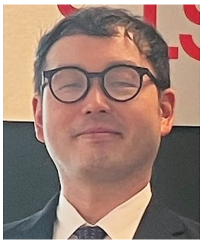
機能性無機多孔質材料の構造を「見える化」
—FE-SEMによる表面/断面観察の最前線—


国立研究開発法人 産業技術総合研究所
材料・化学領域　化学プロセス研究部門
主任研究員
上村 佳大 博士(工学)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
材料・化学領域　化学プロセス研究部門
主任研究員
小平 哲也 博士(理学)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
材料・化学領域
領域長
遠藤 明 博士(工学)

1. はじめに

近年，金属有機構造体（metal-organic framework, MOF）をはじめとする多孔質材料研究の飛躍的発展により，「孔」が物質機能を決定づけるという概念は広く共有されるようになった。高度にデザインされた多孔質材料は，気体貯蔵，分離，触媒，エネルギーデバイスといった多様な分野で応用が進み，材料科学とプロセス工学の両面から社会実装が加速している。分子を選び，集め，反応させる「孔」そのものが機能を決める鍵である。しかし，この「孔」の世界を理解することは容易ではない。ナノ〜サブミクロンスケールで形成される複雑な空間では，孔径のみならず，わずかな形状変化や欠陥が吸脱着や触媒特性を左右する。そのため，高分解能な「可視化」による構造評価が不可欠となる。

これまで多孔質材料観察の主役として位置付けられてきたのは透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope, TEM）である。原子配列まで見える圧倒的な分解能を武器に，結晶構造や欠陥，細孔壁の緻密さを捉え，材料科学の知見を大きく押し広げてきた。しかし，TEM 観察には薄片化試料が必要であり，視野は限定され，電子線照射による試料の不可逆的なダメージも無視できないため，細孔構造を「そのままの姿で見える化」することは容易ではない。一方，電界放出形走査電子顕微鏡観察（field-emission scanning electron microscope, FE-SEM）は，表面形態の観察手法として広く利用されてきたが，その従来のイメージを覆しつつある。依然2 nm 以下のミクロ孔の直接観察は難しいものの，低加速電圧・低ダメージ観察，二次電子／反射電子検出能力向上，高空間分解能化（1.0 kV で0.7 nm，Hitachi SU8600の場合）などの技術革新により，FE-SEM は「表面の微細構造」「2 nm 以上のメソ孔の形」「組成の不均一性」を詳細に把握できるレベルに進化した。さらに，エネルギー分散型 X 線分光法（energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS）による組成分析など，材料特性に直結する構造・組成情報を多面的に取得するプラットフォームへと変貌を遂げている。

多孔質材料の重要性が社会的にも再認識された今，その構造を正確に理解する電子顕微鏡評価の価値はますます高まっている。TEM と FE-SEM は対立する技術ではなく，それぞれが異なるスケールでの情報を担いながら，多孔質材料の全体像に迫る両輪となりつつある。本稿では，無機多孔質材料を題材に，最新 FE-SEM 技術がどのように役割を担っているのか，研究開発現場を例にその最前線について紹介したい。

2. FE-SEMによるメソ細孔構造の可視化とアプローチ

加速電圧が増加すると，通常，SEM の分解能は向上するが，入射電子は試料の深部まで侵入し，二次電子の脱出深度が増すため表面情報は失われる。同時に，多くの無機多孔質材料は絶縁体のため，チャージアップや電子線損傷の影響を受けやすくなり，特に高倍率で表面の高解像度画像を得ることが困難となる[1]。そのため本研究では FE-SEM に低加速電圧（1.0 kV 以下）とビーム減速技術（リターディング法とも呼ばれる）が有効[2,3]と考え，試料（コーティングは用いない）の

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

チャージアップと電子線損傷を抑制しながら高倍率での観察を実施した。SiO_2における入射電子の侵入深さに関するモンテカルロシミュレーション結果（図１）によると，0.3～1.0 kVの加速電圧を印加した場合，二次電子，反射電子発生のための深さは7.5～40 nmの範囲になると想定される。低加速電圧FE-SEM観察技術は表面感度を高め，数100 µmから1 nmレベルまでの広い観察範囲で多孔質材料の表面構造に関する詳細な情報を提供できる。

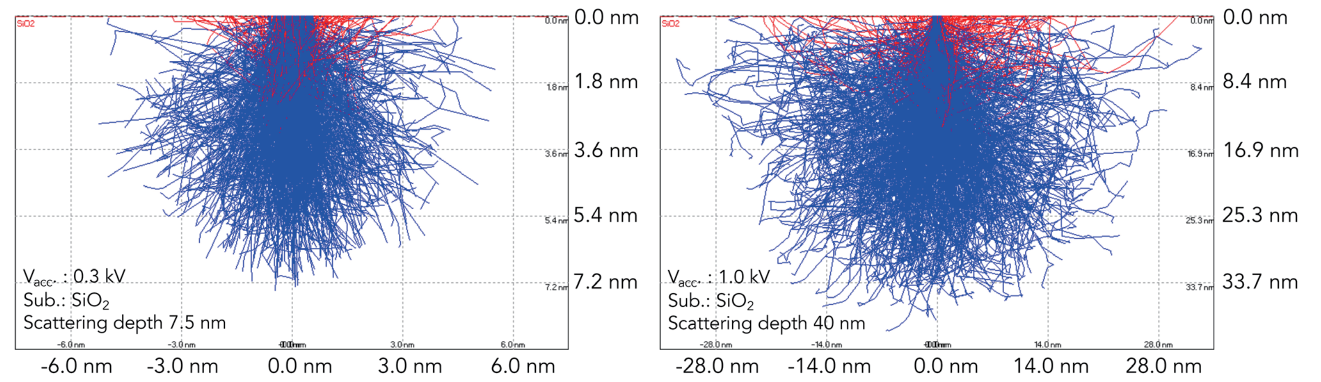


図１　SiO_2における入射電子（左：0.3 kV，右：1.0 kV）の侵入深さに関するモンテカルロシミュレーション結果。青：試料内で減衰・消滅する入射電子，赤：反射電子として試料表面から脱出する入射電子の経路。

例として，代表的なメソポーラスシリカ，SBA-15（Santa Barbara Amorphous-15）の微細構造を低加速電圧条件（0.5 kV）で観察した表面FE-SEM像を図２に示す。SBA-15は，規則的に配列した内径約6 nmの一次元メソ孔を有し，高比表面積と均一な細孔径分布を特徴に，触媒，触媒担体，吸着，ドラッグデリバリーなど幅広い分野で応用が進んでいる[4]。図２(a)はシリンダー状メソ孔側面からの観察像であり，これらメソ孔の配列が確認できる。図２(b)はメソ孔の上面からの観察像であり，ハニカム状のメソ孔配列が明瞭に観察される。低加速電圧の表面感度が高く，試料ダメージの少ない観察条件を用いることで，従来は主にTEMによって評価されてきたSBA-15特有の規則的なメソ孔構造を，FE-SEMでも高分解能で比較的容易に直接可視化できる。

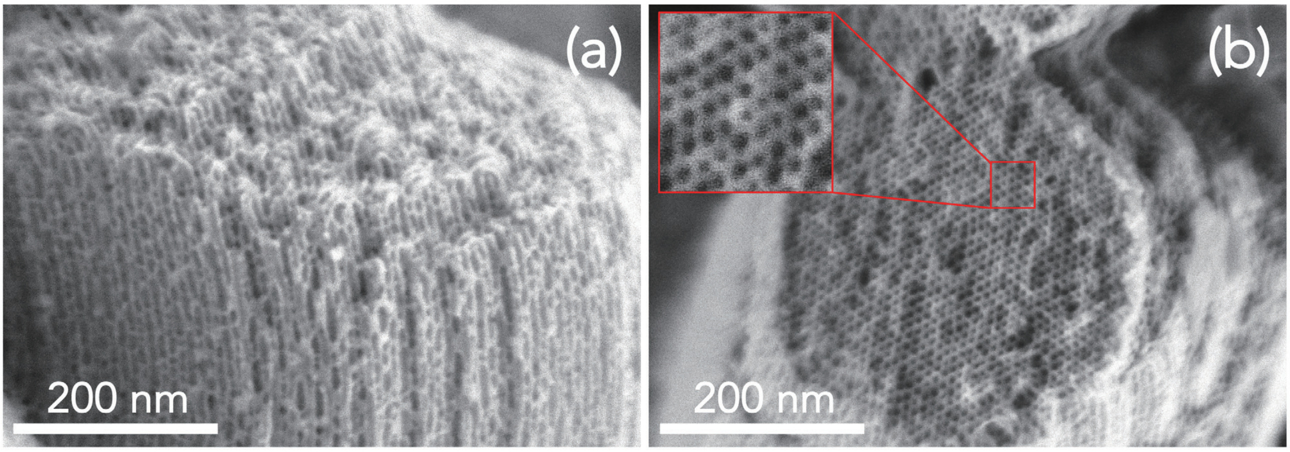


図２　SBA-15の(a)一次元メソ孔側面と(b)上面からのFE-SEM表面観察像（赤枠内は範囲拡大像）。倍率は200 k，加速電圧は0.5 kV，リターディングあり。日立ハイテク社製SU8600を使用。

3. FE-SEMとEDSによる断面構造・組成の可視化とアプローチ

前述したFE-SEMによる表面構造観察は，粒子形状・表面粗さ・メソ孔開口状態などを把握する上で不可欠である。一方，多孔質材料の機能は表面の形態情報のみで決定されるものではなく，粒子内部の細孔構造・階層性・組成分布に強く依存している。そのため，断面および内部構造・組成の可視化は，材料の本質的理解において極めて重要な位置を占める。これに対して著者らは，近年の高分解能FE-SEMやEDSの性能向上を背景に，イオンミリングにより作製した多孔質材料の「断面」に対し，これらを組み合わせた分析手法を適用することが内部構造・組成の可視化に効果的なアプローチであると考えた。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

イオンミリングには，Ga 集束イオンビーム（Ga focused ion beam, Ga-FIB）と Arブロードイオンビーム（Ar broad ion beam, Ar-BIB）を用いる方法が広く知られている[5,6]。Ga-FIB と Ar-BIB の主な違いは，ビームエネルギー（Ga-FIB：25 〜 30 kV, Ar-BIB：2 〜 10 kV）とビーム径（Ga-FIB：10^{-5} 〜 10^{-3} mm, Ar-BIB：2 〜 5 mm）である[6]。Ga-FIB は加工精度が高く，TEM 観察に適した表面微細加工や超薄膜化に有用である[5]。一方で，Ga-FIB のビームエネルギーの高さから，ミリング後に試料表面への無視できない損傷が生じ，非晶質層（例えば Si 半導体の場合では 30 kV 照射時に約48 nm の厚さ）が形成されることがある[7]。このため，今回のような低加速電圧 FE-SEM を用いた断面観察には，Ga-FIBミリングによる試料前処理は適していない。Ar-BIB は，Ga-FIB と比較して，断面作製時の加工ダメージを大幅に少なくできる点から，副生物の形成（つまり，不要な非晶質層等の生成）を抑制するのに有利である[2]。このような背景から，著者らは，冷却条件下での Ar-BIBミリングを適用し，多孔質材料の断面・内部構造の観察と化学組成分析のための断面作製を実施した。

組成分析に用いられる EDS は，従来，組成に由来する特性 X 線の検出に高加速電圧（5 kV 以上）と長時間の信号収集が必要であり，分析時に試料が著しい汚染（コンタミネーションとも呼ばれる）や電子線損傷を受ける可能性があった。これに対して，近年の EDS 検出器の発展により，例えば 3.0 kV 程度の加速電圧においても短時間で高効率に Si Kα 特性 X 線の検出が可能である[8]。このような背景から著者らは，FE-SEM で観察した同視野の EDS 元素マッピングを低加速電圧下で実施し，コンタミネーションや電子線損傷を抑制しながら，試料断面の化学組成分析を行った。

例として，ゼオライト膜の断面構造・組成を可視化した FE-SEM 像と EDSマッピング像を図３に示す。ゼオライト膜とは，ゼオライト結晶を多孔質支持体上に連続的かつ緻密な層として形成したものである。ゼオライトは均一なミクロ孔（通常 2 nm以下）を有する結晶性多孔体である。一方，支持体はゼオライトよりも大きな細孔を有しており，流体の通過経路として機能するとともに膜形成の基板を担う。このようなゼオライト膜は，エタノール脱水や各種ガス分離などの省エネルギー型分離プロセスへの応用が期待されている[9,10]。

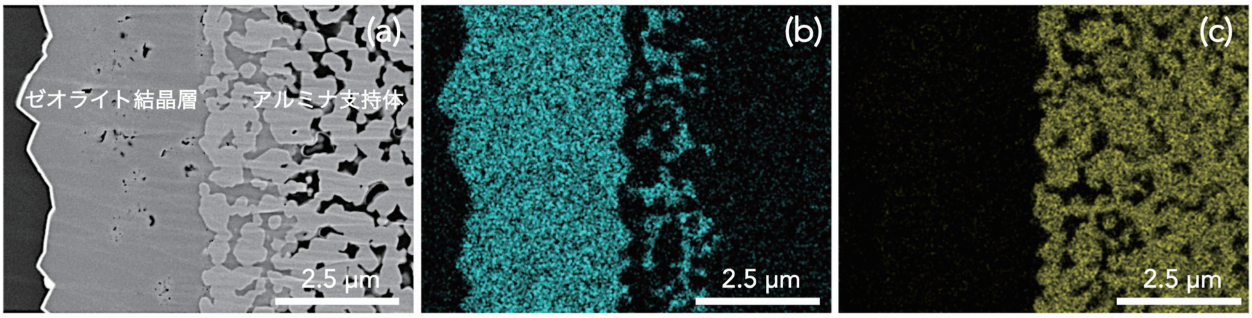


図３　多孔質アルミナ支持体上に形成したゼオライト膜の(a)倍率15 kでの断面FE-SEM像と同視野における(b)Siおよび(c)AlのEDSマッピング像。Ar-BIBミリング：日立ハイテク社製ArBlade5000。FE-SEM：日立ハイテク社製SU8200。EDX：オックスフォード社製Ultim Extreme。なお，(a)の観察は加速電圧1.0 kV，(b)，(c)の分析は3.0 kVである。

図3に示す断面観察および組成分析の対象とした試料は，Si 含有量の高い（高 Si/Al 比）ゼオライト結晶を多孔質アルミナ支持体上に形成したゼオライト膜である。図3（a）の断面像では，空隙（または 50 nm 以上のマクロ孔）が少ない緻密な層と，空隙が多く広範囲に分布する領域とが確認された。図3（b），（c）に示す同一視野での Si および Al の EDSマッピング結果から，空隙の少ない層は主としてゼオライト結晶層であり，空隙が多い領域はアルミナ支持体に対応することが分かる。ゼオライト結晶層の厚さは約2.5 μm であり，断面加工由来の顕著な副生物は認められなかった。さらに，ゼオライト結晶層とアルミナ支持体が部分的に混在する領域も観察され，一部ではゼオライト結晶が支持体内部へ侵入し，その空隙を充填している様子が確認された。以上より，本手法によりゼオライト膜の層構造および支持体との界面状態を明瞭に可視化できることが示された。

4. ゼオライト結晶内部の非晶質・階層的細孔構造の可視化

ゼオライト結晶の特徴は，用途に応じて骨格構造や化学組成（Si/Al 比や電荷補償カチオン種）を制御可能な点にあり，これらが酸性質，親・疎水性，イオン交換能を左右し，吸着特性や触媒活性・選択性に影響を及ぼす。さらに近年では，ゼオライト骨格に由来するミクロ孔に加えてメソ孔やマクロ孔を導入した階層的細孔構造ゼオライトが注目されており，分子拡散性の向上や触媒寿命の延長といった実用的な利点が報告されている[11,12]。このような背景から，これまでのゼオライト結晶の外形観察に留まらず，内部構造および組成を可視化する材料評価手法の重要性が一層高まっている。一例として，流動接触分解（fluid catalytic cracking, FCC）触媒として実用化されている Y 型ゼオライトの改質操作，特に脱 Al 処理（スチーミング処理や酸処理）の過程に対して，FE-SEM と EDS から得られる情報を紹介する。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

ここでは Si/Al = 2.8の Na^+ 型のY型ゼオライトを母結晶とし，母結晶→スチーミング（Si/Al = 2.8）→酸処理（Si/Al = 250）の順で処理したものを示す。図4上段は低加速電圧で観察した一連のY型ゼオライトの表面FE-SEM像である。母結晶（図4（a））は滑らかな表面を有するが，脱Al処理を施したY型ゼオライトは（図4（b, c）），凹部およびメソ孔を有する粗い表面が確認された。これらの結果から，脱Al処理はY型ゼオライト結晶表面に変化を及ぼす。一方で，結晶内部の変化についてはFE-SEMによる断面構造の可視化が重要となってくる。

図4下段にAr-BIBミリングで加工したY型ゼオライトの断面FE-SEM像を示す。母結晶（図4（d））は，ほぼ滑らかな表面を示す一方で，スチーミング後のY型ゼオライト（図4（e））には明るいコントラストを示す特徴的な場所が確認された。酸処理後（図4（f））は10～30 nmのメソ孔が見られ，図4（e）のような明るいコントラストは観察されなかった。

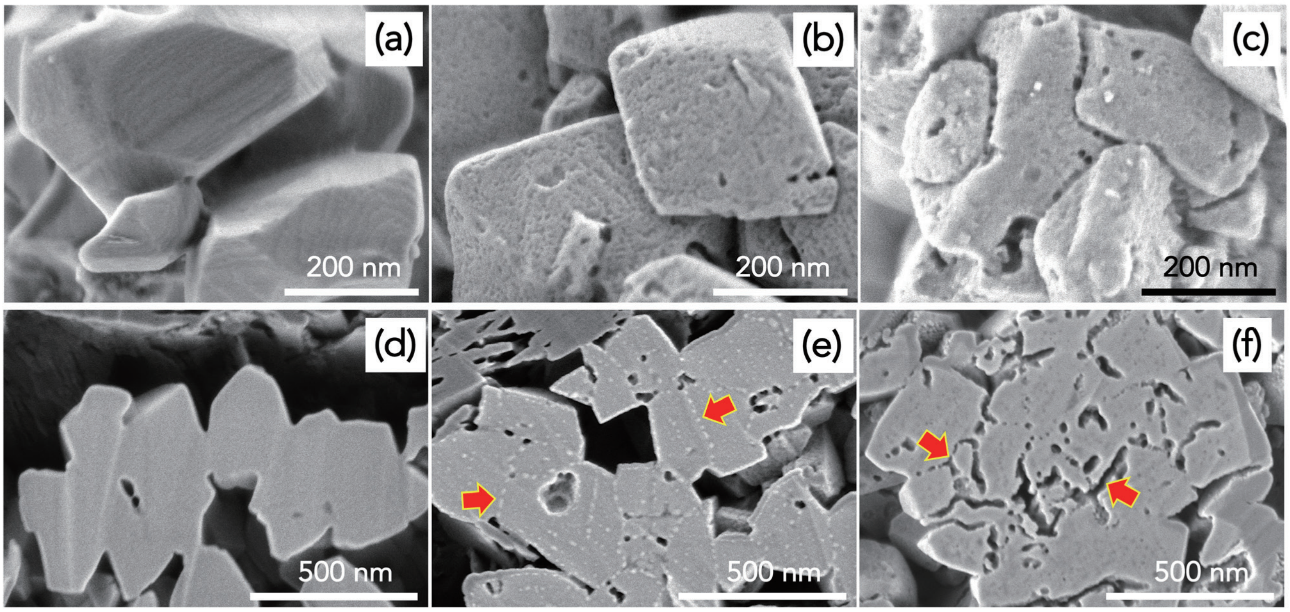


図4　Y型ゼオライトの(a, d)母結晶，(b, e)スチーミング処理後，(c, f)酸処理後の表面(上段，倍率200 k)および断面(下段，倍率100 k) FE-SEM像。断面像で確認された明るいコントラストやメソ孔の一例は図中に矢印で明示。Ar-BIBミリング：日立ハイテク社製IM4000。 FE-SEM：日立ハイテク社製SU8600およびSU9000。観察条件：加速電圧は0.7 kV，リターディングあり。

スチーミング後に見られた特徴的な明るいコントラストは，ゼオライト結晶内部の高密度構造の存在を示唆している。これは，原子密度の低い多孔質のゼオライト骨格よりも，高密度構造の方が入射電子を多く散乱させるためである。この高密度構造の由来を明らかにするため，スチーミング後のY型ゼオライト断面をEDSマッピング分析した（図5）。

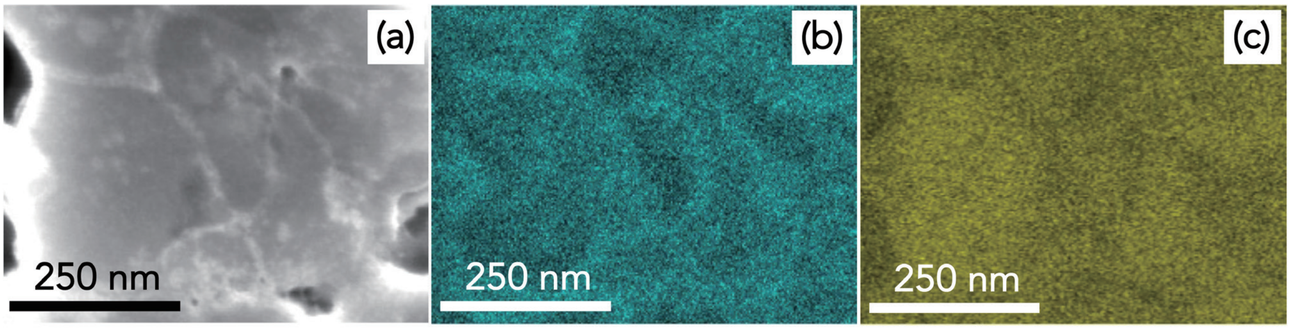


図5　スチーミング後のY型ゼオライトの(a)断面FE-SEM像と同視野における(b)Alおよび(c)SiのEDSマッピング像。Ar-BIBミリング：日立ハイテク社製IM4000。FE-SEM：日立ハイテク社製SU8600。EDX：オックスフォード社製Ultim Extreme。観察，分析時の加速電圧は3.0 kV。

断面FE-SEM像（図5（a））で見られた明るいコントラストは，同視野のEDSマップからAlの相対濃度が（コントラストの低い場所に比べて）高く（図5（b）），Siの相対濃度が低いことがわかった（図5（c））。PXRD，組成分析，NMR，Ar吸脱着等の平均構造評価の結果と併せると，明るいコントラストの発生は断面加工による副生物ではなく，Alに富む高密度非晶質アルミノシリケートと解釈される。スチーミング時のゼオライト骨格からのAl原子放出とその放出原子の集積に伴うゼオライト骨格の破壊がその起源である。その後の酸処理は，結晶内からこの非晶質アルミノシリケートを溶解・除去し，結

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

晶粒子内を三次元的に貫通するメソ孔（10 ～ 30 nm）を形成させ（図4（f）），最終的にY型ゼオライトの階層的細孔構造化につながる。

断面FE-SEMとEDSを用いた内部構造と組成の直接可視化より，Y型ゼオライト結晶内の脱Al種の正確な位置と挙動を捉え，非晶質アルミノシリケートとゼオライト骨格における複雑な階層的細孔構造の形成との相関関係が明らかになった。本研究の詳細については著者らの文献[13]を参照されたい。

5. おわりに

今後，応用展開がさらに加速する無機多孔質材料においては，材料表面や内部の構造を「いかに壊さず，いかに正確に可視化するか」が，材料機能の理解と設計を左右する重要な鍵となる。低加速電圧・低ダメージFE-SEMや高効率EDSによる表面・断面の直接可視化は，従来のFE-SEM観察では困難であった細孔構造，非晶質構造や組成分布の「見える化」を実現し，材料の形成・劣化過程や吸着・分離・触媒といった機能発現の理解を飛躍的に深化させている。さらにAr-BIBミリングによる低ダメージ断面加工技術の進展により，副生物を抑制した環境で多孔構造を保持したまま内部構造を可視化することが可能となり，構造・機能相関に基づく合理的な材料設計や材料開発の加速に大きく貢献している。これらの技術的進歩により，FE-SEMはもはや単なる形態観察ツールにとどまらず，材料の本質的特性を引き出し，設計指針を与える評価基盤へと進化しつつある。今後も更なるFE-SEM技術革新が期待される中で，FE-SEMおよびEDSは機能性無機多孔質材料の研究開発において不可欠な評価手法として，その重要性を一層高めていくであろう。

謝辞

本研究内容の一部はNEDO「ムーンショット型研究開発事業／地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現／窒素資源循環社会を実現するための希薄反応性窒素の回収・除去技術開発」（課題番号JPNP18016）の支援を受けて遂行されました。今回の記事に記載した研究を遂行するにあたり，株式会社日立ハイテク竹内秀一氏，宮木充史氏，稲木由紀氏のご助力に深く感謝を申し上げます。

参考文献

1）T. Yokoi, *Hitachi Scientific Instrument News*, **59**, 5090 (2016).

2）A. Endo, M. Yamada, S. Kataoka, T. Sano, Y. Inagi, A. Miyaki, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **357**, 11 (2010).

3）N. Ikawa, M. Yamada, A. Miyaki, A. Endo, *Chem. Comm.*, **46**, 4342 (2010).

4）S. Hiraide, M. Yamada, S. Kataoka, Y. Inagi, A. Endo, *Colloids Surf. A*, **583**, 123807 (2019).

5）T. Rodenas, G. Prieto, *Catal. Today.*, **405-406**, 2 (2022).

6）R. Jiang, M. Li, Y. Yao, J. Guan, H. Lu, *Front. Mater. Sci.*, **13**, 107 (2019).

7）Z. Wang, T. Kato, T. Hirayama, N. Kato, K. Sasaki, H. Saka, *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 80 (2005).

8）S. Burgess, J. Sagar, J. Holland, X. Li, F. Bauer, *Microscopy Today*, **25**, 20 (2017).

9）Y. Hasegawa, C. Abe, M. Nishioka, K. Sato, T. Nagase, T. Hanaoka, *J. Membr. Sci.*, **363**, 256 (2010).

10）A. Ikeda, W. Matsuura, C. Abe, Y. Hasegawa, *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.*, **172**, 108778 (2022).

11）N. Hijazi, A. Bavykina, I. Yarulina, T. Shoinkhorova, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, *Chem. Soc. Rev.*, **54**, 6335 (2025).

12）D. Wu, M. Yang, J. Yu, M. Dyballa, P. Yang, M. Li, G. Hou, M. Hunger, W. Dai, *Chem. Soc. Rev.*, **54**, 9192 (2025).

13）Y. Kamimura, T. Kodaira, H. Yamada, N. Hiyoshi, A. Endo, *Chem. Mater.*, **37**, 2735 (2025).

会員制サイト"S.I.navi"では，S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。https://biz.hitachi-hightech.com/sinavi/

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026