

# 特別講演

# 多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵

(北海道大触媒研) ○福岡 淳

## 1. 緒言

私は学生時代に有機金属・錯体触媒の研究室に在籍していた。しかし、博士課程を2年で中退し、1986年に北海道大学触媒研究所に助手として採用された。これは錯体触媒から固体触媒への大転換であった。北大での研究テーマは、金属錯体のゼオライト内シップインボトル合成である。以来、現在にいたるまで、ゼオライトやメソポーラスシリカなど多孔性材料の触媒作用を研究の柱にしている。本講演では、私のこれまでの研究の流れとともに、最近行っているバイオマス変換と食品貯蔵の研究について述べる。

## 2. バイオマス変換のための触媒開発

シップインボトル合成の研究の後、ゼオライトからメソポーラスシリカを用いる研究に重点を置いた。その間、2002年にCREST「環境ナノ触媒」に参加して、環境保全に役立つ新しい触媒反応の開発を行うこととなった。文献調査の中で、糖の加水分解の反応例を見つけバイオマスの反応に興味をもった。そして、固体触媒を用いた研究はあまり行われていないことから研究を始めることにした。

我々はまず、固体酸としてゼオライトを用いてセルロースの加水分解を検討した。しかし、副反応のためグルコースの収率は低くなった。そこで、他の研究テーマで使っていたメソポーラスシリカ担持金属触媒を使ってみることにした。通常、担持金属触媒は水素化・脱水素化に活性を示すが、加水分解のような酸塩基反応には活性を示さない。しかし、他の手段が尽きていたので、この触媒を使うことにした。すると驚いたことに、担持金属触媒を用いると水中、加圧水素下でセルロースからソルビトールがよい収率で生成することが分かった(図1)<sup>1)</sup>。固体触媒による世界初のセルロース解重合である。この成果は、同様の研究が行われるきっかけとなった。最近では、ソルビトールからバイオポリマー原料のイソソルビドへの変換反応がH-ベータ上で収率よく進行することを報告した<sup>2)</sup>。

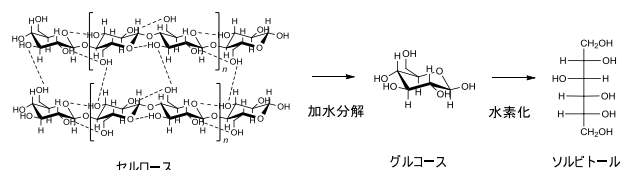


Fig. 1 Hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol via glucose.

次に、セルロース加水分解におけるグルコースの高収率化をめざした。そして、低コストの活性炭をアルカリや空気で処理したものが高活性を示すこと、触媒と基質の混合ミル粉碎によりグルコース収率が大幅に増加すること、バガスパルプからは五・六炭糖が高収率かつ高選択的に得られることを見出した(図2)<sup>3)</sup>。さらに、機構研究を行い、疎水性相互作用により触媒上への糖の吸着が有利になり<sup>4)</sup>、次に炭素上にあるカルボキシル基で加水分解が促進される反応機構を解明した<sup>5)</sup>。従来、セルロース加水分解では強酸点が必要と考えられてきたが、カルボキシル基などの弱酸点でも加水分解活性点になるという触媒指針を示した。

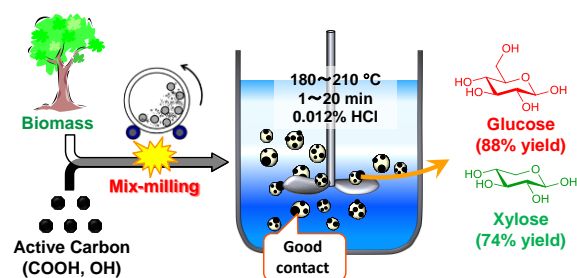


Fig. 2 Hydrolysis of biomass by a weakly acidic carbon.

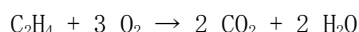
木質バイオマスの反応では、セルロースとヘミセルロースを加水分解することはできるが、固体残渣にリグニンが残留して触媒の再使用が困難になる。リグニンの可溶化をしない場合には、この点が固体触媒の課題となる。また、従来の炭素系触媒の調製には酸や塩基を用いるので、処理後に中和が必要となる。我々は、簡単な空気酸化により木質バイオマスに炭化と弱酸点の導入を行い、高活性触媒を調製することに成功した(図3)。さらに、反応後の固体残渣を同様に空気酸化することにより、触媒が再生する<sup>6)</sup>。



Fig. 3 Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable carbon catalyst.

### 3. メソポーラスシリカを用いた触媒反応開発： 低温エチレン酸化から食品貯蔵へ

バイオマス変換と並行して、メソポーラスシリカの触媒応用の研究を続けていた。そして、燃料電池用水素から低濃度 CO を酸化除去する反応 (PROX) に対して、メソポーラスシリカ担持白金触媒が高い触媒活性を示すことを報告した<sup>7)</sup>。この高い触媒活性は、白金粒子とシリカ細孔壁の界面に存在するシラノール基が CO と O<sub>2</sub> を逐次的に活性化すること起因する<sup>8)</sup>。この研究の展開として、次に低濃度エチレンの低温酸化分解 (次式) を検討した。



各種 Pt 担持触媒を検討したところ、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub>、Pt/ZrO<sub>2</sub> は 125℃ 以下でエチレン転化率が低下した (図 4)。一方、Pt/SiO<sub>2</sub> は他の触媒に比べて低温領域でも高いエチレン転化率を示す。しかし、25℃ においてエチレンの完全分解が可能だったのは Pt/MCM-41 のみだった。

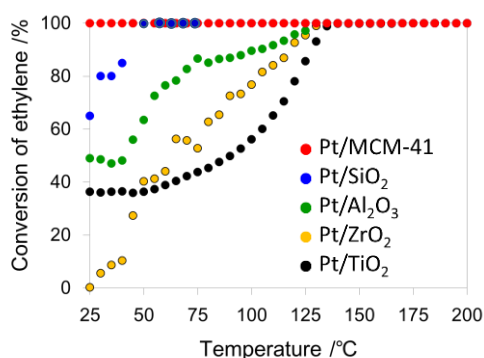


Fig. 4 Ethylene oxidation by supported Pt catalysts.

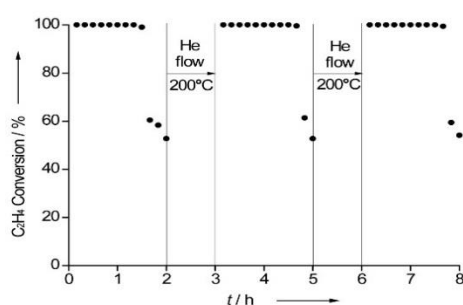


Fig. 5 Ethylene oxidation at 0°C by supported Pt catalysts.

次に、0℃ における低濃度エチレンの分解活性を検討したところ、Pt (1wt%)/MCM-41 は反応初期から 1 時間以上にわたって 99.8%以上の高いエチレン転化率を示したが、その活性は徐々に低下した (図 5)。この活性低下は、反応で生成した水分子が白金粒子へ吸着したこと起因している。そこで、活性低下した触媒をヘリウム気流下にて 200℃ で加熱すると、吸着水が除去されて初期活性が回復した。Pt/MCM-41

は、3 回目の繰り返し反応においても活性低下は見られなかった<sup>9)</sup>。

図 6 にエチレン酸化の推定反応機構を示す。白金粒子上に吸着したエチレンは原子状酸素と速やかに反応してホルムアルデヒドへと変化する。ホルムアルデヒドが分解して CO と原子状水素が生成し、白金上の原子状酸素と反応して CO<sub>2</sub> と水に変換される。ホルムアルデヒドの一部はギ酸へと変換され、メソポーラスシリカ表面で安定化される。Pt/MCM-41 の高い触媒活性は、C=C 結合の開裂と CO 酸化に有利な白金ナノ粒子を高分散担持できるシリカの表面状態と、高い表面積と基質・生成物の拡散に有利なメソ細孔構造をもつことに由来すると考えている。

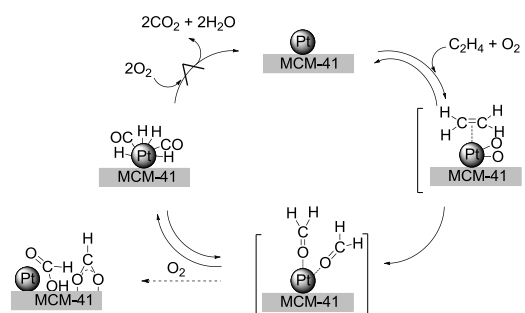


Fig. 6 Proposed reaction mechanism for ethylene oxidation.

以上の結果を進展させて、日立アプライアンス社が Pt/メソポーラスシリカを触媒として野菜室に搭載した新型冷蔵庫を 2015 年 8 月に発売した。メソポーラスシリカの実用化の最初の例と思われる。

最後に、共同研究者に感謝する。

- 1) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161 (2006).
- 2) H. Kobayashi, H. Yokoyama, A. Fukuoka et al., *Green Chem.*, **17**, 2732 (2015).
- 3) H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka et al., *ACS Catal.*, **3**, 581 (2013).
- 4) M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, A. Fukuoka et al., *ChemSusChem*, **7**, 1443 (2014).
- 5) H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa, A. Fukuoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 20993-20999 (2015).
- 6) H. Kobayashi, A. Shrotri, A. Fukuoka et al., *Chem. Sci.*, in press.
- 7) A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10120 (2007).
- 8) S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Eur. J.*, **18**, 4738 (2012).
- 9) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265 (2013).

福岡 淳 (fukuoka@cat.hokudai.ac.jp)

ふくおかあつし

## ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化 (東大生研) 小倉 賢

### 緒言～時代背景

1960年代、自動車からの排出ガスが環境だけでなく人体へ影響することが判明し、触媒を利用して排ガスを浄化する技術ができた。また、それに合わせるように、米国で厳しい排出規制が発効され、今日に至るまで米国、欧州、そして我が国日本で独自に法改正および規制値強化が行われてきた。今後のモータリゼーションは、その排ガス規制というよりは、世界的な脱・化石資源燃料、低炭素化、あるいはCO<sub>2</sub>削減の潮流によって、より燃焼効率の高いエンジンへ開発の途を進めていくことになる。そうすると、我々触媒屋にとって厳しいことが2点あり、(1) 排ガス中の酸素濃度が高まること、(2) 排ガス温度が低温化すること、である。問題は主に、窒素酸化物の浄化にある。

### TWC から HC-SCR へ

現在、ガソリン自動車には、その排ガス対策として三元触媒 (Three-Way Catalyst: TWC) が搭載されている。規制対象物質となっている炭化水素 (HC; 未燃の燃料由来、主に光化学スモッグの要因とされている)、一酸化炭素 (CO; 不完全燃焼生成物、主に血液循環系へ影響を与える)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>; 燃焼熱により 1500℃を超える高温域に達すると、空気中の窒素と酸素が結びつく、主に呼吸器系へ影響を与える) について、いずれも高除去率での浄化を達成する。より正確に記すと、リッチ (排ガス中の酸素が少ない還元雰囲気領域) とリーン (逆に酸素濃度が高く酸化雰囲気領域) が振動する、ある排ガス温度の状況下、酸素センサーおよび酸素吸蔵材により排ガス中の酸素濃度が化学量論での反応遂行に合わせてコントロールされ、リッチで排出される HC, CO を酸素酸化し、リーンで排出される NO<sub>x</sub> を HC, CO で還元する反応が、それぞれの領域で触媒されている。つまり、酸素濃度がコントロールされている (これを理論空燃比、ストイキなどという。空気/燃料質量比 (空燃比)  $\lambda=14.6$  程度) 中で触媒反応が行われている。

これが、最近の潮流でどうなってゆくか? 燃焼効率の高い燃焼を実現するには、燃料を空気で薄

めて燃焼させる、いわゆる希薄燃焼が良いとされている。そのため、排ガス中には酸素が必然的に多く残存することとなる。これが最初に挙げたポイントのひとつである。三元触媒法は、酸素がコントロールされて初めてその能力を発揮することができ、酸素過剰条件では HC, CO の燃焼が優先し、NO<sub>x</sub> 浄化率が格段に低下する、いわゆる非選択的還元手法として分類される。つまり、NO<sub>x</sub> だけが浄化不能となる。ディーゼルの燃焼方式では常時リーンバーンであり、TWC が適用できない。なおさら NO<sub>x</sub> 浄化が課題となる。

ここで銅 (Cu) をイオン交換したゼオライトだ。当時岩本らが一酸化窒素 (NO) を触媒的に分解する、いわば直接分解の研究に従事されているとき、HC を反応系に共存させると NO 浄化率が増加する現象から見出したと聞き及ぶ。%単位の酸素が存在する条件下においても、ppm 単位の NO が、同じく排ガス中に含まれる ppm 濃度の HC との反応を優先させる、これが選択還元法 (Selective Catalytic Reduction: SCR) である。興味深いことは、これまで厄介ものであった酸素が、共存することにより SCR を促進している機構であった。この発見がきっかけとなって、いろいろな触媒系が試験され、Cu だけでなく様々な金属をイオン交換担持したゼオライト、金属酸化物、担持金属触媒など多岐に渉る触媒系が見いだされた。これが第1世代 HC-SCR 研究である。

我々ゼオライト科学者にとって興味深かったことは、本反応にゼオライトの特徴が活かされていると感じていたことである。イオン交換という性能をフルに発揮し、時に酸性質に関わる機構が提案された。ただし、この時点では、ゼオライトのミクロ細孔が反応に積極的に参加していることが明確に示されておらず、高流速条件では細孔内部は使われていないといったことが実しやかにささやかれていたものだ。また、日本の HC-SCR 研究者のほとんどが、質の良い日本製のゼオライトを無償で提供を受け、日本の研究者が共通で同じ ZSM-5 を使用していた点が、標準化という上で、あるいは日本の研究の分かり易い点で、世界的に極めて重要な役割を果たしていたと今では思われ

る。

TWC の条件変動をうまく発展させ酸素過剰条件にも耐えうる触媒システムとなった吸蔵還元法 (NO<sub>x</sub> Storage & Reduction: NSR) や、ごく最近注目されている燃料噴射方式の DiAir (いわば HC-SCR 研究第2世代) など日本発のシステムで NO<sub>x</sub> を浄化する方式であるが、ゼオライトが特に関与していないので、ここでは詳細は割愛する。

#### HC-SCR から NH<sub>3</sub>-SCR へ

燃焼効率の高いエンジン開発を進めてゆく上での排ガス浄化ターニングポイントのもう1点は、排ガス温度の低下である。排気熱が小さいほど、熱効率が高いことは熱力学の講義でも教わった(はず)。これがなぜ、触媒屋にとって逆効果か？自動車の排ガス浄化触媒は、通常の化学プロセスに使用されている触媒反応とは異なり、外部加熱ではなく排気ガス温度によって触媒が加熱され、反応の活性化エネルギーを稼いでいる。燃焼効率が高くなるとつまり、触媒が温められなくなり、反応を触媒しづらくなるのである。

アンモニア (NH<sub>3</sub>) は、酸素過剰条件下、水蒸気共存下においても高効率の選択還元剤になることは、自動車排ガスとは別の必要性から開発され知られていたことだ。NH<sub>3</sub> の毒性を考慮し、車載性には適さないと判断され、燃焼ボイラーなど NO<sub>x</sub> 固定発生源への適用 (これを NH<sub>3</sub>-SCR 第1世代と命名) や、近年では船舶などへの適用が進められた技術である。HC 還元剤による SCR と比較すると、還元反応に必要な温度 (活性化エネルギー) は著しく低い。これを車に適用することを考えた末、尿素還元方式が提案され、欧州を中心に実車搭載されている。ここに再度 Cu ゼオライトが登場した。第1世代の触媒はバナジウム触媒であり、耐硫黄被毒性を考慮しチタニア担体に担持して使用するものが主流であった。バナジウムは高温で飛散するため、車載性を疑問視されたという別の理由がある。Cu ゼオライトは熱に強い。特に CHA 構造をもつ SSZ-13 ゼオライトが極めて多く利用されている理由のひとつに、水熱条件に強いことが挙げられている。これに倣い、いまでは酸素8員環細孔を有する小細孔径ゼオライト群の

開発が進められているようだ。NH<sub>3</sub>-SCR は極めて低温度領域から反応が触媒され、150℃程度から500℃程度に至るまで広範囲の温度領域を高浄化率で NO<sub>x</sub> を抑えることのできる唯一の手段として期待されている。HC 酸化などの副反応が反応場で起こらないように小細孔径ゼオライトが良いとも言われており、細孔内部での反応を期待されなかった HC-SCR とは見解が全く異なる点にも注目している。

2014年に組織化された自動車用内燃機関技術研究組合 AICE では、主にディーゼルエンジンの燃焼改善が至上命題となっているが、この NH<sub>3</sub> (尿素) -SCR に有望な触媒の探索が求められた。我々はゼオライト合成研究者を一堂に会し、ゼオライト側から開発を進め、欧米の先行技術に追いつこうと画策している。

#### そして未来の技術へ

NH<sub>3</sub> (尿素) SCR の触媒システムによって、特にクリーンディーゼル自動車排ガスの NO<sub>x</sub> 浄化についてはかなりの目処が立ったと言っても過言ではない。一方、尿素タンク車載、未反応アンモニア漏れを回避するための酸化触媒搭載、また NO<sub>x</sub> だけでなくクリーンディーゼルを体現した PM フィルター (Diesel Particulate Filter: DPF) および酸化触媒 (Diesel Oxidation Catalyst: DOC) 装着がいまだ必須であり、システム構成は巨大化してゆくばかりである。また、更なる排ガス低温化を予想した技術開発も、欧州、米国では別な方法論で進められている点も興味深い。

本講演では、我々が独自に進めているゼオライト触媒を用いた二段階直接分解法をこれまでのゼオライト触媒利用の歴史とともに紹介したい。現時点で考えられている将来技術における排ガス低温化に対する開発ポイントは、低温では熱力学的に有利な吸着を利用することである。ゼオライトの特性がどう活かされていくのか、皆で議論をしたいと思っている。

\*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

おぐらまさる

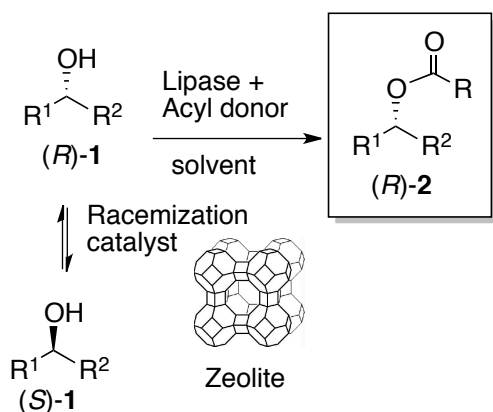
## 特 別 企 画

# ゼオライト触媒と酵素の協調による動的光学分割反応

(鳥取大院工) 原見浩幸・高田祐希・野上敏材・片田直伸・○伊藤敏幸\*

## 【緒言】

我々の研究室ではグリーンサステナブルケミストリーを指向した有機合成手法開拓の一環として、イオン液体を反応溶媒とするリパーゼ触媒不斉エステル化反応を展開してきた<sup>1)</sup>。リパーゼ触媒による第2級アルコールの不斉アシル化反応では酵素の高い選択性により(*R*)-体エステルが選択的に生成し、(*S*)-体の基質アルコールが未反応体として残る。エステルとアルコールはカラムクロマトグラフィなどで容易に分離することが出来るため、実用的なキラルアルコール調製法であり、実際に医薬品合成の過程で工業的にも広く利用されている。しかし、速度論的光学分割であるため得られるエナンチオマーの最大収率は50%になる。



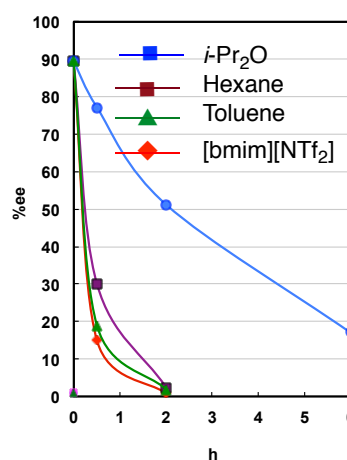
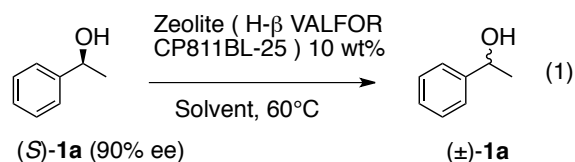
**Figure 1.** Concept of DKR reaction by the lipase-catalyzed transesterification in the presence of zeolite as a racemization catalyst.

一方、反応基質のラセミ化を進行させながら速度論的光学分割を行う動的速度論的光学分割 (DKR 反応) では、理論的に一方のエナンチオマーを定量的に得ることが可能となる<sup>2)</sup>。すなわち、Figure 1 のスキームではラセミ体アルコール **1** を反応基質に用いるとキラルエステル(*R*)-**2** のみが定量的に得られることになる。DKR 反応におけるラセミ化触媒には、こ

れまでルテニウムやロジウムなどの高価で回収困難な均一系遷移金属触媒が広く使用されてきた<sup>2)</sup>。安価で回収容易なラセミ化触媒としてゼオライト<sup>3)</sup>に着目し、リパーゼ触媒不斉アシル化反応との協調による DKR 反応の研究を行った (Figure 1)。

## 【実験結果と考察】

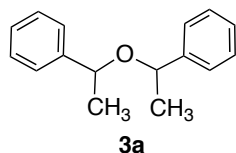
DKR 反応実現の鍵は、酵素触媒のアシル化速度を上回る素早いラセミ化を実現することにある。我々は、イオン液体を用いたリパーゼ触媒不斉反応アシル化反応を研究し、イオン液体中には反応物を抽出したあともリパーゼが残るために、リパーゼを繰り返して再利用できることを明らかにしてきた。また、イオン液体溶媒中では分極を伴う反応が加速されることがわかっている。そこで、1-フェニルエタノール(*S*)-**1a** をモデルにゼオライト (H-β VALFOR CP811BL-25) 触媒によるラセミ化を各種の溶媒中で



**Figure 2.** Racemization of (*S*)-**1a** in various solvents in the presence of a zeolite.



調べてみた(Eq.1). ラセミ化速度は溶媒に大きく依存し、リパーゼ触媒反応で最も一般的に使用されているジイソプロピルエーテル(*i*-Pr<sub>2</sub>O)中ではラセミ化が遅く、60℃、6時間の反応後も完全にラセミ化しないことがわかった。一方、ヘキサン、トルエン中では速やかにラセミ化が進行し、ほぼ2時間で完全にラセミ化し、特に、イオン液体、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド([bmim][NTf<sub>2</sub>])を溶媒に用いた場合、最もラセミ化が速かった(Figure 2)。そこで、この結果を踏まえて、イオン液体[bmim][NTf<sub>2</sub>]溶媒を用いてリパーゼ Novozym435 および Lipase PS を使用して(±)-**1a**のDKR 反応を行ったところ、目的のアシル化体(*R*)-**2a**と共に、ラセミ化過程で生じるベンジルカチオン経路の二量体である (oxybis(ethane-1,1-diyl))dibenzene (**3a**) が大量に副生するという問題点が生じた。



我々は、アルキル PEG

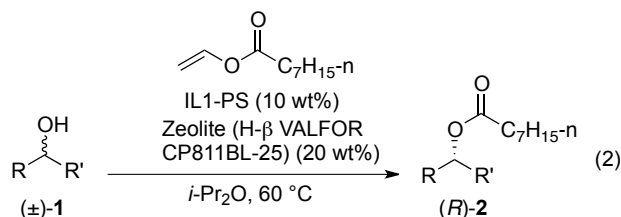
を対アニオンに導入した

イミダゾリウム=アルキル PEG スルホン酸イオン液体でコーティングしたリパーゼ(IL1-PS)を使用すると、有機溶媒中の安定性が向上し、アシル化速度が

顕著にあがることを見いだしている<sup>4)</sup>。そこで、IL1-PS を用いてゼオライト触媒存在下で、ラセミ体 **1a** の DKR 反応を検討したところ、アシルドナーにビニルエステルを使用する場合は **3a** の副成を押さえることができなかったが、アシル化剤にオクタン酸ビニルを使用することで **3a** の生成を押さえることができた。ただし、イオン液体を溶媒に使用するとイオン化反応が速すぎるために二量体生成速度も上がり、目的エステルの収率が 50%を超えないことがわかった。また、イオン液体を構成するカチオンによりゼオライトのラセミ化触媒機能が大きく影響をうけることもわかった。

そこで、改めて溶媒検討を行ったところ、*i*-Pr<sub>2</sub>O を用いたとき二量体の副生を抑えることができ、目

的のアセタート(*R*)-**2** をそれぞれ 74~76%収率、98% ee 以上のエナンチオマー過剰率で得ることができた (Eq. 2, Table 1)<sup>5)</sup>。



**Table 1.** IL1-PS-catalyzed DKR in the presence of zeolite as a racemization catalyst

Entry	Substrate	Time (h)	%Yield of ( <i>R</i> )- <b>2</b> (% ee)
1		11	75 (99)
2		2	74 (99)
3		2	76 (98)

以上のように、DKR 反応実現には、ラセミ化速度とリパーゼ触媒アシル化速度のタイミングを合わせること、ラセミ化の過程で生じる副成物生成抑制が重要であることがわかった<sup>5)</sup>。

伊藤敏幸，連絡先：〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101，鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻，[titoh@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:titoh@chem.tottori-u.ac.jp), TEL & FAX: 0857-31-5259.

はらみひろゆき・たかだゆうき・のかみとしき・かただなおのぶ・いとうとしゆき

#### 【参考文献】

- 1) 伊藤敏幸，有機合成化学協会誌，**2011**，*69*，214-228.
- 2) Reviews see: (a) O. Pámies, J.-E. Bäckvall, *Trends in Biotechnology*, **2004**, *22*, 130-135. (b) G. Cheng, B. Xia, Q. Wu, X. Lin, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9820-9828.
- 3) X. Li, Y. Shi, Z. Wang, Y. Zhang, Y. Tang, *J. Catal.*, **2012**, *288*, 24-32.
- 4) T. Itoh, Y. Matsushita, Y. Abe, S.-H. Han, S. Wada, S. Hayase, M. Kawatsura, S. Takai, M. Morimoto, Y. Hirose, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9228-9237.
- 5) K. Shimomura, H. Harami, Y. Matsubara, T. Nokami, N. Katada, T. Itoh, *Catalysis Today*, **2015**, *255*, 41-48.



# 島根県産ゼオライトを使った二酸化炭素濃縮装置の開発

(島根産技 C)○田島 政弘\*, (大福工業)小村 一行

## 1. はじめに

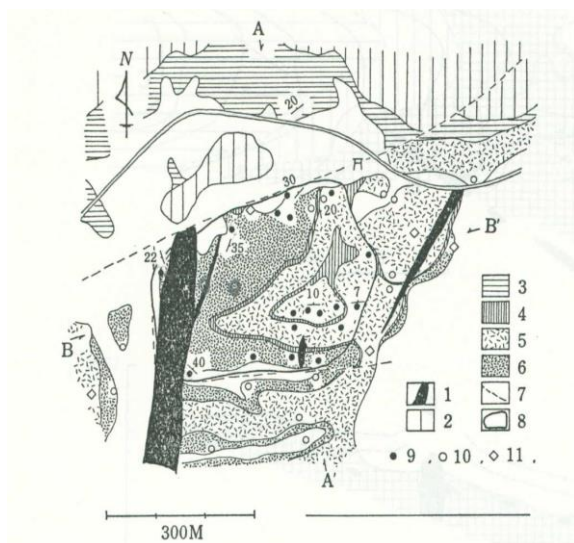
島根県は、西日本有数の天然ゼオライトの産地である。この島根県では、世界的にも珍しいフェリエライトの鉱床が見つかっている。

このフェリエライトは、非常に硬く、粉化しにくいという特徴がある。この特徴を利用して、大気中二酸化炭素の濃縮装置を開発したので紹介する。

## 2. 島根県のフェリエライト鉱床について

フェリエライトは、島根県大田市朝山町内に分布し、その存在については、当センターの調査により、1980 年に確認されていた<sup>1)</sup>。図1は、当時の調査による朝山町付近の地質図である。フェリエライトは、黒丸(●9)で示している場所から、フェリエライト・モルデナイトの共生生物として見つかっている。図2は、フェリエライトの X 線回折図である。フェリエライトとモルデナイトが共生していることがわかる。回折図の左上の番号は、図1の番号を示している。

しかし、当時は、露頭岩の調査のみであったため、地中での分布は不明であった。地中の分布については、2011 年におこなわれた大福工業(株)によるボーリング調査の結果、他の産地<sup>2),3)</sup>と同様に、モルデナイト鉱床内に部分的にフェリエライトが共生していることが判明した。フェリエライトにはモルデナイト以外に、長石、石英が混合しており、純度としては、モルデナイトと合わせて 60~70%程度であった。



1. 安山岩脈, 2. 大森層, 3. 上部泥岩, 4. はさみの泥岩, 5. 川上内タフ, 朝倉タフ, 7. 推定断層, 8. D 帯の範囲, 9. フェリエライト・モルデン沸石, 10. モルデン沸石, 11. モンモリロナイト

図1 朝山町周辺の地質

## 3. 二酸化炭素濃縮装置の開発

二酸化炭素の濃縮は、ゼオライトを使用した窒素製造装置と同じ圧カスイング吸着法(PSA 法)を使用した。PSA 法による窒素製造は、加圧下で吸着剤であるゼオライトが窒素を吸着し、減圧により吸着した窒素を取り出すことにより、高濃度窒素を得る方法である。二酸化炭素は、窒素よりもゼオライトに吸着しやすいため、PSA 法により二酸化炭素を濃縮することができる。

本装置では、PSA 法によるゼオライト吸着材の粉化を抑えるため、圧壊強度が高いフェリエライトを吸着材として使用した。フェリエライトは、前処理として 400℃で水分を除去したものを使用し、さらに使用中も水分が吸着しないようにするため、脱水工程を設けた。

フェリエライトの二酸化炭素濃縮性能の評価は、図3に示す1塔式吸着装置を使用した。まず、コンプレッサーで圧縮空気を供給し、脱水塔で脱水後にフェリエライトを詰めたカラムに通すことにより、大気中の二酸化炭素を吸着した。吸着後、入口側および排出側のバルブを閉じて、真空ポンプで減圧することにより吸着した二酸化炭素を脱離させて回収した。

フェリエライト 2L をカラムに詰めて二酸化炭素濃縮性能を評価した結果、吸着圧 2kg/cm<sup>2</sup>, 脱着圧力 0.2kPa、サイクルタイム 10 分で、二酸化炭素の濃縮倍率 11 倍という高い値が出た。つまり、大気中の二酸化炭素 350ppm を約 4000ppm に濃縮できた。ここで、サイクルタイムが 10 分と長いのは、大気中の二酸化炭素濃度が 350ppm と低く、吸着が破過するのに時間がかかるためである。

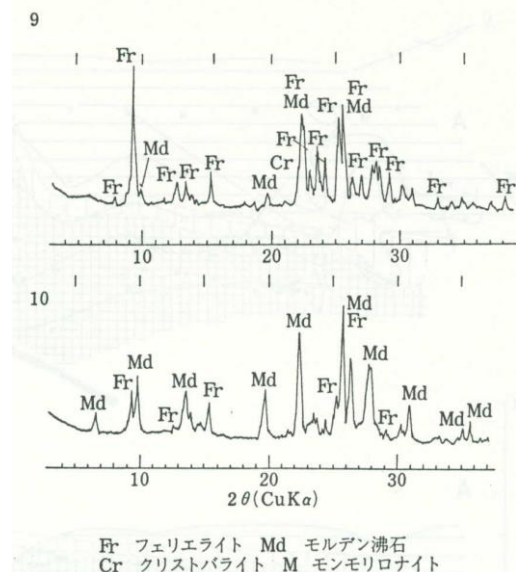


図2 フェリエライトの X 線回折像

## トマト栽培： 植え付け後4週目

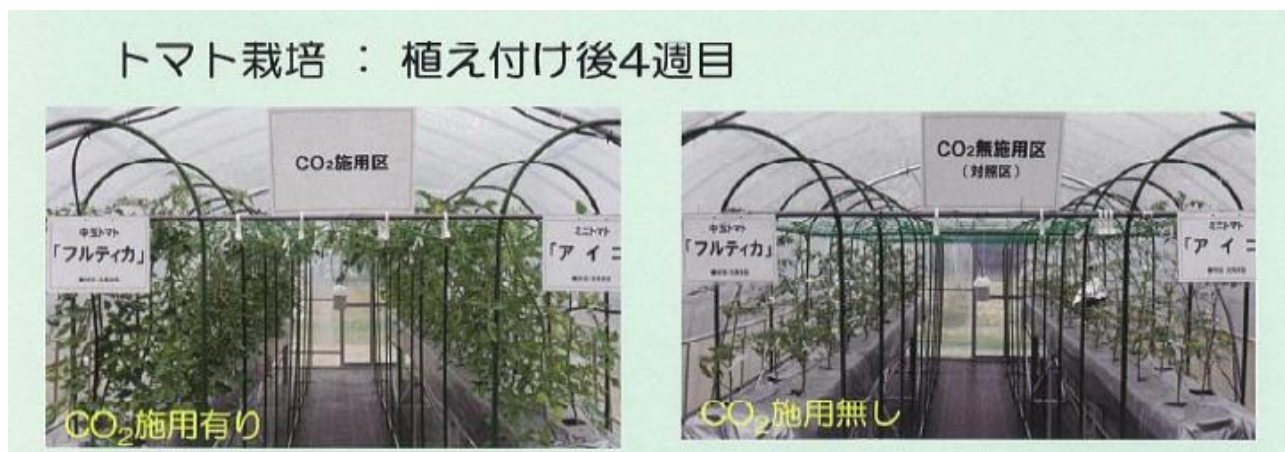


図5 トマト栽培における二酸化炭素施用の効果

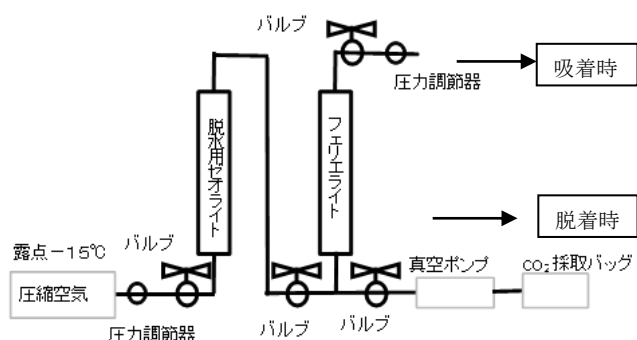


図3 1塔式吸着装置

表1 イチゴ栽培における CO<sub>2</sub> 施用の効果

	CO <sub>2</sub> 施用あり	CO <sub>2</sub> 施用なし
開花時期	42 日後	57 日後
収穫量	13.7kg	10.1kg
糖度	10.7 度	9.3 度

このデータを基に、交互運転できるようにフェリエライトカラム(2L)を2塔備え、さらに脱水塔およびバッファータンクを備える図4に示す実装置を開発した。装置性能は、濃縮後の二酸化炭素濃度として 8000ppm 以上、濃縮ガス供給量 1L/分であった。

#### 4. ハウス栽培への利用について

開発した二酸化炭素濃縮装置を小型ハウスでのイチゴ栽培に利用した。外気を二酸化炭素濃縮装置へ導入し、濃縮ガスをハウス内へ供給した。しかし、8000ppm の二酸化炭素ガスを直接ハウス内に放出するのではなく、濃縮ガスをチューブで葉部分に供給する方法を採用している。

イチゴの栽培をおこなった結果、表1に示すように、二酸化炭素施用により、開花時期が早くなり、イチゴの収穫量および糖度が増加した。

また、トマトの栽培では、図5に示すように、苗の植え付け後4週間で成長の差が大きく認められた。

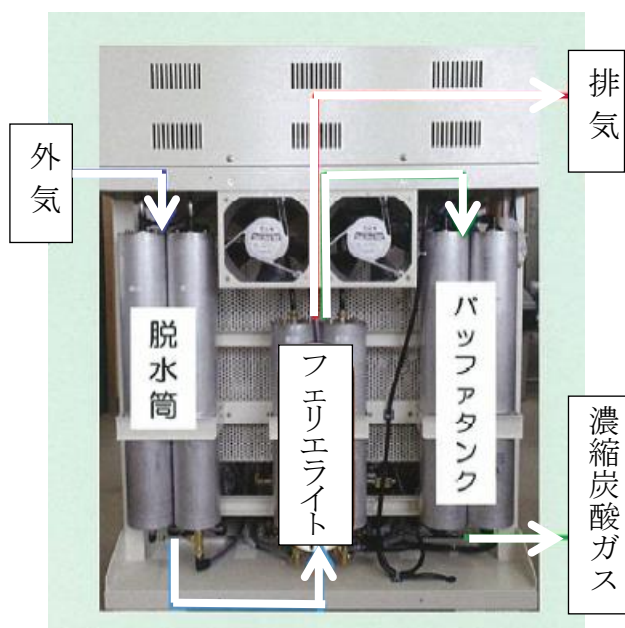


図4 二酸化炭素濃縮装置内部配置

現在は、大型の二酸化炭素供給装置を開発し、本格的な 1000m<sup>2</sup> の大型ハウスで実証試験を開始したところである。

#### 【参考文献】

- (1)酒井禮男, 井上多津男, 飯塚信之, 島根県立工業センター研究報告, 第 17 号, 52-61(1980).
- (2)吉村尚久, 石塚雄人, 粘土科学, 第 29 巻, 4, 179-186(1989).
- (3)歌田実, 粘土科学, 第 30 巻, 1, 52-59(1990).

\* 田島 政弘 FAX:0852-60-5135  
E-Mail: tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp  
〇たじま まさひろ・おむら かずゆき



# ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現

鳥取大学工学研究科  
鳥取大学工学部附属先端融合研究センター  
木下健太郎

## 概要

電気化学的に活性な電極と不活性な電極で金属酸化物を挟んだ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。しかし、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、金属酸化物層を溶媒を吸収・保持するための多孔質体として捉え直し、溶媒の物性及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。溶媒にイオン液体を用いることでスイッチング電圧及びそのばらつきの低減とデータ書き換え回数の向上が同時に実現されると共に、イオン液体の安定性により外乱耐性も向上することを示す。

## 背景

導電性ブリッジメモリ(CB-RAM)は抵抗変化型メモリ(Re-RAM)の一種であり、金属酸化物( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等)を電気化学的に活性な電極( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ 等)と不活性な電極( $\text{Pt}$ ,  $\text{W}$ 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を集めている。しかし、動作電圧及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。これにより導電性フィラメントが形成され、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により、フィラメント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フィラメントが再生し、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及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。

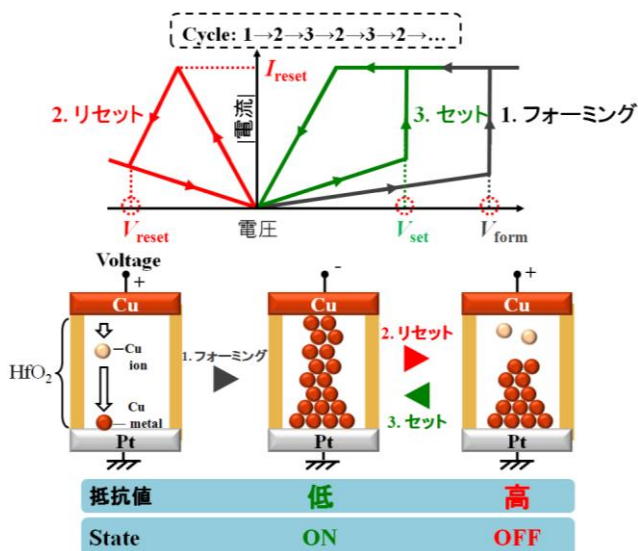
## 細孔エンジニアリング

我々は $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ 構造の $\text{HfO}_2$ 層に水を供給することでフォーミング、セット、リセット電圧が何れも平均値、ばらつき共に低減されることを示した [1]。このことは、 $\text{HfO}_2$ の柱状結晶間の細孔(即ち、結晶粒界)内に毛管凝縮した水が $\text{Cu}$ イオンの電気化学的拡散を通じてスイッチングを促進することを示唆する、更に、結晶粒界に吸収された水が $-40^\circ\text{C}$ まで凝固せずに $\text{Cu}$ イオンのマイグレーションを媒介し続けることを確認した [2]。ナノ細孔内の水の凝固点は自由な水に比べて下がることが知られており、この結果は $\text{HfO}_2$ 薄膜が多孔質体と類似の働きをし、その結晶粒界がナノ細孔として機能することを示唆する(図2)。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) 溶媒供給:  $\text{Cu}$ の電気化学的拡散を制御するための適切な溶媒供給によるスイッチング特性の設計
- (ii) 細孔サイズ: サイズ効果による溶媒物性の制御及び新規物性の発現
- (iii) 細孔壁の物理・化学的性質: 溶媒物性の制御及び新規物性の発現と溶媒保持力の向上

## 溶媒置換効果

図3にキシレン、メタノール、水を添加した試料における $V_{\text{form}}$ の累積確率分布を示す。キシレン、メタノール、水の順に小さくなる。 $V_{\text{set}}$ ,  $V_{\text{reset}}$ についても同様の順序で低減されることが確認された。キシレン、メタノール、水の $20^\circ\text{C}$ 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、スイッチング電圧は



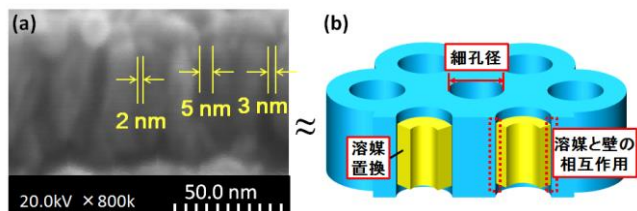


図2 (a)HfO<sub>2</sub> 薄膜断面の走査電子顕微鏡像. (b)結晶粒界がナノ細孔の役割を果たし, 酸化物多結晶薄膜がナノ多孔体として機能するイメージ図.

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の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Cu<sup>2+</sup>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(CuSO<sub>4</sub>)水溶液を(図3四角), 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(図3逆三角), Cu/HfO<sub>2</sub>/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<sub>form</sub>, V<sub>set</sub>共に大幅な低減が確認された.

### イオン液体

水及び水溶液の添加によるスイッチング電圧及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<sub>2</sub>薄膜の劣化が確認される. 故に, 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(或いは沸点), 更には広い電位窓など電気化学的な安定性を具えた水或いは希薄水溶液の代替となる溶媒が必要である. 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 [3,4]. 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. イオン液体添加試料におけるV<sub>form</sub>の確率密度分布を図3中に星印で示す. ここで, 最も一般的に用いられている1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) ([bmi m][TfSA])をイオン液体として採用した. イオン液体の添加によってもV<sub>form</sub>が低減されることが分かる. V<sub>set</sub>とV<sub>reset</sub>の低減も確認されている.

### 制御された細孔を求めて

ここまで, (i)溶媒置換の効果について紹介した. しかし, 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, 実際には(i)-(iii)の

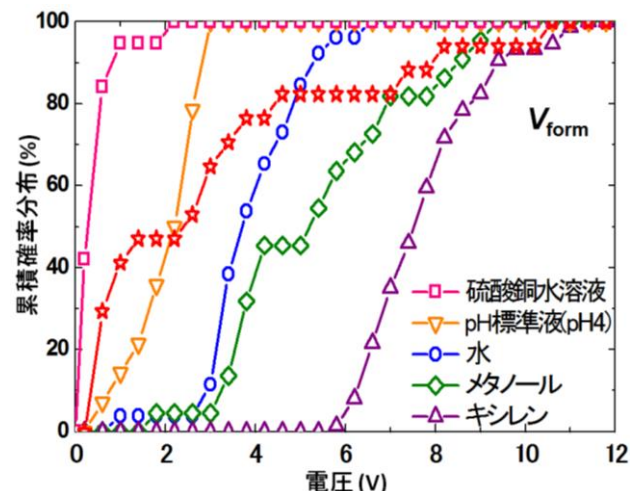


図3 V<sub>form</sub> 累積確率密度分布の添加溶媒依存性.

効果を切り分けることは困難である. 効果の切り分けをある程度可能とし, 細孔エンジニアリングの概念に基づく性能の最適化を達成するには, 高い制御性を持つ微細多孔体を金属酸化物層に置き換えることが有効と考えられる. その有力候補として, 我々が着目しているのが金属有機構造体(MOF)である. 細孔エンジニアリングによる性能の向上だけでなく, ナノメートルスケールでかつ高い周期性を持つMOFの各細孔を単位メモリセルとして利用できれば, 従来のスケーリング則を超えた超高密度化も可能である. しかし, MOFを電子デバイスに応用するためには, 薄膜形成手法が確立される必要がある. そこで, 我々はMOFの2次元的な結晶成長を促す新たな成膜手法を確立し, 緻密かつ平坦性の高い薄膜の形成を実現した. これによりMOFをメモリ層に持つCB-RAMの作製が可能となっている. 今後, MOFの高い構造制御性を活かし, メモリ特性における細孔効果が明らかになると期待される.

### まとめ

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, 溶媒の物性及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. 溶媒置換及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.

### 参考文献

- [1] S. Hasegawa, K. Kinoshita, S. Tsuruta and S. Kishida, ECS Trans. 50 (2013) 61.
- [2] K. Kinoshita, ECS Trans. 69 (2015) 11.
- [3] A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokamia and T. Itoh, Journal of Materials Chemistry C 3 (2015) 6935.
- [4] A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokamia and T. Itoh, Chem. Lett. accepted.