学 理学部 物質生命化学科

Copyright © 2017 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

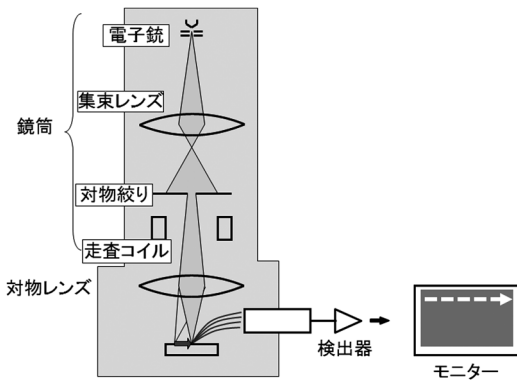


図1.1 SEMの模式図

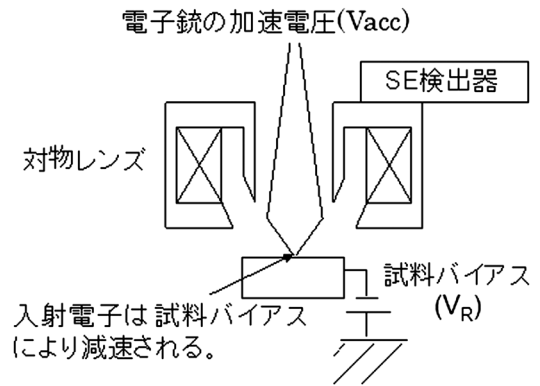


図1.2 減速法の模式図

きに発生した二次電子 (Secondary Electron: SE) や反射電子 (Backscattered Electron: BSE) を検出することにより像を形成している。また、その観察範囲は収束させた電子プローブの走査する面積により決定される。

1.2 減速法を用いた低加速電圧高空間分解能化

SEMにおける空間分解能を決める大きな要素の一つである電子プローブ径は次の①式で表すことができる。

$$\text{電子プローブ径 } (d) = \{(M \times ds)^2 + (0.5Cs\alpha^3)^2 + (Cc\Delta E/E)^2 + (0.61\lambda/\alpha)^2\}^{1/2} \text{---①}$$

M: レンズ系全体による総合倍率, ds: 電子源サイズ (nm), Cs: 球面収差係数 (mm), α : ビーム開き角 (rad), Cc: 色収差係数 (mm), ΔE : エネルギー幅, E: 加速された電子のエネルギー (eV), λ : 電子の波長 $(1.5/E)^{1/2}$ (nm),

各電子源のエネルギー幅: W フィラメント: 3~4 eV, LaB₆: 2~3 eV, ショットキー電子銃: 0.7 eV, 冷陰極電解放出型電子銃: 0.3 eV

ここで、右辺の第1項は電子源サイズdsとレンズ系全体による総合倍率Mにより一義的に決まり、第2項は球面収差による電子プローブの広がり、第3項は色収差による電子プローブの広がり、第4項は回折収差による電子プローブの広がりを示している。入射電圧を低くすることにより電子プローブの広がりを大きくしてしまうことを示している項は、加速された電子のエネルギーを含む第3項の色収差による電子プローブの広がりである。つまり、低入射電圧条件では色収差係数による影響を如何に小さく

く保つかということが重要となる。

ここで、①式第3項のCcを小さくする技術としては短焦点対物レンズの採用や減速法または収差補正器を搭載する方法がある。現在、SEMの極低加速電圧条件での収差補正器による色収差補正は困難であり、減速法と短焦点対物レンズを組み合わせた方法が一般的に用いられる。ここでは、減速法の原理について紹介する。

図1.2に減速法の原理図を示す。減速法とは対物レンズ内を高加速電圧で通過した入射電子を、試料面に発生させた静電場で減速をさせる方法である。例えば、加速電圧が3 kVの時に試料バイアスが-2 kVとする。このとき試料に到達する電子のエネルギーは1 keVとなる。この手法では入射電子が対物レンズ内を高加速電圧状態で通過し、試料に印加した試料バイアスにより所定の入射電圧に減速されるため球面収差係数Csと色収差係数Ccを低減できる。図1.3にカーボン上の金蒸着粒子を入射電圧0.5 keVで観察した時の試料バイアスによる差異を示す。電子プローブ径を計測するため像中にラインプロファイルを示した。ラインプロファイルのピークトップとボトムから電子プローブ径の計測を試みた。ただし、電子プローブはガウシアン分布とされているため、半値幅を計測した。試料バイアス0 V: 半値幅は約4.9 nm, 試料バイアス-2 kV: 半値幅は約2.6 nm, 試料バイアス-5 kV: 半値幅は約1.9 nmであった。これらの結果から、減速法を用いることで空間分解能は向上し、さらに試料バイアスを高電圧化することにより、低加速電圧での分解能が向上したことがわかる。

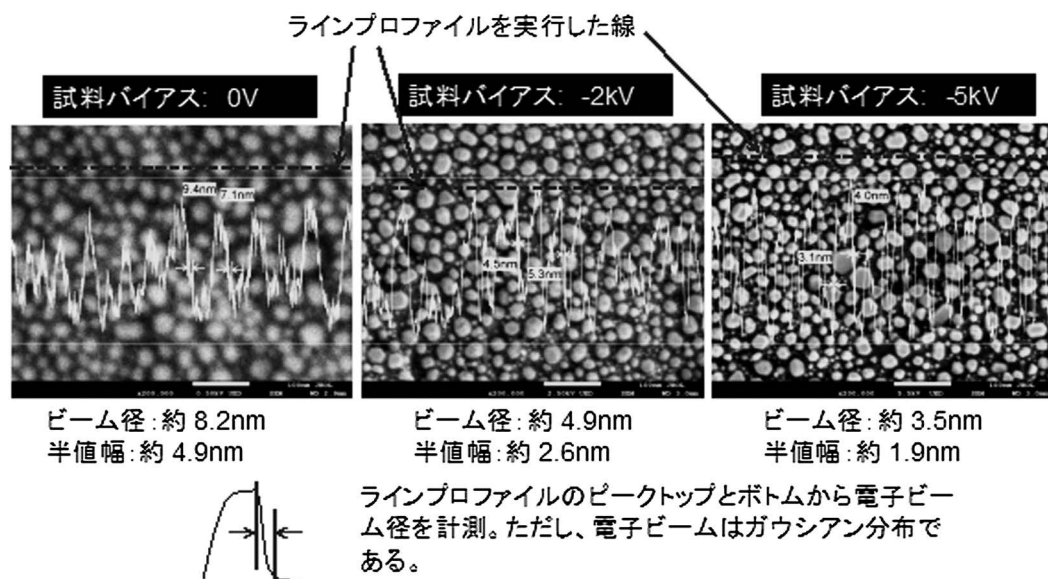


図1.3 C上Au粒子を入射電圧0.5 keVで観察した時の試料バイアスによる差異

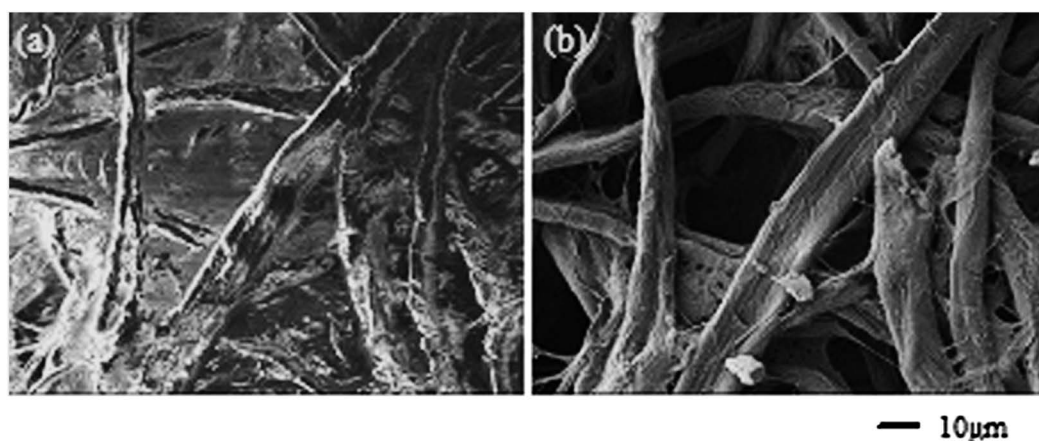


図2.1.1 SEM像のコーティング依存性, (a) 無コーティング (b) 導電コーティング (試料: 紙, 入射電圧: 5 kV)

2. 試料調整・前処理⁵⁾

SEMを用いて試料を観察する際は、試料情報を前もって把握することが重要である。代表的なナノ多孔質材料であるメソポーラスシリカやゼオライトは酸化物絶縁体であるため試料作製に注意を払う必要がある。

絶縁体の場合、電子線照射により試料表面が帯電し、試料内部から放出される二次電子の軌道が曲げられるので観察像が乱れる。このような帯電現象を防ぐには、試料の前処理を工夫する必要がある。ここでは絶縁物の試料前処理方法について述べる。

2.1. 導電コーティング法

絶縁物を観察するための代表的な方法が、導電コーティング法である。この手法では、PtやAuなどの金属を真空蒸着やスパッタリングで絶縁体表面に堆積させる。図2.1.1に、紙をそのまま観察した像とコーティングしてから観察した像を示す。

数nmから数10 nm程の膜厚でコーティングされた試料は、低倍率での観察ではコーティングしたかどうか分からないため、1万倍程度の観察において広く用いられて来た。しかしながら、近年の急速な高空間分解能SEMの発展により試料最表面の高分

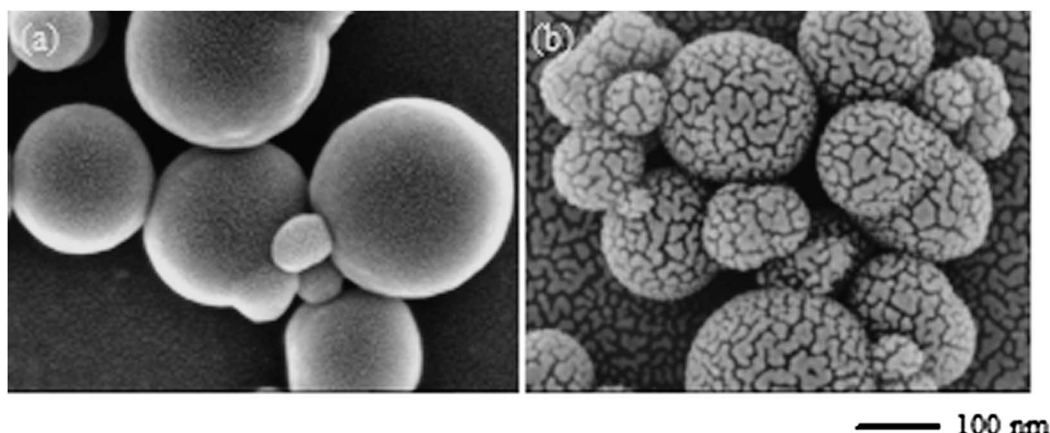


図2.1.2 SEM像へのコーティングの影響, (a) Ptコーティング (b) Auコーティング
(試料：カーボンブラック，入射電圧：2 kV)

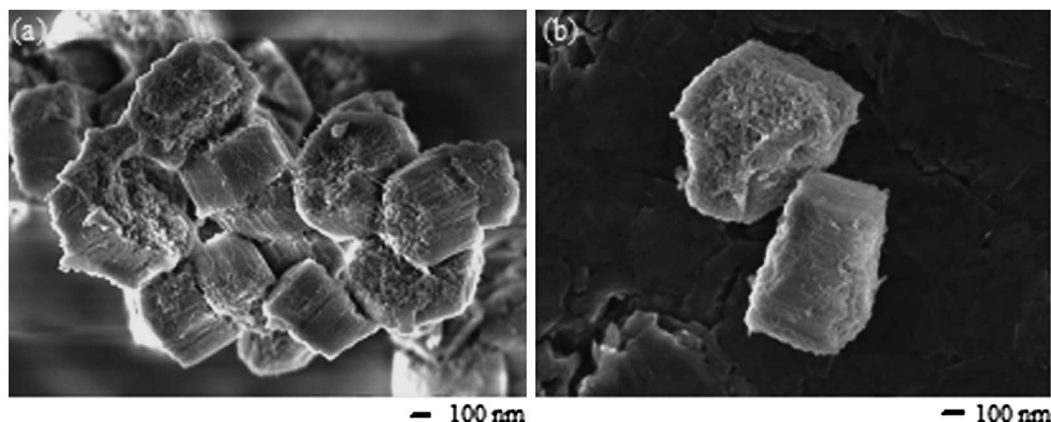


図2.2 絶縁体試料のSEM像の試料作製法依存性.
(a) カーボンテープ散布法 (b) アルコール分散法
(試料：メソポーラスシリカ，入射電圧：2 kV，試料バイアス：-5 kV)

解能観察が行えるようになったので、数万倍より高倍率での観察ではコーティング粒子が確認できるようになった。

図2.1.2に、カーボンブラック粒子にPtとAu粒子をコーティングした像を示す。

このようにLVHR-SEMで観察すると、そのコーティング粒子の影響で合成物表面を正しく観察しているのか、コーティングによる構造物であるのかの判断が難しくなる。コーティング法は簡単に帯電の影響を抑制する方法として一万倍程度の比較的低倍率の観察には最適であるが、数万倍以上の高分解能SEMを用いる際には、無蒸着で試料を観察することが重要となる。

2.2. 試料の分散

粉体はカーボンテープの上に散布することが一般的であるが、この手法では、粉体を十分に分散させることが容易ではない。絶縁体試料を十分に分散できないと、帯電による影響が大きくなる。また、カーボンテープは真空中で膨張するため高倍率観察時に試料のドリフトが生じる。この課題を解決するためには、アルコール分散法が有効である。この手法は、粉体絶縁物をアルコールに分散し、超音波で攪拌後、カーボン試料台や支持膜付きグリッドなどに滴下する手法である。この手法により試料は分散し、帯電の影響を減らすことができる。図2.2に、カーボンテープを使用した場合とアルコール分散法を用

いた場合のメソポーラスシリカの観察結果をそれぞれ示す。上述したようにアルコール分散法を用いて観察した像の方が、シリカ粒子が重なり合っている箇所が少なく、帯電の影響が少ないことがわかる。

3. LVHR-SEMによるナノ多孔質材の構造解析例

3.1. 金属錯体（プルシアンブルー）の観察

プルシアンブルー（PB）は金属錯体の一種であり、金属イオンを配位子で架橋した配位高分子である。よって電子線照射による熱ダメージや帯電の影響を受けやすく、特にバルク試料を扱うSEMでは観察が困難であるとされてきた。図3.1.1に入射電圧を変化させて電子線ダメージの影響を確認した結果を示す。図中では（a）0.08 keVで観察した後（b）3 keVで画像を取得し、再度（c）0.08 keVに入射電圧を落とし、電子線によるダメージを確認した。この結果から、3 keVで観察を行うことで試料がダメージを受け、粒子表面が変形した様子がわかる。

一方、入射電圧を0.08 keVに統一し、3画像連続で取得した結果を図3.1.2に示す。これらの結果では0.08 keVで複数回スキャンをしても目立った損傷が無く、電子線によるダメージの影響が軽減されていることがわかる。以上の実験結果より、プルシア

ンブルーのような電子線照射によるダメージを受けやすい試料の観察には、0.1 keV以下での測定が有効であると言える。

3.2. メソポーラスゼオライトの観察

メソポーラスゼオライトは、触媒反応に於いて反応物、生成物の移動を容易にするためそれらの通道にメソ孔をゼオライト結晶中に作った注目の材料群の一つである。通常のゼオライトは単結晶であるためTEMにより一片を解析することにより構造が明らかになるが、電子線による損傷が激しいことから電子顕微鏡での観察は容易ではない。図3.2.1に低入射電圧におけるLVHR-SEM観察結果を示す。

0.08 keVと極低入射電圧条件で観察をすることにより帯電や電子線照射ダメージを抑制し、全体像（a）を確認し、拡大像（b）においてナノオーダーの細孔構造を確認することができた。さらにゼオライト表面において、（b）ではメソ細孔同士が繋がっている様子が確認された⁶⁾。このようにLVHR-SEMの性能向上により、数nm程度の構造を確認できるようになった。このように、LVHR-SEMは他の手法で凹凸や試料の大きさなどの要因で確認が困難であった試料表面の微細構造を確認できる強力な解析ツールの一つとなっている。

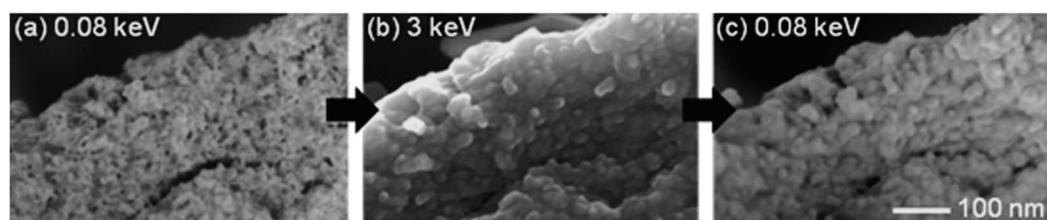


図3.1.1 入射電圧の変化による電子線ダメージの影響
(試料バイアス電圧：-5 kV，観察倍率：180,000倍)

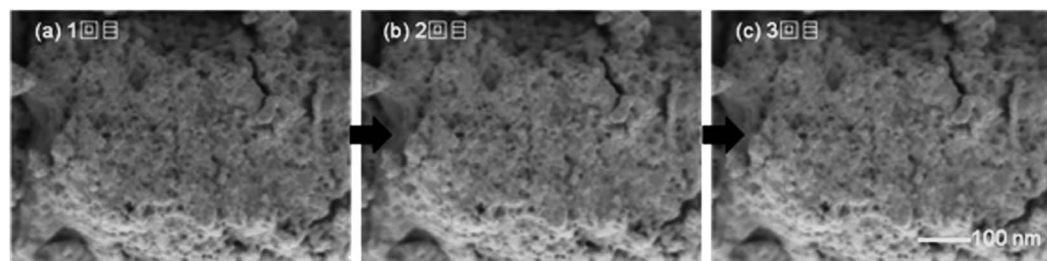


図3.1.2 極低入射電圧0.08 keVでの連続撮影
(試料バイアス電圧：-5 kV，観察倍率：180,000倍)

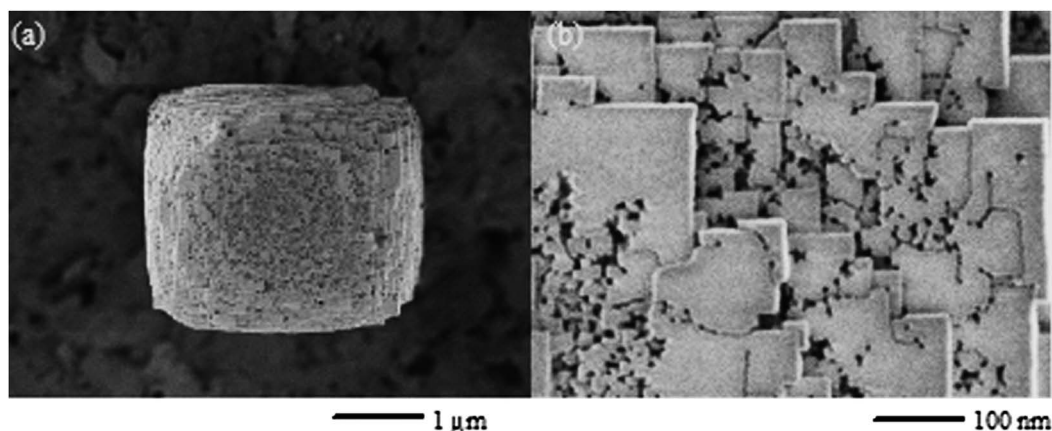


図3.2.1 低入射電圧0.08 keVにおけるメソポーラスゼオライトのLVHR-SEM像
(a) 全体像 (b) 拡大像 (試料バイアス-5 kV)

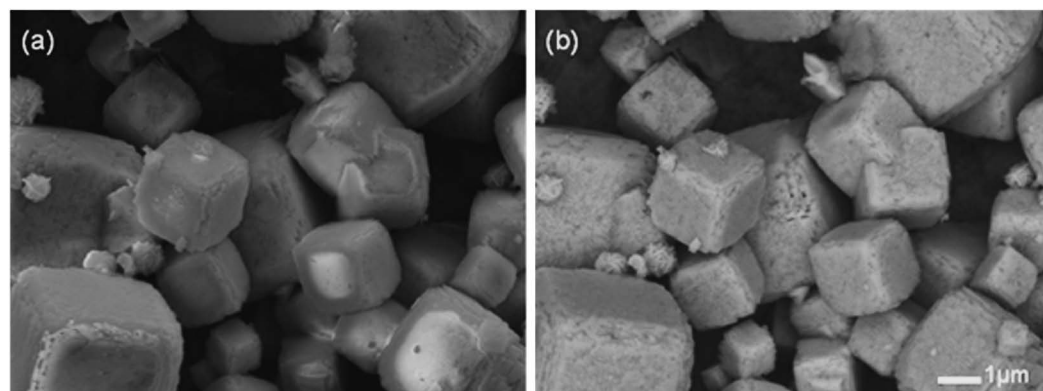


図3.3.1 高真空と低真空でのゼオライト表面観察
(a) 高真空 (5 kV, 10^{-5} Pa), (b) 低真空 (5 kV, 30 Pa)
観察倍率10,000倍

3.3. ゼオライトの低真空観察および分析

これまで、ゼオライトを始めとする絶縁試料に対して、LVHR-SEMによる無蒸着観察を紹介してきた。最近では低真空法と呼ばれる試料室内へガスを導入して帯電を中和する手法も開発され、運用されている。ここでは低真空法によるゼオライトの観察と分析結果について紹介する。

この低真空法はSEM試料室内に N_2 ガスを導入し、任意の真空度へ低下させることで帯電を軽減する方法である。排気されたSEMチャンバー内に N_2 ガスを導入するとチャンバー内に N_2 分子が留まる。その N_2 分子に電子線が衝突することにより、 N^+ イオンが生成され、そのイオンが負に帯電した試料表面を中

和することで帯電が軽減される。図3.3.1に高真空と低真空で観察したゼオライトの表面画像を示す。低真空で観察することにより帯電が軽減し、ゼオライト表面の構造が観察できていることがわかる。

図3.3.2にゼオライトの集合体をEDS分析した結果を示す。このように低真空法では加速電圧を上げても、帯電の軽減ができるため特性X線を十分に励起できる。このため、LVHR-SEMのような高い空間分解能を必要としない解析であれば、低真空法は観察から分析まで無蒸着で行える有効な手法である。

3.4. 軟X線分光法によるゼオライトの分析

FE-SEM技術の発展により、低入射電圧において高い空間分解能が得られるようになった。さらに、

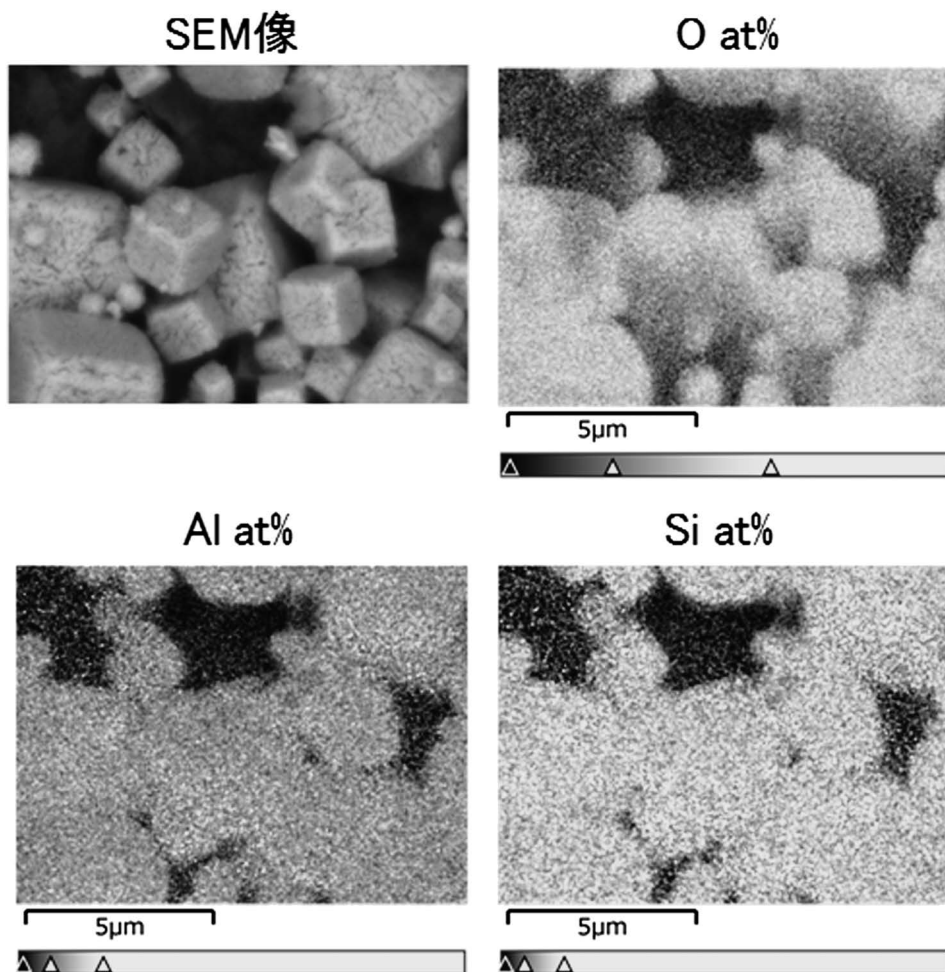


図3.3.2 ゼオライトの低真空EDS分析結果
(分析条件：5 kV, 30 Pa, 10,000倍)

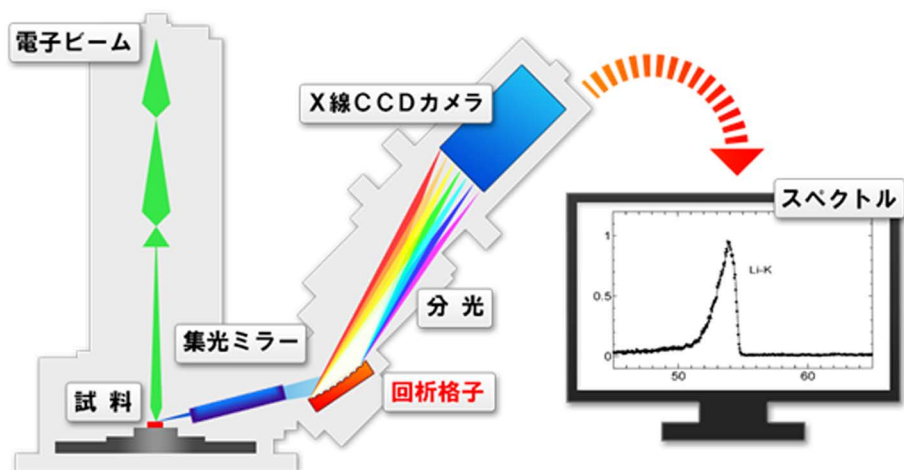


図3.4.1 SXESの測定原理

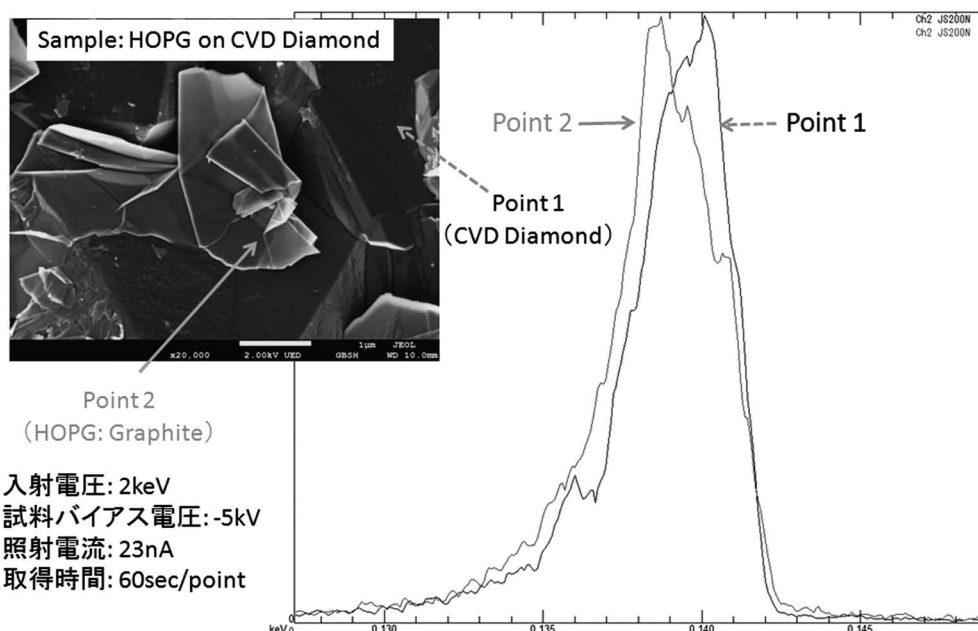


図3.4.2 SXESによる炭素材料の点分析スペクトル

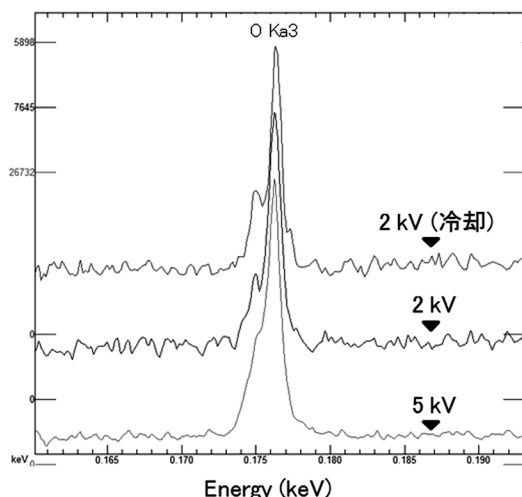


図3.4.3 ゼオライトのSXEスペクトル（照射電流：18 nA，面分析）

X線分析技術においても革新が進んでおり、最近では、軟X線分光器（SXES）をFE-SEMに導入した新しい解析法が用いられ始めている^{7,8)}。このSXESは0.3 eVと高いエネルギー分解能を持ち、価電子帯での電子の遷移状態を反映した情報が得られるため化学状態分析が行える。測定原理を図3.4.1に示す。

測定原理を述べると、まず試料から発生した特性

X線は集光ミラーで集められ、回折格子に導かれる。この回折格子では不等間隔の溝が形成されているので、複数のエネルギーを持った特性X線を同時に分光できる点の特徴である。図3.4.2にSXESでの炭素材料の点分析測定例を示す。図中では同じ炭素材料でありながら、化学状態の違いにより異なるスペクトル形状およびピーク位置をグラファイトとダイヤモンドが示していることがわかる。

一方、SXESでは数10 nAの照射電流を必要とするため、電子線のダメージを受けやすい材料に対しては不向きとされてきた。本稿でも述べているようにゼオライトもその例外ではない。図3.4.3に、ゼオライトのSXES測定を試みた結果を示す。本結果はゼオライトの酸素K α 線の3次線を示しており、ダメージを軽減するために低加速電圧での測定および低加速電圧で冷却をしながら測定をした結果を記載している。これらの結果によると高加速電圧、低加速電圧、低加速電圧+冷却の順にダメージの影響を軽減したスペクトルが得られている。ダメージの影響を受けるにつれて、0.175 keV付近に現れるショルダーピークの減衰が確認され、結晶構造が崩れていることが示唆されている。このように冷却機構と低加速電圧を組み合わせることで、ゼオライトのような熱に弱い材料でも化学状態分析が可能で

あることが伺える。今回、電子ビームによるダメージを極力抑えることで精度の高いゼオライトのスペクトルを取得することができた。この得られたゼオライトのスペクトルは量子計算による考察を進めることでさらに定量的な化学状態分析へ発展すると期待している。

4. おわりに

ナノ多孔質材料のSEMを用いた解析について、低加速電圧SEMの原理からその観察結果、さらに低真空観察および分析、またSXESを用いた化学状態分析まで多角的にSEMによる解析法を紹介した。特に、今まではSEMによる二次電子像の観察が主目的として使用されていた。一方、電子光学系の発展や新しいX線分光器の誕生によりナノ多孔質材料でも元素分析、低真空下での解析や化学状態分析が可能となっている。このような技術発展は、今後のナノ多孔質材料における低加速電圧SEMの構造解析の応用範囲を拡張させており、高空間分解能化だけではなく、分析性能の向上により益々進展していくと考えている。

参考文献

- ¹⁾ L. Reimer, *Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, SPIE Press (1993).
- ²⁾ M. Suga, S. Asahina, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiya, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho, M. Chod, L. Han, S. Che, Mi. W. Anderson, F. Schüth, H. Deng, O. M. Yaghi, Z. Liu, H. Y. Jeong, A. Stein, K. Sakamoto, R. Ryoo, O. Terasaki, *Prog. Solid State Ch.*, **42**, 1–21 (2014).
- ³⁾ H. Takahashi, N. Handa, T. Murano, M. Terauchi, M. Koike, T. Kawachi, T. Imazono, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa and S. Kuramoto, *Micros. Microanal.*, **16** (supple. 2), 34 (2010).
- ⁴⁾ M. Terauchi, H. Takahashi, H. Nobuo, T. Murano, M. Koike, T. Kawachi, T. Imazono, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa, S. Kuramoto, *J. Electron Microsc.*, **61**, 1 (2012).
- ⁵⁾ S&T出版, 粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方, pp. 221–223 (2015).
- ⁶⁾ O. Terasaki, H. Cho, M. Cho, H. Y. Jeong, S. Asahina, Y. Sakuda, M. Suga, H. Kazumori, M. Kudo, T. Nokuo, Z. Liu, S. M. Stevens, M. W. Anderson, D. C. G. Nunez, F. Schüth, T. Kjellman, V. Alfredsson, L. Han, S. Che, H. Deng, O. Yaghi, K. Cho and R. Ryoo, *JEOL News*, **48**(1), 21–31 (2013).
- ⁷⁾ M. Terauchi, H. Yamamoto and M. Tanaka, *J. Electron Microsc.*, **50**, 101 (2001).
- ⁸⁾ S. Asahina, M. Suga, H. Takahashi, H. Y. Jeong, C. Galeano, F. Schüth, and O. Terasaki, *APL Materials* **2**, 113317; doi: 10.1063/1.4902435 (2014).

Analysis for Nano Porous Materials by Scanning Electron Microscopy

Yusuke Sakuda^{*,**}, Shunsuke Asahina^{*}, Manabu Ishizaki^{**},
Takanari Togashi^{**} and Masato Kurihara^{**}

^{*}JEOL Ltd, 3–1–2 Musashino, Akishima, Tokyo, 196–8558, Japan

^{**}Yamagata University, 1–4–12 Kojirakawa-machi, Yamagata, 990–8560, Japan

The development of low voltage (LV) FE-SEMs has been remarkable, and spatial resolution of less than 1.0 nm can be achieved already even at 1 kV. On the other hand, recent advanced nano porous materials such as zeolite are getting more complex and micronized. Therefore, to understand the nano structures precisely, high spatial resolution is necessary for imaging them clearly. However, the chemical analysis as well as the high spatial resolution imaging is important in FE-SEM. In this report, we focus on the high resolution imaging, low vacuum method and chemical states analysis using Soft X-ray Emission Spectrometry (SXES) in the low voltage FE-SEM.

Key words: Low voltage FE-SEM, Deceleration method, Low vacuum method, Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), Soft X-ray Emission Spectrometry (SXES)

《ゼオゼオ》

アメリカでのポスドク研究生活

茂木堯彦

東京大学生産技術研究所 特任助教

筆者は、ポスドク研究員として2013年4月より2014年9月までデラウェア大学Raul F. Lobo教授、その後2016年9月までイリノイ大学David W. Flaherty教授の下で研究生活を送った。本稿では、渡米、研究生活、現地の様子等について、今後アメリカでの研究を考えている方、ポスドク先として海外を考えている方の参考になるよう紹介したいと思う。

1. 応募、米国内での異動

現在では、ポスドク研究員として数年の研究員生活を送る事は研究者のキャリアとして珍しくない選択肢となっている。国内外様々な可能性があるが、特に海外の研究室に応募する際には、行く先の事情を知っておいた方がよい。可能であれば、国際学会等で教授・研究室メンバーに挨拶したり、研究室を訪問したりしておく、先方としても全く知らない人を迎えるよりハードルは下がる。また、ポスドクを受け入れているか、将来募集する予定があるか等知っておくとよい。筆者が研究先としてアメリカ・デラウェア大学を選んだ大きな理由としても、海外でポスドクをやってみたかったこと、過去にその研

究室を訪問した経験があったからである。アメリカ行きを決意した後、まずは研究費の工面が課題である。世界中どこでポスドクをやるにしろ、日本学術振興会・その他財団等の制度を利用し、研究費を自分で調達するのが一番歓迎される方法である。しかし、例えば、海外学振申請のためには、1年以上前から先方と連絡を取る必要があり、応募準備に長い期間を要することになる。筆者は残念ながら海外学振に通らなかったが、運よく先方の研究費の都合がつき、ポスドクとして雇われることとなった。今振り返れば、研究費工面が最終的に相手任せになってしまったのは少々危険であった。先方に配慮しつつも他の手を回しておくべきであったかもしれない。渡米から1年半後、新たなことを学ぶため、アメリカ国内で研究室を移ることを決めた。この際も自分の研究費を持たず、ポスドクの公募に申請することになった。アメリカでは個人のキャリアの作り方も非常に多様で、まとまった人事異動のタイミングが無いため、ポスドクの公募も不定期に行われる。研究室HP上でどのぐらい大学院生・ポスドクを募集しているか明記しているところも多い。掲示が無



Raul F. Lobo グループ集合写真



David W. Flaherty グループ集合写真

い、または募集していないという場合でも、先方に積極的にCVを送る事で話が進んでいくこともある。通常、推薦者を2~3名程度紹介する必要があるのですが、博士在籍中は勿論、その後も指導教員や博士論文の査読の先生などには長くお世話になることになる。アメリカでの二つ目の研究室として、幾つか連絡を取りCVを送った結果、イリノイ大学とカリフォルニア大学で採用の可能性があるということで応募を進めた。カリフォルニア大学は現地まで行き、研究発表と面接を行い、イリノイ大学ではスカイプで研究発表と面談の様な事を行った。最終的にイリノイ大学の方に雇ってもらえることが決定したが、デラウェアの任期が終わる2カ月前に決まるなど忙しいスケジュールであった。

2. アメリカ生活

筆者が経験した2つの大学は、いずれの大学も郊外にあり小さな大学街を形成していた。大都市にある大学に比べ、街の娯楽や商業施設では遥かに劣るが、その分研究に集中できる環境であったと思う。最初に採用されたデラウェア大学についてだが、東海岸の田舎町ニューアークにあり、北はNY・フィラデルフィア、南はワシントンDCに挟まれている。デュボン社が興った土地柄もあり、化学工学・化学・生化学系の分野に強く、Center for Catalytic Science and Technology (CCST) や Catalysis Center for Energy Innovation (CCEI) 等の大型研究拠点を有している。学部生・院生合わせて2万3千程度の生徒がいたが、筆者が在籍している間に語学留学以外で在籍している日本人学生には出会わなかった。大きな都市まで車で数時間程度であるが、ニューアーク自体は非常に小さく観光名所の様なものもない。大学本部を中心に、大学の周辺施設(図書館・ジム・病院など)・小さな商店街・アパート群そしてアムトラックが停まる鉄道の駅が存在する。筆者は研究室まで徒歩30分程の位置のアパートを借りており、通勤は大学の巡回バスを利用したり、天気のいい日は徒歩で行っていた。普段の生活に支障はないが、週末ともなると自家用車を持っていないと行動範囲が非常に狭くなってしまう。車で20~30分の距離に超大型ショッピングモールがあり、週末はそこへ遊びに行くことが多かった。

イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校はデラ

ウェア大学よりも大きな大学で、4万4千~5千程度の学生が在籍している。イリノイ大学は古くは農業を研究してきた大学で、敷地内には歴史あるコーン畑の一部が保存されている。現在では化学・エンジニアリング分野に加え、材料・コンピューター分野でも世界を牽引する大学である。日本人学生も比較的在籍しており、化学・化学工学系では、約5人程度の学生と20人程度のポスドク・職員が日本人であった。イリノイ州のほぼ中央に位置し、シカゴからまっすぐ南に、広大なコーン畑の中を250キロほど進んだところにある。名の通り二つの町(アーバナ市・シャンペーン市)にまたがる様に位置しており、この二つの町がより大きな大学街を形成している。デラウェアの時は7本程度だったバスルートもイリノイでは20本を超え、バス時刻表も薄めのタウンページぐらいのボリュームがあった。娯楽施設・飲食店も増え、寿司やラーメンなどの日本食を出す店も数店あった(味は何とも言えない)。また驚いたことに、学食の横にはボーリング場・ビリヤード場と小さなゲームセンターもあり、学生や教職員とその家族、地域の人で賑わっていた。

規模の違う大学ではあったが、アメリカの大学を2つ経験し、大学の福利厚生の手厚さ、そして雇用契約の厳密さについては日本の大学と大きく違うと感じた。大学の保険が非常に優秀で安価だったことはアメリカ生活において、とても有り難かった。個人で同程度の保険に入る場合の、1/5程度の掛け金で家族も一緒に医療・死亡保険に入ることができた(イリノイ大学ではアメリカでの職歴2年未満の教職員は大学の保険に入ることができない等、州によるそれぞれのルールがあるようだが)。また、教職員の家族も大学施設(ジム・図書館等)を無料、または格安で利用することができた。さらに同大学への入学、英語コースへの入学も割引が適用される。雇用される際には、大学で受けられるベネフィット(施設・保険・休暇等)について数時間のセミナーがあり、施設のクーポン券なども貰えた。雇用契約に関しては日本よりも厳しく、休暇病欠に対する考え方・労働条件の交渉等、日本では考えられないような文化に戸惑うこともあった。またこの2つの大学は、アメリカにしては非常に治安が良く、特にデラウェア大学では暗くなった後でも女子学生が一人でランニングしている姿や、外を歩く姿をよく見か

け、アメリカ国内での治安格差を感じた。

3. ポスドク生活

研究生生活は殆ど日本と変わらないように感じたが、自分の時間をどれぐらい研究と家族に割り振るかということを考えるようになった。また日本よりも学生・ポスドク・教授の垣根が低く、互いに活発な議論があった。アメリカのポスドクは、ある分野・技術において学生を引っ張っていく一方、新たなことに関しては学生にも自ら教わっていくという姿勢が印象的であった。研究の進め方は研究室によると思うが、筆者は大体月に2~4回の個別ミーティングがあり、その時の結果、発生している問題、次の課題について逐一解決していくスタイルであった。また、全体ミーティングで発表する際にも、筆者の発表レベルに教授が納得しない時などは、個別に内容に関して問題点を提示され、その解決策について考えていく事といった厳しい面もあった。

英語も海外での研究生生活では大きな不安要素の一つである。特にネイティブ学生同士の日々の雑談は、何を言っているのか全く追いつかずBGM状態であったが、研究の内容の話は皆親切に聞いてくれた。またイリノイ大学では幸運にも英語学校の先生と日本語と英語を互いに教える機会に恵まれた。英会話の発音からビジネスシーンでの英語まで教わり、非常に有意義な時間であった。アメリカでは自己主張が大事とよく言われているが、むしろ筆者としては、多様な文化が混ざり合ったことによって以心伝心が危険だという感覚であった。当然のことと思えても、お互いの主張を確認することは失礼には当たらず、むしろやらなければならないことであった。留学生も多く、英語のレベル、そして文化もバラバラであり、普通の会話の中でも意味を確認する・聞き直すという事はよくあった。筆者は南部訛りで聞き直されるHaan?に何度も心折られ、相手に悪意が無いということを理解するのに時間がかかった。特に難しかったのは学部生の指導である。学部生は研究室には所属しないが、単位取得の一環としてパートタイムで働くことができる。各学部生は履歴書を提出し教授・指導する大学院生がそれを採用する様な形であり、成績も厳しくつけられる。筆者にも何度か話があり、初めは英語での指導に慣れて断っていたが、途中から大学院生(Andrew)と一

緒に研究を進めることになった。彼らは基本的にはとても優秀だが、英語が下手な人と真面目に話す経験は少なく、こちらの足りないニュアンスを間違えて補ってしまうことも少なくなかった。事故に至ることはなかったが、Andrewが1人で実験することも多く、事故の可能性がある操作と事故対応については何度も説明するようになった。

4. 研究テーマについて

筆者はゼオライト合成で博士号を取得したため、ポスドクでは触媒等の応用研究がしたいと考えていた。しかし、デラウェアでは主にSCR用ゼオライト合成プロジェクトに携わり、サイドプロジェクトとして触媒反応のさわりを学んだ程度であった。より深く触媒のことを学ぶため、触媒を専門にやっている研究室を候補にし、その中から次のポスドク先を決定した。イリノイでは固体酸塩基触媒を用いたバイオエタノール転換について研究を行うこととなり、ゼオライトとは全く異なる分野であったが結果として非常に有意義な研究生生活を送る事が出来た。David Flaherty教授は、研究室を立ち上げて数年の若い教授であり、触媒研究の経験がほとんどない筆者は懇切丁寧に触媒の化学工学的基礎について教えて頂いた。異なる分野に飛び込むのは結果を出し辛いというリスクもあるが、新たな研究フィールドを手に入れられる強み・メリットも大きく、比較的時間のあるエネルギー教授の下で新天地に挑むのは価値があった。

5. ポスドクからその後

ポスドクとしては、初めにボスと今後自分のキャリアをどうしていきたいのか話すことが大切である。どういうキャリアを考えていて、このポスドク期間中にどのようなことを学びたいのか、どのように結果として出したいのか。自分で研究費を持って行かない限り、あるプロジェクトに雇われることになるので、その枠の中で業績を残していくことになる。プロジェクトによるが、必ずしも論文という形で成果を出すことは求められておらず、研究結果は出ても学会に参加しない・論文も書かないということもありえる。アメリカでは、卒業生・輩出したポスドクというのも研究室の成果として捉えるため、教授も(時間があれば)人を育てる努力をしてくれ

るので、自分のキャリアのために手助けしてもらえることがあればお願いしていくことも必要だ。大学としても人材育成に力を入れており、ポスドク・若い教授のためのキャリアアップ、研究費申請等のセミナーも頻繁に開催されていた。

ポスドク後は、産業界・アカデミック・国立研究所の3つが主な就職先になるが、筆者の周りでは産業界かアカデミックへの就職が主であった。会社で働くことを考えた場合、アメリカでは各会社の採用担当に連絡し、CVを送るところから始まる。大まかな採用時期というものはあるが、ポスドクから採用される場合、基本的には年間いつでも対応してくれる、採用後のスケジュールも交渉できる。その後研究発表、面接などを経て採用といった流れだ。アカデミックも同様で、募集を出している大学にCVを送り、そこで通れば何度かの研究発表と面接が行われる。この募集情報は大学事務から定期的に送られて来て、その数は日本よりも多く、単純に採用確率は高いように感じられた。筆者が特に良い制度だと思ったのは、アメリカ化学工学会（AIChE）で行われる Meet the faculty candidate というポスターセッションである。このセッションではアカデミック職を得たいポスドク・学生がポスター発表をし、自己PRを行うことができる。これに合わせ、各自がCV

を幾つかの大学に出しておき、会場で実際に応募した大学と面接をしたりすることが可能である。また採用側も、良いポスター発表をしている人物をスカウトすることができる。筆者は直前にこれを知ったためCVを送るなどは出来なかったが、それでも新設大学から化学系の若い人を探しているという話を聞いた。

6. 最後に

アメリカでの3年半のポスドク生活は長くもあり短くもあり、アメリカだからこそ得られたものと、日本にいないことで失ったものがあったが、総合的には人生が面白くなったと思っている。アメリカは、日本よりもキャリアをやり直すということに寛容で、日本よりも実力を厳しく評価する国であった。新しい国も住めば都であり、英語という言葉の壁も度胸があれば伝わるようになっていく。アメリカに限らず、働く場を世界に求めるのはそれほどハードルが高いことではないのかもしれない。

最後になりますが、渡米中に推薦人となっていただいた、大久保達也教授、小倉賢教授、また現地で支えて頂いた多くの方々に感謝を表しまして本稿を締めくくりたいと思います。

第32回ゼオライト研究発表会報告

大阪大学基礎工学研究科
西山研究室 D1 三宅浩史

第32回ゼオライト研究発表会が平成28年12月1日、2日の両日に渡りタワーホール船堀にて開催されました。全国から182名（一般会員68名，法人会員企業所属36名，協賛学協会会員17名，シニア会員4名，学生会員38名，非会員16名，名誉会員2名，招待1名）の方が参加されました。例年通り3会場（A, B, C）に分かれて発表が行われました。今回の講演の内訳は、総合講演5件，一般公演59件，の合計64件の研究発表と1件の特別講演でした。真摯に取り組んだ研究成果を発表し，それに対して活発なディスカッションがなされていました。諸先生方から様々なご質問およびご指摘があり，それらは学生にとって非常ためになるものばかりでした。一学生として御礼申し上げます。また，そのご指摘を糧にして今後の研究活動に精進して参りたいと思いました。

初日の夕方には，特別講演として，株式会社東芝の池田昭先生によるご講演もありました。題目は，「福島第一原子力発電所汚染水処理の概要と吸着材の活用」でした。汚染水処理とゼオライトなどの吸着剤に関して，ユーモアを交えながら，非常にわかりやすく説明して頂きました。

そして，今年度から新たな試みとして，ランチョンミーティングが2日目の昼に行われました。東大生研の小倉先生により，参照触媒研究会の発足に関して説明がありました。昼食を摂りながらの講演ということもあり，非常にリラックスした雰囲気でした。

この2日間を通して，ゼオライトに関する理解および研究者間の親睦を深めることができ，非常に有意義な学会となりました。そして，来年度の岐阜で開催される第33回ゼオライト研究発表会を今から大変楽しみにしております。



池田先生の特別講演の様子



ランチョンミーティングの様子

参照ゼオライト研究会発足のお知らせ および参照ゼオライト討論会への参加のお願い

東京大学生産技術研究所 小倉 賢

ゼオライト合成、ゼオライト触媒調製、あるいはゼオライト素材の構造解析の参照となるようなゼオライトを定めることを目標に、参照ゼオライト研究会を立ち上げ、ゼオライト学会組織の傘下に置くことをこのたびご承認いただきました。

天然ゼオライトが発見されてからもう四半千年期、ゼオライトが合成されるようになって半世紀以上の時間が経とうとしています。この間、さまざまなゼオライトの合成研究、応用研究が展開されてきました。環境汚染物質の吸着材として、石油精製／石油化学プロセスでの酸触媒必須成分としての活躍から、近年では自動車の排ガス浄化用触媒担体などへの適用に向けて、ゼオライト研究開発に一層拍車がかかっています。

そういった研究を遂行する中では、様々な研究軸、評価軸がみいだされます。その参照となるゼオライトがあること、ものさしのゼロ点のような基準となる点があること、が望ましく感じられるようになってきました。そのような参照を定める企画提案に対して、ゼオライト学会会長をはじめ多くの理事の方々にご賛同いただくことができ、参照機能を果たす研究会を立ち上げることとなりました。

あくまでもゼオライト学会傘下の研究会であること、ゼオライト研究発表会に付随して参照ゼオライト討論会を開催することを念頭に置いています。学会会員だけでなく、現在非会員の皆様にも広く門戸を広げ、議論の場を提供することが目的です。結果として、学会運営発展の呼び水になれば、との思いもありますが、それはさておき、いま議論の中心に据えるべき課題があったときに開催できるような、柔軟な運営スタイルをもって進めて参りたいと思っています。また、議論を深めることを目的としているため、可能であれば年二回（フォーラムおよび研究発表会に合わせた時季）の、それぞれ半日程度のセッション開催を目論んでいます。

当面の活動計画ですが、参照ゼオライトのターゲットとして、昨今Big 5ゼオライト以降に名乗りを挙げそうな勢いのあるSSZ-13とします。参加者には（1）SSZ-13合成担当、（2）Cuをイオン交換し触媒化する担当、（3）CuあるいはSSZ-13の構造評価担当のいずれかに加わっていただき、当方で評価するNH₃-SCR活性-構造の相関を明らかにするような議論に参加していただければ幸いです。

詳細はwebなどで続報します。奮ってご参加いただきますよう重ねてお願い申し上げます。

若手優秀講演賞について

(一社) 日本ゼオライト学会
会長 松方正彦

第32回ゼオライト研究発表会から学生と若手研究者による優れた研究発表に対して「若手優秀講演賞」を設けました。表彰対象は口頭発表を行う「学生」および「30歳以下の若手研究者」であり、複数の審査員による評価結果に基づき理事会で受賞者を決定します。第32回ゼオライト研究発表会では学生部門3名、若手研究者部門1名の計4名を表彰することになりました。受賞者には賞状を授与するとともに、結果をホームページで公表します。また、学生部門の受賞者には副賞として図書カードを贈呈します。若手のみなさまのますますのご活躍を期待しております。

受賞者

若手研究者部門（6件中1件）

藤木伸爾（レンゴー株式会社）

学生部門（34件中3件）

上野恭平（岐阜大学）、城一洋子（広島大学）、中澤直人（横浜国立大学）

受賞者の声

若手研究者部門

C11 「レアアースフリー銀含有ゼオライト蛍光体の開発」

レンゴー株式会社 藤木伸爾

この度は、若手優秀講演賞という大変名誉ある賞をいただきまして、身に余る光栄と存じます。共同発表者の諸兄、また学会ご関係の各位に、心より感謝申し上げます。

今回私は、希土類元素を使用しない新規ゼオライト蛍光体についてご報告いたしました。波長変換材料として世に広く使用されている蛍光体は大きく有機系のものと無機系のものに分けられ、熱や紫外線に弱い安価な有機系と、高い安定性を誇る高価な無機系とで住み分けがなされています。現在の無機蛍光体は、希土類元素を含む原料に対して高温かつ高圧の条件下で焼結を行う所謂セラミックの1種であり、原料の供給面だけでなく、焼結や粉碎に高エネルギーを要することも相まって非常に単価の高い材料とされています。一方の銀含有ゼオライト蛍光体は、銀を使用するとはいえ、ごく一般的なゼオライトを母材として、通常のイオン交換操作を経て乾燥させることで製造できるため、価格面での競争力は高いと言えます。

銀含有ゼオライト蛍光体の蛍光発光特性は、母材となるゼオライトの種類やSi/Al比、銀イオンの導用量、銀以外の成分の種類や量、乾燥の温度など、実に多くの因子に影響を受けます。実用化に際しては、用途に応じて必要な特性が異なってくることも多くなりますが、発光色のコントロールや輝度の向上、高温での高効率維持などは常に求められています。これらの要求に対しては、母材の変更や銀イオンの導用量の検討、あるいは他成分の種類を検討により、確実に解決に近づいています。また上に挙げたような各因子全てを検証することは実質的に不可能ですが、性能向上に対する指向性を高めるには、蛍光発光のメカニズムの解明も大きなポイントとなります。これらを踏まえ私どもは、蛍光体の市場にゼオライトを投入すべく、メカニズム解明を急ぐとともに、銀含有ゼオライト蛍光体の性能向上および新市場の探索を継続的に行って参ります。

学生部門

C16 総 「Silicalite-1 膜の合成および浸透気化特性評価」

岐阜大学大学院 D1 上野恭平

この度は、第32回ゼオライト研究発表会において、若手優秀講演賞を授与して頂き、大変光栄に思っております。学会関係者の方々、発表を審査して頂いた先生方、ならびに発表を聴いて頂いた方々に深く御礼申し上げます。Silicalite-1 膜の合成において、支持体の特性が膜形態および分離性能に大きな影響があることが報告されています。本研究では、有機物／水混合液からの有機物の分離回収膜の開発を目指し、疎水性の高い Silicalite-1 膜の合成において、用いる各種支持体特性が膜形態および分離性能に与える影響について検討しました。得られた膜の分離性能を浸透気化試験により評価したところ、エタノール／水分離において、Silicalite-1 膜の合成において最も使用されているアルミナ支持体ではなく、Silicalite-1 と同じジュアシリカの新規なシリカ支持体上に調製した膜を用いることで、既報と比較して高い分離性能を示す膜の合成が可能であることを明らかにしました。今回の発表を通して、新たな検討課題や貴重なアドバイスを頂くこともでき、非常に有意義な経験となりました。今回の受賞を励みにし、今後は頂いた貴重なご意見を参考にし、研究活動により精進していきたいと思っております。最後になりますが、本研究を進めるにあたり、日頃からご指導いただいている近江靖則先生、根岸秀之博士、上宮成之先生、宮本学先生、そして研究室のメンバー、シリカ基材を提供して頂いた住友電気工業株式会社様にこの場を借りて深く感謝いたします。

A8 二段階のゲル調製を経由したハイシリカCHAゼオライトの効率的合成法の開拓

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻環境触媒化学研究室 M1 城一洋子

この度は、ゼオライト研究発表会若手優秀講演賞という榮譽ある賞を頂くことができ、大変光栄に思っております。本発表を評価頂きました学会関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

さて、今回発表致しました講演内容は、通常一段階のゲル調製を二段階で行うことで新たなゼオライト合成法の開拓を目指すというものです。当研究室では原料にゼオライトを用いて別のゼオライトを合成する、ゼオライト水熱転換法に関する研究を行っています。本手法には利点が多く存在しますが、組成の調整が難しく工業化も困難といった課題があります。そこで私は、非晶質原料を用いた場合でも本手法の利点を享受できる、新たなゼオライト合成法の開拓を目指し研究を行いました。具体的には、最初にシリカアルミナ源および触媒、水を混合しエイジングすることでSi/Al比の低い前駆体ゲルを調製した後、シリカ源および有機構造規定剤等を添加することでSi/Al比の高いゲルを調製します。こうしたゲル調製法を経ることで一段階でのゲル調製法よりも迅速にCHAゼオライトが得られました。この二段階のゲル調製法は他のゼオライトへも応用が可能であり、今後更なる発展が期待されます。

本研究を進めるにあたって多くの困難にぶつかりましたが、今回このように研究内容が評価されたことは大変自信に繋がりました。この受賞を励みにして今後更なる研究成果を上げられるよう精進していく所存です。誠にありがとうございました。

A10 新規骨格ゼオライトYNU-5の合成

横浜国立大学 D1 中澤直人

このたびは第32回ゼオライト研究発表会の若手優秀講演賞をいただき、ありがとうございます。私は講演のなかでYNU-5という日本発では3例目となる新規ゼオライトについて報告いたしましたが、これはけっして私個人では成し得なかったことで、窪田好浩教授、稲垣怜史准教授、そして構造解析に尽力して下さった産総研の池田卓史博士にはこの場を借りて御礼申し上げます。新規ゼオライト合成は実際のところ、意図的にできるものではなく、いくつかの偶然が重なってできたものです。私はもともとは別のゼオライトの合成研究を行っており、そのなかでどうしても特定できない不純物が生じました。その不純物は当初の研究目的からすれば邪魔なものでしたが、非常に興味深いものでしたので、あえてその不純物を純度高く得る努力をいたしました。その結果、新規骨格構造を有するYNU-5ゼオライトが得られました。このように、化学のありとあらゆる研究主題は本質的なところで繋がっており、1つの研究目的のために脇目も振らず直進するのではなく、寄り道をする余裕を常に持つことが重要であると考えております。今後は、YNU-5を触媒反応に応用することに平行して、また別の新たなゼオライトの開発に勤しむことで日本ゼオライト学会に貢献していく所存ですので、よろしく願いいたします。

お知らせ

第25回ゼオライト夏の学校

主 催：日本ゼオライト学会
 協 賛：日本化学会，触媒学会，石油学会，日本吸着学会（予定）
 会 期：2017年8月30日（水）～9月1日（金）
 会 場：JMS アステールプラザ
 〒730-0812 広島市加古町4-17
 (<http://h-culture.jp/>)

講師（敬称略）：

山本 勝俊（北九州市大）
 池田 卓史（産総研）
 松本 明彦（豊橋技科大）
 片田 直伸（鳥取大）
 高光 泰之（東ソー）
 松倉 実（ユニオン昭和）

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。

ポスター発表：20件程度 なお発表内容は部外秘とし，予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：50名程度

参 加 費：本学会会員40,000円，学生25,000円，一般50,000円。当日会場でお支払いください。

申込方法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

- ①氏名，②性別，③年齢あるいは学年，
 ④所属（大学の方は研究室名まで），
 ⑤連絡先（住所，電話番号），⑥メールアドレス，⑦ポスター発表の意向

申込締切：2017年7月10日（月）

世 話 人：佐野 庸治（広島大学），津野地 直（広島大学），高光 泰之（東ソー）

申込・問合せ先：佐野庸治（広島大学）

TEL: 082-424-7607

E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

第33回ゼオライト研究発表会

主 催：日本ゼオライト学会
 協 賛：調整中
 会 期：2017年11月30日（木）～12月1日（金）
 会 場：長良川国際会議場（〒502-0817 岐阜市長良福光2695-2, <http://www.g-ncc.jp/>)
 テ ー マ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（討論を含めて60分）1件の予定（この他に依頼講演を予定）
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）
- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

問合せ先（実行委員）：

上宮成之（岐阜大学），近江靖則（岐阜大学）

Tel & FAX: 058-293-2583（上宮），

Tel: 058-293-2037, Fax: 058-293-2036（近江），

E-mail: uemiya@gifu-u.ac.jp（上宮），

oumi@gifu-u.ac.jp（近江）

※詳細は次号および学会webサイトをご参照ください。

ゼオライト誌33巻4号掲載の第32回ゼオライト研究発表会プログラム誤植のお詫び・訂正

既に発行済みのゼオライト誌33巻4号38ページ掲載の第32回ゼオライト研究発表会プログラムのB17とB18の情報が誤っておりました。謹んで以下の通り訂正させていただきますとともに、読者の皆様の混乱を招き、関係者の皆様にご迷惑をおかけしたことを深くお詫び申し上げます。

【誤】

- B17 ゼオライト複合Cu系触媒によるジメチルエーテル水蒸気改質
(東大生研^A・東大院工^B・横国大院工^C・広大院工^D・北大院工^E・早大先進理工^F・東工大化
学生命研^G)
○大西武士^A・嶋田由美子^A・大久保達也^B・窪田好浩^C・佐野庸治^D・増田隆夫^E・松方正
彦^F・横井俊之^G・小倉賢^A
- B18 NH₃-SCR用ゼオライト触媒の探索 (第1報)
(横浜国大院工) ○林俊祐・山田愛実・稲垣怜史・窪田好浩

【正】

- B17 ゼオライト複合Cu系触媒によるジメチルエーテル水蒸気改質
(成蹊大理工) ○霜田直宏・田中佑佳・渡部賢志・里川重夫
- B18 NH₃-SCR用ゼオライト触媒の探索 (第1報)
(東大生研^A・東大院工^B・横国大院工^C・広大院工^D・北大院工^E・早大先進理工^F・東工大化
学生命研^G)
○大西武士^A・嶋田由美子^A・大久保達也^B・窪田好浩^C・佐野庸治^D・増田隆夫^E・松方正
彦^F・横井俊之^G・小倉賢^A

日本ゼオライト学会編集委員会
日本ゼオライト研究発表会実行委員会

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成29年1月現在, 五十音順)

- | | |
|----------------------------------|------------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19. 太陽化学(株) |
| 2. 出光興産(株) | 20. 太陽日酸(株) |
| 3. イビデン(株) | 21. 千代田化工建設(株) |
| 4. (株)インパクト | 22. 帝人(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23. 東ソー(株) |
| 6. (株)エア・ウォーター総合開発研究所 | 24. (株)豊田中央研究所 |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25. 日揮(株) |
| 8. 花王(株)素材開発研究所 | 26. 日揮触媒化成(株) |
| 9. カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン
合同会社 | 27. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 10. (株)キャタラー | 28. 日本ガイシ(株) |
| 11. クラリアント触媒(株) | 29. 日本ケッチェン(株) |
| 12. コスモ石油(株)中央研究所 | 30. 日立造船(株) |
| 13. JXエネルギー(株)中央技術研究所 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)シナネンゼオミック | 32. マイクロトラック・ベル(株) |
| 15. (株)島津製作所 | 33. マイクロメリテックスジャパン合同会社 |
| 16. 昭和電工(株)研究開発センター | 34. 水澤化学工業(株) |
| 17. 新東北化学工業(株) | 35. 三井化学(株) |
| 18. 住友化学(株) | 36. 三菱化学(株) |
| | 37. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

構造規定剤を使用せずに作製したベータ型ゼオライトの高分解能TEM写真

東京大学大久保達也教授のグループで調製されたベータ型ゼオライトを、〈001〉方位に垂直な方向から観察した(TEM: 日本電子JEM-3000F 加速電圧300 kV)。多員環鎖の配列方向や12員環の配列によって二つのポリタイプ(BEAとBEB)を識別することができる。これら二つの結晶相が、〈001〉方向に短い周期で積層して観察される。詳しい解析の結果、この積層不整が合理的に形成されていることが確かめられた。

(撮影者: 吉田陽子(あいち産業科学技術総合センター), 解説文: 佐々木優吉(一般財団法人ファインセラミックスセンター))

編集後記

昨年よりゼオライト誌の編集に携わっております。私がゼオライトの研究を始めてから、10年が経過しています。これまでに、触媒・材料向けに様々なゼオライトを扱ってきましたが、常日頃からゼオライトの奥の深さ、技術の進歩には驚かされることばかりです。今日までに工業化されたゼオライト種は限定的ですが、10-20年前に発見されたゼオライトが、今になって注目を浴びているケースも少なくなく、改めてゼオライトという多孔質材料のポテンシャルの高さを感じさせられます。最近の合成手法に目を移すと、複雑なSDA設計による新規構造の創出が加速する一方で、工業的な利用を見据えたSDAフリー合成や汎用SDA+ α の技術開発が着実に進んでいるように思います。また、解析手法や用途展開についても、従来の枠組みを超えてナノ技術の深化が進み、新たな可能性が見出されてきています。

今後は、編集委員の一員として、ゼオライトを含めた多孔質材料の面白さ、最新の動向や今後の展望について会員の皆様にお伝えしていきたいと思っています。今後ともどうぞよろしくお願い申し上げます。

(M. H.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

鈴木哲生 (住友化学)

Tetsuo Suzuki (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Chiba*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱化学科学技術研究センター)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (信州大)

Dai Mochizuki (*Shinshu University, Ueda*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 34, No. 1 平成29年1月31日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社