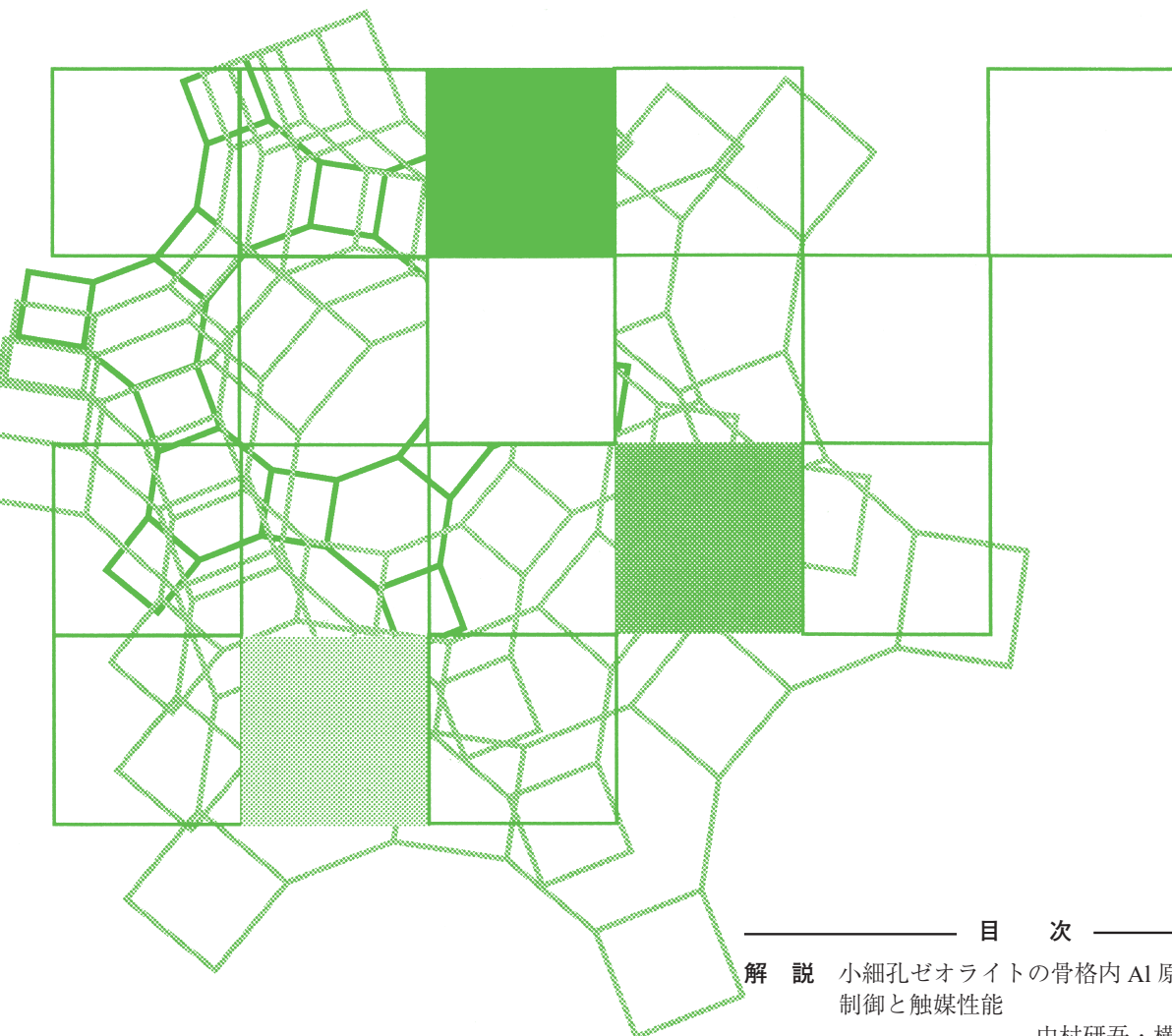


Vol.42
No.4
2025

ゼオライト



目次

解説	小細孔ゼオライトの骨格内 Al 原子分布制御と触媒性能 中村研吾・横井俊之 ...117
解説	メソポーラスシリカ担持金属錯体によるファインケミカルズ合成 本倉 健・南保雅之 ...125
解説	ニューラルネットワークを用いた X 線吸収スペクトル逆解析によるアモルファス SiO _x 局所構造解析手法の開発 藤方 悠・杉澤宏樹 ...132
ゼオゼオ	素材・化学系ベンチャーの立ち上げ・運営のリアル..... 澤村健一 ...141

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

小細孔ゼオライトの骨格内Al原子分布制御と触媒性能

中村研吾・横井俊之

小細孔ゼオライトの中でも**CHA**型アルミノシリケートゼオライトはメタノールから低級オレフィンへの反応(MTO反応)および NO_x 選択的還元(NH_3 -SCR)用の触媒、メタン部分酸化用の触媒として注目されている。**CHA**型なアルミノシリケート型ゼオライトにおける骨格内Al原子の位置・分布に関する筆者らの最近の研究成果を紹介する。

キーワード：ゼオライト、骨格内Al原子分布、Tサイト、CHA型ゼオライト

1. 緒言

ゼオライトのシリカ骨格にAl, Fe, Ti, Ga, Snなどの“ヘテロ原子”を導入することにより、ゼオライトの細孔(ナノ空間)内にヘテロ原子に由来する「触媒能」、ヘテロ原子の電荷に基づく「イオン交換能」を発現させることができる。これらの機能はヘテロ原子の“種類”と“導入量”に大きく依存する。最近、これらの因子に加え、ゼオライト細孔内の“ヘテロ原子の位置”も大きな影響を及ぼすことが見出されている。 Al^{3+} をシリカ骨格(SiO_4)⁺に導入する場合、1価の対カチオンが必須であり、Al原子は対カチオンの近傍に存在している。対カチオンとしては Na^+ , K^+ 等の無機カチオンや第4級アンモニウム塩やアミン類などの有機分子が用いられる。Al原子の位置は対カチオンの物性(電荷、サイズなど)に影響されると考えられる。これまで中細孔を有する**MFI**型アルミノシリケートであるZSM-5を対象とした骨格内Al原子分布制御と触媒性能に関する研究が注目されている。窒素酸化物の分解(de NO_x 用)触媒、メタノールからのオレフィン合成(MTO反応)用触媒、メタン部分酸化用、さらには小分子を対象とした分離膜として注目されている小細孔ゼオライトに関する検討例は少ない。

CHA型ゼオライトの持つTサイト(幾何学的に環境の異なるサイト)が1種類であることから**CHA**型ゼオライトのAl分布は主に骨格内のAl原子同士の距離について研究されており¹⁾、そのAl分布が各種反応活性に影響を与えることが報告されている^{2,3)}。例えば、有機構造規定剤(1-adamantammonium cation hydroxide, TMA_{da}OH)のみを用いて合成を行うとAl原子同士が離れた位置に存在する孤立した(Isolated)Al種が優先的に形成される一方、水酸化ナトリウムとTMA_{da}OHを併用すると、近接した(pairing)Al種が高い割合で形成されるという報告がある¹⁾。このように、**CHA**型ゼオライト骨格におけるAl原子の分布は、これまでほとんど電荷バランスの観点から研究されてきた。

本稿では、**CHA**型ゼオライトのAl分布に及ぼす出発原料の影響を明らかにするために行った、筆者らの最近の研究成果を紹介する。一般に**CHA**型ゼオライトは、TMA_{da}⁺を有機構造規定剤(OSDA)として使用して、非晶質アルミノケイ酸塩ゲルから直接合成される。一方で、Si源およびAl源として**FAU**型ゼオライトを用いたゼオライト転換法によっても合成可能なことが報告されている^{4,5)}。出発物質、すなわちSi源およびAl源の影響は、**CHA**骨格における組成の観点からの研究は数多く存在するが、Al分布への影響についてはこれまで十分に調べられてこなかった。本稿ではまず非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、**FAU**型ゼオライトなどのお出発原料の比率を変化させて、**CHA**型ゼオライトを合成した際に見られるAl分布の違いについて

受理日：2025年7月22日

東京科学大学総合研究院ナノ空間触媒研究ユニット

〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町4259

E-mail: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

説明する。関連して、Al分布がゼオライトの水熱耐久性に与える影響も示す。次に、OSDAを用いないCHA合成のケースについて説明する。最後にAl分布が触媒反応に与える影響についてメタン転換反応(MTM反応)およびメタノールtoオレフィン反応(MTO反応)を例に示す。

2. 低Al含有CHA型アルミノシリケートゼオライトのAl分布制御

CHA型アルミノシリケートゼオライトの合成方法はいくつか報告されている。Si源、Al源としては非晶質シリカ(Cab-O-Sil M5, Cabot), アルミン酸ナトリウム, 水酸化アルミニウムの他, FAU型ゼオライトも用いることができる。近年, FAU型ゼオライトを原料にしたゼオライト合成が多数報告されている⁵⁾。

筆者らはCHA型ゼオライトのAl分布の制御を目標に, 出発原料が合成されるCHA型ゼオライトのAl分布に及ぼす影響を検討した。骨格内のAl原子分布の評価には固体²⁹Si MAS NMRにより実施した。CHA型ゼオライトの合成はSiO₂:Al₂O₃:NaOH:SDA:H₂O = 1:0.05:0.2:0.2:10の組成比で行った。Al源としてFAU型ゼオライト(JRC-Y-5.5 (Si/Al=2.8))およびAl(OH)₃を用い, 二種類のAl源の割合を変化させることで合成を行った。Si源はCAB-O-SIL[®] M-5, 有機構造規定剤はTMAOHを用いた。ここでは各サンプルをCHA-F-x (xは全Al源中のFAU型ゼオライト由来のAl源の割合)と表記する。なお, Al分布の指標としてイオン交換特性から見積もられるIsolated/pairingではなく, CHA型ゼオライトのTサイトが1種類であることを考慮し, ²⁹Si MAS NMRスペクトルから算出されるSi(OSi)_{4-n}(OAl)_n種(Q⁴(nAl))の割合を用いている。

まず, 出発原料として用いたFAU型ゼオライト(JRC-Z-Y5.5, Si/Al = 2.8)のAl分布を知るために²⁹Si MAS NMRスペクトルを測定した結果(Fig. 1), -111 ppm付近にSi(OSi)₄種(ここではQ⁴(0Al)と表記), -105 ppmにSi(OSi)₃(OAl)₁種(Q⁴(1Al)), -101 ppmにSi(OSi)₂(OAl)₂種(Q⁴(2Al)), -96 ppmにSi(OSi)₁(OAl)₃種(Q⁴(3Al)), -99 ppmにSi(OSi)₃OH(Q³(0Al))のシグナルが観測された。各シグナルの波形分離の結果, 各Si種の割合はQ⁴(0Al), Q⁴(1Al), Q⁴(2Al), Q⁴(3Al) = 13.0, 40.9, 38.8, 7.4%であった。まず, Fig. 2に原料のFAU量を大きく変えたCHA-

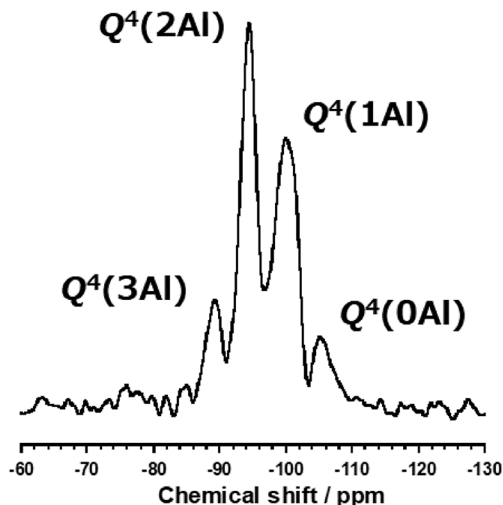


Fig. 1. FAU型ゼオライト (Si/Al = 2.8) の²⁹Si MAS NMRスペクトル。

F-0.10, CHA-F-1.0の²⁹Si MAS NMR測定結果およびスペクトルの波形分離結果を示す。CHA-F-1.0ではQ⁴(3Al):Q⁴(2Al):Q³(0Al):Q⁴(1Al):Q⁴(0Al)はそれぞれ0:6.8:4.0:20:69, 一方CHA-F-0.1では0:3.4:3.0:32:62となり, 生成物中のQ⁴(2Al)量はCHA-F-1.0のほうが多く, Q⁴(1Al)量はCHA-F-0.1が多い結果となった。

次に, 原料中のFAU型ゼオライト由来のAl量が生成するCHA型ゼオライトに及ぼす影響をより明らかにするために, 合成ゲル中のFAUの量を変化させて合成を行った。Fig. 3に原料のFAU型ゼオライト量と生成物のAl量, Q⁴(1Al)量, Q⁴(2Al)量との関係について示した。合成ゲル中に含まれるFAU型ゼオライト由来のAl量が多くなるほど, 生成物中のQ⁴(1Al)量が減少し, Q⁴(2Al)量が増加した。出発原料であるFAU型ゼオライトのAl原子分布が生成したCHA型ゼオライトのAl原子分布に影響を及ぼしており, Q⁴(2Al)量が多いFAU型ゼオライトを用いたとき, 生成するCHA型ゼオライトもQ⁴(2Al)量が増加すると考えられる⁶⁾。このように, 原料中のFAU型ゼオライトの割合に依存して生成物中のAl分布(Q⁴(2Al)量)を精密に制御できることがわかった。

3. Al分布が水熱耐久性に対して及ぼす影響

Al分布が水熱耐久性に対して及ぼす影響についても検討した。CHA-F-0.1およびCHA-F-0.75に対しても800℃で水熱処理を行い, 安定性を評価した。

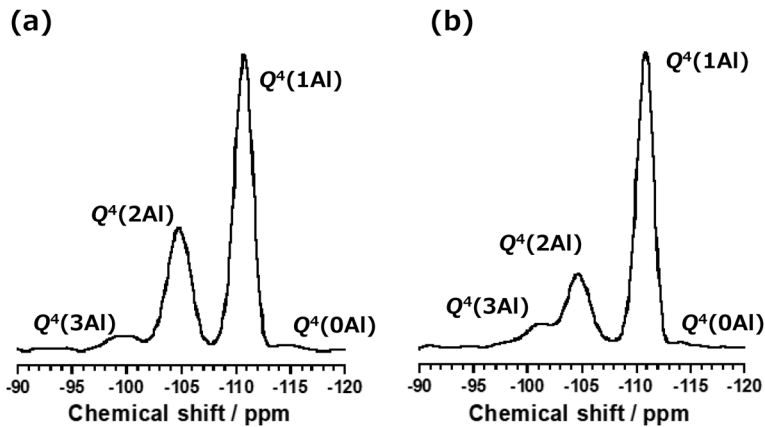


Fig. 2. (a) CHA-F-0.1および(b) CHA-F-1.0の ^{29}Si MAS NMR スペクトル。

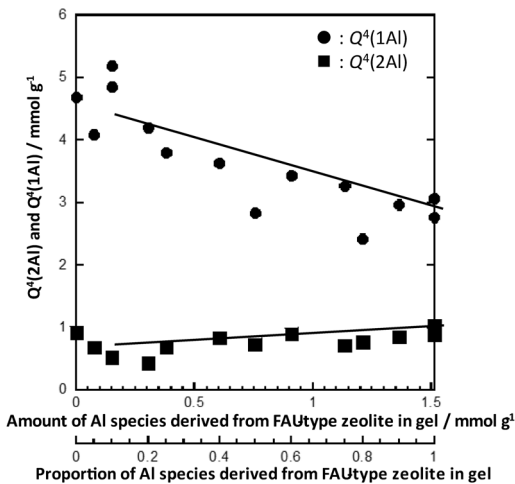


Fig. 3. 原料のFAU型ゼオライト量と生成物のAl量、 $Q^4(1\text{Al})$ 量、 $Q^4(2\text{Al})$ 量との関係。

XRD ピークパターンを確認すると、両試料とも水熱処理後に強度がわずかに低下しているが、CHA型構造は維持されていた。Fig. 4に各試料の水熱耐久試験前後の ^{29}Si MAS NMR測定結果を示した。水熱処理を行うことでどちらの試料とも $Q^4(1\text{Al})$ 由来(-105 ppm)のピーク、 $Q^4(2\text{Al})$ 由来(-100 ppm)のピーク強度が減少したが、CHA-F-0.75はCHA-F-0.1と比べて $Q^4(1\text{Al})$ 由来のピークの減少率が大きいことがわかった。これは水熱処理により脱Alが進行し結晶構造が崩壊したためと考えられる。今回比較したCHA-F-0.75, CHA-F-0.1ともAl含有量はほぼ同じであり、欠陥量も大差はないことがわかっている。CHA-F-0.75は $Q^4(2\text{Al})$ 種を多く有している

ことを考慮すると、 $Q^4(2\text{Al})$ 中のAl原子は $Q^4(1\text{Al})$ 中のAl原子と比較して脱アルミニウム化しやすいと考察できる。したがって、FAU型ゼオライトが高い割合で合成されたCHA型ゼオライトは $Q^4(2\text{Al})$ の割合が高いため、水熱処理に対して安定ではないことが示唆された。

4. 高Al含有CHA型アルミノシリケートゼオライトのAl分布制御

CHA型ゼオライトはOSDAフリーの条件であっても合成が可能であり、その際にはSi/Al比が小さくなることが知られている⁷⁾。そこで筆者らはOSDAフリーの合成条件において出発原料が与える影響を検討した。先ほどと同様に水酸化アルミニウムとFAU型ゼオライト(Si/Al = 15)をそれぞれAl源として用いてOSDAを使わずにCHA型ゼオライトを合成した。ゲル組成比や合成手法などは既報⁸⁾の通りである。本稿では非晶質シリカおよび水酸化アルミニウムを出発原料として合成されたサンプルをCHA-Am、FAU型ゼオライトを出発原料としてゼオライト転換法によって合成されたサンプルをCHA-FAUと表記する。

Fig. 5(A)には ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示している。-110 ppm付近に $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 種($Q^4(0\text{Al})$)、-104 ppmに $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$ 種($Q^4(1\text{Al})$)、-98 ppmに $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ 種($Q^4(2\text{Al})$)、-94 ppmに $\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OAl})_3$ 種($Q^4(3\text{Al})$)のシグナルが観測された。Fig. 5(B)は ^{29}Si MAS NMRのスペクトルを4つのピークに波形分離して面積の割合を算出した結果を示している。こ

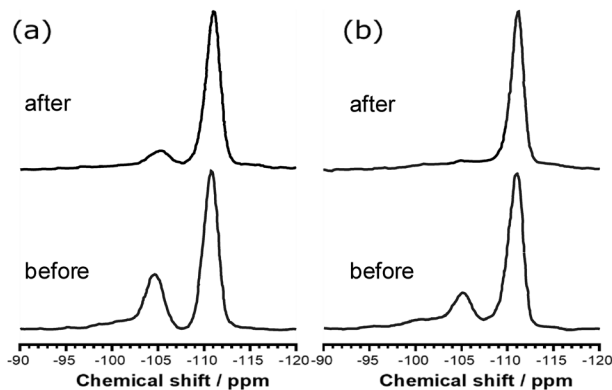


Fig. 4. 水熱処理前後の (a) CHA-F-0.1 および (b) CHA-F-0.75 の ^{29}Si MAS NMR スペクトル。

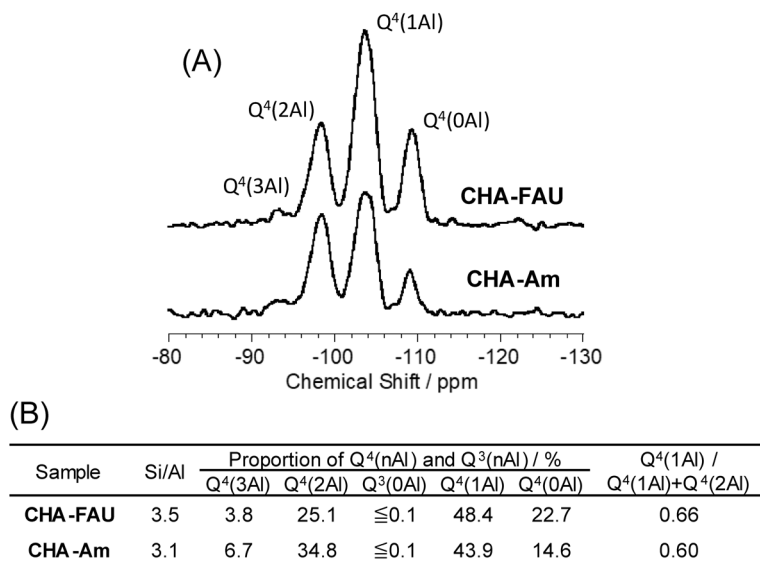


Fig. 5. OSDA フリー条件で合成されたサンプルの (A) ^{29}Si MAS NMR スペクトルおよび (B) 波形分離結果。

の結果、 $Q^4(1\text{Al})$ に対する $Q^4(2\text{Al})$ の割合に着目すると、CHA-Am のほうが CHA-FAU よりも有意に大きな値となっていることがわかる。これは OSDA フリーの合成条件において FAU 型ゼオライトを出発原料としたゼオライト転換法によって CHA 型ゼオライトを合成した場合、 $Q^4(1\text{Al})$ の割合が高くなることを示している。この傾向は OSDA を用いて合成した時の真逆となっている。これは FAU 型ゼオライトを用いて合成された CHA 型ゼオライトが FAU の Al 分布を一部引き継いでいるためと考察されている。つまり Al 含有量が少ない FAU を原料に合成された Si/Al 比の小さい CHA は孤立した (Isolated) Al 種の割合が多くなり、反対に Al 含有量の多い FAU を原

料に合成された Si/Al 比が大きい CHA は近接した (pairing) Al 種の割合が多くなっている。

5. CHA 型ゼオライト触媒の Al 分布が触媒活性に与える影響

CHA 型ゼオライトは、MTO 反応の触媒として優れており、低級オレフィン、特にエテン ($\text{C}_2=$) とプロペン ($\text{C}_3=$) を選択的に生成することが知られている⁹⁻¹¹⁾。そしてその触媒特性は、粒子サイズだけでなく酸性特性にも強く依存する。例えば MFI 骨格中の Al 分布は MTO 反応における触媒性能に大きな影響を与える¹²⁾。そこで、Si/Al 比がほぼ同じ CHA-F-0.1, CHA-F-0.25, CHA-F-0.5 を触媒として用

いてMTO反応評価を行うことで、CHA型ゼオライトのAl分布がMTO反応における触媒性能に与える影響を明らかにした。

Fig. 6は、350°Cでのメタノール転化率と生成物選択率の経時変化を示している。Si/Al比と粒子形態が同程度であるにもかかわらず、触媒寿命に顕著な差がみられた。CHA-F-0.1, CHA-F-0.25, CHA-F-0.5のTOS=480分におけるメタノールの転化率はそれぞれ100, 97, 94%であり、この順序は $Q^4(2Al)$ 構造の割合と一致していた。反応後の触媒に対してTG-DTA測定を行ったところ、コークに由来する重量減少がすべての触媒で確認されたことから、失活は構造変化ではなくコークの析出によるものと考えら

れる。またDTAプロファイルでは、すべての触媒がコークの燃焼に由来する二つの発熱ピークを示した。一つ目のピークはすべての触媒で455°Cに現れたが、二つ目のピークの検出温度には触媒間で顕著な差があり、それぞれ525, 537, 544°Cであった。これらの結果は、 $Q^4(2Al)$ 構造の割合が高い触媒ほど、重く燃えにくいコークが形成されやすくなることを示唆している。MTO反応におけるコークは芳香族化合物を経由して形成されており、その芳香族化合物は脱水素を介したプロピレンとブテンの連続反応によって形成されると考えられている¹³⁾。近接した(pairing) Al種は脱水素反応を促進することが報告されているため³⁾、 $Q^4(2Al)$ の割合が高いCHA-

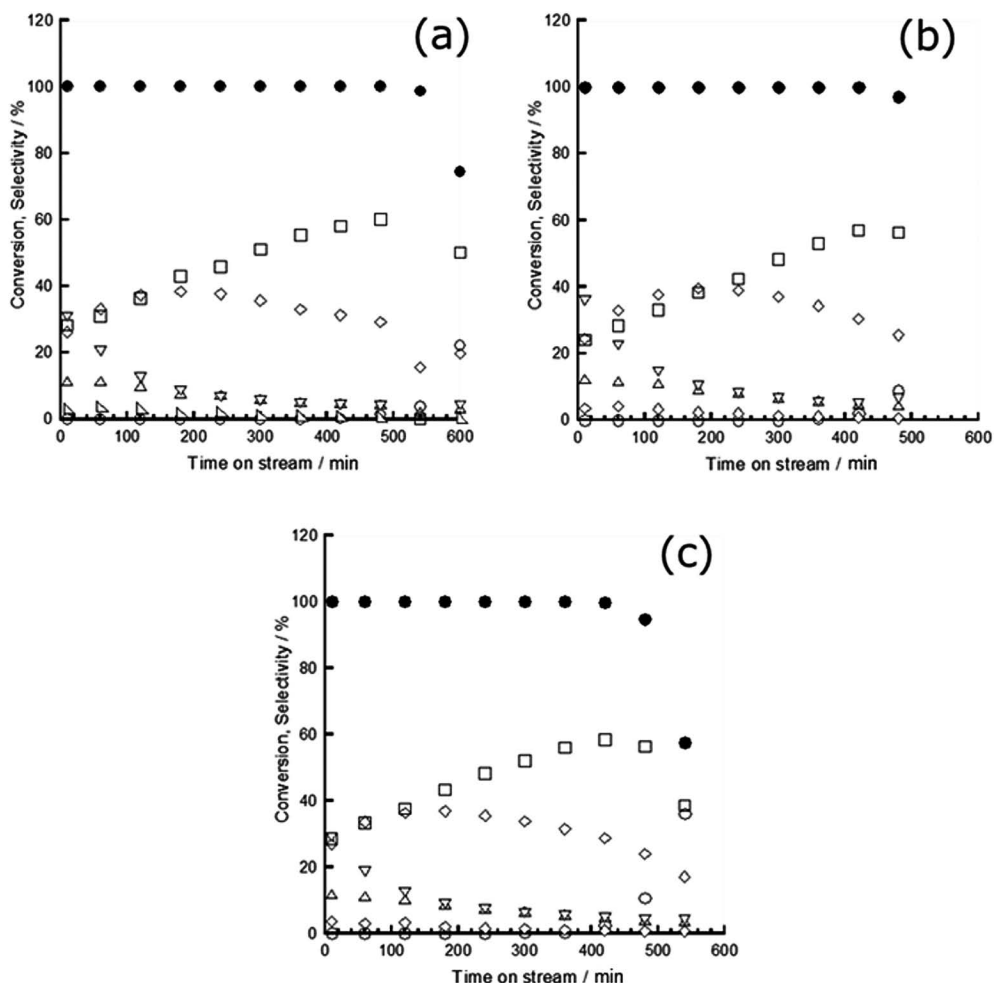


Fig. 6. (a) CHA-F-0.1, (b) CHA-F-0.25, (c) CHA-F-0.5におけるメタノール転化率と生成物の選択率の変化。反応条件：P (MeOH), 5 kPa; W/F = 34 g h mol⁻¹; 反応温度, 350°C。●: Conversion, ◇: propene, ▽: paraffin, □: ethene, △: C 4s, ○: DME, ◇: over C5.

F-0.5は、CHA-F-0.1やCHA-F-0.25に比べ、重いコークを多く生成し、結果として失活が早まったと考察された。

CHA型ゼオライトは銅イオンをイオン交換サイトに導入することでMTM反応に活性を示す¹⁴⁾。そこでOSDAフリー条件にて合成されたCHA-AmおよびCHA-FAUに対してCuイオン交換を行い、触媒としてMTM反応に用いた (Fig. 7)。反応を促進するために、水蒸気とO₂よりも酸化力が強いN₂Oを用いて反応を行った。両触媒とも、メタン転化率は流通時間 (TOS) とともに低下したが、Cu/CHA-FAUはCu/CHA-Amよりも高い値を示した。さらに興味深いことに、生成物の分布には明らかな違いがみられた。Cu/CHA-FAUでは、メタノールに加えて低級炭化水素の生成が確認された一方で、Cu/CHA-Amでは主にメタノールとCOが生成されており、炭化水素はほとんど生成しなかった。炭化水素の分布をFig. 7(c)に示すが、C₂-C₄などの低級炭化水素が選択的に生成していることがわかる。これはCHA型ゼオライト上でのMTO反応の典型的な特徴であり⁹⁾、したがってCu/CHA-FAUがMTM反応によって生成されたメタノールをさらにMTO反応によって低級炭化水素へと変換したことが示唆された。

Cu-H/CHA-AmとCu-H/CHA-FAUの触媒活性が大きく異なる要因を明らかにするために、in-situ NO吸着FTIR測定を用いてCu種の状態を観察した (Fig. 8)。活性部位を明らかにするために、623 K

で1時間N₂Oによる活性化を行い、その前後でスペクトルを比較した。1800 cm⁻¹付近のバンドはCu⁺部位に結合したNOに関連し、1900-1970 cm⁻¹付近のバンドはCu²⁺種に帰属される¹⁵⁾。1800 cm⁻¹のバンドに注目すると、Cu/CHA-FAU (A-1)のほうがCu/CHA-Am (B-1)と比較して強度が強いことがわかる。したがって、Alの分布がCu種の状態に顕著な影響を与えており、Q⁴(1Al)構造がCu⁺種の生成に有利であると結論づけられる。これはCu²⁺がCu⁺に比べて熱力学的に安定であり、負電荷が十分に存在するサイトではCuカチオンが二価状態を優先的に取るためであると推察される。またN₂Oによる活性化後、1800 cm⁻¹のバンドは両サンプルとも減少し、1900-1970 cm⁻¹のバンドは増加した。これはN₂Oによって一部のCu⁺種が活性化され、Cu²⁺種に変化したことを示している。そしてこのようにN₂O活性化によってCu²⁺へと変化するCu⁺種こそがMTM反応の活性部位の形成に寄与しており、Cu/CHA-FAUではCu⁺種の割合が高かったことが、高いメタン転化率を実現した要因と考えられる。以上の結果から、CHAのAl分布は導入された金属種の状態に大きな影響を与えており、結果的にメタン転換反応の触媒活性向上に貢献したと考察された (Fig. 9)。

6. おわりに

本稿ではCHA型ゼオライトの骨格内Al原子の位

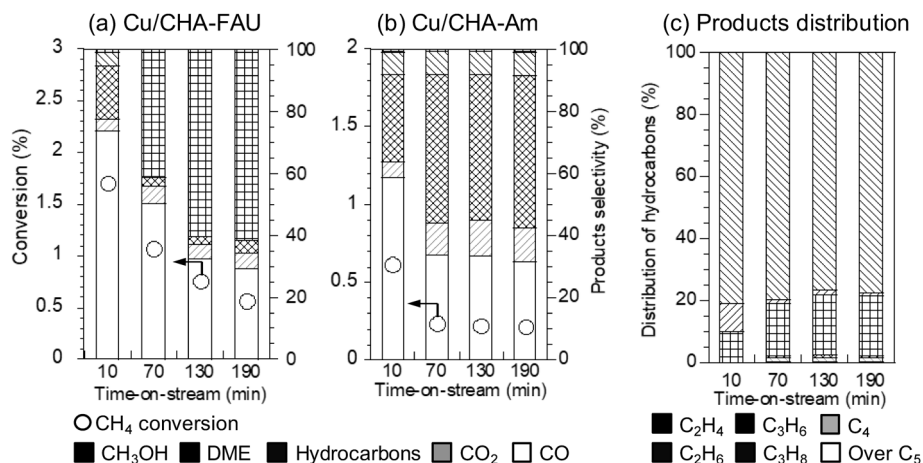


Fig. 7. (a) Cu-H/CHA-FAUおよび(b) Cu-H/CHA-Amを触媒として用いたN₂Oによるメタン酸化反応結果. (c)「Cu/CHA-FAU」の結果における炭化水素の生成物分布. 反応条件: 100 mg触媒; P_{CH₄}: P_{N₂O}: P_{H₂O}: P_{Ar} = 0.4: 0.4: 0.08: 0.12 (atm); 全圧0.1 MPa; 温度623 K; SV = 1.5 × 10⁴ mL h⁻¹ g⁻¹.

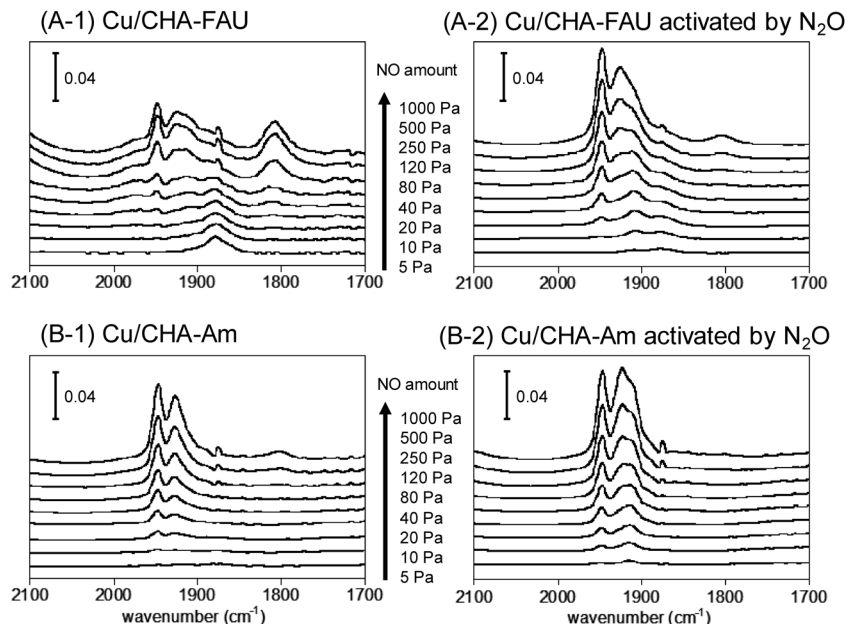


Fig. 8. Cu/CHA-Am (A-1) と Cu/CHA-FAU (B-1) のNO 吸着 FTIR スペクトルおよび N₂O 活性化後の Cu/CHA-Am (A-2) と Cu/CHA-FAU (B-2) のNO 吸着 FTIR スペクトル (5–1000 Pa, 室温).

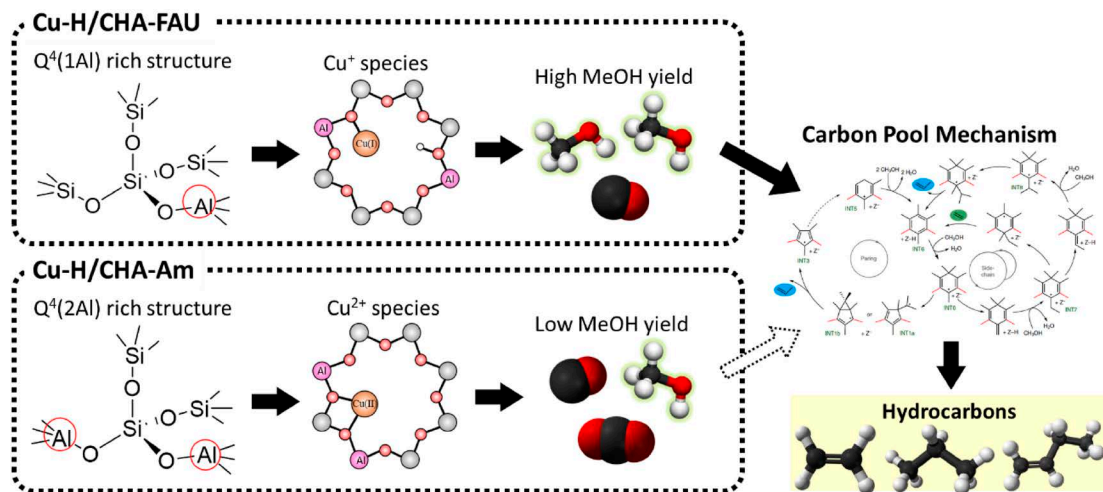


Fig. 9. ゼオライト触媒の Al 分布がメタン転換反応に与えた影響の模式図.

置・分布を制御する手法, 評価する手法, ならびに触媒性能について述べた。ヘテロ原子の中でも3価のAl原子は対カチオンの種類を変えることで位置・分布を制御することができる。CHA型ゼオライトの場合, 用いるSiやAl源も得られるゼオライトのAl分布に影響を及ぼすことがわかった。結晶構造, 骨格内Al量, 粒子形態が同様であってもAl分布が異なれば触媒性能に違いが出るのがわかっ

た。また, Al分布は水熱安定性にも影響を及ぼすことがわかってきている。将来, 真に特定のTサイトにのみAl原子を配置するといった原子レベルでの制御が可能になれば, ゼオライトという材料のポテンシャルをさらに高めることができるであろう。さらにAl原子にとどまらず酸化活性を産み出すTi原子の制御も興味深い。また, 今回紹介したCHA型だけでなく様々なゼオライト構造でもヘテロ原子

の位置制御を達成し、結晶構造、ヘテロ原子の位置・分布、触媒活性やイオン交換特性の関係を解明していきたいと思っている¹⁶⁾。ヘテロ原子の位置を原子レベルで制御するという事は、同時にゼオライト骨格形成過程を原子レベルから制御することに等しく、ゼオライトの生成機構の根本的な解明、さらに新しい結晶構造のゼオライトの合成が期待できると考えている。

参考文献

- 1) J. R. Di Iorio, R. Gounder, *Chem. Mater.*, **28** (7), 2236 (2016).
- 2) C. Paolucci, A. A. Parekh, I. Khurana, J. R. Di Iorio, H. Li, J. D. Albarracin Caballero, A. J. Shih, T. Anggara, W. N. Delgass, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, W. F. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (18), 6028 (2016).
- 3) M. A. Deimund, L. Harrison, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, R. Shayib, M. E. Davis, *ACS Catalysis*, **6** (2), 542 (2015).
- 4) S. Zones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3709 (1991).
- 5) T. Takata, N. Tsumoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **246**, 89 (2017).
- 6) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57** (11), 3914 (2018).
- 7) H. Imai, N. Hayashida, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **196**, 341 (2014).
- 8) K. Nakamura, P. Xiao, R. Osuga, Y. Wang, S. Yasuda, T. Matsumoto, J. N. Kondo, M. Yabushita, A. Muramatsu, H. Gies, T. Yokoi, *Catal. Sci. Technol.*, **13** (9), 2648 (2023).
- 9) Q. Zhu, J. N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **112** (1-3), 153 (2008).
- 10) F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, *Top. Catal.*, **52** (3), 218 (2009).
- 11) L.-T. Yuen, S. I. Zones, T. V. Harris, E. J. Gallegos, A. Auroux, *Microporous Materials*, **2**, 105 (1994).
- 12) T. Bilibetu, Y. Wang, T. Nishitoba, R. Otomo, S. Park, H. Mochizuki, J. N. Kondo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Catal.*, **353**, 1 (2017).
- 13) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **51** (24), 5810 (2012).
- 14) B. Ipek, R. F. Lobo, *Chem Commun.*, **52** (91), 13401 (2016).
- 15) R. Zhang, J.-S. McEwen, M. Kollár, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *ACS Catalysis*, **4** (11), 4093 (2014).
- 16) R. Otomo, T. Nishitoba, R. Osuga, Y. Kunitake, Y. Kamiya, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2), 1180 (2018).

Control of the Distribution of Framework Al Atoms in the 8-ring Zeolites and Its Impact on Catalysis

Kengo Nakamura and Toshiyuki Yokoi

Nanospace Catalysis Research Unit, Institute of Integrated Research, Institute of Science Tokyo

The catalytic properties of aluminosilicate zeolites depend on many factors such as the pore structure, acid strength, and acid amounts. Among them, the acidic properties originate from the presence of protons balancing the negative charge induced by the framework Al atoms in tetrahedral sites (T sites). Recently, the distribution of Al atoms in the zeolite framework has been recognized as an important factor for activity and selectivity. Here, we have focused on the control of the distribution of Al atoms in the CHA-type aluminosilicate zeolite, which has been widely used as a solid acid catalyst in petrochemical catalytic processes and also in the methanol conversion process. We have found that the Al distribution is affected by the raw materials, especially Al and silica sources, for preparation of CHA-type aluminosilicate zeolite; the Al distribution was tuned by changing the ratio of aluminum hydroxide and FAU-type zeolite. We have successfully demonstrated that the Al distribution affected the hydrothermal stability of the zeolite and also catalytic performance.

Key words: zeolite, Al distribution, T-site, CHA-type zeolite

《 解 説 》

メソポーラスシリカ担持金属錯体による
ファインケミカルズ合成

本倉 健・南保雅之

本研究では、メソポーラスシリカ担体に固定した金属錯体触媒によるアリル化反応および1,4-付加反応において、担体の細孔径が触媒活性に与える影響を検討した。ジホスフィンPd錯体を固定したメソポーラスシリカでは、担体表面の水酸基がPd錯体とともにアリルアルコールを協奏的に活性化し、反応性が向上した。速度論的解析から、担体の細孔径が23 Åのとき、基質や活性種が細孔内で適切に集積され接触頻度が向上することが示唆された。一方、水溶媒を用いたフェニルホウ酸の1,4-付加反応では、Rh錯体と疎水性アルキル鎖を共固定することで触媒表面の疎水性が向上し、反応性が顕著に高まった。この触媒系では、担体の細孔径が小さいほどRh錯体と水との接触が疎水性効果によって抑制され、反応促進効果が最大化された。これらの結果は、メソポーラスシリカの細孔径の制御が、ファインケミカルズ合成における高選択性・高活性な触媒の設計において重要であることを示している。

キーワード：メソポーラスシリカ、金属錯体、固定化触媒、アリル化反応、1,4-付加反応

1. はじめに

メソポーラスシリカの細孔は、ファインケミカルズ合成における基質あるいは生成物となる複雑な構造の有機分子の導入・放出に十分なサイズを有しているため、液相不均一系触媒反応における触媒担体として活用されている¹⁻⁵⁾。メソポーラスシリカの細孔内部への触媒活性点の固定化方法には、細孔壁へのAl種等の導入による酸点の発現や、表面のシラノール基(Si-OH)とのシランカップリング反応による有機分子触媒の導入、あるいは表面への金属種の直接導入による金属ナノ粒子の固定化等が挙げられる。本稿では、金属錯体触媒を主にシランカップリング反応によって導入した固定化触媒に焦点を当てる。

上述した通り、メソポーラスシリカの細孔は一般的な有機分子のサイズと比較して十分に大きいため、マイクロ孔を有するゼオライトの分子ふるい効果あるいは遷移状態規制と同様な効果による高い選択

性の発現は難しいと予想される。しかしながら、メソポーラスシリカ担体の細孔径を制御することで、特異な活性・選択性が発現するという報告がいくつか存在する。Rajaらはメソポーラスシリカに不斉配位子を有するRh錯体を固定すると、 α -ジカルボニル化合物の水素化反応がエナンチオ選択的に進行することを報告しており、メソポーラスシリカの細孔径によって選択性が変化することを明らかにしている⁶⁾。興味深いことに、このRh錯体を均一系で用いても不斉収率は得られない。また、Tatsumiらは右巻きあるいは左巻きのらせん状メソポーラスシリカの選択的な合成に成功し⁷⁾、これを用いた立体選択的な触媒反応を報告している⁸⁾。これらの報告は、メソポーラスシリカの細孔径の制御が、ファインケミカルズ合成のための触媒反応に何らかの影響を与える可能性が高いことを示唆している。

固定化触媒の特長の一つとして、表面に存在する複数の活性点が協奏的に一つの反応に作用し、触媒反応の効率を大幅に向上させる協奏効果が挙げられる。アルドール反応の促進効果として、シリカ表面のSi-OH基と固定されたアミノ基との協奏効果が、2003年にKubotaらによって発表されて以来⁹⁾、シリカ担体とアミノ基による協奏的なアルドール反応が報告されてきた¹⁰⁾。一方で、我々はシリカ表面

受理日：2025年8月5日

横浜国立大学大学院工学研究院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

E-mail: motokura-ken-xw@ynu.ac.jp

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

における協奏的触媒作用を様々な触媒活性種やフラインケミカルズ合成反応へ拡張することを目的とし、Pd錯体触媒と有機分子の協奏効果を2012年に報告し¹¹⁾、それ以降、多様な触媒活性種による反応が固体表面にて増幅されうることを見いだしている¹²⁾。

本稿では、メソポーラスシリカに固定された金属錯体による協奏的触媒作用において、メソポーラスシリカ担体の細孔径が与える影響を中心にまとめる。本稿ではメソ細孔の定義よりも小さな2 nm以下の細孔を有するシリカ担体も取り扱っているが、便宜上メソポーラスシリカとまとめて呼称する。

2. メソポーラスシリカの調製

触媒担体として用いるメソポーラスシリカの調製には、1995年にPinnavaiaらによって報告された第一級アミンを鋳型分子とする手法¹³⁾を用いた。C8 (*n*-オクタールアミン) からC18 (*n*-オクタデシルアミン) までアルキル鎖長を変化させて合成することで、異なる細孔径のメソポーラスシリカが得られた。BJH法による各シリカの細孔径分布と得られたシリカの特性を図1にまとめる。細孔径は鋳型分子であるアミンの炭素鎖長に対応しており、細孔径が16–31 Åの間で変化するシリカを調製することに成功した。これらのメソポーラスシリカに加えて、より大きな細孔径をもつSBA-15や、細孔構造をもたないシリカ (SiO₂(nonporous); Aerosil300) も比較のために担体として用いた (図1)。

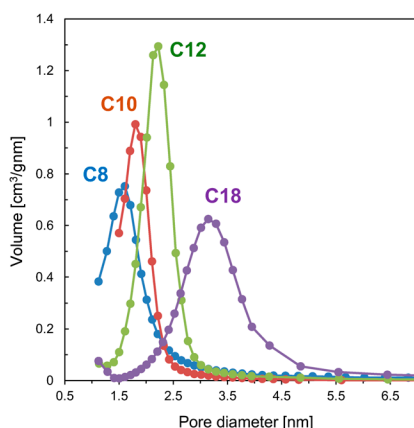


図1. C8–C18までの炭素鎖長をもつアミンをテンプレートに合成したシリカのBJH細孔径分布と用いた担体の細孔特性.

3. 固定化Pd錯体による求核剤のアリル化反応

3.1 固定化による反応の加速効果

調製したメソポーラスシリカ (MS) にジホスフィンPd錯体 (PP-Pd) をシランカップリング反応によって固定することで、固定化触媒 (MS/PP-Pd) を調製した。C12のアミンを用いて調製した細孔径23 ÅのMS (C12) から調製した固定化触媒を用いて、ケトエステルのアリルアルコールによるアリル化反応を行った^{14,15)}。結果を図2にまとめる。MS (C12)/PP-Pdを用いると良好な収率でアリル化生成物が得られたのに対して、固定化前のPP-Pdのみを用いた反応ではほとんど生成物が得られなかった。MS (C12) を事前に焼成したものや、MeSi(OMe)₃を用いて表面のSi-OH基を減らした担体を用いると、アリル化反応の収率が低下した。これらの結果から、担体表面の水酸基が、Pd錯体と協奏的にアリルアルコールを活性化する反応機構を提案する。アリルアルコールがMS表面のSi-OHに吸着する現象は、in-situ FT-IRや固体¹³C CP/MAS NMRでも確認された。アリルアルコールがプロトンと水素結合することでC-O結合の開裂が促進されることは均一系触媒でも報告されており¹⁶⁾、同様な現象によって反応が促進されたと考えられる。また、メソポーラスシリカ表面に強いルイス酸性を示すAlを導入することでも、アリルアルコールの活性化が促進されることが分かった¹⁷⁾。

3.2 細孔径の違いがアリル化反応に与える影響

次に、異なる細孔径をもつMSを用いて調製した

MS support	Template amine carbon number	Pore size [Å]	Surface area [m ² g ⁻¹]
MS(C8)	8	16	1865
MS(C10)	10	19	1707
MS(C12)	12	23	1175
MS(C18)	18	31	876
SBA-15	-	72	930
SiO ₂ (nonporous)	-	-	300

MS/PP-Pdを用いてケトエステルとアリルアルコールの反応を実施した。結果を図3に示す。この反応は塩基の添加によって促進されるが、具体的な塩基の作用としては、(i) 2価のPd前駆体から活性なPd(0)種を形成させる過程と、(ii) 基質であるケトエステルからのプロトン引き抜きを促進していると考えられる。無溶媒条件にて、塩基として1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene (DBU)あるいは K_2CO_3 を用いるとアリル化反応は良好に進行し、MS(C12)/PP-PdとDBUを用いる条件ではPd基準の触媒回転数が1200を超えた¹⁸⁾。また、図3からわかる通り、DBU

を用いる反応では触媒活性が担体であるMSの細孔径に依存しており、23 Åの細孔をもつMS(C12)において触媒活性は最高値を示し、それよりも細孔径を縮小あるいは拡大すると、反応性の低下が確認された。一方で、 K_2CO_3 を用いたときは、いずれの細孔径のMSを担体に用いても、ほぼ同程度の触媒回転数(TON)でアリル化反応が進行した。

DBUを用いた際の触媒活性の細孔径依存の要因を解明するため、異なる細孔径をもつMS/PP-Pd触媒それぞれにおいてアレニウスプロットを作成し、活性化エネルギーと頻度因子を求めた¹⁸⁾。結果を

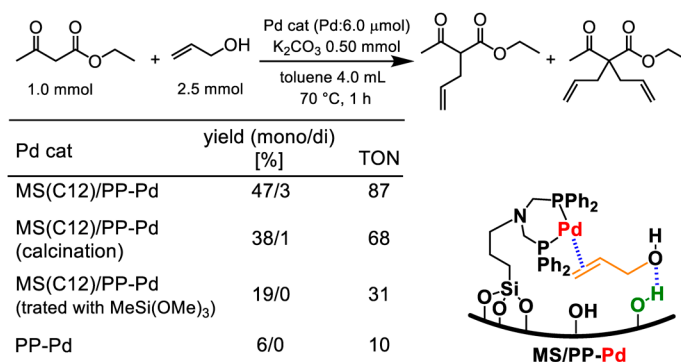


図2. MS/PP-Pdを用いるケトエステルのアリルアルコールによるアリル化反応と表面Si-OHによる反応の加速。

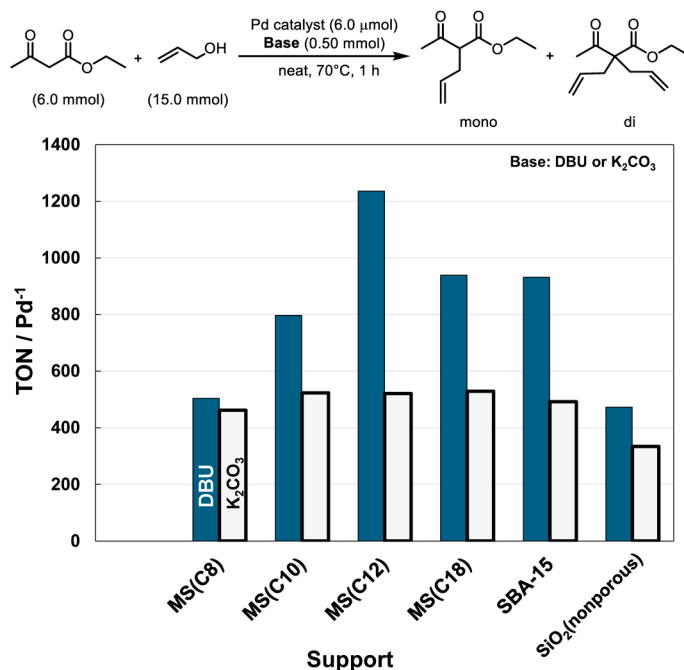


図3. 種々の細孔径の担体から調製した固定化Pd錯体触媒を用いるアリル化反応における1時間当たりの触媒回転数。

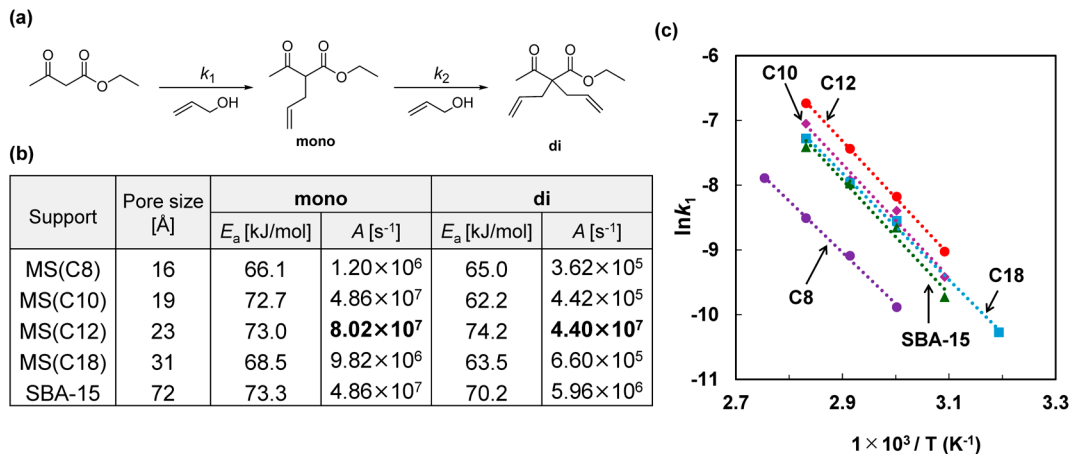


図4. (a) ケトエステルのアリル化反応における逐次反応ステップ. (b) DBUと細孔径の異なる担持Pd錯体触媒を用いた際の各ステップ (k_1, k_2) における活性化エネルギー (E_a) と頻度因子 (A), (c) mono体の生成過程 (k_1) におけるアレニウスプロット.

図4にまとめる。ケトエステルへのアリル基の導入は逐次的に進行し、アリル基が一つ導入されたmono体、二つ導入されたdi体が順次生成することが経時変化から明らかになった¹⁸⁾。それぞれの過程の速度定数を k_1, k_2 とし (図4(a)), 逐次一次反応としてフィッティングを行うことで得られた k_1, k_2 の値からそれぞれmono体とdi体の生成過程の活性化エネルギー (E_a) と頻度因子 (A) を算出した (図4(b))。興味深いことに、活性化エネルギーは細孔径にほとんど依存しておらず、例えばmono体生成過程ではいずれの固定化触媒を用いても 70 ± 4 kJ/molの範囲であった。mono体生成過程のアレニウスプロットでは、いずれの細孔径においてもほぼ傾きが一致していることがわかる (図4(c))。一方で、頻度因子に関しては、図3において触媒活性の最も高いMS (C12)を担体とした触媒が最大値を取り、細孔径の小さなMS (C8)や、逆に最も大きな細孔径をもつSBA-15では低下する傾向が確認された。di体の生成過程においてもこれらの傾向は同様であった。これらの結果は、いずれの細孔径をもつMSを用いてもアリル化反応における遷移状態の構造にはほぼ変化がなく、一方で、触媒反応を進行させる複数の活性種と基質分子が出会う頻度は細孔径が23 Åで極大値をとることを示唆している。MS (C12)/PP-Pdを用いたときの反応のイメージを図5に示すが、適度なサイズの細孔をもつMS担体を用いることで、基質分子や触媒活性種が細孔内に適切

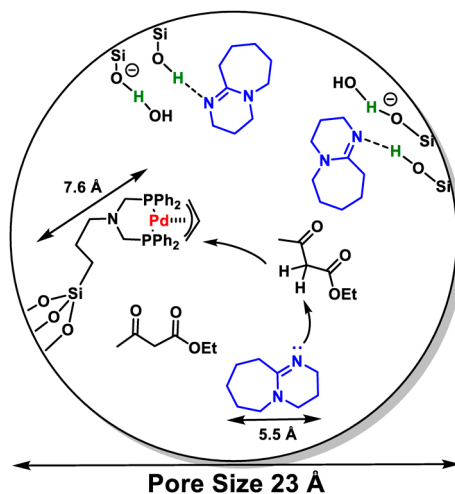


図5. メソ細孔内に集積されたPd錯体・DBU・Si-OH基および基質分子が反応するイメージ.

に集積され、触媒活性が向上する現象が存在すると考えられる。

4. 固定化Rh錯体によるフェニルホウ酸の1,4-付加反応

4.1 アルキル鎖の共固定による水溶媒反応の加速

メソポーラスシリカ担体の細孔内環境を制御することで、活性点周辺を目的の反応に適した状態にすることができる。水を溶媒とする有機合成反応が環境調和の観点から注目されているが、固体表面に疎水性の有機分子を導入することで、水溶媒反応にお

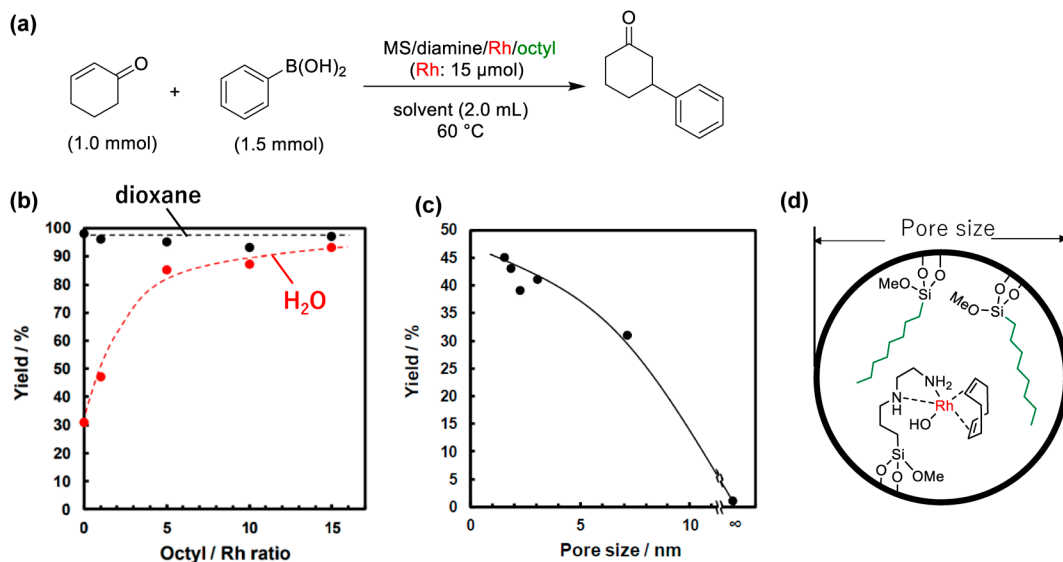


図6. (a) フェニルホウ酸の1,4-付加反応の反応式, (b) 固定化されたRh錯体とオクチル基の比率が生成物収率に与える影響(反応時間: 60 min), (c) MS担体の細孔径が生成物収率に与える影響(Rh:octyl = 1:15, 反応時間: 30 min), (d) MS/diamine/Rh/octyl触媒の構造イメージ.

ける有機基質の固体表面との親和性が向上し、目的の反応が加速されることが知られている¹⁹⁻²¹)。当研究室では、ジアミンを配位子としてシリカ表面に固定したRh錯体触媒による、フェニルホウ酸の1,4-付加反応を報告している^{22,23})。MS(C12)の細孔内へRh錯体を導入した触媒は、フェニルホウ酸の1,4-付加反応(図6(a))に良好な活性を示すことがわかっているが、Rh錯体に加えてオクチル基($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$)を固定することで、有機溶媒だけでなく、水溶媒を用いても反応が進行する²⁴)。図6(b)に、有機溶媒(ジオキサン)を用いたときと、水溶媒を用いたときの、オクチル基とRh錯体の比率が生成物収率に与える影響を示す。有機溶媒ではオクチル基/Rh錯体の比率はほとんど生成物収率に影響を与えなかったのに対して、水溶媒ではオクチル基の割合が増加するにしたがって生成物収率も増加した。すなわち、活性点であるRh錯体周辺の疎水性が向上するにつれて、反応性を低下させる水とRh錯体との相互作用が弱まり、基質分子がRh錯体へと容易にアクセスできるようになると考えられる。

次に、担体であるメソポーラスシリカの細孔径が、上述したオクチル基による水溶媒中での反応加速効果に与える影響を検討した。細孔径の異なるMS担体を用いた際の生成物収率を図6(c)にまとめ

る。細孔径7 nm程度のもはSBA-15、細孔径∞としているものはポーラス構造をもたないシリカの結果である。図からわかる通り、細孔径が3 nm以下と小さなメソポーラスシリカ担体では反応促進効果が大きいに対して、細孔径が大きくなるにつれて反応性が顕著に低下した。メソ細孔内でのRh錯体とオクチル基のイメージを図6(d)に示す。細孔構造をとることで有機基による疎水性反応場の効果が最大化され、Rh錯体と水溶媒との接触頻度が低下し、目的の1,4-付加反応が効率よく進行したと考えられる。同様の効果は、固定化Pd錯体による水溶媒中でのアリル化反応でも観測された²⁵)。

5. おわりに

メソポーラスシリカ担体に固定した金属錯体触媒を用いるアリル化反応および1,4-付加反応において、主に担体の細孔径が反応に与える影響について概説した。Pd錯体とメソポーラスシリカ表面のSi-OH基との協奏的な作用によって、アリルアルコールを用いるケトエステルのアリル化反応が良好に進行した。この反応は塩基の添加によって促進されるが、DBUを塩基として添加した際に、担体の細孔径の影響が顕著に表れ、23 Åの細孔径をもつメソポーラスシリカを用いると最大の活性が得られた。

速度論的解析の結果、適切な細孔をもつ担体では基質分子や促進剤がメソ細孔内に集積され、協奏効果が最大化されると考えられる。また、Rh錯体を用いるフェニルホウ酸の1,4-付加反応では、メソ細孔内にアルキル鎖を固定することでRh錯体周辺の疎水性効果が向上し、水溶媒を用いる合成反応に適した反応場が形成されることがわかった。メソポーラスシリカはファインケミカルズ合成に適した触媒担体であり、細孔径の制御はさらなる高性能の発現に寄与するといえる。

謝辞

これらの研究成果は、共同研究者である池田まりか氏、川嶋沙依氏、橋口滉平氏、孔園園氏、Siming Ding博士、眞中雄一博士のご助力と、科学研究費補助金(20H04804, 22H01863, 25K01578)の支援によってなされたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.*, **116**, 323 (2016).
- 2) M. P. Conley, C. Copéret, C. Thieuleux, *ACS Catal.*, **4**, 1458 (2014).
- 3) A. E. Fernandes, A. M. Jonas, *Catal. Today*, **334**, 173 (2019).
- 4) A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, 1 (2005).
- 5) E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1118 (2008).
- 6) R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14982 (2003).
- 7) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature*, **20**, 281 (2004).
- 8) T. Kawasaki, Y. Araki, K. Hatase, K. Suzuki, A. Matsumoto, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, K. Soai, *Chem. Commun.*, **51**, 8742 (2015).
- 9) Y. Kubota, K. Goto, S. Miyata, Y. Goto, Y. Fukushima, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **32**, 234 (2003).
- 10) K. C. Kim, E. G. Moschetta, C. W. Jones, S. S. Jang, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7664 (2016).
- 11) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8017 (2012).
- 12) K. Motokura, S. Ding, K. Usui, Y. Kong, *ACS Catal.*, **11**, 11985 (2021).
- 13) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
- 14) K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **9**, 2924 (2017).
- 15) K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **10**, 4536 (2018).
- 16) H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.*, **6**, 4085 (2004).
- 17) S. Ding, Y. Manaka, M. Nambo, W.-J. Chun, I. Tomita, K. Motokura, *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 3047 (2023).
- 18) K. Motokura, S. Kawashima, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *ChemCatChem*, **12**, 2783 (2020).
- 19) K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7625 (2007).
- 20) G. Shen, T. Osako, M. Nagaosa, Y. Uozumi, *J. Org. Chem.*, **83**, 7380 (2018).
- 21) S. Ding, K. Motokura, *Current Opinion Green Sustainable Chem.*, **40**, 100753 (2023).
- 22) H. Noda, K. Motokura, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 2714 (2015).
- 23) K. Motokura, K. Hashiguchi, K. Maeda, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *Mol. Catal.*, **472**, 1 (2019).
- 24) Y. Kong, S. Ding, K. Endo, K. Nakajima, Y. Manaka, W.-J. Chun, I. Tomita, K. Motokura, *Green Chem.*, **24**, 3269 (2022).
- 25) S. Ding, Y. Kong, Y. Manaka, W.-J. Chun, I. Tomita, K. Motokura, *Catal. Today*, **411–412**, 113829 (2023).

Fine Chemicals Synthesis Catalyzed by Mesoporous Silica-Supported Metal Complexes

Ken Motokura and Masayuki Nambo

Yokohama National University

This study investigates the influence of mesoporous silica pore size on catalytic activity in allylation and 1,4-addition reactions using supported metal complex catalysts. A diphosphine palladium complex (PP-Pd) immobilized on mesoporous silica exhibited enhanced activity in the allylation of a ketoester with allyl alcohol. The hydroxyl groups on the silica surface played a cooperative role with Pd species, facilitating substrate activation. Notably, kinetic studies revealed that mesoporous silica with a pore size of approximately 23 Å showed the highest activity, attributed to optimized molecular interactions and substrate accumulation within the pores. In addition, the study evaluated 1,4-addition of phenylboronic acid using Rh complexes co-immobilized with octyl groups to modulate pore hydrophobicity. Under aqueous conditions, increasing the proportion of octyl chains improved catalytic performance, indicating that higher local hydrophobicity around the Rh center reduced water interference and improved substrate access. This hydrophobic tuning was most effective with smaller pore sizes, where confinement intensified the water-shielding effect. Overall, the results highlight the importance of controlling pore size and surface functionality in mesoporous silica supports to enhance cooperative catalysis and optimize reaction environments. These findings offer valuable insights for the rational design of heterogeneous catalysts in fine chemical synthesis.

Key words: mesoporous silica, metal complex, supported catalyst, allylation, 1,4-addition reaction

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ニューラルネットワークを用いた
X線吸収スペクトル逆解析による
アモルファス SiO_x 局所構造解析手法の開発

藤方 悠***・杉澤宏樹*

アモルファス材料は長距離秩序を欠くため、その局所構造の解析は容易ではない。本稿では、この課題を克服するため、計測(X線吸収分光)、シミュレーション、インフォマティクスを融合した新たな解析アプローチを提案する。具体的には、アモルファス SiO_x系をモデルケースとし、分子動力学シミュレーションと第一原理計算を用いて、多様な組成の構造モデルとそれに対応する XANES スペクトルの大規模データセットを構築した。このデータセットを教師データとして人工ニューラルネットワークを学習させ、スペクトル形状から局所構造情報(原子価数、動径分布関数)を逆解析的に予測する回帰モデルを開発した。検証の結果、本モデルは、実験で観測される平均化されたスペクトルを入力した場合でも、原子価数や3 Å程度までの中距離構造を高い精度で予測できることを実証した。本研究で確立した逆解析モデルは、アモルファス材料の局所構造を迅速かつ定量的に評価する強力なツールとなり、多様な産業分野における機能性材料開発の加速に貢献することが期待される。

キーワード：アモルファス、SiO_x、XANES、計測インフォマティクス、ニューラルネットワーク

1. はじめに

アモルファス材料(非晶質材料)は、光ファイバー用ガラスやダイヤモンドライクカーボン膜など多様な工学用途において重要な役割を果たしているが、結晶に見られる長距離秩序を欠くため、局所構造を直接解析することは容易ではない。約1 nmスケールで中間距離秩序が存在するものの、X線回折や中性子散乱によって得られる動径分布関数(RDF: Radial Distribution Function)は系全体の平均構造を反映するにすぎず、局所的な構造揺らぎや多様性を定量的に捉えることは困難である^{1,2)}。実際、構造多様性由来の平均化スペクトルから逆解析的に唯一解を得ることは一般に不可能であり、異なるアモルファス構造モデルがほぼ同一のRDFを示す例も報

告されている³⁾。

こうした制約を克服する手段として、X線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)法が有効である。XAFSスペクトルは吸収原子周囲の局所構造に強く依存するため、長距離秩序を欠くアモルファス材料でも高感度に局所環境を評価できる。その中でも吸収端から50 eV程度までの領域に注目するX線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)は電子状態や対称性変化に対して鋭敏であり、配位数や酸化数など局所構造がスペクトル形状に反映される。そのため、既知構造の参照スペクトル比較や理論計算による仮想構造スペクトルとの照合によって局所パラメータ(配位数・結合長・歪みなど)を同定する手法の開発が進められてきた一方、依然として、電子遷移と多重散乱の複雑な寄与、および、構造候補を網羅的に探索するための膨大な計算時間などから、知識の蓄積が不十分な新奇アモルファスの解析において、スペクトル形状の解釈は容易ではない^{4,5)}。

以上を踏まえ、本稿では「計測・シミュレーション・インフォマティクス」を一体的に融合する先端のアプローチによって、アモルファス材料における

受理日：2025年8月28日

*三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Center
〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000
E-mail: yu.fujikata.ma@mcgc.com

**東京大学生産技術研究所

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1

Copyright © 2025 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

局所構造解析の高度化と効率化の可能性を示すことを目的とする。そこで、第2章では、分子動力学(MD: Molecular Dynamics)シミュレーションによるアモルファス構造生成法および第一原理計算に基づくXANESスペクトルシミュレーション技術を概説する。第3章では、ケモメトリクスに端を発した計測インフォマティクスと機械学習ベースの逆解析モデルの発展を概観し、MDおよび第一原理計算から得られたXANESデータセットを用いた教師あり学習による組成-構造-物性相関解析手法について言及する。ここで、各章における実践的検証モデルには、構造柔軟性や組成依存性を背景に電池負極・バリアコーティング・光学部材など多様な産業から性能向上が強く求められるアモルファス SiO_x ($0 < x < 2$)系を採用することで^{6,7)}、本手法の産業的有用性を明らかにする。

2. シミュレーション

本章では、アモルファス材料解析におけるMD法および第一原理計算によるXANESスペクトルシミュレーションの有効性について論じる。MD法は温度、圧力、原子数、原子間の相互作用などのパラメータに基づいて原子集団の運動を制御し、急冷過程などガラス形成プロセスを再現することで、アモルファス固有のランダムネットワーク構造を原子レベルで可視化、各原子の配位数や多面体配列、環構造分布など詳細な幾何情報を取得することができる。例えば、MDシミュレーションから得られたアモルファスの構造因子とペア分布関数をX線回折・中性子回折の実測値と比較し、クラスター解析によって主要な短距離・中距離秩序モチーフを抽出した研究や⁸⁾、中性子/X線散乱により得たRDFとX線吸収分光法(XAS: X-ray Absorption)の実験結果を第一原理計算で再現することで、実験結果に包含されるアモルファスの局所配位環境を明らかにした研究などが報告されている⁹⁾。このように、MD法は実験では直接観測が困難な局所構造を明示的に可視化する手段として有効であり、さらに、MD法で得られた構造を入力として第一原理計算に基づくXANESシミュレーションを組み合わせることで、観測されたXANESスペクトルの定量的解釈をも可能とする。それでは、アモルファス SiO_x をモデルに、MDによる構造生成と第一原理計算による

XANESスペクトル予測の結果についてみていこう。

2.1 アモルファス SiO_x のMDシミュレーション

まず、MDシミュレーションによる解析結果について紹介する。セルの中に、SiとOを所定の組成になるようにランダムに配置した($x=0$ から 2.0 まで 0.25 刻みで 9 組成)。その後、それぞれの組成について、NPTアンサンブル、大気圧条件下で高温(5000 K)まで昇温し、 1 ns間保持したのち、 3 nsかけて 0 Kまで冷却することでアモルファス構造を得た(本研究で設定した 5000 Kは現実的な実験条件を再現するものではなく、MDシミュレーションにおいて十分な原子拡散と構造のランダム化をはかるための計算上の便宜的な設定温度)。この時、アモルファス物性が初期配置に大きな依存性を持つことが懸念されるため、 9 種それぞれの組成に対し 5 つの初期構造を用意した。MDシミュレーションにはLAMMPS¹⁰⁾を採用、原子間相互作用にはTersoff¹¹⁾ポテンシャルを適用し、セルには 3 次元周期境界条件を課した。

図1(A)にMDシミュレーションによって得られた 45 個の構造(9 組成 $\times 5$)のうち、 9 種類の組成($x=0$ から $x=2$ まで 0.25 刻み)について代表的なアモルファス SiO_x 構造を描画する。いずれの組成でも、結晶性クラスターや大孔隙などのマクロ欠陥は目視レベルで確認できず、周期境界内に均一に分散したネットワーク構造が形成されているようにみえる。さらに、組成端のバルク密度は $x=0$ (アモルファスSi)で 2.25 g cm^{-3} 、 $x=2$ (アモルファス SiO_2)で 2.30 g cm^{-3} と算出され、報告されている実験値(それぞれ 2.29 g cm^{-3} 、 2.20 g cm^{-3})と良好に一致した^{12,13)}。このことから、本シミュレーションで得られたモデルは実在系を表現するガラス状ネットワーク構造の一例として十分に機能すると考えられる。

続けてSi近傍の局所構造について議論するために、図1(B)に各 SiO_x におけるSi-SiおよびSi-O結合に基づく配位様式をヒストグラムとして示した。酸化率が最大の SiO_2 では、Si周りのO配位数 4 の四面体型($[\text{SiO}_4]$)が支配的であり、他の配位様式はわずかにしか存在しない一様な構造を有している。同様な一様構造は $x=0$ のSiにおいても観察される。一方で、非化学量論的組成では多様な配位が急増し、たとえば $\text{SiO}_{0.25}$ ではSi-Si結合を $2-3$ 本含む低次配位($[\text{SiSiO}_2]$ など)が顕著に現れる。中間組成($x \approx 1$)ではSi-OおよびSi-Siが混在する三角面体~

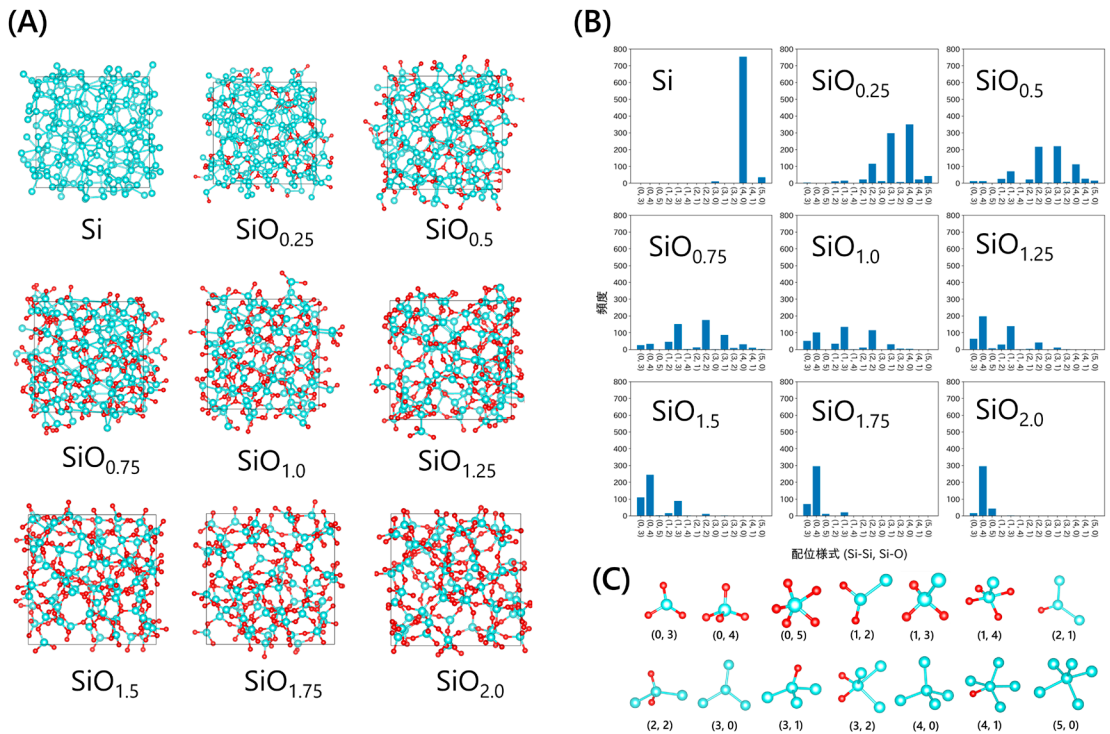


図1. (A) メルト-クエンチMDシミュレーションにより得られたアモルファス SiO_x の代表的な原子配置. (B) SiO_x における Si-Si / Si-O 配位タイプのヒストグラム. 各組成に対して, Si原子に結合する Si と O の数で表される配位様式 (Si-Si, Si-O) の頻度を示す. (C) 各 (m, n) 配位環境に対応する代表的な局所構造モチーフ. 大きい球と小さい球はそれぞれ Si 原子と O 原子を表す.

四面体状単位がランダムに連結し, ネットワークの不均質性が最も高くなることがわかった。

2.2 アモルファス SiO_x の XANES スペクトルシミュレーション

続いて, MDシミュレーションにより得られたアモルファス SiO_x 構造を入力として, XANES スペクトルシミュレーションを実施していく. 各構造に含まれるすべての Si サイト (合計 5290 サイト) について, 第一原理計算ソフト Quantum ESPRESSO (QE)^{14,15)} に実装されている XSPECTRA^{16,17)} モジュールを用いて Si K 端 ($1s \rightarrow$ 空軌道遷移) の XANES スペクトルを計算した. 本稿では詳述しないが, 金属 Si, α -quartz, α -cristobalite の実験と, 複数手法による計算スペクトルとを比較し, 本計算手法が実験スペクトルを十分に再現することを事前に検証している。

図2は45個のアモルファス SiO_x に対応する計算 Si K 端 XANES スペクトルを示している (各スペクトルは MD セルに存在するすべての Si K 端スペクトル

を平均した結果)。 SiO_2 では, バルク α -quartz と同様に 1846 eV 付近に鋭いメインピークが観測される一方で, 酸素量を減らしていくと, $x = 1.5$ まではピークトップエネルギーは変化しないもののピーク強度の大幅な低下がみられ, $x \leq 1.5$ ではピークトップが連続的に低エネルギー側へシフトしながらゆるく強度が低下する様子が確認できる. このようなピークトップエネルギーの変化は Si の平均価数が低下し, Si-Si 結合を含む配位が増えることで吸収端の化学シフトが負側へ進むためと解釈できる。

以上より, MD 構造を入力に第一原理的にスペクトルを予測・比較することは, 実験スペクトルと局所構造とを架橋する有効な手段であると言えるだろう. ただし前述の通り, アモルファスでは可能な構造パターンが極めて多岐にわたるため, 実験結果を完全に再現する計算条件を絨毯爆撃的に探索することは計算資源的に難しい. この観点において, 次章で述べる計測インフォマティクス (機械学習) 活用

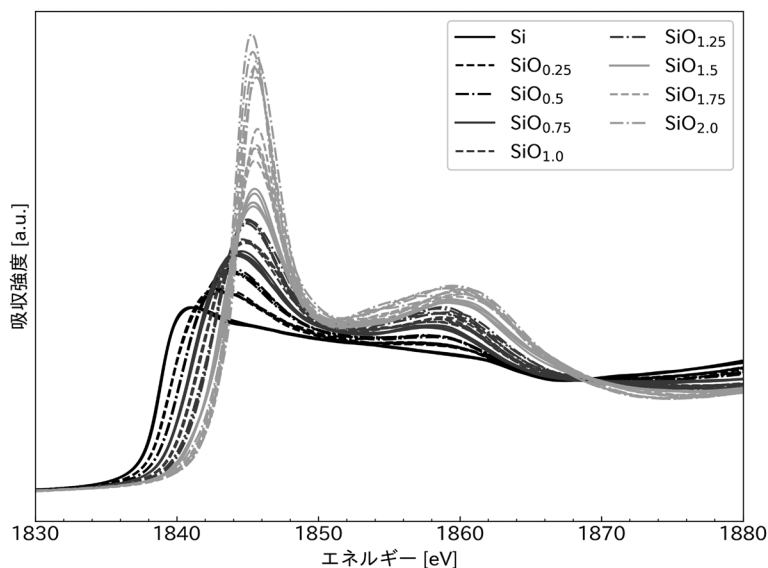


図2. アモルファス SiO_x ($x=0-2$, 0.25 刻み) に対して計算した Si K 端 XANES スペクトル. 線の色と線種は各組成を示し, 組成ごとに MD で生成した 5 つの構造に対応する 5 本のスペクトルをプロットしている.

の意義が生じうる。

3. 計測インフォマティクスの活用

アモルファス構造とそれに対応するスペクトルについて十分量のデータが得られれば, 機械学習 (ML: Machine Learning) によりスペクトルと構造の関係を機械学習させることが可能になる。このように, 「化学系から得られる高次元データを統計的手法で解析し, 有用情報を抽出する技術」はケモメトリクスとして 1900 年代から広く検討され, 近年では特に, 計測インフォマティクスとして開発が加速している。そこで本章では XAFS 解析における計測インフォマティクスの活用例紹介からはじめ, 続いて, 第 2 章で得られた構造—スペクトルデータセット ($n=5290$) に計測インフォマティクスを活用した例を示す。

3.1 計測インフォマティクスの世界的流行

材料科学分野における大規模データを活用したデータ駆動型解析への関心の高まりは, XAFS スペクトル解析への ML 手法導入をも活発化させている^{4,18)}。ML を計測分野で活用する利点は, スペクトル中に含まれる全情報を統計的に解釈し, 従来の限られた指紋解析を超えて任意の局所環境に対するスペクトル特徴を捉えることにある。例えば, Hirai ら (2022 年) は MD シミュレーションで生成した多数のアモルファス SiO 局所構造を入力に, 第一原理

計算で Si K 端 XANES スペクトルを求め, それを教師データとして機械学習モデル (線形回帰や各種原子記述子の組合せ) を訓練することで, 新たな構造に対する XANES 予測が実現できることを報告した¹⁹⁾。その他にも, スペクトルから構造を逆推定する手段として ML を活用する研究例もあり, Timoshenko ら (2018 年) は人工ニューラルネットワーク (ANN: Artificial Neural Network) を用いて, 鉄の XAFS スペクトルから直接的に RDF を復元する手法を提案²⁰⁾, 温度誘起による鉄の結晶相転移 (体心立方構造→面心立方構造) をモデル系に選び, Fe K 端の XAFS スペクトルから学習した ANN により, 温度上昇に伴う RDF の変化をリアルタイムで捉えることに成功している。復元された RDF を積分することで配位数の変化を定量化でき, Fe の最近接原子数が 8 から 12 へ増加する様子 (すなわち体心立方から面心立方への転移) が明確に観測された。この実証は, スペクトル情報中に埋め込まれた構造情報を ML が高精度に引き出せることを示しており, ML が広範な材料・環境条件において頑強な解析手法である可能性を示唆している。

3.2 アモルファス SiO_x への計測インフォマティクスの利用

計測インフォマティクス技法をアモルファス SiO_x 系へ適用することを考えよう。つまり, 第 2.2

節で得られたシミュレーションによるXANESスペクトルのデータセットを用いて価電子状態(Bader電荷)と、原子近傍の局所構造を反映したRDFを逆解析的に予測する回帰モデルを構築することを考える。ここで、電荷はXANESスペクトルに強い相関を持つ構造情報であるためモデルの正当性を確認するために適当であると同時に、誘電率や導電性の制御などの産業課題解決の観点においても重要な物理量である。また、RDFを予測することができれば、局所構造や酸素欠損率などを制御する一助となり、例えば電子デバイスや光学デバイスの導電経路生成・バンドギャップ・光学定数・体積膨張率などの目的物性の最適化につながると期待される。

3.2.1 個別Siに対する予測精度の検証

各Si原子についてSi K端XANESスペクトルから構造物性(原子価数, RDF)を予測するモデルを構築することから始め、続く章で、現実的に測定される平均化されたスペクトルへ拡張する。図3には、構築したANNモデルによりSi K端XANESスペクトルから予測されたSi原子価数が縦軸、Bader電荷解析に基づく基準原子価数が横軸にプロットされている。この時、ANNは隠れノード $256 \times 256 \times 256$ 、活性化関数ReLUを用い、データセットは8:2の割合で訓練とテストになるようランダムに分割した。両データセットとも対角線上に高密度で分布してお

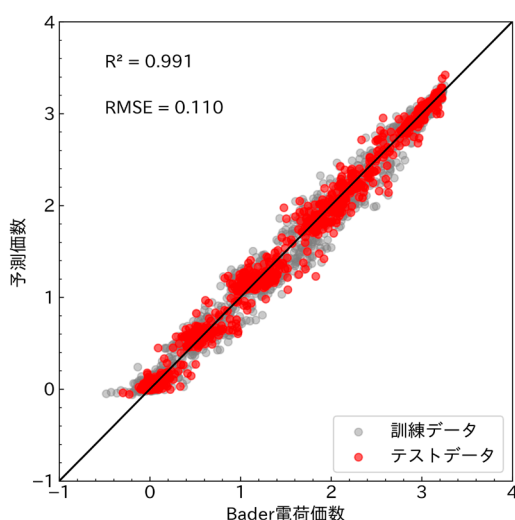


図3. Bader電荷価数に関するANN予測値と正解値のパーティプロット。薄い点は訓練データ、濃い点はテストデータ。

り、テストデータセットの二乗平均平方根誤差はRMSE=0.110、決定係数は $R^2=0.991$ であった。つまり、ANNモデルを用いることで、平均誤差0.11程度でスペクトルから原子価数(構造情報)を抽出できることがわかった。XANESスペクトルは価数変化に伴う吸収端位置のシフトやメインピーク強度の増減に極めて敏感であるため、本モデルはスペクトルの微小な差異を捉え、高い汎化性能を示したと予想される。

図4は、Si K端XANESスペクトルを入力とするANNモデルがRDFをどの程度再現できるかを評価した結果を示している。まず、図4(A)ではテストデータセットに対して得られた各RDFの二乗平均平方根誤差(RMSE: Root Mean Squared Error)を昇順に並べている。最良例ではRMSE ≈ 0.1 と極めて小さく、最も誤差の大きい事例でも0.5程度にとどまった。この分布は、ANNが幅広い化学環境に対しておおむね良好な構造推定能力を示すことを強く裏づけている。図4(B)では、(A)中で矢印を付した六つの代表点(A-F)について、ANNが予測したRDF(濃線)と正解RDF(薄線)を比較している。最も精度の高いAはSiO₂組成、次点のBは金属Si組成に対応し、いずれも全ピークの位置および強度がほぼ完全に一致した。中間価数を示すC-Fにおいても、第1-2配位領域($R \leq 3 \text{ \AA}$)のピークは位置・強度ともに良好に再現されている一方、3-5 Åに位置する長距離側のピークではピーク強度の過小評価や位置ずれが観察される。これは、XANESスペクトルが吸収原子周辺の局所構造に主として感度を持ち、第3配位以降の構造寄与が小さいために情報が不足することに起因すると考えられる²¹⁾。

以上より、本ANNモデルはSiO₂から金属Siまでの広い価数範囲で価数や局所-中距離($\sim 3 \text{ \AA}$)までの構造情報を高精度に予測できることが示された。一方、より長距離の配位情報を精密に再現するためには、XANESに加えて中性子回折や拡散散乱データなど、より長距離感度を持つ計測手法を組み合わせたマルチモーダル学習が有効であると考えられる。

3.2.2 平均スペクトルに対する汎化性能

実際のXANES測定では、多数のSi原子からのシグナルが重なり合った「試料全体の平均スペクトル」が観測される。そのため、構築したANNモデルを実測データへ適用するためには、3.2.1項におい

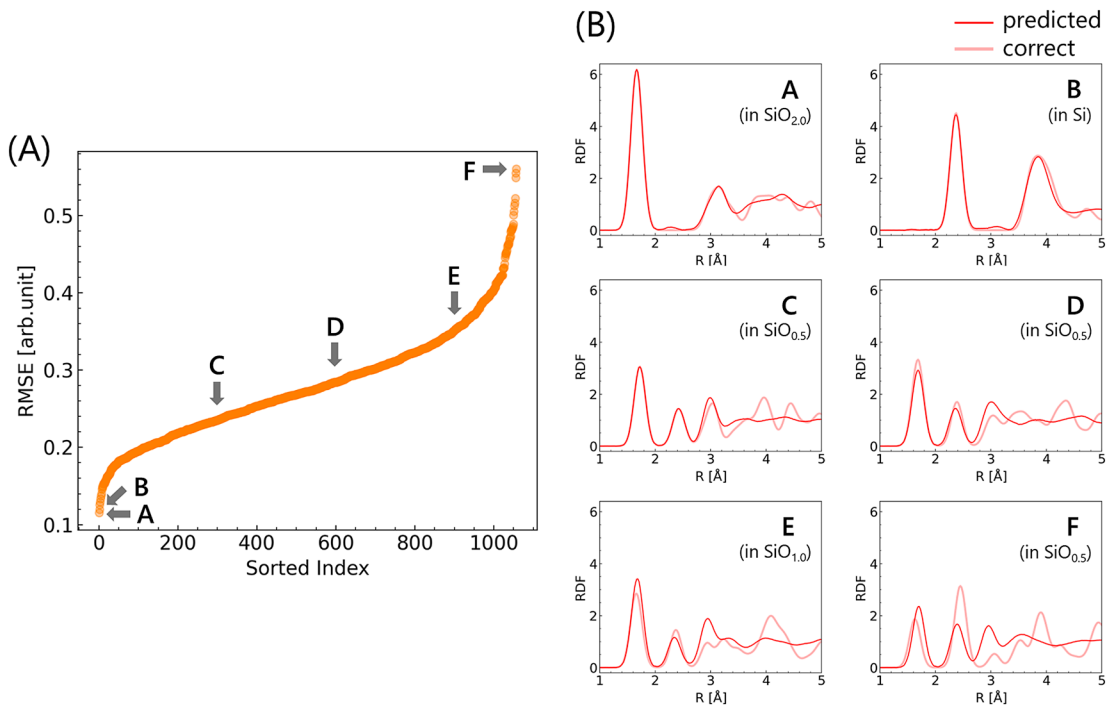


図4. (A) テスト構造に対するニューラルネットワークが予測したRDFの二乗平均平方根誤差 (RMSE) を昇順に示したものの。 (B) パネル (A) にて矢印で示されたサンプルA-Fに対する予測 (濃線) および正解 (薄線) のRDF.

て単一原子スペクトルについて学習したANNが平均スペクトルに対しても高い予測精度を維持することを実証する必要がある。

図5に、3.2.1項で構築したSi原子のデータを用いてトレーニングしたANNモデルで、Si/O比の異なる9組成 (SiO₀からSiO₂まで) について、図2に示した系平均スペクトルから系平均価数 (濃い点) を予測した結果を示す。比較のため、個別Siの原子スペクトルから原子価数を予測した結果 (薄い点) も併せて示した (図3のテストデータと同じもの)。学習に用いたのは個別原子のスペクトルのみであるにもかかわらず、平均スペクトルに対する予測でも決定係数はR²=0.986、RMSEは0.124と高精度を維持しており、ANNが価数依存の特徴量を統計的に学習していることがわかる。一方、SiO_{0.75}-SiO_{1.25}の組成領域では、平均価数をわずかに過小評価する傾向が見られた。これは、この範囲に低・中・高価数のSi原子が同時に存在し、各価数のスペクトルが重畳して平均スペクトルの形状が広がる結果、全体として相対的に低価数側の特徴に近づくためと考えられる。それでも誤差は0.2未満にとどまり、広幅化し

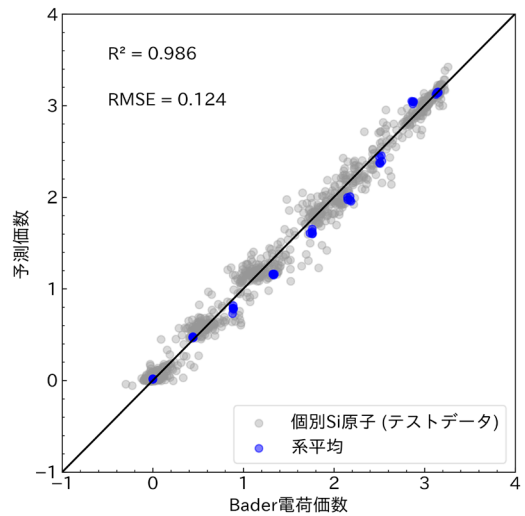


図5. Si K 端 XANES を用いたニューラルネットワーク予測価数とBader電荷に基づく価数との相関。薄い点はテストセット内の個々のSiサイトを、濃い点は45個の構造 (9種の組成・各5構成) それぞれ、含まれるスペクトルを平均して得られた値を示す。

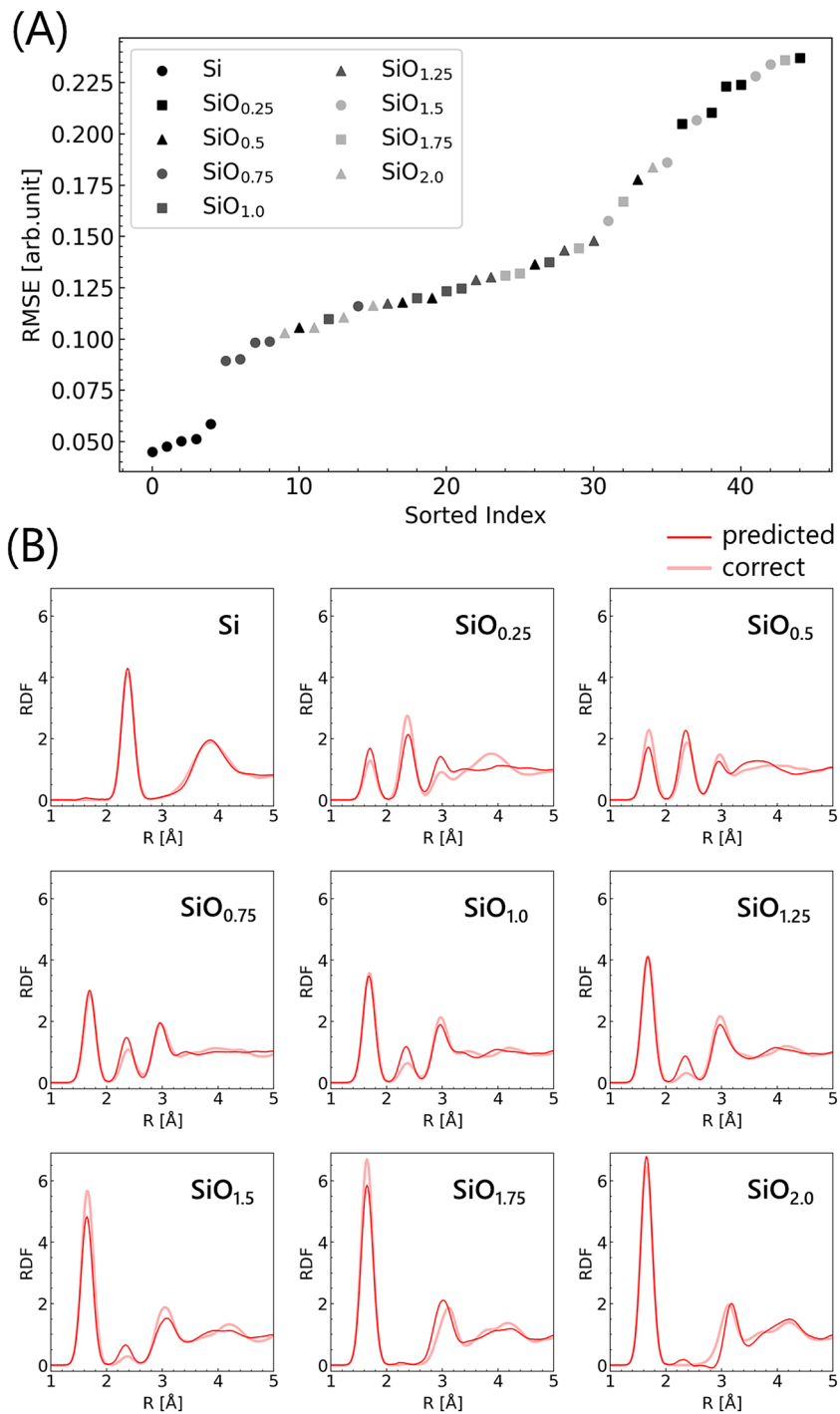


図6. (A) 45個のアモルファス SiO_x モデル(9種の組成, 各組成5構成)から得られた系平均Si K端XANESスペクトル結果を基にニューラルネットワークが予測した平均RDFのRMSE分布. 組成ごとに色(マーク)で分けてプロットしている. (B) 各組成において最もRMSEの大きかった構造についての予測(濃線)と正解(薄線)RDF.

たスペクトルからでも平均価数を実用精度で抽出できることが確認された。

図6では、同じ平均スペクトルを入力として予測した平均動径分布関数(RDF)の精度を評価した。図6(A)に示すRMSE分布によれば、最良の精度は金属Siで、次いでSiO_{0.75}が続き、誤差の最も大きいSiO_{0.25}でもRMSEは約0.23にとどまった。これは個別原子RDF予測の上位約10%に匹敵する再現性である。図6(B)に示した最大RMSE事例でも、第1-3配位(R ≤ 3 Å)のピーク位置と強度が正解値とほぼ一致し、3-5 Åの中距離ピークも良好に再現されている。すなわち、ANNは個別原子スペクトル学習の段階で局所構造だけでなく統計的構造ゆらぎも取り込み、平均スペクトルから系の平均構造を推定する能力を獲得していたと解釈できる。

このように、従来、実験スペクトルから構造パラメータを引き出すには職人技的なフィッティングや事前知識が必要とされてきたが、MLを導入することでシミュレーションおよび実測スペクトルデータからスペクトル構造間のパターンを自動的に学習し、新規スペクトルに対しても短時間かつ高精度に局所構造情報を抽出できることが示されつつある。本研究で構築したアモルファスSiO_x系のXANESデータセットを用いたMLモデルは、未知構造や、従来の経験則では捉えにくい高次元特徴量を含む複雑系に対しても、学習データが十分整備されていれば有効に機能することを実証できたと考えている。

4. おわりに

本稿では、アモルファス材料の複雑な局所構造を解明するための新たな解析アプローチとして、計測(X線吸収分光)、シミュレーション(分子動力学および第一原理計算)、そしてインフォマティクスを融合した計測インフォマティクス技術の可能性を、アモルファスSiO_xをモデルケースとして示した。まず、分子動力学シミュレーションと第一原理計算に基づき、多様な組成のアモルファスSiO_xモデル構造とそれに由来する5000以上のXANESスペクトルのデータセットを構築した。つづいて、このデータセットを用いて、スペクトルから局所構造(原子価数や動径分布関数)を予測する人工ニューラルネットワークモデルを開発、結果として、単一Si原子のXANESスペクトルだけでなく、実験で観測される「平均スペクトル」からも価数や3 Å程度までの中距離構造を高精度に予測できることを実証した。これにより、アモルファスSiO_xの局所構造を迅速かつ定量的に解析する逆問題モデルを樹立し、実用的な材料設計への応用が可能となった。また、本研究で提案した計測インフォマティクスの枠組みは、SiO_x系に限らず、電池材料、触媒、光学部材など、さまざまな産業分野におけるアモルファス相の構造設計指針確立にも大きく貢献すると期待される。今後は、実験併用型リアルタイムモニタリングや、XANESに限らないマルチモーダル計測データとの機械学習統合により、解析の利便性・精度をさらに向上させる方向へ発展させることで、本アプローチの産業的・学術的有用性を一層高められると考える。本稿がアモルファス材料科学および機能性材料開発を志す研究者の一助となり、新たな研究展開の契機となることを期待する。

参考文献

- 1) O. M. Ferroughi, C. Sternemann, C. J. Sahle, M. A. Schroer, H. Sternemann, H. Conrad, A. Hohl, G. T. Seidler, J. Bradley, T. T. Fister, M. Balasubramanian, A. Sakko, K. Pirkkalainen, K. Hämäläinen, M. Tolan, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 081912 (2010).
- 2) D. L. Price, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 572 (1996).
- 3) D. K. Limbu, S. R. Elliott, R. Atta-Fynn, P. Biswas, *Sci. Rep.*, **10**, 7742 (2020).
- 4) S. B. Torrisi, M. R. Carbone, B. A. Rohr, J. H. Montoya, Y. Ha, J. Yano, S. K. Suram, L. Hung, *npj Comput. Mater.*, **6**, 109 (2020).
- 5) J. T-Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J. N. Duenow, T. J. Coutts, S. B. Zhang, D. C. Look, S. Limpijumngong, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 055502 (2013).
- 6) S. Qin, S. Xiang, B. Eberle, K. Xie, J. C. Grunlan, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900740 (2019).
- 7) T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su, *J. Power Sources*, **363**, 126 (2017).
- 8) L. Tang, T. Q. Wen, N. Wang, Y. Sun, F. Zhang, Z. J. Yang, K. M. Ho, C. Z. Wang, *Phys. Rev. Mater.*, **2**, 033601 (2018).
- 9) M. P. Prange, S. T. Mergelsberg, S. N. Kerisit, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 2212 (2021).
- 10) A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trost, S. J. Plimpton, *Comput. Phys. Commun.*, **271**, 108171 (2022).
- 11) S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, A. Shintani, *Comput. Mater. Sci.*, **39**, 334 (2007).
- 12) J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, F. Spaepen, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 437 (1994).
- 13) W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Edition, CRC Press, Boca Raton (2011).

- 14) P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009).
- 15) P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H. Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H. V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
- 16) M. TAILLEFUMIER, D. CABARET, A. M. FLANK, F. MAURI, *Phys. Rev. B*, **66**, 195107 (2002).
- 17) C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **80**, 075102 (2009).
- 18) Y. Chen, C. Chen, I. Hwang, M. J. Davis, W. Yang, C. Sun, G. H. Lee, D. McReynolds, D. Allan, J. Marulanda Arias, S. P. Ong, M. K. Y. Chan, *Chem. Mater.*, **36**, 2304 (2024).
- 19) H. Hirai, T. Iizawa, T. Tamura, M. Karasuyama, R. Kobayashi, T. Hirose, *Phys. Rev. Mater.*, **6**, 115601 (2022).
- 20) J. Timoshenko, A. Anspoks, A. Cintins, A. Kuzmin, J. Purans, A. I. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 225502 (2018).
- 21) C. S. Spanjers, P. Guillo, T. D. Tilley, M. J. Janik, R. M. Rioux, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 162 (2017).

Neural Network-Based XANES Analysis for Predicting the Local Structure and Valence in Amorphous SiO_x

Yu Fujikata^{*,**} and Hiroki Sugisawa^{*}

^{*}Mitsubishi Chemical Corporation, Science & Innovation Center

^{**}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

Characterizing the local atomic structure of amorphous materials is a significant challenge due to the absence of long-range order. While X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy is sensitive to the local environment, interpreting its spectra is often complex and computationally intensive. This study presents an advanced analytical framework that integrates simulation and machine learning to overcome these limitations, using amorphous silicon suboxide (SiO_x) as a model system. We first generated a diverse range of amorphous SiO_x structures with varying compositions using molecular dynamics simulations. Subsequently, a large-scale dataset of over 5,000 Si K-edge XANES spectra was created from these structures via first-principles calculations. This comprehensive dataset was then used to train an artificial neural network (ANN) to solve the inverse problem: predicting local structural parameters directly from a XANES spectrum. The resulting model demonstrated high accuracy in determining the atomic valence and radial distribution function (RDF) for individual Si atoms. More importantly, the ANN showed excellent generalization performance, successfully predicting the average valence and RDF from averaged spectra, which correspond to experimentally measured data. This measurement informatics approach enables rapid and quantitative analysis of the local structure in amorphous SiO_x, establishing a robust inverse model applicable to material design. The proposed framework is not limited to SiO_x and holds significant potential for accelerating the structural analysis and rational design of a wide variety of amorphous materials crucial to industrial applications such as battery electrodes, barrier coatings, and optical components.

Key words: amorphous, SiO_x, XANES, measurement informatics, neural networks

《ゼオゼオ》

素材・化学系ベンチャーの立ち上げ・運営のリアル

澤村健一

イーセップ株式会社

1. はじめに

本誌の読者は、大学、公的研究機関、あるいは企業に所属する研究者がメインだと思う。ベンチャーやスタートアップなど、所謂「起業」に対しては、相当に意識の高い方を除き、どこか他人事のように縁遠く思われるのではないかと思う。私自身も元々は大学教員を目指していた研究者であり、正直自分が現在このようなベンチャー・スタートアップに関する紹介記事を書こうなど、当時夢にも思わなかった。

最近でこそ日本政府も2022年を「スタートアップ創出元年」と位置付け「スタートアップ育成5か年計画」を策定するなどベンチャーやスタートアップに対する理解や支援が相当に充実してきている。一方で、私が起業した2013年頃は、クラウドやモバイル関連などのIT分野が活況であったが、素材・化学系ベンチャーは少なかった。そのため参考にした情報が大幅に不足しており、失敗の連続となった。創業時は一人からのスタートで現在40名を超える会社規模にまでは成長したものの、まだまだ道半ばであり、挑戦と挫折の繰り返しである。今となってはあの時こうしておけば良かった、と思うことも多々あるが、当時の自分の知識量で同じ場面にまた出くわしても、きっと同じ判断・失敗になっていたと思う。逆に、自分が直面する困難を予め知っていれば、もっとスムーズに事業を軌道に乗せられたのではと思う。「勝ちに不思議の勝ちあり、負けに不思議の負けなし」と有名な言葉の通り、負けることには必ず原因や理由がある。

本稿では、恥ずかしげもなく、自身の失敗談を共有する。本来は懇親会などアルコールの入った席でしか話したくない内容であるが、将来もしかすると起業することになるかもしれない研究者の方の一助となることを願って、本原稿を執筆した。研究に行

き詰まった際のコーヒブレイク、あるいは晩酌のつまみ的に気楽にお読みいただければ幸いである。

2. ベンチャーの事業成長と運営

まず、そもそもなぜ研究者が起業するに至ったかを説明する。その後、起業後の会社成長ステージとしてシード期→アーリー期→ミドル期→レイター期と分類されるのであるが、弊社の場合は投資家によると現在ミドル期と分類されている。それぞれの会社ステージによって求められることが異なるので、私が体験したシード期→アーリー期→ミドル期までの各ステージ毎に分けて、経験を共有する。

2.1 起業の経緯

化学って凄い！

私自身は、元々は研究者・技術者であると認識している。領土の奪い合い、資源獲得競争のような誰かが勝って誰かが負けるゼロサム (zero-sum) ではなく、頑張った結果、人類全体がハッピーになるようなことに自身のエネルギーを使いたい。

大学受験に失敗し、期せずして自身の将来についてゆっくり考える時間ができた時にそう考えた。高校現役時代は限られた時間において試験で良い点数を獲得することに注力するあまり、点数獲得に直結しない物事の背景・理由にまでは深入りしなかった。今でこそ化学を専門に取り扱っているが、高校時代は化学の奥深さを理解していなかった。例えば「アンモニア合成」でいうと、ハーバー・ボッシュ法： $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (鉄触媒、平衡反応で高圧ほどアンモニア生成)。各種反応条件に関する知識と計算問題が解ける程度であった。浪人時代、「アンモニア合成」の社会的背景と化学(科学)の力を改めて認識し、衝撃を受けた。急速な人口増加・食料問題に対応するために窒素肥料の安定供給が必要とい

う社会課題。空気中の窒素からアンモニアを合成して世界中の飢餓を防ぎ、「Bread from air (空気からパンを作る)」とまで称されたアンモニア合成という化学の力。人類の歴史において食糧の奪い合いは多くの紛争や戦争の根本的原因の一つであったが、化学の力で解決できる。化学って凄い！ 高校時代まであまり興味を持てていなかった化学に、私は浪人時代に初めて目覚め、そこから猛勉強することになる。

誰よりも勉強した

大学に入ってから、化学に対する勉強「量」だけはトップクラスだったのではと自負している。試験に出ないような背景や教科書に記載されていない行間が気になった。指定教科書だけでは求めている知識が得られないので、一人で図書館に籠って納得できるまで調査した。とは言えそのようなやり方は試験で効率良く点数を獲得する方法とは逆行するので、成績はA(優)・B(良)・C(可)・D(不可)の中でC(ギリギリ合格)と低空飛行であった。大学で良い成績を取るためには先輩からの過去問や講義ノートなどの活用が有効であることは理解していたが、当時は良い点数・成績を取ることも、純粋に学ぶ・理解することを重視したかった。成績が悪かったので大学院に進学する際は内部推薦ではなく一般受験となるが、大学入学した頃からの日頃の学業の積み重ねもあり、何とか大学院進学試験では求められる内容での合格ラインを越えることができた。成績があまりにギリギリだったため面接官の先生に「君は学業をサボっていたのか？」と問われ、「同学年の誰よりも勉強した自負はあります」と即答したら苦笑いされた。一生懸命頑張ってる程度の成績かいな？ と劣等生と思われた可能性が高い。成績は悪いが要領の良い同期は「学部時代はサークル活動に力を入れ、行動力や責任感を培いましたが、学業との両立が課題でした。その反省を踏まえ、大学院では研究に専念し、計画的に成果を出せるよう努力します。」云々言っていたそう。何はともあれ、地道に努力する姿勢については評価していただけたのか、無事大学院(修士課程)進学となり、研究を続けた。

同期の多くは就職したが、私は化学技術を極めたかったので博士課程に進学した。当時は文部科学省における21世紀COEプログラム、グローバルCOE

プログラムが展開されており、博士号＝「研究者だけ」という従来観念ではなく、幅広い分野で即戦力となる人材としての「実践的な博士人材」の育成が強調されていた。加えて博士(工学)の学位取得後、所属する学科の助手として教育・研究活動を継続していたが、専攻が応用化学であったため、研究して論文を発表するだけにとどまらず、開発した技術を実際に社会実装・実用化したいという想いが強くなった。私自身は「ゼオライト膜」を中心とした研究開発に従事しており、実用化の観点からは日本の技術が圧倒的に先行しているように思えた。英会話コンプレックスのあった私は本当は海外の研究室に修行に出て、英会話がペラペラになりたいという願望を密かに抱いていた。しかし日本の方が先行している技術の場合は、留学というよりもむしろ技術流出になるのではないかと。日本の税金で育った技術であれば、日本の会社で実用化させ、得た利益を税金として社会に還元させるのが筋ではないか。そのように考え、大学助手時代に参画させてもらっていた共同開発事業「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発(2009年度-2013年度)」に参画していた大手エンジニアリング会社に2010年度から籍を移し、当該技術の実用化を目指した。

技術で勝って、事業で負ける

大手エンジニアリング会社に移って、新規ゼオライト膜の事業化開発に注力できる環境を整えていただいた。日中は学生指導で自身の研究は夕方から深夜にかけて、といった大学での生活から一転した。日中から開発に従事でき、給与・福利厚生も充実した開発環境は申し分なかった。大学での小規模サンプルから、実用化に向けたスケールアップ開発は順調だった。このままこの会社で新規ゼオライト膜を事業化・社会実装しよう！ 革新的技術が開発されれば報われる。当初はそう思って疑わなかったが、すぐに壁にぶち当たることになる。「技術は素晴らしいと思うが、実績はあるのですか？」新しい技術ゆえに、実績が乏しい。実績がないので、採用してもらえない。採用してもらえないので、実績がつかない。実績。実績。実績。開発できても、実際に利用されなければ意味がないじゃないか！

そんな折、普段そこまでビジネス書を読まない技術者でも気になるタイトルが、本屋で目にとまった。「技術力で勝る日本が、なぜ事業で負けるの

か一画期的な新製品が惨敗する理由」(妹尾堅一朗(著)2009年)。技術で勝って、事業で負ける。まさに今の自分ではないか！ 技術開発だけに注力していても、報われない。その時はっきりと悟り、事業化に関する代表的な著書を読み漁ることになった。「イノベーションのジレンマ」(クレイトン・クリステンセン(著)1997年)、「キャズム」(ジェフリー・ムーア(著)2002年)、「イノベーションへの解」(クレイトン・クリステンセン他(著)2003年)、「ブルー・オーシャン戦略」(W・チャン・キム他(著)2005年)、「リーン・スタートアップ」(エリック・リース(著)2012年)など、いずれも原文(英語)と日本語翻訳版を購入し、事業でも負けないための基礎知識の習得を試みた。

起業家精神の涵養

このような取組みの後押しとして、会社からは研究成果を事業化へと導く各種研修プログラムを受ける支援をいただいた。例えば2011年に参加した大阪大学で開催されたThe Global Technology Entrepreneurship and Commercialization(略してG-TEC)という研修プログラムでは、海外候補顧客への電話ヒアリングといった営業トレーニングも科され、営業電話が苦手な私は正直しんどかったが、事業化に必要なマインドを叩き込まれた。また2012年には公益社団法人関西経済連合会が主催する「起業家精神涵養のための若手経営幹部候補米国派遣プログラム」に参加させてもらい、ベンチャー企業の一だ集積地であるシリコンバレーを中心に現地訪問し、起業家やベンチャーキャピタルなどの支援機関と意見交換する機会をいただいた。2012年シリコンバレー現地で私がいただいた助言を集約すると、概ね下記の内容だった。

- ・日本は技術偏重傾向。顧客に価値を与える「製品化」にもっと力をいれるべき。
- ・「製品化」においては、まず世界基準で考え、その後ローカルに展開すべき。
(※日本→世界の順番ではなくて、世界→日本の順番。)
- ・シリコンバレーではイノベーション(不連続創造)に必要な「人・知恵・金」が循環しているが、日本ではそのエコシステムが形成されていない。
- ・海外展開は現地に直接飛び込んでいかなければまず成功しない。

(※遠隔操作は困難。顔の見えない相手は信用されない。)

- ・早く試して早く失敗し、傷の小さいうちに柔軟に方向転換(ピボット)すべき。

帰国後上記助言を踏まえ、早速事業化へのアプローチの軌道修正を試みた。まず、顧客価値・製品化という観点を見直した。エンドユーザーとなる顧客は化学会社を中心となるが、彼らのニーズは化学溶剤なりCO₂など各種ガスの高効率な分離による省エネ化であった。これまで自身の専門の「ゼオライト膜」の製品販売にのみ注力していたが、顧客の観点に立てば欲しいのは効率良く分離すること、省エネ化が目的であり、分離膜の種類は手段でしかない。良く例えられる話として、ドリルを買う人はドリルそのものが欲しいのではなく、「穴を開けたい」という目的があり、顧客が本当に求めているのは製品そのものではなく、その製品で得られる結果や価値であるという考えがある。どのように進めれば真に顧客ニーズを満足させられるのか？ ライバル視していた競合技術として「シリカ膜」という技術もあるが、顧客にとっては用途に応じて適した分離膜を提案して欲しいのではないかと。もっと言えば分離ニーズに応じてそもそも膜分離ではなく蒸留や吸着などの選択肢もある。

顧客は必ずしも分離技術のプロではなく、単純に省エネ化によるコスト削減を期待している。「ゼオライト膜」や「シリカ膜」などの個別の技術の詳細情報の前に、どのようにするのが最も低コストですか？ というシンプルな問いに対する回答を期待していた。そのため自身の専門の「ゼオライト膜」からナノ多孔性セラミック分離膜(ゼオライト膜やシリカ膜など)まで視野を広げ、顧客の分離ニーズをヒアリングし、ベストな膜分離プロセスと最適な分離膜を提案する必要があると思い至った。

溝(キャズム)

顧客ニーズをヒアリングするうちに、当該市場状況が徐々に掴めてきた。まず、「キャズム」でジェフリー・ムーアが提案した分類によると、技術革新の普及における顧客層の違いを5つのカテゴリに分けて説明されている。

- ・イノベーター(技術好きで新しいものをいち早く試す層：市場の2.5%ほど)
- ・アーリーアダプター(新技術の戦略的価値を理解

し、自らの成功に取り入れようとする層：市場の13.5%ほど)

- ・アーリーマジョリティ(実利重視でリスク回避型、他者の成功例を見てから導入する層：市場の34%ほど)
- ・レイトマジョリティ(保守的で変化を嫌い、多くの人が使っていることが確認できてから導入する層：市場の34%ほど)
- ・ラガード(最も保守的で最後まで導入しないか、強制されてから導入する層：市場の16%ほど)

アーリーアダプターとアーリーマジョリティの間には大きな「溝(ギャズム)」があるとされ、この2つの層は価値観や購買動機が大きく異なり、この「ギャズム」を越えることが、技術革新がメインストリーム市場に広がるかどうかの分岐点とされている。

なるほど、これまでアプローチしていた主要顧客は実績重視と言っていたが、これはアーリーマジョリティあるいはレイトマジョリティに分類される顧客だからであろう。それでは今はアーリーアダプターとなる顧客に焦点を当てて進めて行けば、突破口が開けるのではないかと！ 期待に胸を膨らませて取り組んだのも束の間、直ぐに新たな壁にぶち当たった。

事業規模の壁

ナノ多孔性セラミック分離膜を使ってみたいというイノベーターやアーリーアダプターに該当する顧客は、それほど苦労することなく見つかった。ただ会社としての反応は芳しくなかった。当時はバイオエタノールの精製やCO₂の分離回収と言った大きなテーマに関しては取組みやすかったが、個別の小さな分離案件には、着手が難しかった。1件で何億何十億も発展が期待できるテーマには人手は割けるが、1件で数百万から数千万円程度までの小さな案件となると、抱えるエンジニアリング部隊が大きくなるほど赤字となり採算が取れない。とは言え、1件何億円もする案件では、補助金が出るような特別な場合を除いて、実績がなければまず採用されない。小規模案件だと避けていては、いつまで経っても実績が蓄積されない。ただし会社規模が大きくなるほど赤字幅が大きくなる。もっと機動性良く動けないものか？ そうだ、高い機動性が期待できるベンチャー企業やスタートアップと連携して進めよう！ そこから候補となりそうなベンチャー企業・スタートアップを探し始めた。

もう自分でやろうか

2012年の年末から2013年の年始にかけ、私は連携候補となるベンチャー企業・スタートアップの探索を行うと同時に、社内ベンチャーの可能性を模索していた。当時クラウドやモバイル関連などのIT分野が活況であったが、素材・化学系ベンチャーで連携候補となるような会社を見つけることができなかったのだ。大学を退官した先生が立ち上げたベンチャー企業はあったが、お一人で活動していたこと、またご年齢を考えると例えば10年後の長期的な事業成長イメージを描くことができなかった。そのため所属する部署の担当役員に相談し、機動性良く動ける社内ベンチャーの設立を検討した。しかし大手エンジニアリング会社の判断基準で考えると、社内ベンチャーとは言え、会社として一定のコミットが要求されリスクを負うのであれば、GOとはならない。人・モノ・金が足りない。その通りではあるが、できない言い訳には、もううんざりしていた。日本の高度成長期を支えた大企業は、それこそ戦後の焼け野原の何も無いところから目覚ましい成長を遂げているではないか！

今の日本は、何も無いところから新規事業を創出することは本当にできないのであろうか？ 実際にはやってみて、検証してみよう。もう自分でやろうか。お世話になった会社の迷惑にならないように、きっちり引継ぎを行い、2013年9月末で大手エンジニアリング会社を退職した。

2.2 シード期

起業

2013年10月1日、前職を退職した翌日に新会社となるイーセップ株式会社を設立・起業した。自己資本金300万円と従業員兼役員である自分一人からのスタート。事業内容に「膜分離システムの設計・開発・販売」を掲げ、支援機関の紹介により京都府けいはんなベンチャーセンターに活動拠点を置いてスタートした。「けいはんな(京・阪・奈)」とは、京都・大阪・奈良にまたがる研究都市で、産学官が連携し先端技術を開発し、自然と調和し、文化と科学の融合を目指している地域である。単に科学だけではなく、「文化と科学の融合」と言うポイントが気に入って選定した。企業名イーセップ(eSep)には、目指したいコンセプトと願いを込めた。現在の化学・エネルギー産業では様々な省エネルギー対策が

行われているが、全消費エネルギーの約40%におよぶ多大なエネルギーが化合物の‘分離’行程で費やされており、省エネルギー化のボトルネックになっている。現在の分離プロセスは大変複雑なものだが、これを“簡単に(easy)に、エコロジカル(eco)で、効率の良い(efficient)分離(Separation)を達成することで、お客様ニッコリ”の意を込めて、企業名イーセップ(smile by easy, eco, efficient Separation: eSep)とロゴマークを決めた。将来に対する不安も大きかったが、それよりも未知の分野にチャレンジできる興奮の方が優っていた。

オープンイノベーション

創業から2-3ヶ月ほど経ったあたりから、一つの事実を強く認識しはじめた。それはいくら週100時間以上猛烈に働いたところで、一人の人間でやっている時間は時間がかかり過ぎるということだ。実際に起業して会社を運営してみると、事前に独学していた経営学以外にも、様々な知識・技能が必要となることを認識した。会計、税務、法務といった会社運営に必要な手続きに加え、実際に事業を推進するには電気工事、水道工事、情報通信システムの整備など、やらなければならないことが山積であった。自分一人で何十年もかけて頑張るよりは、自分とは異なる分野の専門家達と連携して事業促進した方が、遥かに進捗は早いし社会的意義は大きい。人、物、金の全てが足りない状況下で進めていくには、連携が突破口になる。よし、オープンイノベーションで行こう!

このような経緯から、当時ライバル視していた広島大学「シリカ膜」の研究グループとも共同して事業化を目指すことになった。私自身は元々「ゼオライト膜」を専門としていたが、「シリカ膜」研究・開発の第一人者である広島大学名誉教授の浅枝正司先生を最高(細孔)技術顧問としてお迎えして、ゼオライト膜とシリカ膜の両方の事業化に対応できる、ベンチャー企業を目指して活動した。

適材適所

私自身、それまでゼオライト膜の開発に注力してきたため、学会発表でこそわざわざ自分たちの弱点は公表しないが、ゼオライト膜では対応困難な領域は自覚していた。例えば酢酸のような有機酸脱水用途では、ゼオライト膜の場合は耐酸性を高めようとするとゼオライト骨格中のアルミニウム(Al)の量を少なくする(Si/Al比を高くする)ことが定石で

あったが、高Si/Al比のゼオライト素材にするほど親水性が低下し、水の膜透過量が低下する。最も親水的なA型ゼオライト膜では酢酸でゼオライトが溶解してしまうため、モルデナイト型やZSM-5型の中程度のSi/Al比(5-20の範囲)で酢酸膜脱水にチャレンジしていたが、実用化を見据えると水の膜透過性能が要求性能の1/5-1/10程度までしか発揮できない。一方で、シリカ膜の場合は素材的にアルカリ性には弱い酸性には強い。酢酸脱水の場合は水(0.30 nm)と酢酸(0.43 nm)での分子篩に加えて膜表面のシラノール(-OH)基に由来する高い親水性が期待できるため、シリカ膜で酢酸脱水性能を評価すると、ゼオライト膜研究者としては悔しい思いもあったが、素直にその分離膜の高透過分離性能に感銘を受けた。当時、ナノ多孔性分離膜の分野ではゼオライト膜に次いでシリカ膜の特許出願数および論文投稿数が多かった。NEDO技術戦略センター(TSC Foresight vol 14, 2016年12月)資料によると、特許出願数はゼオライト膜とシリカ膜いずれも1990年代から増加しており、2012年では250を超えるあたりで推移・拮抗していた。一方で私が実際にシリカ膜を取り扱って感銘を受けた2014年時点では、特許出願数はゼオライト膜で300を超えていたのに対して、シリカ膜は200程度と停滞していた。またゼオライト膜はA型ゼオライト膜によるエタノール脱水や溶剤脱水など、既に大手化学会社やエンジニアリング会社で事業化されていたのに対し、シリカ膜はまだ大学の研究室レベルのサンプルしか提供されていない状況であった。「このような素晴らしい技術が埋もれてしまうのはもったいない!」。これまで競合となる技術ではあったが、所属が変わり立場が変わると、見える景色も異なってくる。このような経緯から、本格的に広島大学と連携してシリカ膜の事業化に取り組むこととなった。

工場設立と閉鎖

シリカ膜の事業化に向け、当時立派な生産設備を導入するお金はなかったが、アイデアはあった。お金がないならないの戦い方はある。ない物ねだりしても状況は改善しないので、ある物をいかに有効に組合せて対応できるかがベンチャー・スタートアップ経営では重要となる。2015年、弊社ビジョンに共感いただいた他のベンチャー企業の経営者から、閉鎖して利用しなくなっていた食品工場を、格

安で有効に活用して良いとの提案を受けた。場所は
大分県国東。当時入居していたけいはんなプラザ内の
京都府ベンチャーセンター内のインキュベーション
ルームでは、場所の制約からシリカ膜の製造はと
てもできない。広大な工場跡地であれば、分離膜の
量産化にも十分に対応できる。懸念事項は京都から
大分県国東までの移動時間とコスト。ただ都合の良い
ことに、けいはんなプラザからは関西国際空港まで
直行のリムジンバス、更に関西国際空港から大分県
国東まで直行の格安航空便(ジェットスター)もあり、
いつでも空いていて移動は快適。これはチャンスだと
即決して、同年6月には分離膜の量産化が可能な
弊社工場を設立した。支援機関のサポートで展示会
にも無料で出展させてもらい、ベンチャーキャピ
タルの目にもとまり、それほど苦せずして同年8
月には初めての出資も受けた。京都(開発拠点)-
大分県国東(生産拠点)を中心に事業拡大。事業加速
のため新規メンバーの雇用も増やしていった。そん
な中、社内で衝撃のニュースが伝わる。「ジェット
スター：2015年10月25日に大阪-大分(国東)線は
運航終了」。「いつでも空いていて移動は快適」と
いう時点で、なぜ気付かなかったのか！ 当時は両隣
の席が空いていて広くて快適と喜んでいましたが、
良く考えればそのような便は経済性が悪いので、廃止
される可能性を考慮しておくべきであった。格安航空
便がなくなると関空-国東への通常航空料金は3倍
以上にコストアップ、最も安価なルートではフェ
リーで大阪南港-大分府経由で京都-国東までの移
動となるが、それでもコストは1.5-2倍程度となり、
そして何より移動に半日以上と時間がかかり過ぎ
る。経済性・作業効率が当初見込みから大幅に悪化
したため、苦しい撤退戦を余儀なくされ、2016年
8月には大分県国東工場は完全閉鎖することになっ
た。創業時の1人ぼっちと比べると8名まで増えて
いたメンバーも、「将来が不安」ということでメン
バーは自分を含めて2名まで一時的に激減した。

2.3 アーリー期

再構築

シード期の失敗を経て、手堅く進めることも意識
するようになった。同時にシード期は大量離職も経
験したため、採用する人材もそれまでの「来るもの
は拒まず」という方針から転換した。都合の良いこ
とを言って近寄ってくる人材は、都合が悪くなると

すぐに離れていくのだ。順調な時にはなかなか見
分けがつきにくいのが、ピンチの時ほど人間性が出て
くる。普段口先ばかり上手でもいざという時にすぐに
他人のせいにしてたり逃げ出す人材は、信用できな
い。逆に普段は口下手で自己アピールが苦手でも、
問題に直面した時、不都合な真実を直視して真摯に
改善に取り組む人材が欲しい。

本社機能、製造機能、R&D機能を現在本社とし
ているけいはんなオープンイノベーションセンター
に集約し、チームビルディングの再構築を進めた。
2017年4月には複数のベンチャーキャピタルからの
出資を受け、更に同年5月にはNEDO事業によるベン
チャー企業向けの技術革新支援事業に採択されたこ
とで、資金的には完全に持ち直し、シリカ膜を中
心に、事業化を大きく推進することができた。

量産化の壁

2018年12月から、それまで手作業で製造してい
たシリカ膜を、ニーズ増加に対応するため機械化に
よる完全自動製造にするための量産化技術開発を開
始した。社内メンバーの専門は化学あるいは化学工
学。手作業までなら分離膜の合成・製造に必要な化
学や化学工学の知識だけでなんとかできるが、完全自
動製造となると更に機械に関する知見も必要とな
る。社内で機械に詳しいメンバーは誰もいない。機
械が得意そうな企業に相談しても、一製造ライン
6,000万円から1億円程度の見積もりとなり、当時
の予算目標であった2,000-3,000万円(一製造ライン
あたり)を大幅に超過していた。その後支援機関の
紹介で「試作」レベルということで製造ラインを当
初予算で対応してもらえ、おおよそイメージ通りの
製造ラインを構築してもらうことができた。手作業
と同等、あるいはそれ以上の性能の分離膜を再現性
良く製造することができたので、その成果を学会誌
などにも発表した^{1,2)}。京都府からの補助金支援も
あり、シリカ膜量産化に関する開発を大いに推進す
ることができた。一方で、構築した量産試作機での
分離膜製造を進めるうちに、新たな課題が顕在化し
てきた。初期性能は良くても、起動停止を繰り返して
何日も運転しているうちに、コーティング液を供給
すべきノズルにナノ粒子が蓄積・堆積して、実際に
供給されるコーティング液量が、ノズルの位置によ
って大きく異なってくる問題が発生した。こうな
ってくると、均一に薄膜形成させることが困難と

なる。大至急装置の改造をしてほしい。そんな中、2020年1月に新型コロナウイルス感染症が日本でも確認され、社会的な大パニックとなった。それまで1週間から1ヶ月程度で入荷できていた精密部品が、半年から一年半入荷できないという異常事態が発生した。大企業に勤める友人の中には会社を休めてゆっくりできるなど呑気なことを言っている輩もいたが、中小企業やベンチャー企業にとっては死活問題だ。財務体力が大企業と異なり潤沢ではない状況下、見込んでいた収入が入ってこない一方で、人件費や家賃などの固定費で毎月口座残高は無情に減っていく。更に海外への渡航も禁止となり、数千万円を投じて製作していた分離膜の実証試験装置も、プロジェクト自体が一旦中断となってしまう、予定していた海外サイトへの導入機会を逃してしまった。ああ、胃が痛い。周りのベンチャー企業経営者はどこも同じように苦慮していた。

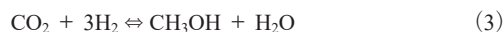
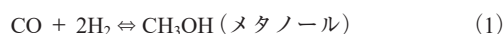
カーボンニュートラル

2020年10月、日本政府は2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわちカーボンニュートラルを目指すことを宣言した。2021年4月には更に踏み込み、2030年度までに温室効果ガスを2013年度比で46%削減する目標を表明した。最近のNHK朝ドラからの名言を借りれば、まさに「絶望の隣は希望」。コロナ感染症の影響でそれまで進めていた開発・事業は大幅に遅れてしまったが、代わりにカーボンニュートラルを目指した新たな開発依頼が殺到した。2021年4月時点で12名(博士号取得者6名)だった会社が、ニーズ増加に対応するため、2024年4月には46名(博士号取得者16名)まで急増した。シリカ膜に加えて、特にCO₂とグリーンH₂からe-メタノールを高効率に変換するためのZSM-5型ゼオライト膜の開発依頼が急増した。メタノール合成の高効率化に向けたZSM-5型ゼオライト膜の開発は、実は私が学位を取得した研究テーマだった。他社は溶剤脱水用のA型ゼオライト膜やCHA型ゼオライト膜を事業化していたが、メタノール合成用途のZSM-5型ゼオライト膜はまだ事業化されていないということで、お声がかかった。

メンブレンリアクターによるe-メタノールの高効率合成

メタノール合成では、従来の化石資源由来の原料ではCOと水素の混合ガスである合成ガスを経由し

た合成(式1)がメインであったが、CO₂を原料とする場合、式2-3を考慮する必要がある。



一般的なメタノール合成条件(250°C, 50気圧)においては特に上記(式3)が熱力学的平衡の制約を受け、CO₂の平衡転化率は2割弱ほどしかない。反応分離場において原料であるCO₂(分子サイズ: 0.33 nm)とH₂(分子サイズ: 0.29 nm)を膜透過させずに、生成物であるメタノール(分子サイズ: 0.38 nm)や水蒸気(分子サイズ: 0.30 nm)を選択的に膜透過分離させることができれば、平衡のシフトによりメタノール単流収率の向上が期待できる。このような触媒反応と膜分離を一体化したメンブレンリアクターのコンセプトはメタノール合成系においては1996年から各種論文発表されていたが、既往の分離膜では耐熱性・分離性能が決定的に欠けており、メタノール合成系で所望の性能を実際に得ることができなかった。

私は2002年の学部4年から修士・博士・助手に至る2010年まで、早稲田大学(当時菊地・松方・関根研究室)にて一貫してメタノール合成向けのゼオライト膜の開発に没頭してきた。ZSM-5型ゼオライトを膜材料に取り上げ、ゼオライトマイクロ細孔内のNa⁺に対する水やメタノールの強い吸着を利用し、比較的高温でも機能する新規な脱水、脱メタノール膜を世界で初めて開発したことで、2008年に学位を認めていただいた。ただ当時はちょうどシェールガス革命により安価なメタンが普及・拡大していた時期だったため、わざわざCO₂からメタノールを製造してどうするのだとあまり評価してもらえず、寂しい思いをしていた。それから10年以上を経て、状況は一変した。CO₂の有価物転換という世界的なカーボンニュートラル化需要の高まりを受け、私は早稲田大学のシーズ技術であるZSM-5型ゼオライト膜を用いたメタノール合成用メンブレンリアクターの事業化を再開した。

京都府による補助金支援を受け、小規模試験(供給ガス流量1 NL/min, H₂/CO₂=3, 250°C, 50気圧)とは言え、実験的にメタノール単流収率を20%未満から75%以上まで大幅向上できることを実証した。今後膜透過分離性能を更に向上させることで、メタ

ノール単収率は90%以上にまで向上可能である解析結果も得ている。

2.4 ミドル期

2023年から2024年にかけてシリカ膜・ゼオライト膜ともに開発・事業は順調に成長し、補助金支援もあり各種設備投資やスケールアップ実証のための開発投資を拡大していた。しかしここでも経験不足から、大きな見過ごしを犯してしまった。

株価が高すぎて投資できない

2021年以降、事業会社からの出資・資本参加もあり、弊社の株価はどんどん高くなっていった。当時は単純に評価が高いことを喜んでいて、そのことが2024年以降の資金調達で仇となった。開発が順調に進めば進むほどスケールアップ実証でより多くの資金が必要となる。一方で、株価が上がり過ぎると特に金融系のベンチャーキャピタルは投資のリターンが得られにくくなるため、出資しにくくなってしまふ。出資相手が事業会社であれば事業シナジー重視のため必ずしも株価だけが投資の判断材料ではないが、事業化に必要な資金が大きくなるほど、1社でリスクを負わずに、複数の投資家による協調投資が好まれる傾向にある。億単位の資金が必要になると、事業会社だけでなく金融系のベンチャーキャピタルからの出資も必要との判断となった。

ここで、スタートアップやベンチャー企業の資金調達においては、資本政策といって調達する資金と経営陣の持株比率のバランスが非常に重要となる。単純に増資を繰り返し創業者含む経営陣の持株比率が下がり過ぎると、経営の意思決定に大きな支障が出る可能性が高くなる。例えば経営陣の持株比率が1/2を下回ると、単独では物事を決められなくなる。持株比率が1/3を下回ると、拒否権もなくなる。そうなると経営方針が大株主と異なってくると、最悪自分で創業・育てた会社から追い出され乗っ取られるといった事態もあり得る。そのため経営陣の株式比率をできるだけ高く維持する観点から、自社の株価が高くなることを全く問題視していなかった。当初2024年12月に完了させる予定だった資金調達は2025年3月になっても完了できず、予定していた資金が入らないために事業が大幅に遅延して、連携会社に大きな迷惑をかけてしまった。

平謝り

株価が高いのであれば単純に株価を下げれば良い

じゃないかと思うかもしれないが、物事はそんなに簡単ではないのだ。直前に出資を決定いただいた金融系ベンチャーキャピタルとの最終面談では、これまで株価は下がったことはなく、株主に損をさせたことは一度もありませんと豪語しており、実際そうだった。他の投資家が出資を躊躇する中、「社会に必要な技術だから」と漢気をみせ、応援の意味を込めて出資いただいたばかりだったのだ。結局のところ資金繰りが苦しくなり、株価を大幅に下げることによって他の投資家からの出資決定には漕ぎ着けた。しかし高い株価でも出資・応援いただいた投資家には本当に申し訳ないことをしてしまった。担当者は私を信用して一生懸命応援・社内説得してくれたにも関わらず、出資後に株価が大きく下がってしまうと、担当者の立場はない。きっと社内で責められているに違いない。後日直接お詫びに面会した際、もちろん厳しいお叱りは受けたが、引き続き温かい応援の言葉をいただいた。自分の不甲斐なさ、悔しさ、担当者への申し訳なさで、平謝りしながら自然と涙が出てしまった。

3. 今後の展開

以上、これまでの私の失敗談を、週末に少しずつ思い出しながら書き出してみた。ここでは記載しきれなかったが、思い返せば多くの方々に助けをもらい、ここまで進んでこられた。多くの支援者と出会いその想いを背負って進んでいくほど、何としてみても仲間や支援者の期待に応えようと、困難に直面しても立ち上がる気力と勇気が湧いてくる。おそらく自分一人でやっていたら頑張れないようなことも、人の想いに触れると頑張れたりする。ロボットではなく人が経営をやっているのだから、間違いもする。その代わりに、人の想い一つで損得関係なく相当に頑張れたりする。自分はこの先もまた困難に直面すると思うが、それはそれで楽しんで進めば良いのだと思う。ベンチャー企業・スタートアップは実際にやってみてどうか？ 上記の通り私はこれまで様々な失敗をしてきたが、それでも思う。「大変だが楽しい」。

参考文献

- 1) 澤村健一, 膜, 44, 158 (2019).
- 2) K. Sawamura, S. Okamoto, Y. Todokoro, *Membranes*, 9, 103 (2019).

《 レポート 》

2025年度ゼオライトフォーラム参加報告

富山大学学術研究部工学系 保田 修平

2025年度ゼオライトフォーラムが「カーボンニュートラルに向けたゼオライトの機能の応用」のテーマの下、2025年5月30日(金)13時から成蹊大学本館2階大講堂にて開催されました(お問合せ先:里川重夫 日本ゼオライト学会会長)。今回のゼオライトフォーラムでは、カーボンニュートラルに関連したゼオライトについてのご講演が3件ございました。ご講演いただきました3名の先生のご講演の中では、いずれも基礎研究だけではなく応用研究、実証研究への展開についても豊富に盛り込まれておりました。近年、持続可能な社会の実現のもとカーボンニュートラルに関連した技術開発が盛んに行われています。中でも、ゼオライト材料が担う役割は非常に重要であり、どのように用いるかだけでなく、どのような構造を用いていく必要があるのかについて非常に興味深く拝聴させていただきました。以下に、三件の内容について概要を記載いたします。

一件目、谷山教幸先生(川崎重工業株式会社)より、カーボンリサイクルに向けた取り組みについてご紹介いただきました。二酸化炭素の回収、二酸化炭素の基礎化学製品への転換反応の基礎から実証実験についての内容についてご紹介いただきました。特にゼオライト構造を活用した二酸化炭素からのバラキシレン合成プロセスの開発は、他社との連携をとり、ベンチ試験装置での実証実験が行われております。会場聴講者からは触媒性能の向上・劣化等についての質疑が行われ盛んに議論がなされました。こちらの内容については、プレスリリースされておりますのでお読みいただければと思います(「CO₂を原料としたメタノール・バラキシレン合成の実証試験に成功」)。

二件目、望月剛久先生(産業技術総合研究所)より、共電解とFT合成の一貫製造による合成燃料についてご紹介いただきました。社会課題解決に向けた産業技術総合研究所の取り組み、研究推進体制、カーボンリサイクル技術ロードマップ、合成燃料の製造



ご講演の様子

プロセス、合成燃料の商用化に向けたロードマップについて幅広くご紹介いただきました。共電解による逆水性ガスシフト反応とFischer-Tropsch合成反応を組み合わせた一貫製造、特に後段のFischer-Tropsch合成反応については、ラボスケールからのスケールアップの実施について、筆者も類似研究をしているという点から大変興味深く拝聴いたしました。

三件目、窪田好浩先生(横浜国立大学)より、新型ゼオライト触媒の基本性能を活かしたカーボンニュートラル関連技術への応用についてご紹介いただきました。窪田先生の研究内容は、従来のゼオライト研究を包括した上で、必要なゼオライト研究の因子について見つけ直し、新規のゼオライト、新規なゼオライトの合成手法確立等の非常に重要な研究をこれまで実施されており、筆者はゼオライト合成等で先生の研究成果等でお世話になってきた背景もあり大変興味深く拝聴いたしました。カーボンリサイクルで着目されているFischer-Tropsch合成反応において、分解・異性化が重要なファクターであり、ゼオライト触媒の機能添加が不可欠となっています。これらの事象に対し、窪田先生のゼオライト触媒の系統的な研究から、特にMSE型ゼオライトの有機構造規定剤の見直し、合成期間の短縮に関する研究の手法については、今後も材料開発における

重要な視点であると再認識いたしました。

三件全てのご講演では基礎学術からの発展，産学官の連携による実証実験等におけるゼオライトの重要性について考える機会をいただきました。非常に

充実したご講演に参加し，筆者のゼオライト研究についてさらなる充実を図りたいと考えさせられました。ご講演の先生，主催の里川先生をはじめとする関係者の皆様に御礼申し上げます。

《 レポート 》

The 21st International Zeolite Conference (21st IZC) での
活動報告書横浜国立大学 窪田・稲垣研究室
張 聖翔

今回、中国の大連で開催されたThe 21st International Zeolite Conference (21st IZC)に参加し、ポスター発表を行いました。21st IZCは、中国ゼオライト協会(CZA)と吉林大学が共同で主催し、中国東北部の港湾都市大連の国際会議センター(図1)で開催されました。今回の会議に参加して、非常に価値の高い学術的な経験を得ることができました。特にゼオライト研究の最新動向に対する理解が深まり、不均一系触媒分野における高性能ゼオライト材料の開発に関する多くの知見を得ることができました。



図1. 会場の大連国際会議センター

図2. 21st IZCの開会式

私自身、IZCへの参加は初めてであり、開会式(図2)および各セッションにおいて、世界中でこんなにも多くのゼオライト研究者がいて、これだけ発想力豊かな研究が行われていることに感動しました。多くの優れた研究者の発表を通じて、研究をさらに深める考え方や、自身の研究を進展させ得る着想を得ることができました。

会議中には、多くの基調講演や招待講演が行われ、体系的な知識や分野内の最新動向を得られる貴重な機会となりました。自分も興味深い発表に対して質問をしました(図3)。その中でも特に印象に残ったのは、透過型電子顕微鏡(TEM)技術の著しい進展により、ゼオライト材料の微細構造をより詳細に捉えられるようになったことです。TEMの応用は、単純な結晶形態の観察から複雑な分析へと発展し、複雑な細孔構造の解析だけでなく、単一原子の観察まで可能となりました。これにより、複雑な材料における重要な構造的細部が解明されるようになっていきます。iDPC-STEMや4D-STEMなどの高度な画像化手法によって、前例のない精度で原子レベルの細孔表面・細孔内の構造解析ができることを知りました。これらの知見は、触媒反応のメカニズムやゼオライトの構造-物性相関に関する理解を深める上で、極め



図3. 筆者が質問する様子(筆者:左)

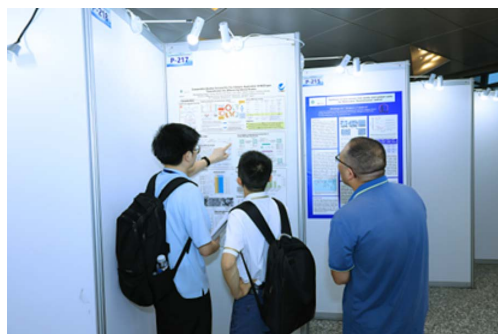


図4. ポスター発表の様子(筆者：一番左)



図6. Informal Dinner会場の様子



図5. City Tourで見学した英歌石科学都市

て重要な役割を果たすと考えられます。

ポスターセッションでは、多くの参加者が私のポスターを訪れてくださり、活発に議論できました(図4)。私の研究内容は、異なる合成方法を用いてMSE型チタンシリケートを合成し、それらの触媒性能に注目したものでした。今回の発表では、既知の研究者だけでなく、様々な国・地域の多くの研究者とも新たに知り合うことができました。その中には吉林大学、清華大学、およびカトリック・ルーヴェン大学の研究者も含まれています。彼らもまたチタンシリケートに関する研究を行っており、今後も継続して交流を深めたいと思いました。他の発表者からの研究成果で特に印象に残ったのは、機械学習を用いてOSDAがゼオライト合成に与える影響を分析し、計算科学的手法の支援を受けつつ有効な実例を増やし、データベースを構築することで、より戦略的なゼオライト合成手法の開発を目指す内容でした。

IZA General Assemblyでは各委員会からの報告やカウンシルメンバーの投票に加え、今後、開催が予定

されている22nd IZC (Pennsylvania, USA, 2028), 23rd IZC (Yokohama, Japan, 2031)の紹介がありました。

今回の国際会議が開催された大連は、とても印象深い都市でした。会議のシティツアーには3つのルートが用意されており、私はルート2を選択し、新しく建設された大連英歌石科学都市を訪問しました(図5)。現地ガイドの案内で、大連が持つ近代的な港湾都市としての側面を知ることができました。また、科学都市の計画館を訪問することで、科学都市の全体像を把握することができました。この科学都市は、建設から運用までにわずか3年しかかかっていません。エリア内には大学、研究所、大型放射光施設など複数の研究機関が集まっており、異なる分野の融合と共同研究が十分に実施されています。これにより、研究者は集中して研究に専念できる環境が整っていると感じました。見学後の晩餐会は美しい銀砂浜のレストランで開催されました(図6)。大連の美しい海の景色を見ながら、研究者どうしがリラックスした雰囲気の中で協力を促進する機会となりました。

今回、21st IZCに参加して、海外の研究者と議論・交流を深める貴重な経験をすることができました。また、最先端の研究に関する講演を聞くことは、単なる知識習得にとどまらず、日々の研究へのモチベーションにもつながりました。このような素晴らしい機会を与えていただけたことに感謝し、このような舞台に再び参加できるよう、さらに研究に邁進してまいります。「若手研究者の21st IZC海外渡航費用助成」に、ご支援いただいたZMPC2018実行委員会ならびに日本ゼオライト学会、そして関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

Report on the 21st International Zeolite Conference (21st IZC)Yokoi Laboratory, Institute of Science Tokyo
Bowen Xu

The 21st International Zeolite Conference (IZC2025), held in the picturesque city of Dalian, China, marked a landmark event in the field of zeolite science and technology. Bringing together leading experts, researchers, and industry professionals from around the world, the conference provided a vibrant platform for the exchange of cutting-edge research, innovative ideas, and collaborative opportunities. As a participant, I found the conference to be an exceptional academic experience that significantly deepened my understanding of current advances in zeolite research, particularly in titanosilicate zeolites and their catalytic performance. The event also offered valuable opportunities for in-depth discussions with distinguished scientists, allowing me to explore the future directions of zeolite development. During the conference, I presented my recent work on enhancing the catalytic performance of Ti-Beta zeolites through post-synthetic modification using ammonium fluoride in methanol solutions. This study focused on the application of the modified zeolites in the epoxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, demonstrating notable improvements in catalytic activity.

Personally, one of the highlights of the conference was the opportunity to present a poster showcasing my latest research, which focuses on the regulation and characterization of titanium active sites in titanosilicate zeolites and their application in the epoxidation of cyclohexene. My presentation, titled “Ti-Beta zeotypes with open Ti(OSi)₃OH sites for the efficient epoxidation of cyclohexene with H₂O₂” attracted significant interest from both experimental and computational researchers. The ensuing discussions were both insightful and stimulating, with attendees offering valuable feedback and perspectives on potential future research directions. This session underscored the critical role of fundamental material de-

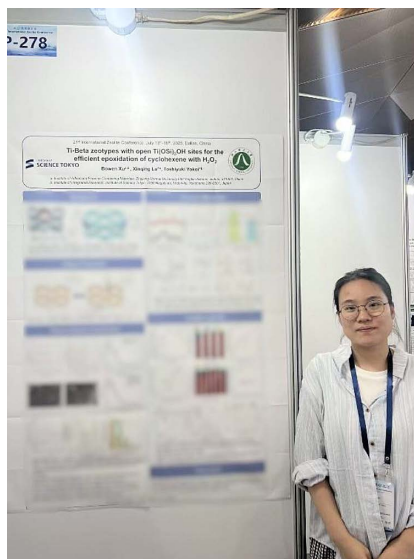


Fig. 1. My poster at this conference.

sign in addressing practical industrial challenges, particularly in catalysis and energy conversion. In addition to my own presentation, the keynote and plenary sessions provided a wealth of insights into the latest advancements in zeolites research. Renowned scientists shared pioneering work on novel synthetic methodologies.

One of the most compelling discussions at IZC2025 centered on the interdisciplinary applications of zeolites, which significantly broadened my understanding of their potential beyond traditional roles in catalysis and adsorption. For instance, Professor Feng-shou Xiao presented innovative work on the sustainable synthesis of zeolites. Another noteworthy presentation focused on the regulation of titanium coordination states to synthesize six-coordinated titanium species, which exhibited enhanced performance in olefin epoxidation reactions. This topic resonated strongly with my own research interests.



Fig. 2. Plenary lecture from Prof. Xiao.



Fig. 3. Oral lecture from Prof. Xu.

The ensuing discussions were thought-provoking and inspiring, sparking ideas for possible future collaborations. These interdisciplinary explorations highlighted the remarkable versatility of zeolites and their potential to address a wide array of global challenges, particularly those related to environmental sustainability. Another fascinating aspect of the poster sessions was the emphasis on computational modeling and simulation. Several researchers presented advanced techniques for predicting the structure and behavior of zeolites, enabling the rational design of materials with specific functionalities prior to actual synthesis. The integration of computational tools with experimental research is undoubtedly a promising direction for the future of zeolite science—one that I am eager to explore further in my own work.

These interactions offered valuable insights into novel synthesis strategies and catalytic applications of zeolites and facilitated in-depth discussions on potential collaborations that could integrate our complementary research strengths. I am sincerely grateful to the Japan Zeolite As-



Fig. 4. Lab group photo.

sociation (JZA) for their generous financial support, which enabled my participation in this high-level international conference and allowed me to gain a broader perspective on recent global advancements in zeolite science.

In addition to the conference's intellectually rigorous program, the city of Dalian left a lasting impression with its natural beauty, cultural richness, and historical depth. Under the thoughtful guidance of the conference organizers, participants had the opportunity to explore the city's stunning coastal landscapes, notable historical sites, and vibrant local culture. From the serene views of the coastline from Bangchui Island to informal conversations with researchers from across the globe, these experiences provided an ideal setting for relaxed yet meaningful aca-



Fig. 5. The scenery on the island.

ademic exchange, fostering both collegiality and the prospect of future collaboration. The city's cultural and historical context added a distinctive humanistic dimension to the overall conference experience, rendering the journey not only academically rewarding but also personally enriching.

The 21st International Zeolite Conference was an immensely rewarding experience, providing me with the

opportunity to learn from leading experts in the field of zeolite research and to share my own findings with the scientific community. The conference served as a valuable platform for the exchange of ideas, the exploration of emerging research directions, and the establishment of enduring connections with scholars from around the world.

《 レポート 》

The 21st International Zeolite Conference (IZC2025)
での活動報告書東京科学大学 横井研究室
豊田大翔

中国の大連で開催された21st International Zeolite Conference (IZC2025)と青島で開催されたPost-conference Forumに参加しました。大連と青島はともに海沿いの街であり、風はありつつとても蒸し暑い気候でしたが、美味しい海鮮料理や豪華な輝きを放ちながら立ち並ぶビル群の景色などを楽しむことができました。日本と比べて中国では果物の値段がとても安く、学会中でのLunchやCoffee breakの時にスイカやメロン、ライチなどたくさんの美味しいフルーツを楽しむことができました。

5日間にわたって大連で開催されたIZC2025では、世界中のゼオライト研究者が集まり最先端の研究内容を聞くことができ、その勢いや力強さを間近で感じることができました。私は、前回のバレンシアで開催されたIZC2022にも参加しており、その時と比べてやはり開催国である中国人たちの熱量を強く感じました。前回のIZCでは、機械学習(Machine learning)を用いた研究が少しトレンドだった記憶がありますが、今回は合成検討や触媒反応用のゼオライト開発に関する研究など多岐にわたる講演が行われていました。私は、この学会でNMRやIRなどの分析に関する講演に注目し会場を回っていました。NMRを用いたゼオライト研究では、プローブ分子やイオンをサンプルに吸着・交換させたり、別の評価基準を用意してNMRの結果と比較するなど自分では思いつかないような興味深いアイデアがたくさんありました。PhD. Sohrab Askarliが発表していた、外表面の六配位Alの触媒特性への影響を調べるために、吸着力が異なる2つのプローブ分子(n-ヘキサンとn-ペンチルアミン)を吸着させた試料を用いて、2D ^1H - ^{27}Al CP LG HETCOR NMRを測定することや、Dr. Eddy Dibが発表していた、同じ構造でわずかにSi/Al比が異なる試料の ^{29}Si MAS NMRから、Al分布と CO_2 吸着能の相関を観察する研究など新しい知識を得ることができました。

その中でも、Dalian Institute of Chemical Physics (DICP)のProf. Kuizhi Chenの講義は非常に興味深かったです。彼の発表では、異なるアルカリ土類金属でイオン交換したゼオライトの ^1H MAS NMRから、ゼオライト内のAl pairをその距離ごとに定量的に測定し、また水蒸気処理によりAl pair量がどのように変化していくのかを観察していました。ちょうど、中国に向かう前に彼のNMRを用いた酸点分布調査に関する論文を読んでおり、実際にお会いできた時は感動しました。昼食後に学会会場でディスカッションし、NMRの有用性や自分が疑問に思っていたことについて答えていただきました。例えば、 ^1H MAS NMRを測定するための前処理方法についてや、ゼオライトに含まれる水分子を無視して測定できるHahn echo法のメリット・デメリットなどについてご教授いただきました。最先端の ^1H MAS NMR研究をしているChen先生にお会いできたことに感謝し、自身の研究の底上げをしていきます。連絡先も交換しており、今後も連絡を取っていきたいと思います。

IZA General Assemblyでは、各委員会からの報告、投票や表彰式、今後の開催が予定されている国際学



図1. IZCポスター賞授賞式の様子

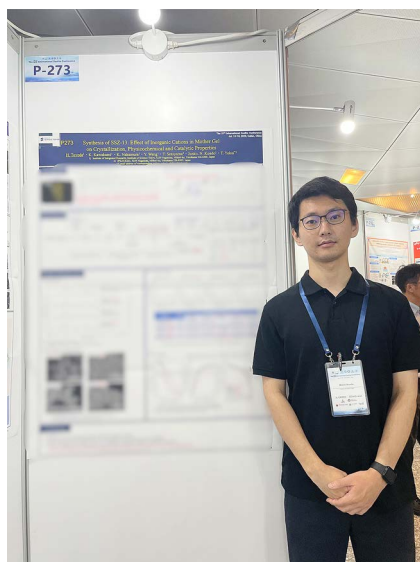


図2. ポスター発表での写真

会の紹介がありました。ZMPC2027が沖縄で開催され、IZC2031が横浜で開催されます。また、この場では発表されていませんでしたがICC2028も京都で開催されるので、日本の触媒研究の高まりを感じるとともに、数年後にはどのような研究がされているのか期待に胸が膨らみました。この表彰式では、同じ研究室のメンバーであるNatnicha Yotpanyaさんがポスター賞を受賞しました。非常に誇らしいことですし、自分も学会で受賞できるよう努めてまいります。

IZCでは、「Synthesis of SSZ-13: Effect of Inorganic Cations in Mother Gel on Crystallization, Physicochemical and Catalytic Properties」というタイトルでポスター発表を行いました。10人ほどの方にご質問いただき、とても有意義なディスカッションをすることができました。この発表では、SSZ-13合成時にカチオン量を変更した試料を調製し物性評価とETP反応評価を実施した内容で報告しました。カチオン量を変更して合成したSSZ-13の先行研究者としてProf. R. Gounderがおり、彼の論文と比較した質問がよくされました。KU LeuvenのDr. Sven Robijnsからは、基本骨格構造内でAlやカチオン量がどのように変わっているのか、そしてそれぞれの電荷バランスは保たれているのかという質問がされました。また、SSZ-13合成時にコロイダルシリカを用いているため、NaやKを



図3. IZC青島でのCoffee breakの様子

合成ゲルに加えていないにも関わらず、試料に含まれてしまっていると指摘いただきました。コロイダルシリカではなくフュームドシリカを用いることでこの懸念点が解消され、合成時の無機カチオンと反応結果の関係がより鮮明になるとアドバイスしていただいたので検討していきます。

青島でも同様に、著名な先生方の講演を聴くことができました。Jones先生のCO₂吸着に関する技術や、脇原先生のゼオライトの欠陥サイトを修復する技術など、多種多様な内容の講義を聞くことができました。その中でも、Irina Ivanova先生のIn-situ NMRで結晶化メカニズムを追跡した研究は非常に興味深かったです。合成ゲル調製時に、シリカ源を入れる順番を変えることでゼオライト構造が形成されていくメカニズムが変わるという内容で、さっそく自身の研究に取り入れて進めております。

今回のIZC2025に参加して、中国の様々な文化を体感しただけでなく、海外のゼオライト研究者との交流を深める素晴らしい経験をすることができました。最先端の研究報告から、自身の研究に活かせるようなアイデアを得ることができ、卒業に向けてゼオライトの理解をより深められるよう研究に邁進してまいります。

末筆ではございますが、「若手研究者海外渡航費用助成」によりご支援いただいたZMPC2018組織委員会並びに日本ゼオライト学会、そして関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

Report on the 21st International Zeolite Conference (IZC2025)Yokoi Laboratory, Institute of Science Tokyo
Xinbo Pang

The 21st International Zeolite Conference (IZC2025), held in the vibrant city of Dalian, China, was a pivotal event in the field of zeolite science and technology. Gathering world-renowned experts, researchers, and industry professionals, the conference provided an exceptional platform for sharing cutting-edge research, discussing emerging trends, and fostering international collaboration. As a participant, I found the event to be an inspiring academic experience that significantly broadened my perspective on the interplay between zeolite structure and catalytic functionality. In particular, the discussions on framework modifications and their impact on catalytic properties resonated strongly with my own research, which focuses on elucidating the influence of dealumination on metal dispersion. Presenting my work at IZC2025 not only deepened my understanding of this topic through valuable feedback from leading scientists but also opened new avenues for collaboration and future exploration in zeolite-based catalysis.

Personally, one of the highlights of IZC2025 was the opportunity to present my poster entitled “Effect of

Dealumination on the Loading of Metal Species into Zeolites.” The presentation attracted significant attention from researchers interested in both zeolite modification and catalytic metal dispersion. The ensuing discussions with experts from academia and industry were highly engaging, providing valuable feedback on the mechanistic understanding of dealumination and its role in enhancing metal loading and dispersion. These interactions not only helped refine my research perspectives but also opened potential avenues for collaboration.

In addition to my poster presentation, the keynote and plenary sessions offered a wealth of insights into the most recent advances in zeolite science. Renowned scientists shared pioneering research on novel synthesis strategies, advanced characterization tools, and innovative applications of zeolites in catalysis, adsorption, and energy storage. These sessions underscored the growing significance of combining experimental and computational



Fig. 1. Beautiful view from conference center

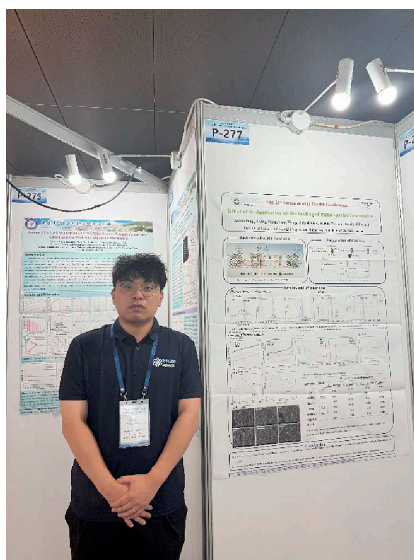


Fig. 2. My poster presentation

approaches to design zeolite-based materials with tailored functionalities, further reinforcing the relevance of my own work in addressing practical catalytic challenges.

One of the most compelling discussions at IZC2025 was the green synthesis of zeolites. In the context of the dual-carbon goal, greener and more environmentally friendly methods of zeolite synthesis can give zeolites the potential to be more sustainable and better serve industrial applications while maintaining excellent catalytic capabilities (Fig. 3 shows Prof. Xiao presenting the green synthesis of zeolites). Another noteworthy presentation was on the advanced characterization of zeolites. Research forward residual participating experts demonstrated the use of advanced characterization techniques to analyze the position of atoms and their changes in the zeolite pores, with vivid animations, which were very intuitive and fascinating. The topic resonated deeply with my own research interests. The ensuing discussion was both thought-provoking and inspiring, leading to potential ideas for future collaborations. These cutting-edge research explorations emphasized the versatility of zeolites and their potential to address a wide range of global challenges such as environmental sustainability.

Another remarkable aspect of the poster sessions was the strong focus on the relationship between zeolite framework modifications and their impact on catalytic metal dispersion. Several presenters shared compelling studies demonstrating how dealumination, coupled with precise characterization techniques, can significantly influence the distribution and accessibility of active metal

sites. These discussions resonated deeply with my own research, further reinforcing the importance of understanding framework chemistry as a foundation for rational catalyst design.

Moreover, the exchange of ideas during these sessions highlighted the growing trend toward combining structural tuning strategies, such as dealumination and ion exchange, with advanced in-situ and operando characterization methods. This integrated approach not only accelerates the development of highly efficient catalysts but also provides fundamental insights into structure–performance relationships, which are central to the future of zeolite-based catalysis.

Beyond the academic rigor of the conference, the city of Dalian left a lasting impression on me. Under the warm guidance of the conference organizers and the support of local volunteers, we had the chance to enjoy the city's beautiful coastline and relaxing seaside atmosphere. Strolling along the shore and sharing



Fig. 3. Plenary lecture from Prof. Xiao



Fig. 4. Poster Session in IZC2025



Fig. 5. Group photo of our laboratory

informal discussions with fellow researchers created an ideal environment for building meaningful connections and exchanging ideas in a more casual setting. The combination of Dalian's natural beauty and welcoming culture added a memorable dimension to the conference experience, making it both academically rewarding and personally enriching.

The 21st International Zeolite Conference (IZC2025) was a profoundly enriching experience, providing me with the opportunity to learn from leading experts in zeolite science and to engage in inspiring discussions with researchers from around the world. The conference

served as an invaluable platform for exchanging ideas, exploring emerging trends, and building meaningful professional connections. In conclusion, this event has significantly broadened my scientific and professional horizons. I am now more motivated than ever to continue pursuing excellence in research and to explore new opportunities for collaboration within the global zeolite community. The insights and relationships gained at IZC2025 will undoubtedly have a lasting impact on my future academic endeavors, and I look forward to the next opportunity to with my peers in the zeolite community.

《 レポート 》

Report on the 2025 International Zeolite Conference

Wakihara Laboratory, The University of Tokyo
Hanlong Ya

1. Introduction to the Conference

The 21st International Zeolite Conference (IZC) was held from July 14 to July 18, 2025, in Dalian, China. As one of the largest and most influential conferences in the field of porous materials, the conference brought together researchers from all over the world. The event was jointly organized by Jilin University and the Chinese Zeolite Association (CZA), with the aim of advancing global collaboration and knowledge exchange in zeolite science and its industrial applications.

The conference featured six parallel sessions running simultaneously throughout the week. Topics covered wide and cutting-edge research areas, including zeolite synthesis, advanced characterization techniques (e.g., operando spectroscopy, synchrotron radiation), catalytic applications, gas adsorption and separation, direct air capture (DAC), and computational modeling. In addition to plenary and keynote lectures by internationally renowned scholars, the program included oral presentations and poster sessions, offering rich opportunities for academic exchange and industry interaction.



Fig. 1. IZC venue

2. Knowledge and Insights Gained

During the conference, I explored a wide range of research themes and technological innovations. What impressed me a lot were the presentations on the rational design of zeolite structures and advanced separation mechanisms. Additionally, in the gas separation sessions, several talks addressed the role of zeolites in separating small molecules such as CO₂, CH₄, and C₂H₂.

Operando spectroscopy emerged as a particularly exciting topic. On the first day, Dr. Bert Weckhuysen delivered a compelling plenary lecture titled “Operando Spectroscopy and Microscopy of Zeolite-Based Catalysts.” His presentation showcased real-time characterization of intermediate and phase transformations. Similarly, Dr. Zhu’s study using operando X-ray absorption spectroscopy (XAS) provided detailed insights into copper species in Cu-ERI zeolites, showing that the Cu/Al ratio critically affects reducibility and methanol productivity.

Prof. Wang presented a breakthrough in the single-pass conversion of syngas to C₂ oxygenates by developing a dual-site methanol-carbonylation catalyst. This system reduced the CO/CH₃OH ratio requirement from ≥30/1 to ~2, enabling high CO conversions and ~90% selectivity for acetic acid or ethanol—an unprecedented achievement.

Prof. Shang introduced the molecular trapdoor mechanism, enabling invertible separation of Xe and Kr by tuning door-keeping cations in LTA zeolites. This innovative concept challenges conventional sieving logic and offers promising applications in noble gas separation.

3. Academic Activities at the Conference

During the conference, I also presented a poster titled “Two-Order-of-Magnitude Enrichment of Trace N₂O in

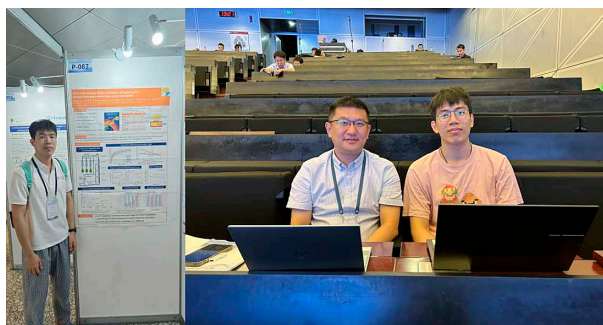


Fig. 2. Left: poster presentation. Right: discussion with Prof. Xu

Sludge Sintering Exhaust Gas Using 13X Zeolite.” My research focuses on the selective separation of CO_2 and N_2O using cost-effective 13X zeolite under industry-resembling conditions. During the poster session, I received valuable feedback from many researchers.

In particular, I had a meaningful discussion with Prof. Xu, an expert in XRD refinement. His practical advice and experience were highly relevant to my research, especially in the structural analysis of ion-exchanged zeolites. The insights I gained will directly support the advancement of my ongoing work.

4. Outlook and Future Perspective

Participating in the conference was an invaluable experience. The opportunity to contact leading experts and learn about cutting-edge advancements has expanded my academic vision and strengthened my commitment to research. In the future, I aim to integrate advanced characterization techniques into my investigations. The concepts and technologies I encountered—such as trapdoor adsorption—offer exciting pathways for improving gas separation performance.

《 レポート 》

The 21st International Zeolite Conference 参加報告東京大学 小倉研究室
Nam Taeyi

2025年7月14日から18日にかけて、中国東北部の大連市にて、第21回国際ゼオライト学会(21st IZC)が開催されました。大連は海に面した都市であり、港湾・工業・観光の面で知られる地域です。会場近くの海は美しく、西洋風の建築物が多く立ち並び、夜景も魅力的でした。特に、海産物が名物として有名で、現地の料理も印象的でした。

21st IZCでは、合計602件の発表が行われ、その内訳は口頭発表が295件、ポスター発表が307件でした。ゼオライト、MOF、COFを中心とした様々な研究が発表されました。

研究テーマは大きく14の分野に分類されており、例

えば、Synthesis and Modification, Structure and Characterization, Catalysis, Theory and Modelling, Adsorption, Separation and Diffusionなどが挙げられます。口頭発表の中で興味を持った発表が2つあり、いずれも放射性物質を除去する自身の研究分野と深く関係していました。

1つ目は、Soochow UniversityのShuao Wang先生による「Radiation synthesis of crystalline porous materials」についての発表です。発表内容は、MOFを用いて標的物質と材料の間に強い結合を形成するための結合サイトの設計や、その結合サイトを制御することで、放射性物質であるストロンチウム-90、テクネ

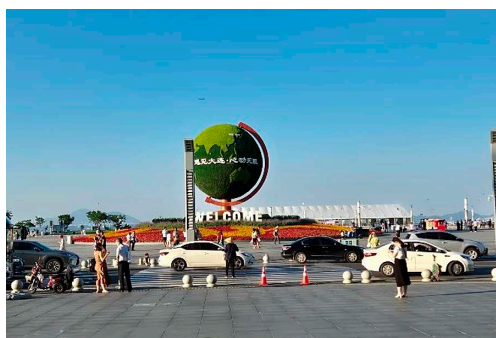


図1. 会場から望む大連の風景



図3. 大連名物の海鮮料理



図2. 大連の夜景



図4. 学会のメイン会場

チウム-99, ラドン-222, クリプトン-85, キセノン-133を除去する研究, さらに放射線を照射することでNa-AおよびZIF-8の合成を目指す研究でした。現在取り組んでいる自身の研究は, ゼオライトを用いて放射性ストロンチウムを除去することを目的としているため, MOFを用いた放射性物質の除去方法は印象的でした。特に, 放射性物質に対して高い吸着性能を有し, 構造を制御することで多様な機能を実現できる点は, 結晶骨格が比較的固定され構造調整が難しいゼオライトでは困難であった課題に対応できるため, 興味深かったです。さらに, ゼオライトと比較して, MOFは細孔径や化学的性質を柔軟に調整できるため, 応用の幅広さに驚きました。一方, MOFはゼオライトに比べて熱的安定性や長期耐久性に劣るという課題もあり, この点を解決することが今後の放射線を伴う高温環境下での実用化に向けた重要な課題であると考えました。こうした課題を解決できれば, 将来的に放射性物質除去技術の発展に大きく寄与する可能性があると感じました。

放射性ストロンチウムだけでなく, トリチウム(三重水素)の分離技術に関する内容も非常に興味深いものでした。現在のALPS(多核種除去設備)においては, トリチウムの除去は困難とされています。その理由は, トリチウムが水分子中の水素原子として存在しており, 化学的性質が通常の水(H₂O)とほぼ同一であるためです。そのため, 蒸留やイオン交換といった従来の手法では効果的な分離ができず, 特殊な同位体分離技術が必要とされます。そこで, Shuao Wang先生は, MOFを用いた触媒的プロトン交換を利用した新しい水素同位体分離プロセスを提案しています。具体的には, Crを含むMOFであるMIL-101(Cr)を使用して, 特異なプロトン移動経路を利用することで, 同位体交換におけるエネルギーを低減しました。さらに, MIL-101(Cr)を水蒸留システム(WD)に組み込むことで, 従来の液-気二相交換に代わり, 固-液-気の三相質量移動を実現し, 熱力学的制約を解決しています。その結果, トリチウムと水分子における高い分離効率を得ることに成功しました。こうした新しい分離技術はトリチウム水の浄化において重要な役割を果たす可能性があると感じました。従来技術ではほとんど不可能とされてきた課題に対して, 新しいアプローチによって解決の手掛かりを示している点は, 今後の実

用化に向けた大きな進展だと感じました。

2つ目は, The University of Western OntarioのYining Huang先生による「Understanding Xe and Kr adsorption in MOFs at the atomic level using solid-state NMR spectroscopy」についての発表です。発表内容は, MOFである α -Mg₃(HCOO)₆を用いてクリプトン-83およびキセノン-129の除去を目的とした研究でした。これらの元素は, 化学的に不活性で常温・常圧下では気体として存在し, 核分裂や核燃料の再処理過程で生成された際にも他の物質と化学的に結合しにくく, 揮発性が高いため, 気体として環境中に放出されます。また, α -Mg₃(HCOO)₆に吸着されたクリプトン-83およびキセノン-129について, 固体NMRと分子動力学(MD)シミュレーションを用いて, α -Mg₃(HCOO)₆中における吸着サイトを同定することを目指しました。¹²⁹Xe固体NMR測定の結果, 観測された¹²⁹Xeシグナルは同じ異方性環境を示す一定の形状を持っており, ローディング量(測定試料の量)を変えても化学シフトの位置に変化がないことが確認されました。これらの結果から, キセノンは常に同一のサイトに存在していることが示唆されます。さらに, 分子動力学(MD)シミュレーションの解析によって, キセノンはMOFのリンカーの役割を果たす水素の近くに位置していることが示されました。一方, α -Mg₃(HCOO)₆における⁸³Kr固体NMR測定では, 幅広い⁸³Krシグナルのパターンが観測され, クリプトンがMOF骨格と相互作用していることが確認されました。また, 低ローディング条件においても未吸着の気体由来する⁸³Krシグナルが見られたことから, クリプトンはキセノンと比較してMOFとの相互作用が弱いことが示されました。さらに, 分子動力学(MD)シミュレーションの結果, クリプトンはキセノンよりも高い移動性を有することが明らかとなりました。

Yining Huang先生の研究を通じて, 同じ希ガスであっても, MOFとの相互作用の強さや拡散挙動が大きく異なることを, 固体NMR測定と分子動力学(MD)シミュレーションの両面から明確に示していた点が興味深いと感じました。特に, キセノンが特定のサイトに固定される反面, クリプトンはMOFとの相互作用が弱く, より高い移動性を示すという結果は, 今後のガス分離材料の設計において重要な知見であると感じました。また, 実験データとシ

ミュレーション結果を組み合わせることで、材料と標的物質の相互作用メカニズムを理解するアプローチは、自身の研究にも応用可能であり、大変参考になりました。このように、自身の研究と関連性の高い発表を拝聴する経験は、研究の視野を広げ、今後の研究方針を明確にするうえで、大変有意義な機会となりました。

21st IZCを通じて、様々な大学の先生方と交流する貴重な機会を得ることができました。指導教員である小倉先生や、同じ研究室のShuranさんを含めて、東京大学の脇原先生、脇原研究室の特任助教であるJie Zhu先生、University of Massachusetts AmherstのWei Fan先生、Tsinghua UniversityのZhendong Liu先生など、国内外で活躍されている先生の方々と直接お話しすることができ、大変有意義な時間となりました。交流の場では、自身の研究内容について説明し、研究の目的やアプローチ、得られた成果に関して意見をいただくことができました。また、先生方の専門分野における最新の研究動向や、今後注目されるテーマについて直接伺うことができ、世界的な研究の流れを理解するうえでも大変参考になりました。さらに、研究に関するディスカッションを通じて、自身の研究に改善すべき課題を明確にすることができました。今回の交流を通じて得られた知見やアドバイスは、今後の研究方針をより具体的に検討するうえで重要な指針になると感じています。このような国際学会ならではの貴重な経験は、研究者としての視野を大きく広げるとともに、将来のキャリア形成にも大きな意味を持つものであり、今後の研究活動に積極的に活かしていきたいと考えています。

私の口頭発表は、7月18日(金)の最初のセッションで行われ、「Adsorption, Separation and Diffusion」に関連する発表の1つとして位置づけられていました。発表タイトルは「Elucidation of Cs⁺ ion exchange behavior using various types of zeolites」です。研究背景として、2011年の福島第一原子力発電所事故により放射性セシウムが環境中に放出され、放射性物質の除去は課題となっています。ゼオライトはセシウムに対する高いイオン交換容量、優れた構造安定性を有し、さらに国内での安定供給が可能であることから、放射性セシウム除去に広く利用されています。しかし、セシウムイオン交換挙動は、ゼオライトの骨格構造、SiO₂/Al₂O₃比、OSDA(有機構造規定



図5. 各大学の先生の方々と交流

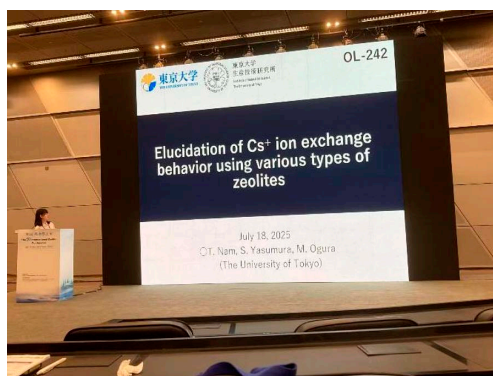


図6. 21st IZCで口頭発表の様子

剤)の違いなど、様々な要因によって影響を受けることが報告されています。そこで本研究では、骨格構造とSiO₂/Al₂O₃比、OSDAが異なるゼオライト(LTA, FAU, MOR, MFI, CHA)を用いて、セシウムイオン交換挙動を検討しました。その結果、セシウムと高いイオン交換挙動を示すゼオライトの特徴として、Na型ゼオライト、8員環を有するゼオライト、そしてSiO₂/Al₂O₃比が高いゼオライトであることが明らかになりました。これらの知見は、セシウム除去のための吸着材設計の最適化に寄与すると考えています。

21st IZCを通じて、様々な大学や研究機関の研究者の方々から貴重な質問やコメントをいただき、自身の研究に対する新たな視点や、今後の改善に向けた具体的なヒントを得ることができました。特に、異なる分野の研究背景を持つ研究者からの質問は、自身では気づかなかった観点を示唆するものであり、これまでの研究を再評価するとともに、新しい課題設定や研究アプローチを検討する大きなきっかけ



図7. 質疑応答の様子

けとなりました。このような経験は、今後の研究活動において多角的な視点を取り入れ、実用面と学術面の双方で価値ある成果を目指すうえで有意義な経験であったと考えています。

おわりに、21st International Zeolite Conferenceの開催にあたり、ご尽力いただいた関係者の皆様に心より御礼申し上げます。また、本学会においてディスカッションや貴重なアドバイスをいただきました多



図8. 指導教員の小倉先生と同研究室の博士課程のShuranさんと撮影した記念写真

くの研究者の皆様、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。さらに、本学会への参加にあたり、日本ゼオライト学会より旅費・滞在費のご支援を賜りましたことに深く感謝申し上げます。今回の経験を通じて得られた知見や交流は、今後の研究活動を進めるうえで大きな糧となりました。引き続き、研究に精進し、学会の発展に少しでも貢献できるよう努めてまいります。

《 レポート 》

Report of the IZC

Ogura Laboratory, The University of Tokyo
Shuran Liu

The 21st International Zeolite Conference (21st IZC) was held from July 13th to 18th, 2025, in Dalian, China. Together with Prof. Ogura Masaru and Dr. Taeyi Nam, we joined this conference which focus on the microporous and mesoporous materials and their application.

This conference has totally 5 plenary speakers and I am impressed by the lecture that given by Prof. Fengshou Xiao. The title of the lecture is sustainable synthesis of zeolites. Prof. Xiao introduced different kinds of method that can be used in the synthesis of zeolites without using organic structure directing agent (OSDA). By reducing the usage of OSDA, the cost and pollutions during the production of zeolite can be decreased. In addition, not only the small-scale synthesis was done in the laboratory, but also the scaled-up equipment that can be using in industrial was developed. As a Ph.D. student in university, I always think about the results that obtained from the experiments and how to write them to a journal article. Prof. Xiao's lecture noticed me that the real application is also very important. We need to think about how our research results can be used in the real application.



Fig. 1. Opening ceremony of 21st IZC.

Another plenary lecture I want to mention is given by Prof. Christopher W Jones from Georgia Institute of Technology. The title of his lecture is direct air capture of carbon dioxide with nanoporous materials. Nowadays, large amount of greenhouse gas is released in to the atmosphere and the global temperature raised rapidly. To solve this problem, the technology of CO₂ capture and utilization need to be developed. Prof. Christopher W Jones use modified nanoporous materials which contain different kinds of amine groups. First, he studied the CO₂ adsorption behavior of primary, secondary and tertiary amine. After that, the effect of amine amount was also considered. Since this type of material is used in the air atmosphere. The effect of O₂ and H₂O was also discussed. His works on this topic were developed step by step and I think it is best to carry out the research based on the logistic and finally a couple of systemic works can be done.

On the evening of the 15th, I attended the poster presentation and discussed the topic of partial oxidation of CH₄ with students from KU Leuven. They used Cu-based zeolites, which could oxidize CH₄ to methanol at low temperatures using oxygen. In contrast, Fe-based zeolites could not catalyze the reaction between CH₄ and oxygen, and could only catalyze the reaction between CH₄ and N₂O. The difference in this property between Cu-based and Fe-based zeolites is a very interesting research topic. It gave me a clearer understanding of my future research direction.

On July 16th, before I present my work, I first become the chair of one secession. As the Chair of the session before my presentation, I was responsible for introducing the speaker, managing time effectively, and facilitating a smooth and engaging academic discussion. I began by delivering a brief but informative introduction of the



Fig. 2. I was chairing one section of the conference.



Fig. 4. The cruise ship where the banquet was held.

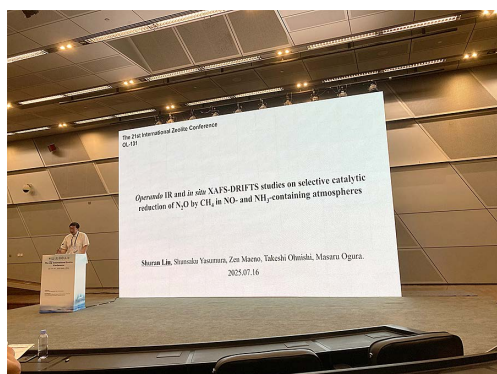


Fig. 3. I was presenting my works.



Fig. 5. Night view of Dalian.

speaker, highlighting their background.

After that I present my work, about the *Operando* IR and *in situ* XAFS-DRIFTS studies on selective catalytic reduction of N_2O by CH_4 in NO - and NH_3 -containing atmospheres. This was not my first time presenting at an international academic conference, and I was very familiar with the content of my talk. I successfully completed the presentation within the allotted time. The audience asked several questions, and I responded to them accordingly.

In the evening of July 17th, I attended the banquet that held by the conference. Many famous professors were also attended. The banquet was held on a cruise ship and we can enjoy the beautiful landscape of Dalian Port together with the delicious food. During the banquet, the international zeolite association presented awards to many professors who have made outstanding contributions in the field of zeolite. In addition, some professors

extended their self-composed song of zeolite, whose lyrics include multiple languages, bringing joy to all the attendants which from different countries. I also exchanged research ideas with several students from the University of Hong Kong.

Midway through the banquet, many people went up to the upper deck of the cruise ship to enjoy the beautiful night view of Dalian and the lights on the buildings along the shore. I discussed the CH_4 -SCR reaction with Professor Xiangju Meng and compared the similarities and differences between their cobalt zeolites and the Fe zeolites that I am researching. Time flew by quickly, and we returned to Dalian Port as the banquet came to an end.

On the last day of the conference, I attended Prof. Ji-angfeng Yang's presentation on the adsorption of N_2O and CH_4 . In my research, I use the reaction between N_2O and CH_4 to remove these two greenhouse gases, while

Prof. Jiangfeng Yang's report focused on adsorption using Fe-MOF materials. I discussed with him the issue of adsorption of these two gases on Fe zeolites.

After that, we left the venue for the airport and returned to Japan. Attending the 21st IZC broadened my in-

ternational perspective, allowed me to make new friends, and deepened my understanding of my research. I sincerely thank Japan Zeolite Association (JZA) for sponsoring this trip.

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2025年10月20日	The 7th International Symposium on Porous Materials (ISPM) 2025		東京・目黒区
10月29～30日	連合年会2025(第38回日本イオン交換研究発表会・第44回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会	秋田・秋田市
11月12～13日	第38回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	大分・大分市
11月13～14日	第44回無機高分子研究討論会	高分子学会無機高分子研究会	京都・京都市
11月27～28日	第41回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	富山・富山市
11月27～28日	膜シンポジウム2025“膜を究める”	日本膜学会	大阪・吹田市
12月15～20日	Pacificchem 2025		United States of America, Hawaii, Honolulu
2026年6月28日～7月2日	FEZA 2026		Italy, Naples
2027年1月24日～27日	7th EAZC		China, Fuzhou

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

第41回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会
協賛：一般社団法人日本粘土学会，公益社団法人石油学会，一般社団法人日本エネルギー学会，日本吸着学会，日本イオン交換学会，公益社団法人有機合成化学協会，公益社団法人日本化学会，一般社団法人触媒学会，公益社団法人化学工学会，一般社団法人日本地質学会，公益社団法人日本セラミックス協会，一般社団法人日本膜学会（順不同）

日時：2025（令和7）年11月27日（木）～28日（金）

会場：富山国際会議場

（〒930-0084 富山市大手町1番2号，TEL: 076-424-5931（代））

URL: <https://www.ticc.co.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 大久保達也 先生（東大）（60分，討論を含む）

「ゼオライト合成のリエンジニアリング (Reengineering of Zeolite Synthesis)」

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）

4) ポスター発表（縦210×横90 cmのボードを使用します。60分程度を予定）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい（要HDMI出力）。

講演申込：総合研究発表，一般研究発表，およびポスター発表を募集いたします。総合研究発表，一般研究発表，およびポスター発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可。ただし，発表時には，年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること）。2025年8月1日（金）より日本ゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞（学生部門，および一般部門：30歳以下（2026年3月31日時点））を設けます。エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。なお，ポスター発表は若手優秀講演賞の対象とはなりません。

本年度より，予稿の講演題目に英語タイトルの併記をお願いいたします。また，予稿および発表スライドの図表は英文を推奨いたします。

講演申込締切：2025年9月19日（金）

予稿原稿締切：2025年10月24日（金）（9月中に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：日本ゼオライト学会のホームページおよびメールでお知らせします。

参加登録費：本研究会の発表および参加には，参加登録が必要です。本年度はPayventによる登録および決済を行います。2025年8月1日（金）以降，下記URLから参加登録と参加費の支払いを行ってください。会員資格および登録手続きを行われた期間により参加費が異なります（次ページ表）。なお，研究発表会当日の参加登録はございませんのでご注意ください。

https://jza-online.org/events/registration_meeting

	事前第1期	事前第2期
申込期間	2025年8月1日(金) ～ 2025年10月24日(金) 24時まで	2025年10月25日(土) ～ 2025年11月26日(水) 24時まで
会員資格		
日本ゼオライト学会会員(個人会員)(不課税)		
一般会員	7,000円	8,000円
シニア会員 ^{※1} ・学生	3,000円	4,000円
法人会員企業の社員	7,000円 ^{※2}	8,000円 ^{※2}
協賛学会の会員(税込)		
協賛学会の個人会員	7,700円	8,800円
協賛学会の学生会員	3,300円	4,400円
会員外(税込)		
非会員	12,100円	13,200円

予稿集代を含みます。

※1：シニア会員 2025年4月1日に満65歳以上である方

※2：日本ゼオライト学会の法人会員企業は1社あたり3名まで無料とします。事前参加登録は必要です。

※企業展示：対面展示2名の参加登録費を無料とします。

※招待講演の講演者の参加登録費は無料です。

講演予稿集について：研究発表会の予稿集は「ゼオライト研究発表会講演予稿集」として参加登録者限定で、学会会場受付にて配布いたします(2025年11月27日発行予定)。

講演のキャンセルポリシー：講演予稿集の発行をもって発表が成立したと見なします。したがって、予稿原稿の提出以降に講演を取り下げることができません。予定していた登壇者が当日に発表できない場合は、共同研究者に代理発表をお願いいたします。

懇親会：2025年11月27日(木)講演終了後、富山県民会館8階(申込締切：2025年11月21日)

参加申込は研究発表会の参加申込フォーム内にありますので、参加申し込み登録時に申込をお願いいたします。

参加費(税込)：会員：8,000円、協賛学会員：9,000円、シニア会員：4,000円、学生：4,000円、非会員：10,000円

研究発表会の開催に関する最新の情報はホームページに随時掲載いたしますので、適宜ご覧いただきますようお願い申し上げます。

問い合わせ先：椿 範立(富山大学)、田口 明(富山大学)

TEL: 076-445-6925, E-mail: atagu@ctg.u-toyama.ac.jp(田口)

The 23rd International Zeolite Conference, 2031 の日本開催決定のお知らせ

東京科学大学 横井俊之

国際ゼオライト会議 (International Zeolite Conference, IZC) は、国際ゼオライト協会 (International Zeolite Association, IZA) が主催する、ゼオライト分野において世界最大規模の国際学術会議です。1967年に第1回がロンドンで開催されて以来、原則3年に一度開催されており、日本ではこれまで1986年の第7回大会 (開催地：東京) に一度開催されました。この第7回IZCを誘致・開催するにあたり、1984年に「ゼオライト研究会 (Japan Association of Zeolite)」が設立され、これが現在の日本ゼオライト学会の母体となっています。

2024年12月に開催された日本ゼオライト学会理事会において、2031年に予定される第23回IZCの日本開催を目指すことが正式に承認されました。これを受け、学会内にIZC誘致タスクフォースを立ち上げ、準備を進めてまいりました。その結果、2025年7月13日～18日に中国・大連で開催された第21回国際ゼオライト会議の会期中に実施されたIZAカOUNシル会議において、2031年開催予定の第23回IZCの日本開催が正式に決定されました。7月17日には、IZC総会にて本決定が広く参加者に周知されました。

現時点での開催概要は以下のとおりです：

会議名：The 23rd International Zeolite Conference (IZC 2031)

会 期：2031年6月30日 (月)～7月4日 (金)

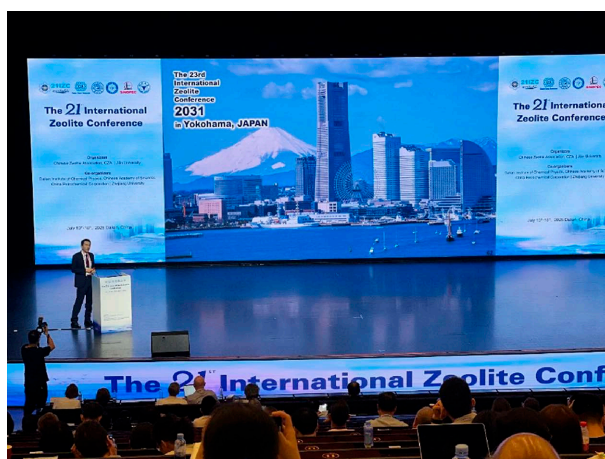
会 場：パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)

Chair：横井俊之 (東京科学大学)

Co-Chair：脇原 徹 (東京大学)

なお、次回の第22回IZCは2028年にアメリカ・フィラデルフィアにて開催予定です。その次、2031年はいよいよ日本開催となります。本大会は、ゼオライト分野における最新の研究成果を日本から世界に発信する絶好の機会であり、カーボンニュートラル社会の実現に向けたキーマテリアルとしてのゼオライトの重要性を広く訴求できる場ともなると考えております。日本ゼオライト学会のみならず、関連する学協会や産業界とも連携し、45年ぶりとなる国際ゼオライト会議の日本開催を盛大なものとするべく、鋭意準備を進めてまいります。

会員の皆様には、引き続きご支援・ご協力を賜りますよう、心よりお願い申し上げます。



写真、第21回国際ゼオライト学会中に開催された国際ゼオライト学会総会での筆者によるプレゼンテーション

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2025年10月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 17 千代田化工建設(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 18 東ソー(株) |
| 3 出光興産(株) | 19 (株)豊田中央研究所 |
| 4 エア・ウォーター(株) | 20 (株)中村超硬 |
| 5 エス・イーケムキャット(株) | 21 日揮触媒化成(株) |
| 6 ENEOS(株)中央技術研究所 | 22 日揮ホールディングス(株) |
| 7 (株)キャタラー | 23 日揮ユニバーサル(株) |
| 8 クラリアント触媒(株) | 24 日本ガイシ(株) |
| 9 コスモ石油(株)中央研究所 | 25 日本ケッチェン(株) |
| 10 (株)シナネンゼオミック | 26 富士化学(株) |
| 11 (株)島津製作所 | 27 マイクロトラック・ベル(株) |
| 12 新東北化学工業(株) | 28 水澤化学工業(株) |
| 13 住友化学(株) | 29 三井化学(株) |
| 14 セイケムジャパン合同会社 | 30 三井金属鉱業(株) |
| 15 太陽化学(株) | 31 三菱ケミカル(株) |
| 16 大陽日酸(株) | 32 (株)レゾナックユニバーサル |

編集後記

2020年のVol. 37より編集委員長を仰せつかり、現在に至ります。この間、コロナ感染症の影響で委員会はオンライン開催が中心となりましたが、現在はオンラインと対面を併用するハイブリッド形式へと移行しました。研究発表会も対面で実施され、記事内容について委員の皆さんと直接議論する機会が増えています。

同時に、この期間に対象となる多孔質材料はMOFやCOFへと広がり、研究テーマも二酸化炭素や炭素循環を強く意識した内容へと年々変化していることを実感します。今後5年ほどで、現在進行中の研究が社会実装に結びつき、その中でゼオライトがどのように活躍し、新しい展開を示すのか、大変興味深いところです。ゼオライトはやはり面白い—この思いを会員の皆様と共有するとともに、会員外の研究者へのアピールも含め、今後も情報発信に努めてまいりたいと考えています。

(T. T.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東京科学大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Institute of Science Tokyo, Tokyo*)

幹事

小笠原正剛 (秋田大)

Managing Editor

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

磯部元洋 (日揮触媒化成)

Motohiro Isobe (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

稲垣怜史 (横浜国大)

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*)

黒崎文雄 (レゾナックユニバーサル)

Fumio Kurosaki (*Resonac Universal Corp., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

田中俊輔 (関西大)

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

中坂佑太 (北大)

Yuta Nakasaka (*Hokkaido University, Sapporo*)

西堀麻衣子 (東北大)

Maiko Nishibori (*Tohoku University, Sendai*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原田梢平 (出光興産)

Shohei Harada (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉岡真人 (東ソー)

Masato Yoshioka (*TOSOH Corp., Shunan*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 42, No. 4 令和7年10月15日発行

発行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@as.bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印刷 株式会社 国際文献社

新世代BELSORPのフラグシップモデルに 新たなラインナップ

BET比表面積・細孔分布からガス・蒸気分離性能評価まで！

BELSORP MAX Xは、各種機能性材料の比表面積・細孔分布評価・各種ガス・蒸気の吸着量・吸着速度まで評価が可能です。このたび、高温蒸気吸着量測定・高圧ガス吸着量測定仕様が新たにラインナップされました。

高温蒸気吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X HT

●BELSORP MAX Xの機能に、吸着温度80°C（吸着質による）までのガス・蒸気（水蒸気・VOC）吸着評価が可能
アプリケーション：セメント・コンクリート・建材・デシカント空調・低温排熱利用・電池など

高圧ガス吸着量測定仕様

NEW

BELSORP MAX X HP

●BELSORP MAX Xの機能に、低温（LN₂）から高温までの高圧ガス（最大約900kPaまで）吸着量評価が可能
アプリケーション：CO₂削減（CCS/CCUS）・エネルギー貯蔵（CH₄/MCH/H₂）・空気分離など

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

- 測定範囲：比表面積：0.01m²/g～（N₂/Ar）、0.0005m²/g～（Kr）／細孔分布：直径0.35～500nm
- 極低圧領域から高相対圧まで最大4検体（高精度測定時：3検体）同時測定
- 測定時間を大幅短縮（バルブアクティブ制御・GDO）
- 低サンプル量での高精度測定が可能なフリースペース連続測定法（AFSM™）を採用
- Heガスフリーな高精度測定を実現（AFSM™2）
- BELSORPシリーズ共通制御ソフトウェアBELControl（CFR21 FDA Part11対応） **NEW**
- 解析ソフトウェアBELMaster（NLDFT/QSDFT/GCMC新カーネル搭載） **NEW**
- 大気に晒したくない材料の吸着評価を実現（AIRGUARD） **NEW**



		NEW	NEW	
		BELSORP MAX X HT	BELSORP MAX X HP	BELSORP MAX X
圧力計	1MPa	—	1台	—
	133kPa	6台	5台	6台
	1.33kPa	4台	3台	最大4台
	13.3Pa	—	2台	最大3台
空気恒温槽		80°C	50°C	50°C
測定範囲	N ₂ @77K	P/P ₀ =10 ⁻⁶ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997
	高圧吸着	—	～900kPa	—
	H ₂ O	P/P ₀ =～0.95@70°C	P/P ₀ =～0.95@40°C	P/P ₀ =～0.95@40°C



BELSORP MAX X・MAX X HT・MAX X HPの詳細な製品情報はこちら

マイクロトラック・ベル粉体評価一覧

粒子径分布、粒子形状観察（画像解析）、スラリー分散性（ゼータ電位/流動電位）、分散安定性、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、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、真密度測定、ガス分析、水銀ポロシメトリ

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: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail info@microtrac-bel.com

