

2024年3月20日(水)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3am] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行

◆ 日本語 ◆ 基調講演

9:10 ~ 10:00

[A1431-3am-01]

未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

○北川 宏¹ (1. 京都大学)

10:00 ~ 10:10

[3A143101-03-3add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

10:10 ~ 10:50

[A1431-3am-02]

ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

○羽田 政明¹、西田 吉秀¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

10:50 ~ 11:30

[A1431-3am-03]

機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

○金子 弘昌¹ (1. 明治大学)

11:30 ~ 11:40

[3A143101-03-6add]

インキュベーションタイム

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : PCP/MOFのさらなる発展 : 高機能化および新たな応用
開拓

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3am] PCP/MOFのさらなる発展 : 高機能化および新たな応用開拓

座長、シンポジウム関係者 : 阿部 竜、井上 明久、今泉 早苗、北川 進、堀毛 悟史

日本語 基調講演

9:05 ~ 9:55

[A1432-3am-01]

ナノ空間を利用した精密高分子創製

○植村 卓史¹ (1. 東京大学)

日本語 依頼講演

9:55 ~ 10:25

[A1432-3am-02]

プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

○阿部 竜¹ (1. 京都大学)

英語 依頼講演

10:35 ~ 11:05

[A1432-3am-03]

物質空間テクトニクス : PCP/MOFの高次構造制御と機能開拓

○山内 悠輔¹ (1. 名古屋大学 / クイーズランド大学)

日本語 依頼講演

11:05 ~ 11:35

[A1432-3am-04]

非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

○野呂 真一郎¹ (1. 北海道大学)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:30 会場 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3am] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:10 ~ 9:40

[A1433-3am-01]

熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

○小林 敬幸¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1433-3am-02]

低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉¹、宮原 英隆¹、万福 和子¹ (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ 基調講演

10:10 ~ 11:10

[A1433-3am-03]

熱工学の進展とCNへの挑戦

○花村 克悟¹ (1. 東京工業大学)

11:10 ~ 11:30

[3A143301-03-5add]

インキュベーションタイム

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3pm] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行、田村 興造

日本語 依頼講演

13:00 ~ 13:40

[A1431-3pm-01]

データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

○古山 通久¹ (1. 信州大学)

日本語 依頼講演

13:40 ~ 14:20

[A1431-3pm-02]

SPring-8を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

○河村 直己¹、高木 康多¹、河口 彰吾¹、山田 大貴¹、Ibrahima GUEYE¹、芦谷 拓嵩¹、尾原 幸治²、廣井 慧²、坂田 修身¹ (1. 公益財団法人 高輝度光科学研究センター、2. 島根大学)

日本語 依頼講演

14:20 ~ 15:00

[A1431-3pm-03]

多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

○村上 恭和¹、山本 知一¹、川見 洋一郎¹、松村 晶² (1. 九大、2. 久留米高専)

日本語 依頼講演

15:00 ~ 15:40

[A1431-3pm-04]

ハイスループットスクリーニングを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

○三上 仁志¹、土屋 洋人¹、神山 梓¹、迫田 昌史¹ (1. 本田技術研究所)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:35 会 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3pm] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

13:10 ~ 13:50

[A1432-3pm-01]

HGFタンパク質を用いた再生創薬

○安達 喜一¹ (1. クリングルフーマ株式会社)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

13:50 ~ 14:30

[A1432-3pm-02]

バイオベンチャーの挑戦—新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

○荒井 好裕¹ (1. ソレイジア・ファーマ株式会社)

14:30 ~ 14:55

[3A143205-07-4add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:55 ~ 15:35

[A1432-3pm-03]

飛び出す研究者が成功する時代 -GO OUT戦略

○坪田 一男¹ (1. 株式会社 坪田ラボ)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:10 会 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3pm] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

◆ 日本語 ◆ 基調講演

13:00 ~ 14:00

[A1433-3pm-01]

カーボンニュートラル時代の熱利用技術

○鹿園 直毅¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:00 ~ 14:30

[A1433-3pm-02]

サーモサイフォン式熱交換器を用いたkW級熱発電システムの開発

○玉木 脩二¹ (1. ヤンマーホールディングス株式会社)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:30 ~ 15:00

[A1433-3pm-03]

半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電

○松下 祥子^{1,2} (1. 東京工業大学、2. (株) elleThermo)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3vn] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行、田村 興造

日本語 依頼講演

15:55 ~ 16:35

[A1431-3vn-01]

グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測

○水上 渉¹ (1. 大阪大学)

日本語 依頼講演

16:35 ~ 17:15

[A1431-3vn-02]

マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発

○柏原 泰吾¹ (1. 住友化学株式会社)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3vn] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者 : 後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

日本語 依頼講演

15:55 ~ 16:35

[A1432-3vn-01]

デジタル技術による持続可能な医療

○上野 太郎¹ (1. サスメド株式会社)

日本語 依頼講演

16:35 ~ 17:15

[A1432-3vn-02]

難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

○玉田 耕治¹ (1. 国立大学法人山口大学 大学院医学系研究科)

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-3pm] 人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、三澤 弘明

◆ 日本語

13:05 ~ 13:40

[A1424-3pm-01]

ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

○西林 仁昭¹ (1. 東大院工)

◆ 日本語

13:40 ~ 14:15

[A1424-3pm-02]

酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

○大木 靖弘¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

14:25 ~ 15:00

[A1424-3pm-03]

無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

○北野 政明¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:35

[A1424-3pm-04]

窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

○押切 友也¹ (1. 東北大学)

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3am] アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：佐伯 昭紀、山方 啓、鳥本 司、白木 智丈

英語 Invited Lecture

9:05 ~ 9:25

[A1422-3am-01]

ナノチューブ材料の化学修飾に基づく新規発光性ナノ材料の開発

○白木 智丈^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大ICNER)

日本語 Invited Lecture

9:25 ~ 9:45

[A1422-3am-02]

多元系量子ドットの高収率合成とマルチカラー発光

○上松 太郎¹ (1. 大阪大学)

英語 Invited Lecture

9:45 ~ 10:05

[A1422-3am-03]

高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製

○石井 あゆみ¹ (1. 早稲田大学)

英語 Keynote Lecture

10:20 ~ 10:50

[A1422-3am-04]

Revolutionizing Optoelectronics: Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainability and Low-cost

○Aung Ko Ko Kyaw¹ (1. Southern University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture

10:50 ~ 11:10

[A1422-3am-05]

超耐久性を有する完全印刷プロセスによる多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池

○伊藤 省吾¹ (1. 兵庫県立大学)

英語 Keynote Lecture

11:10 ~ 11:40

[A1422-3am-06]

Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor

○Pichaya Pattanasattayavong¹ (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3pm] アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：横野 照尚、吉田 真明、山方 啓、穴戸 厚、鳥本 司

英語 Invited Lecture

13:00 ~ 13:20

[A1422-3pm-01]

固体窒素源を用いた可視光水分解用酸窒化物光触媒の開発

○久富 隆史^{1,2} (1. 信州大学、2. JSTさきがけ)

英語 Keynote Lecture

13:20 ~ 13:50

[A1422-3pm-02]

MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment

○Chechia Hu¹ (1. National Taiwan University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture

13:50 ~ 14:10

[A1422-3pm-03]

高分子半導体光触媒による太陽光一過酸化水素エネルギー変換

○白石 康浩¹ (1. 大阪大学)

英語 Keynote Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1422-3pm-04]

Withdraw

英語 Asia Special Lecture

14:50 ~ 15:20

[A1422-3pm-05]

Nonequilibrium separation and transfer of charge at interfaces

○Siowling Soh¹ (1. National University of Singapore)

英語 Invited Lecture

15:20 ~ 15:40

[A1422-3pm-06]

強結合現象に基づく水の物性制御

○福島 知宏¹ (1. 北大院理)

シンポジウム | 特別企画：生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3am] 生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

座長、シンポジウム関係者：深瀬 浩一、菅 裕明、石田 斉、竹中 繁織、津本 浩平、二木 史朗、和田 健彦、濱地 格

日本語

9:05 ~ 9:30

[A1423-3am-01]

分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

○藤井 郁雄¹ (1. 大阪公立大学)

日本語

9:30 ~ 9:55

[A1423-3am-02]

生体を超える超微量高感度検出を夢見て

○馬場 嘉信^{1,2} (1. 名大、2. QST量子生命科学研究所)

日本語

9:55 ~ 10:20

[A1423-3am-03]

細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

○永次 史¹、鬼塚 和光¹ (1. 東北大学多元物質科学研究所)

日本語

10:20 ~ 10:45

[A1423-3am-04]

糖鎖生命工学：糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

○佐藤 智典¹ (1. 慶應義塾大学)

日本語

10:45 ~ 11:10

[A1423-3am-05]

超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

○塩谷 光彦¹ (1. 東大)

日本語

11:10 ~ 11:35

[A1423-3am-06]

細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

○杉本 直己^{1,2} (1. 甲南大FIBER、2. 甲南大FIRST)

シンポジウム | 特別企画：グリーン固体触媒材料の精密設計

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 皿 G02(階段教室 小)

[G02-3am] グリーン固体触媒材料の精密設計

座長、シンポジウム関係者：井出 裕介、津野地 直、齊藤 寛治

◆ 日本語

9:05 ~ 9:36

[G02-3am-01]

バイオマス変換用固体触媒の開発

○福岡 淳¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

9:36 ~ 10:02

[G02-3am-02]

非定常反応によるCO₂・CH₄資源化に有効な機能集積型固体触媒○前野 禅¹ (1. 工学院大学)

◆ 日本語

10:02 ~ 10:28

[G02-3am-03]

表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計

○織田 晃¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 11:06

[G02-3am-04]

機械学習を用いた固体触媒開発

○鳥屋尾 隆¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

11:06 ~ 11:36

[G02-3am-05]

アンモニア低温合成用触媒の開発

○原 亨和¹ (1. 東京工業大学)

シンポジウム | 特別企画：化学者のための放射光ことはじめ—小角X線散乱による構造解析の基礎と応用

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3pm] 化学者のための放射光ことはじめ—小角X線散乱による構造解析の基礎と応用

座長、シンポジウム関係者：高谷 光、本間 徹生

◆ 日本語

13:05 ~ 13:45

[A1423-3pm-01]

放射光小角X線散乱—構造解析のための基礎理論

○竹中 幹人¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

13:45 ~ 14:15

[A1423-3pm-02]

材料評価のための放射光小角X線散乱測定装置の利用

○増永 啓康¹ (1. 高輝度光科学研究センター)

◆ 日本語

14:15 ~ 14:45

[A1423-3pm-03]

小角X線散乱による高分子集合体の構造解析

○秋葉 勇¹ (1. 北九州市大)

◆ 日本語

14:45 ~ 15:10

[A1423-3pm-04]

せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

○野田 隆史^{1,2}、高山 裕貴^{3,4}、桑本 滋生⁵、園田 健太郎¹、鷲津 仁志² (1. 日本精工株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学、4. ひょうご科学技術協会、5. 高輝度光科学研究センター)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:35

[A1423-3pm-05]

放射光X線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

○大元 智絵¹、河井 貴彦²、黒澤 一生²、山口 秀幸¹、山添 康介¹ (1. 味の素株式会社、2. 群馬大学)

シンポジウム | 特別企画：ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン, 電子, 光子がもたらす未来科学技術

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 G02(階段教室 小)

[G02-3pm] ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン, 電子, 光子がもたらす未来科学技術

座長、シンポジウム関係者：恩田 健、小野 利和、深澤 愛子、中村 一希、中嶋 琢也、湯浅 順平、廣瀬 崇至

◆ 日本語

13:05 ~ 13:35

[G02-3pm-01]

一次元らせん材料によるスピン偏極と円偏光検出

○石井 あゆみ¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

13:35 ~ 14:05

[G02-3pm-02]

CDおよびCPL分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

○近藤 吉朗¹ (1. 日本分光株式会社)

◆ 日本語

14:05 ~ 14:35

[G02-3pm-03]

励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機EL材料の開発

○相澤 直矢¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:35 ~ 15:05

[G02-3pm-04]

電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

○嘉部 量太¹ (1. 沖縄科学技術大学院大学)

◆ 日本語

15:05 ~ 15:35

[G02-3pm-05]

スピントロニクス素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

○西沢 望¹ (1. 北里大学)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3am] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが、新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか、材料開発現場では、概念や理論の構築に留まらず、MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは、多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に、ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する、MI応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:10

開会挨拶

日本語 基調講演

9:10 ~ 10:00

[A1431-3am-01]

未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

○北川 宏¹ (1. 京都大学)

10:00 ~ 10:10

[3A143101-03-3add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:10 ~ 10:50

[A1431-3am-02]

ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

○羽田 政明¹、西田 吉秀¹ (1. 名古屋工業大学)

日本語 依頼講演

10:50 ~ 11:30

[A1431-3am-03]

機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

○金子 弘昌¹ (1. 明治大学)

11:30 ~ 11:40

[3A143101-03-6add]

インキュベーションタイム

未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

(京大院理) ○北川 宏

Exploring Innovative Multi-element Nanomaterials in Unknown Search Space (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Hiroshi Kitagawa

We aim to create new materials with innovative functions by drawing out the latent potential of chemical elements to the fullest extent through the synergy of multiple elements. So, we are expanding materials search space into unknown areas, such as multi-element compounds and metastable phases. In terms of multi-element system, one may discover a variety of new phases (e.g., crystalline or amorphous phase) and design materials positively using diverse types of defects. As for metastable phases, one may develop new materials through kinetic-control processes or nonequilibrium synthesis, realize desired crystalline phases and physical properties, enhance ion diffusion, battery capacity, and catalytic reaction, and control reversible phases. We have also developed effective methods to create materials, including computational science/data science/high-throughput screening methods/nonequilibrium processes/in-situ measurements that are directly connected to informatics. The outcomes of this research area will be integrated to construct the science of the advanced usage of elements and the foundation for creating new functional materials.

Keywords : Multi-element; Alloy; Nanomaterials; High-throughput Screening; Catalysis

我々は、元素の潜在能力を最大限に引き出すと共に、元素の組み合わせがもたらす膨大な物質探索空間を開拓することにより、複数元素のシナジー効果による革新的な機能・物性を有する新材料を創出することを目的としている。物質探索空間を主に多元素系や準安定相などの未踏領域に拡大し、高効率に物質探索を行う手法の開発を行っている。多元素化では、様々な相（結晶相、アモルファス相、固溶相、規則相など）の発見や、多様な欠陥種を含む物質の開発が期待される。準安定相では、速度論的制御法である非平衡合成による新物質相の発見や所望の結晶相や物性の実現、イオン拡散や電池容量、触媒能の促進、可逆的な相制御等が期待される。本シンポジウムでは、元素の高度利用を基軸に新材料を効率的に探索するため、計算科学/データ科学/高スループット評価/非平衡プロセス/インフォマティクスに直結させたその場計測などを含む材料創製インフォマティクスについて議論する。

我々は長年、水と油の関係にある金属元素同士を原子レベルで混ぜ合わせ、新しい物質をつくり出す研究を推進してきた。その研究戦略には、構成元素が原子レベルでランダムに一樣に混じりあう合金（固溶合金）では、その組成比により連続的に電子状態、つまり、機能・物性を連続的に制御することが可能なことがあげられる。そのため、あらゆる元素を自在に混合して操る技術を構築できれば、目的の元素を他の元素の組み合わせで既存の元素を凌駕する新しい「元素」を生み出すことが可能となる。最近では、独自に開発した連続フロー型ソルボサーマル非平衡ナノ合金プロセスにより、任意の元素を任意の割合で混ぜる多元素ナノ合金の開発が実現化されようとしている。本講演では、当該科学技術を基盤に、材料創製インフォマティクスとハイスループット合成及びスクリーニングを用いた多元素ナノ合金の開発とそれら物性と機能について報告する。

ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

(名古屋工大) ○羽田 政明・西田 吉秀

Surface Characterizations of Multi-element High-entropy Nanoalloys by High-throughput Infrared Spectroscopy and Practical Application to Catalyst Discovery (*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology*) ○Masaaki Haneda, Yoshihide Nishida

Infrared (IR) spectroscopy is well-known technique to obtain an information on the surface chemical state of catalyst material. In this case, IR spectra of probe molecule adsorbed on the catalyst surface are measured. In this presentation, the experimental results concerning the relationship between the catalysis and the surface chemical state, estimated by IR spectroscopy, of multi-element high-entropy nano-alloy catalysts will be introduced. Our recent investigations focusing on high-throughput IR spectroscopy performed for practical application to catalyst discovery will also be introduced.

Keywords : High-throughput Infrared Spectroscopy; Catalyst Surface Characterization; Multi-element High-entropy Nano-alloy Catalyst

赤外分光法は分子の振動情報を得る手法で、様々な材料の構造解析に利用されている。一方、固体表面で進行する触媒反応を理解するためには、触媒材料の表面を選択的かつ高感度で観察することが重要である。この場合、表面に吸着させたプローブ分子の観察から固体触媒表面の化学状態を解析する手法が広く研究されている¹⁾。複数の元素種から構成される多元素ナノ合金は、元素種の組み合わせや組成、粒子径により触媒としての機能が異なることが報告されている²⁾。これまでに、非平衡法により合成した通常原子レベルでは混合しない CuRu 合金粒子の表面化学状態は Cu/Ru 組成により異なり、最も高い CO 酸化活性を示した $\text{Cu}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}$ では、Cu サイトや Ru サイトに吸着した CO 種とは異なる波数に 1 本の IR ピークを示すことを明らかにしており、Cu 原子との固溶化により孤立化した Ru サイトが高い触媒機能を発現することを見出した³⁾。このように多元素ナノ合金の触媒機能を理解するためには、吸着プローブ分子の赤外分光スペクトルを測定する手法が有効である。

多元素ナノ合金は従来の固定概念に囚われない元素の組み合わせが可能であることから、その探索空間は極めて広く、これまでの触媒探索手法では高機能な触媒開発は困難である。現在、材料創製インフォマティクスを活用することで、多元素ナノ合金の触媒としての未踏機能を開拓する研究を実施しているが、データを蓄積するためのハイスループット実験が必要である。赤外分光法を活用する表面解析においては、固体触媒表面の清浄化が前処理として必須であることから、通常は 1 サンプルの測定に 6 時間以上を要する。つまりハイスループット化のためには前処理工程を短縮することが必要であるが、固体触媒表面の清浄化が不十分であると高感度での測定は不可能である。そこで我々は前処理時間を短縮するのではなく、同時に複数のサンプルを前処理することで測定時間の短縮、つまり測定のハイスループット化を狙った。固体

触媒の赤外分光測定では *in situ* 測定が可能な分光セルを利用する。通常は1サンプルのみ測定ホルダーに固定するところ、本研究では7サンプルを同時にセットできる測定ホルダーを開発した(多連装 IR セル、図1)。多連装 IR セルを使用するために想定される課題を検討した。7種類のサンプルを同時に前処理するため、サンプルから発生する成分による二次汚染が懸念される。これは排気速度の速い排気システムを導入することで従来の1サンプルのみの測定と同じ結果が得られることを確認した。また7カ所にセットしたサンプルについて高精度で同じ結果が得られることを確認するため、同じ Pt/Al₂O₃ をセットしたサンプルについて CO 吸着種の IR スペクトルを測定した。図2に示すように、±5%程度の強度違いは見られるが、全てのサンプルについて Pt⁰ サイトに linear 型で吸着した CO 種のピークが同じ波数(2088cm⁻¹)で観察され、サンプルをセットする場所による影響はないことを確認した。

現在、改良型の多連装 IR セルを活用したハイスループット型赤外分光装置による多元素ナノ合金触媒の表面解析を実施しており、講演では得られた成果を紹介する。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

- 1) C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4951.
- 2) K. Kusada, H. Kitagawa, *Mater. Horiz.* **2022**, 9, 547.
- 3) B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, M. Haneda, W. Xie, Y. Nanba, M. Koyama, F. Wang, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2230.

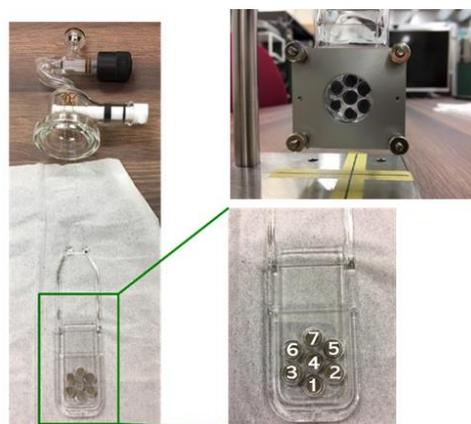


図1 ハイスループット型赤外分光法のための多連装 IR セル

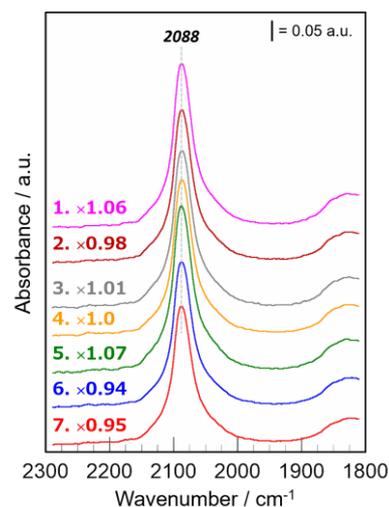


図2 多連装 IR セルにセットした Pt/Al₂O₃ に吸着させた CO 種の IR スペクトル

機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

(明大理工) ○金子 弘昌

Prediction of Catalytic Activity and Synthesis Conditions of Multielement Nanoalloy Catalysts with Machine Learning Model and Direct Inverse Analysis of the Model (*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Hiromasa Kaneko

By using chemical data, a mathematical model $y=f(x)$ can be constructed between features x , such as synthesis and process conditions including raw materials and reaction conditions, and objective variables y , such as properties and activities of molecules and materials. Then, we can predict new experiments, propose efficient ways to proceed with experiments, and design x values for which y has target values. In addition to the research related to chemical data and models, networking among researchers and social awareness activities will be presented.

Keywords : Multielement Nanoalloy Catalysts, Machine Learning Model, Catalyst Design, Direct Inverse Analysis, Feature Importance

多元素ナノ合金触媒の合成条件・製造条件やプロセス条件、および触媒の反応条件や評価条件を説明変数 x 、触媒活性や耐久性といった触媒性能を目的変数 y として、データを用いて機械学習により数理モデル $y=f(x)$ を構築する。モデルを用いることで実験前に x の値から y の値を予測できる。

多元素ナノ合金触媒の開発に必要なことはモデルの逆解析、すなわち y の目標値からそれを実現するための x の予測である。ただ一般的な逆解析は、 x の仮想サンプルを大量に生成し、それらをモデルに入力して y の値を予測し、予測値が良好な仮想サンプルを選択する、順解析を網羅的に繰り返す擬似的な逆解析にすぎない。これでは人が設定した x の探索範囲における y の予測にすぎず、当初想定しない条件でこそ発現する新機能の探索には対応できない。さらに、 x の数に対して指数関数的に潜在的な仮想サンプル数が増大するため、合成条件・製造条件やプロセス条件、および触媒の反応条件や評価条件を全て考慮した網羅的な逆解析は不可能である。

当研究室では、 y の値から x の値を直接的に予測する、すなわちモデルを直接的に逆解析する手法である直接的逆解析法を開発している。モデルの直接的逆解析により y の理想的な値からそれを達成するための x の値を予測できる。さらに y が複数、すなわち触媒性能が複数存在する場合でも全ての性能の目標値を満たす x の値を提案可能である。本講演ではモデル構築およびモデルの直接的逆解析による予測の検討結果を紹介する。

謝辞

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用
開拓

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3am] PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用開拓

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、井上 明久、今泉 早苗、北川 進、堀毛 悟史

多孔性配位高分子 (PCP) あるいは金属-有機構造体 (MOF) と呼ばれる材料群は、金属イオンと有機系リンカーからなる規則性3次元配列に基づいた多孔性構造を有し、無限とも言える多種多様なバリエーション、そして「孔」のみならず「骨格」自身が示す特異な「機能」ゆえに、ガス吸着による貯蔵、分離、捕捉、除去、および触媒変換、高感度検出をはじめとする様々な分野における応用が期待されています。今回のセッションでは、これらの機能から実用化への取り組み、さらなる高機能化に加えて、PCP/MOFの新たな応用開拓を期待させる最新の研究成果を共有し議論することで、さらなる発展に寄与することを目指します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

◆ 日本語 ◆ 基調講演

9:05 ~ 9:55

[A1432-3am-01]

ナノ空間を利用した精密高分子創製

○植村 卓史¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:55 ~ 10:25

[A1432-3am-02]

プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

○阿部 竜¹ (1. 京都大学)

10:25 ~ 10:35

休憩

◆ 英語 ◆ 依頼講演

10:35 ~ 11:05

[A1432-3am-03]

物質空間テクトニクス：PCP/MOFの高次構造制御と機能開拓

○山内 悠輔¹ (1. 名古屋大学 / クイーズランド大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

11:05 ~ 11:35

[A1432-3am-04]

非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

○野呂 真一郎¹ (1. 北海道大学)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

ナノ空間を利用した精密高分子創製

(東大院工) ○植村 卓史

Nanopores to Create Precision Polymers (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takashi Uemura

Designing nano-sized pores of metal-organic frameworks (MOFs) with a regular arrangement of reactive/interactive/responsive entities offers the possibility of universal polymer production and purification that cannot be accomplished by conventional methods. Use of their regulated and tunable channels for a field of polymerization allows multi-level controls of macromolecules and nanographenes. In addition, construction of nanocomposites between MOFs and polymers provides unprecedented material platforms to accomplish many nanoscale functions. We have also developed direct insertion of polymers into nanochannels of MOFs, which enables powerful macromolecular recognition and separation technologies with exceptionally high selectivity.

Keywords: MOF; Polymer; Nanographenes; Recognition; Separation

1. 緒言

核酸やタンパク質などの生体高分子は厳密に制御された一次構造を有し、明確に規定された高次集積構造を形成することで、生体内において高度な機能を発現している。これは現在の高分子化学の水準からするとまさに究極のシステムと言える。このような精巧な高分子構造・集積を産み出す鍵となるのは、細胞という組織化されたナノ空間内で DNA が持つ分子情報を正確に翻訳・複製・転写しているところにある。つまり、ナノスケールの空間に情報を組み込み、それを的確に表現することができれば、究極に構造が制御された高分子材料を創出できることを自然が示している。このような背景の元、我々は分子が規則的に配列した結晶性ナノ空間が新しい高分子制御場として機能するのではと考えた。特に金属イオンと有機配位子との自己集合により構築される多孔性金属錯体(MOF)を用いれば、これまでの多孔性材料とは異なり、ナノ細孔のサイズ、形状、周期性、表面機能を合理的に設計することができる。本講演では、MOF が有する特徴を駆使することで、従来法では達成できない高分子の合成・集積・分離が可能になることを述べる¹⁾。

2. MOF を利用した精密高分子合成・集積

MOF のナノ空間を重合反応場として利用すれば、得られる高分子の反応位置、立体規則性、分子量などの一次構造の制御が可能になる。例えば、MOF 空間内でラジカル重合を行うと、狭いナノ空間中で成長ラジカルが効果的に保護されるため、リビング重合的に進行する^{2a)}。得られた高分子の一次構造は、空間のサイズや形状、表面状態に応じて変化し、高イソタクチック高分子やキラル高分子の合成や、通常では達成できないシークエンスを持った共重合体を得ることもできた^{2b-c)}。

ベンゼン環が無数に繋がったポリアセンは、100年以上にわたり多くの研究者がその合成に挑んできたが、アセン分子は長くなると溶解性や安定性が大きく低下するため、実現には至らなかった。最近、我々は MOF 空間で前駆体高分子を制御合成した

後、熱変換を施すことで、長いものではベンゼン環が数十個以上繋がったポリアセンを初めて合成した (図1)^{2f)}。

MOFを鋳型とすることで、高分子の集積状態の制御もできる。例えば、MOFの骨格内で架橋重合を施すことで、鎖の配向が完全に一方向に完全に制御された高分子集積体や、単一モノマー分子の厚みしか持たない二次元超薄膜高分子を開発した^{2g,h)}。MOFの細孔内に異種高分子を取り込み、その鋳型を除去するという非平衡的な手法により、種々の高分子を分子レベルで混ぜることに成功し、元来、混じり合わない非相溶性高分子でも混合できることを実証した²ⁱ⁾。

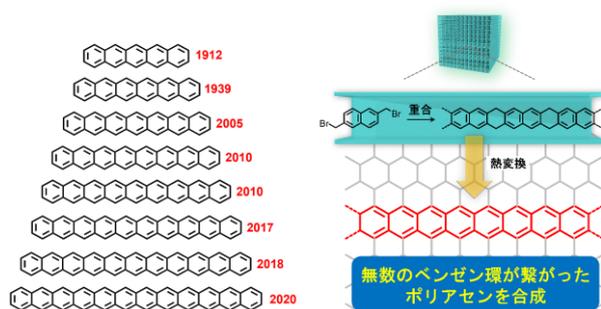


図1 アセン合成の歴史 (左) と MOF を用いたポリアセン合成 (右)

3. MOF を利用した精密高分子認識・分離

モノマーが無数につながった高分子は多種多様な構造を持つ。単一モノマーのみの重合体であったとしても、生成高分子の分子量には分布が生じ、複数のモノマーを使用した場合はシーケンスの乱れが出る。反応位置および立体規則性の制御も困難なことが多く、日常的に使用されている高分子材料は、様々な高分子鎖の混合物となっている。言うまでもなく、高分子の構造がその物性を決定するので、欲しい高分子のみを取り出し、分離精製を行うことは学術的・産業的にも非常に重要な課題となっている。MOFの規則性細孔を用いれば、糸まり状の高分子鎖を引き延ばして空間に配列できるため、鎖構造を余すことなく認識できる³⁾。これにより、分子量はもちろん^{3a)}、高分子鎖における末端基の違い^{3b,c)}、線状と環状の違い^{3d)}、共重合体中のモノマー組成^{3e)}でさえ見極める他に比類を見ない高分子認識・分離を実現した (図2)。

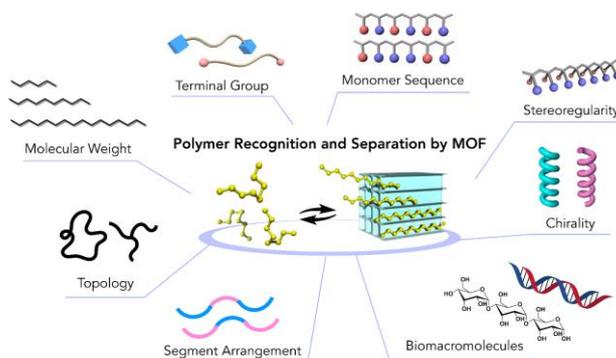


図2 MOF を使った高分子の認識・分離

- (1) (a) *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (b) *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017). (c) *Chem. Commun.* **54**, 11843, (2018). (d) *Matter* **3**, 652, (2020). (e) *Acc. Chem. Res.* **54**, 3593 (2021).
- (2) (a) *Chem. Commun.* 5968 (2005). (b) *Macromolecules* **41**, 87 (2008). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4917 (2010). (d) *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19565 (2019). (e) *Nature Commun.*, **9**, 329 (2018). (f) *Nature Synth.* **2**, 848 (2023). (g) *Nature Chem.* **5**, 335 (2013). (h) *Nature Commun.* **11**, 3573 (2020). (i) *Nature Commun.* **6**, 7473 (2015).
- (3) (a) *Chem. Sci.* **12**, 12576 (2021). (b) *Nature Commun.* **9**, 3635 (2018). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020). (d) *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 11830 (2021). (e) *Chem* **9**, 2817 (2023).

プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

(京大院工) ○阿部 竜

Construction of visible-light-driven photocatalytic water splitting systems using Prussian blue analogues (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Ryu Abe

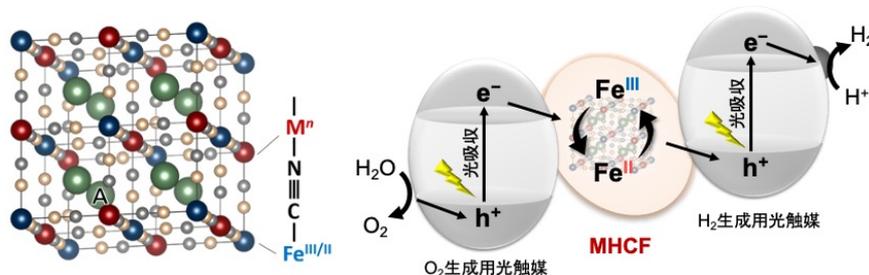
The construction of Z-scheme water splitting systems, which consist of two different photocatalysts and an electron mediator, is an effective approach toward harvesting a wide portion of the solar light spectrum; however, the success has often depended on the affinity between photocatalyst surfaces and electron mediator. Herein, an effective strategy for overcoming this issue is reported: activation of originally inactive materials *via* surface modification with metal hexacyanoferrate (MHCF) nanoparticles, thus expanding the choice of H₂-evolving photocatalysts. It is also disclosed that some MHCF nanoparticles function as effective solid electron mediators for achieving interparticle Z-scheme water splitting.

Keywords : Photocatalysts, Z-Scheme Water Splitting, Visible Light, Prussian Blue Analogues, Electron Mediators

光合成の二段階光励起を模倣した Z スキーム型水分解系は、非酸化物など種々の可視光応答型半導体が適用可能なことから、広範囲の太陽光スペクトルを利用する高効率水分解系の有力候補として盛んに研究されている¹⁾。Z スキーム型水分解系は、H₂生成用と O₂生成用の二種の光触媒と共に、両者間の電子伝達を担う電子伝達体からなる。当初は IO₃⁻/I⁻や Fe³⁺/Fe²⁺などのイオン系レドックス対が用いられてきたが、最近では Au や RGO などの導電性材料を用いた固体間 Z スキーム系も報告されている。しかし、意図した方向への電子伝達とそれに伴う水分解が進行するかの成否は、レドックス対の光触媒表面への吸着特性などに支配され、電子伝達の熱力学的要件を満たしていても水分解が進行しないことが多く、結果として成功例を制限してきた。

我々は、H₂生成用光触媒の表面を、プルシアンブルー類縁体のメタルヘキサシアノフェレート (MHCF) で修飾すると、MHCF 中の Fe^{III}/Fe^{II} サイクルを介して水溶液中のレドックス対の酸化が促進されることで H₂ 生成効率が発現または顕著に向上し、様々な新規 Z スキーム系の構築が可能になること、さらに MHCF が固体間 Z スキーム系の電子伝達体としても機能することも見出した²⁾。MHCF は M 種の変更により

Fe^{III}/Fe^{II} の酸化還元電位等を制御できるため、用いる光触媒材料に合わせた設計と高効率化が可能となる。



1) R. Abe, J. Tang et al., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.

2) H. Matsuoka, R. Abe et al., *Solar RRL* **2023**, 2300431 (12 page).

物質空間テクトニクス：PCP/MOF の高次構造制御と機能開拓

(名大院工¹・クイーンズランド大学²) ○山内 悠輔^{1,2}

Materials Space-Tectonics: Higher-Order Structural Control and Functional Exploration of PCP/MOF (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²University of Queensland)
○Yusuke Yamauchi^{1,2}

PCPs/MOFs, with their large surface area, hold promise for diverse applications. However, the presence of organic sites within the framework limits electrical conductivity, making PCPs/MOFs unsuitable for electrochemical applications like energy storage/conversion. Utilizing molecular templating and polymer coating, we achieve precise control over PCP/MOF morphology and pores on a meso-to-macro scale. Direct thermal decomposition of these PCPs/MOFs allows for functional exploration.

Keywords: Porous Materials; Carbon

PCP/MOF は、大きな比表面積を有し、広い用途への応用が期待されています。しかし、有機部位が骨格中に存在するため、電気伝導率が低く、エネルギー貯蔵・変換などの電気化学的な応用展開には不向きでした。我々のグループは、これまで PCP/MOF を前駆物質として用い、不活性雰囲気下で熱分解させる手法により、新しい多孔性炭素系物質を創出させてきました。これらの物質群は、従来の PCP/MOF とは異なり、高い電気伝導性と化学的・構造的安定性を兼ね備えています。

PCP/MOF を炭化する手法はこれまでいくつか報告はされてきましたが、我々のグループでは PCP/MOF を出発物質として利用し、一切の炭素前駆体を追加することなく、それらを不活性雰囲気下で「直接」熱分解する新たな条件と方法論を確立し、形態と細孔構造が精密にデザインされた新しい多孔性炭素材料を合成するプロトコルを世界に先駆けて発表しました。特に、蓄電池技術においては、この新材料が持つ高い電気伝導性が内部抵抗を低減し、ナノ細孔空間によってエネルギー密度や出力密度の向上をもたらします。同様に、触媒としての利用においても、無数のナノ細孔が無数の触媒活性サイトを露出させ、効率的な反応促進が期待されます。

現在まで、分子鋳型や高分子被覆などを用いて、PCP/MOF の形態や細孔をメソ～マクロレンジで高度に制御し、それらを直接熱分解させることで、機能の開拓を試みてきました。最近では、炭化物や金属・金属酸化物などと組み合わせた炭素複合材料など、新たな機能の創発にも貢献しています。本講演では、我々の一連の研究成果を紹介します。

References:

[1] J. Am. Chem. Soc., 134, 2864 (2012); [2] Nature Chem., 8, 638–639 (2016); [3] J. Am. Chem. Soc., 144, 9280–9291 (2022); [4] J. Am. Chem. Soc., 137, 1572–1580 (2015); [5] Nature Protocols, 17, 2990–3027 (2022); [6] Adv. Mater., 29, 1604898 (2017); [7] J. Am. Chem. Soc., 145, 9242–9253 (2023); [8] J. Am. Chem. Soc., 144, 17457–17467 (2022); [8] J. Am. Chem. Soc., in press.

非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

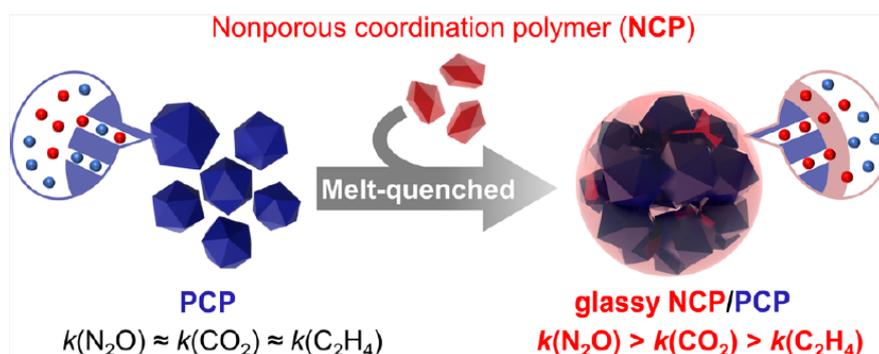
(北大院地球環境) ○野呂 真一郎

Vitrification of nonporous coordination polymers and their application to gas separation
(¹Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)○Shin-ichiro Noro

Gas separation is one of the porous functions, and many porous coordination polymers or metal-organic frameworks (PCPs or MOFs) have been investigated for their gas separation ability. On the other hand, researchers have yet to use nonporous coordination polymers (NCPs) without pores for gas separation. We have focused on the ability of nonporous organic polymer membranes to separate gas mixtures through gas dissolution and diffusion mechanisms and have found that selective gas permeation can be achieved by vitrification of NCPs.

Keywords : Porous Coordination Polymer/Metal-Organic Framework; Nonporous Coordination Polymer; Vitrification; Selective Gas Permeation

ガス分離は多孔性機能の一つであり、これまで多くの多孔性配位高分子・金属有機構造体 (PCP or MOF) でガス分離能が検討されてきた。一方で、細孔のない非多孔性配位高分子 (NCP) をガス分離に用いた研究者はこれまでいなかった。我々は非多孔性有機高分子膜がガス溶解・拡散機構により混合ガスを分離できることに着目し、NCP をガラス化することで選択的なガス透過が発現することを見出した (下図)¹⁾。本発表では、配位高分子をガラス化するための分子設計、NCP 結晶およびガラスの構造解析、NCP ガラスのガス透過性について紹介する。



1) Composite with a Glassy Nonporous Coordination Polymer Enhances Gas Adsorption Selectivity. X. Zheng, M. Kato, Y. Uemura, D. Matsumura, I. Yagi, K. Takahashi, S. Noro, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 1257.

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:30 会場 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3am] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

エネルギーの最終形態である“熱”を最大限に活用することで、省エネルギーとカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。理論の高度化、計測技術の発展、新材料の発見など、近年の熱エネルギー工学の発展には目を見張るものがあります。本セッションでは、使う熱や廃棄される熱の量を減らす技術 (Reduce)、熱を「熱のまま」再利用する技術 (Reuse)、熱を「他の形態に」変換して利用する技術 (Recycle)、すなわち、熱の3Rを中心に、この分野で活発に研究を展開されているアカデミアや企業の先生方にご講演を頂くことで、この分野の最新動向、課題、将来の展望などについて広く議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:10

開会挨拶

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:10 ~ 9:40

[A1433-3am-01]

熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

○小林 敬幸¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1433-3am-02]

低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉¹、宮原 英隆¹、万福 和子¹ (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ 基調講演

10:10 ~ 11:10

[A1433-3am-03]

熱工学の進展とCNへの挑戦

○花村 克悟¹ (1. 東京工業大学)

11:10 ~ 11:30

[3A143301-03-5add]

インキュベーションタイム

熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

(名大院工¹) ○小林 敬幸¹

Thermal Energy Recycling and Upgrading (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Noriyuki Kobayashi¹

Thermal energy has a lower energy density than other forms of energy, making its use more costly. To promote the use of thermal energy in the future, it is important to develop technologies to recycle or upgrade the quality of heat according to the form of thermal energy, such as compounds, hot water, and hot air, and it is also essential to develop materials with the capabilities to support these technologies. It is also important to design technologies that can use thermal energy in different ways when it is stored and then dissipated. In recent years, there has been a focus on thermal storage not only for energy saving in industrial processes, but also for electric vehicles. Furthermore, large-capacity storage is also attracting attention as a method for leveling the demand for electricity from renewable energy sources. The important performance indicators for any application are heat storage density, heat charge/discharge rate, and upgradability (temperature rise and temperature fall), but these performances are often competitive. Thus, the design must take into account the heat transfer rate, mass transfer rate, and chemical reaction rate, as well as material selection.

In this presentation, the concept of these technologies, recent trends, and examples of the speakers' efforts will be discussed.

Keywords : heat, thermal energy, technology, thermal energy storage, upgrading

熱エネルギーはエネルギー密度が他のエネルギー形態と比べて小さいため、その利用コストが大きくなる。将来の熱エネルギーの利用の促進には、化合物、熱水、熱風などの熱エネルギーの形態に応じて、熱をリサイクルしたり質的向上を図るアップグレードする技術の進展が重要であり、それを支える機能を有する材料開発も不可欠である。また、熱エネルギーを貯蔵した後で放熱する際の熱の利用形態に応じた技術設計も重要である。近年では工業プロセスの省エネルギー向けのみならず、電動自動車向けの熱ストレージとしても着目されている。さらに、再生可能エネルギー由来の電力デマンドの平準化のための一つの手法として、大容量のストレージとしても注目されている。何れの用途においても重要な性能指標には、蓄熱密度、蓄放熱速度、アップグレード性（昇温、降温）があるが、これらの性能は競合的であることが多く、材料の選択とともに伝熱速度、物質移動速度、化学反応速度を考慮した設計が求められる。

講演ではそれらの技術の概念と近年の動向や演者らの取り組み実例について述べる。

低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉¹・宮原 英隆¹・万福 和子¹

Heat utilization system using low-temperature regenerated clay adsorbent (¹*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Masaya Suzuki¹, Hidetaka Miyahara¹, Kazuko Mampuku¹

We conducted a demonstration test of an offline heat transport system using HASClay, a clay-based adsorbent that can be dried at temperatures below 100 degrees Celsius, with separate heat recovery locations and heat utilization locations. At the heat recovery site, waste heat of approximately 100 degrees Celsius generated by the gas engine cogeneration system equipment in the factory was used to dry the adsorbent by introducing it into a tank filled with 5.5 tons of Hasclay. Heat utilization was carried out at a swimming center 2 km away, and a tank filled with Hasclay was transported on a large trailer. At the swimming center, the high-temperature air generated by supplying high-humidity air from the heated pool to a tank filled with Hasclay was used as a heat source to heat the 25-meter pool and supply hot water for the bathrooms. Dry air at room temperature after being used for heating was used not only to ventilate the pool ceiling and heat the pool interior, but also to prevent condensation. In this offline heat transport demonstration test, 50 round-trip operations were conducted and a heat storage efficiency of over 90% was confirmed. The swimming center is still utilizing heat, and its running costs are in the black.

Keywords : Heat transport; clay-based adsorbent; waste heat; low temperature drying; HASClay

100度以下の低温で乾燥が可能な粘土系吸着剤ハスクレイを用い、熱回収場所と熱利用場所が異なる、オフライン型熱輸送システムの実証試験を行った。熱回収場所では、工場内のガスエンジン・コージェネレーションシステム設備にて発生する100度程度の排熱を用い、5.5トンのハスクレイを充填したタンクに導入することによって乾燥させた。熱利用は、2km離れたスイミングセンターにて行い、大型トレーラーにてハスクレイを充填したタンクを輸送した。スイミングセンターでは、ハスクレイを充填したタンクに温水プールの高湿度な空気を供給することにより発生する高温空気を熱源として、25mプールの温水加温と浴室に用いる温水供給を行った。加温に用いられた後の常温の乾燥空気は、プール天井内の換気やプール室内の暖房のみならず、結露防止としても利用された。このオフライン熱輸送の実証試験では、50回の往復運転を行い90%以上の蓄熱効率が確認された。このスイミングセンターでの熱利用は、今も行われており、ランニングコストは黒字となっている。

Advances in Thermal Engineering and Challenge to Carbon Neutrality

(School of Engineering, Tokyo Institute of Technology) ○ Katsunori Hanamura

Keywords: Thermal Contact Resistance; Heat Flux; Energy Conversion Efficiency; Phonon Engineering; Molecular Dynamics

For protection of global warming, many challenging researches for reduction of emission of carbon dioxide are conducting in thermal engineering from macroscopic and microscopic aspects though not directly as a DAC (Direct Air Capture). They are focusing on decrease in thermal resistance, increase in heat flux and energy conversion efficiency using phonon or photon engineering and molecular dynamics associated with nanoscale technologies and measurement skills.

Heat transfer is based on transport of vibrational motion waves (Phonons) with a various frequency. Using a nanoscale hall array (phononic crystal) in Fig.1(a), the frequency and the direction of Phonons, i.e., the heat flux can be controlled in a thin substrate. In an atomic scale, a superlattice structure made alternatively by two atomic GaN layers and two atomic AlN layers at the interface between a GaN semiconductor and a diamond heat spreader produces a spontaneous piezo-electric coherent wave transport to increase the heat flux to remove the hot spot generated around an area close to the Drain in the HEMT (High Electron Mobility Transistor) device as shown in Fig.1(b). In molecular and polymer scales, Triptycene-OH structure made on an Au surface provides a low thermal contact resistance since the water molecules intercalate into the clearance of the structure of the SAMs (Self Assembly Materials) to increase a chance of energy transport as shown in Fig.1(c). The measurement of molecular-level thermal properties of the SAMs is developed successfully with a high resolution through near-field radiation effect depending strongly on the distance between the top surface of molecules and a sharp probe edge as shown in Fig.1(d). Using a TWA (Thermal Wave Analysis) method, the thermal diffusivity of the sample with only a sub-millimeter size can be measured as shown in Fig.1(e). In Fig.1(e), the thermal diffusivities of an Erythritol-COF (Covalent Organic Framework) and a Mannitol-COF could be measured for thermal storage materials with a high heat transfer framework structure. In addition, a 13-Phage virus will become a candidate for high thermal diffusivity electric-insulators by an arrangement of orientation and a choice of decorating molecules as shown in Fig.1(f). For generation of electricity, a solar TPV (Thermo-Photo-Voltaic) system provides a high impact for the carbon neutrality. In this system, a tungsten emitter temperature rises by a concentrated solar energy, then the thermal radiation emitted from the tungsten emitter surface is converted into electricity, depending on bandgaps of the top and the bottom semiconductors as shown in Fig.1(g). On the other hand, thermal radiation with a long wavelength is almost reflected by the surface of Au-mirrorlike back electrode. Relating to this system, spectral control of near-field radiation by a pillar array structured surface is conducting as shown in Fig.1(h). Using the spectral control of radiation, a

temperature of a thin film made of silica beads in a transparent plastic matrix on an Ag layer becomes lower than the atmospheric one even in day-time as shown in Fig.1(i).

Many researches for carbon neutrality are successfully developed in a range of laboratory-scale. However, it is not easy to install those ideas into practical systems as a quantitative contribution for reduction of emission of carbon dioxide.

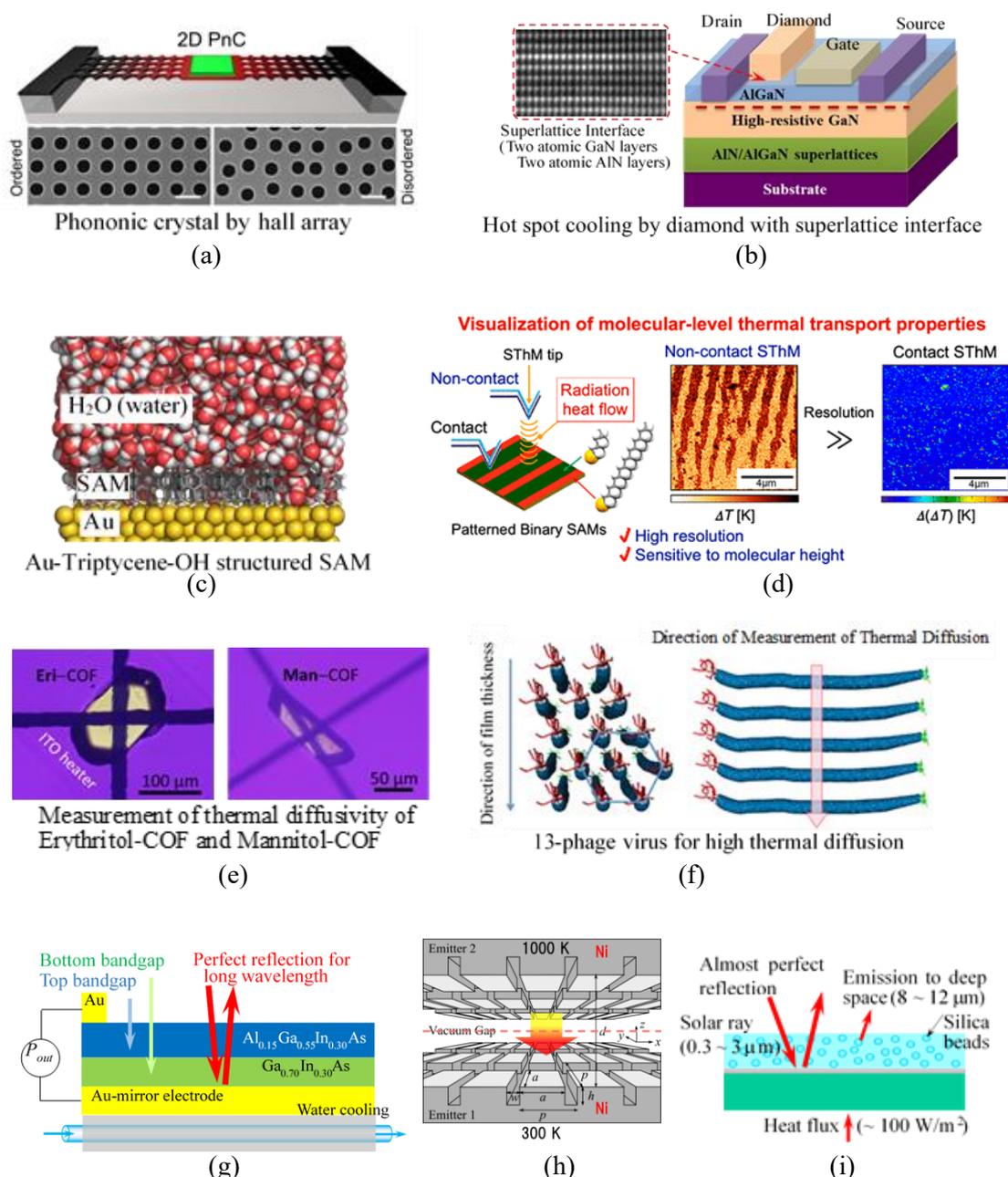


Fig.1 Various challenges to carbon neutrality from thermal engineering aspects

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3pm] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行、田村 興造

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが、新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか、材料開発現場では、概念や理論の構築に留まらず、MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは、多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に、ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する、MI応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

日本語 依頼講演

13:00 ~ 13:40

[A1431-3pm-01]

データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

○古山 通久¹ (1. 信州大学)

日本語 依頼講演

13:40 ~ 14:20

[A1431-3pm-02]

SPring-8を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

○河村 直己¹、高木 康多¹、河口 彰吾¹、山田 大貴¹、Ibrahim GUEYE¹、芦谷 拓嵩¹、尾原 幸治²、廣井 慧²、坂田 修身¹ (1. 公益財団法人 高輝度光科学研究センター、2. 島根大学)

日本語 依頼講演

14:20 ~ 15:00

[A1431-3pm-03]

多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

○村上 恭和¹、山本 知一¹、川見 洋一郎¹、松村 晶² (1. 九大、2. 久留米高専)

日本語 依頼講演

15:00 ~ 15:40

[A1431-3pm-04]

ハイスループットスクリーニングを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

○三上 仁志¹、土屋 洋人¹、神山 梓¹、迫田 昌史¹ (1. 本田技術研究所)

データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

(信州大先鋭研) ○古山 通久

Real-system Computational Chemistry for Data-driven Materials Development and Its Applications to Multi-elemental High Entropy Materials (*Research Initiative for Supra Materials, Shinshu University*) ○Michihisa Koyama

The challenges in applying materials informatics to functional materials are to predict not only functionality but also stability, and to realize activity prediction that incorporates the heterogeneity of the active site structure of the real system. The author has clarified the origin of the properties that differ from those of the bulk by first-principles calculations of real systems that incorporate the real system structure without simplification by using a supercomputer. In addition, about 10,000 data points have been accumulated using nano-alloy structural models. In order not only to discover active new materials but also to create materials useful to society, it is important to construct a digital twin corresponding to physical space (physical space) in virtual space (cyberspace) to explore and evaluate materials at a throughput that surpasses that of experimental science. The author will present the details of ongoing efforts and future prospects, based on concrete examples in the multi-elemental materials.

Keywords : Computational Chemistry; Multi-element material; Real-system; Digital Screening

マテリアルズ・インフォマティクスを機能材料に適用する際の課題は、機能のみならず安定性を考慮した予測すること、実在系の活性点構造の不均一性を取り込んだ活性予測を実現することである 1)。著者は、スーパーコンピュータを用いることで実在系構造を簡略化せずに取り込んだ実在系第一原理計算によりバルクと異なる特性の起源を明らかにしてきた 2-13)。さらに、ナノ合金構造モデルを用いたデータを約 10,000 点蓄積してきた。

単に活性な新物質を発見するのみならず、社会に役立つ材料を創製するために、物理空間（フィジカルスペース）に対応したデジタルツインを仮想空間（サイバースペース）に構築し、実験科学を凌駕するスループットでの材料の探索、評価を実現することが重要である 14)。著者らがこれまでに取り組んできた多元素材料を具体例とした取り組みの詳細と今後の展望について紹介する。

謝辞 本研究の一部は、科研費特別推進研究（20H05623）および環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」、科学技術振興機構 CREST（JPMJCR21B3）、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム「マテリアル事業化イノベーション・育成エコシステムの構築」により実施された。第一原理計算の一部は東北大学金属材料研究所の MASAMUNE-IMR 上で実施した。

1) Unfolding adsorption on metal nanoparticles: Connecting stability with catalysis, J. Dean, M. G. Taylor, G. Mpourmpakis, *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax5101.

- 2) Thermodynamic stability of Pd–Ru alloy nanoparticles: Combination of density functional theory calculation, supervised learning, and Wang–Landau sampling, Y. Nanba, M. Koyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15452–15461.
- 3) Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level In-sight into the Electronic Structure, D. Wu, K. Kusada, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, O. Seo, I. Gueye, J. Kim, L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3365–3369.
- 4) Thermodynamic Stabilities of PdRuM (M = Cu, Rh, Ir, Au) Alloy Nanoparticles Assessed by Wang–Landau Sampling Combined with DFT Calculations and Multiple Regression Analysis, Y. Nanba, M. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2484–2492.
- 5) Density Functional Theory and Machine Learning Description and Prediction of Oxygen Atom Chemisorption on Platinum Surfaces and Nanoparticles, D. S. Rivera Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6, 17424–17432.
- 6) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, K. Kusada, D. Wu, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, X. Quy Tran, T. Toriyama, S. Matsumura, A. Ito, K. Sato, K. Nagaoka, O. Seo, C. Song, Y. Chen, N. Palina, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Adv. Mater.* **2021**, 2005206.
- 7) An Element-Based Generalized Coordination Number for Predicting the Oxygen Binding Energy on Pt₃M (M = Co, Ni, or Cu) Alloy Nanoparticles, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6 (2021) 3218–3226
- 8) Electronic Structure and Phase Stability of Pt₃M (M = Co, Ni, and Cu) Bimetallic Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *Comput. Mater. Sci.* **2020**, 184, 109874.
- 9) NO Adsorption on 4d and 5d Transition Metal (Rh, Pd, Ag, Ir, and Pt) Nanoparticles: Density Functional Theory Study and Supervised Learning, Y. Nanba, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 28114–28122.
- 10) The Effect of SnO₂(110) Supports on the Geometrical and Electronic Properties of Platinum Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, T. Ishimoto, M. Koyama. *SN Appl. Sci.* **2019**, 1, 1485.
- 11) Theoretical study of tetrahedral site occupation by hydrogen in Pd nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Chem. Phys.* **2018**, 148, 034705.
- 12) Structural Stability of Ruthenium Nanoparticles: A Density Functional Theory Study, Y. Nanba, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27445–27445.
- 13) Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 736–740.
- 14) 特集：ありえない物質を作る “新元素”を生む現代の錬金術, *日経サイエンス*, **2024**, 54, pp. 28–39.

SPring-8 を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

(JASRI¹・島根大学²) ○河村 直己¹・高木 康多¹・河口 彰吾¹・山田 大貴¹・Ibrahima Gueye¹・芦谷 拓嵩¹・尾原 幸治²・廣井 慧²・坂田 修身¹

Analysis of Atomic Arrangement and Electronic States in Multi-element Nanoalloys using SPring-8 (¹JASRI, ²Shimane University) ○Naomi Kawamura,¹ Yasumasa Takagi,¹ Shogo Kawaguchi,¹ Hiroki Yamada,¹ Ibrahima Gueye,¹ Hiroataka Ashitani,¹ Koji Ohara,² Kei Hiroi,² and Osami Sakata¹

Multi-element nanoalloys are materials composed of many elements, and their crystal structures (including local atomic arrangements) and electronic states are of interest because of the potential for innovative functions that differ from the properties of each element. X-ray diffraction (XRD) to determine crystal structure and atomic arrangement, photoelectron spectroscopy (PES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) to determine element-specific electronic states are effective tools. In the case of multi-element nanoalloys, it is difficult to obtain detailed information on the atomic arrangement and electronic states. However, XRD, hard X-ray PES (HAXPES), and X-ray absorption and emission spectroscopy (XAS & XES) can be used for highly efficient and accurate analysis by utilizing their properties owing to SPring-8 with the low-emittance and high-brilliance synchrotron radiation X-rays emitted from undulator light source. Currently, in order to provide information for materials informatics, atomic arrangement and element-specified electronic states are analyzed by applying these methods to multi-element nanoalloys by promoting high-throughput and automation of these measurement methods. In this talk, we will introduce these techniques to elucidate the unique functionalities of multi-element nanoalloys from the viewpoint of atomic arrangement and electronic structure.

Keywords : Multi-element Nanoalloys; X-ray Diffraction, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Absorption and Emission Spectroscopy

多元素ナノ合金は複数種の元素から合成された物質であり、個々の単元素で構成される物質と異なる革新的な機能を発現する可能性を秘めているため、その機能発現メカニズム解明において、結晶構造（局所的な原子配列）や電子状態に興味を持たれている。結晶構造や局所原子配列の決定には X 線回折（XRD）、元素選択的な電子状態の決定には光電子分光（PES）や X 線吸収（XAS）が有用な手法として挙げられるが、多元素ナノ合金の場合、平均粒子サイズが小さい、含有元素量が少ない、構成元素種が多く区別が困難、等の理由から実験室系の XRD 装置や従来の PES や XAS 法では、感度や精度に問題があり、多元素ナノ合金に対する原子配列や電子状態に関する詳細な情報の取得が困難であった。

大型放射光施設 SPring-8 では、挿入光源アンジュレータからの低エミッタンス・高輝度放射光 X 線が利用可能であり、その特性を活かすことによって XRD、硬 X 線 PES（HAXPES）、および X 線吸収・発光分光（XAS・XES）という手法が高感度かつ高精度で実施可能である。これらの手法を多元素ナノ合金に適用し、原子配列や元

素選択的な電子状態の解析を進めている。また、マテリアルズ・インフォマティクスに寄与する情報の提供に向け、これらの手法のハイスループット化や自動化を実現し、現状では XRD 計測は 200 試料/日、HAXPES 計測は 10 試料/日、XES 計測は最大 5 試料の自動計測が可能となっている。また、実触媒環境での反応観察のための *in-situ/operando* 計測の開発にも取り組んでいる。本講演では原子配列および電子状態の視点から多元素ナノ合金特有の機能性解明を目指したこれらの手法について紹介する。

【謝辞】

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

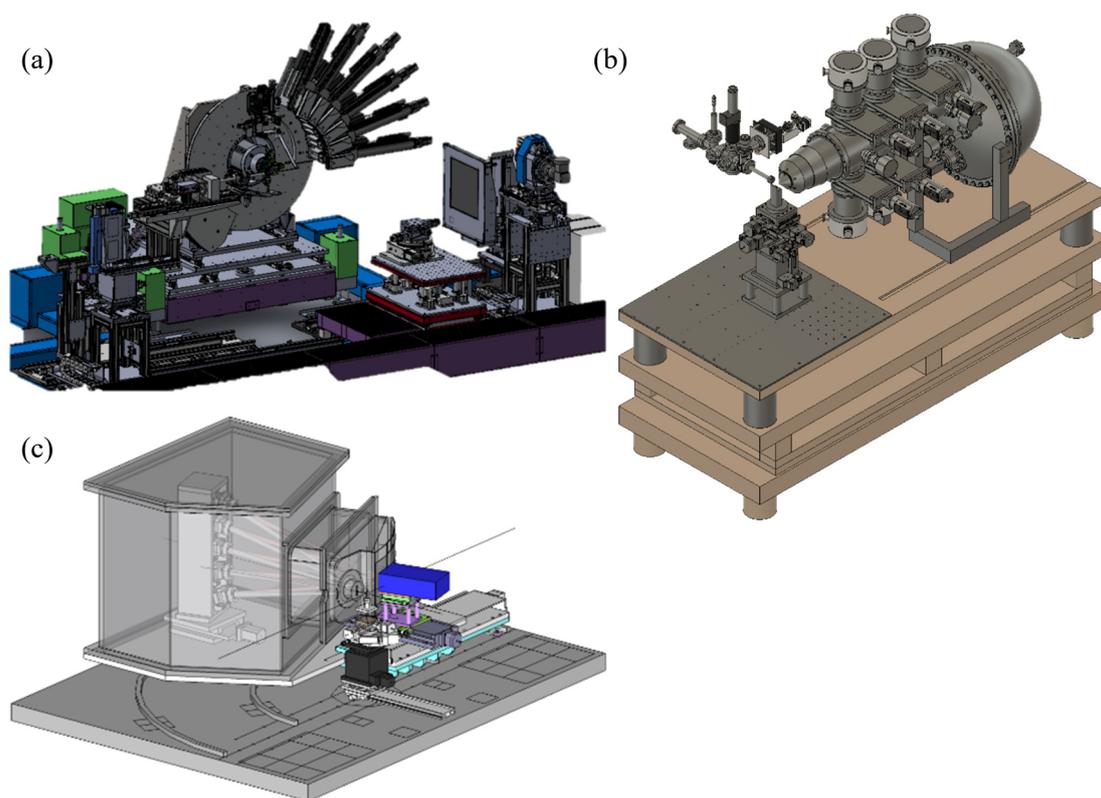


Fig. (a) High-throughput XRD measurement system at BL13XU, (b) HAXPES measurement system under actual reaction environment at BL46XU, and (c) High-efficiency XES measurement system at BL39XU.

多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

(九大院工¹、九大超顕微解析研究センター²、久留米高専³) ○村上恭和^{1,2}・山本知一^{1,2}・川見洋一郎²・松村晶³

Advanced Transmission Electron Microscopy for the Studies of Multi-Element Metal Nanoparticles (¹*Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University*, ²*The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University*, ³*National Institute of Technology, Kurume College*) ○Yasukazu Murakami,^{1,2} Tomokazu Yamamoto,^{1,2} Youichiro Kawami,² Syo Matsumura³

Progress in the science and technologies of multi-element metal nanoparticles inspires further development in the scientific measurements which allow for high-throughput data collection and analysis of the catalytic nanoparticles. Transmission electron microscopy can be a powerful tool for the multidisciplinary research of multi-element metal nanoparticles in terms of the morphology, crystal structure, chemical composition, valency, etc. However, it remains yet challenging to achieve the automated data collection/analysis in transmission electron microscopy, as the data quality is highly dependent on the proficiency of scientists. To tackle this problem, the authors attempt to develop basic methods regarding the automated data collection/analysis of catalysts nanoparticles using scanning transmission electron microscopy (STEM).

As displayed in Fig. 1, STEM provides an element-sensitive image, in which metallic nanoparticles can be highlighted due to the difference in the cross section of inelastic electron scattering from that of support material. To determine the positions of nanoparticles in a STEM image, the authors applied the method of *objective detection* with the aid of deep learning. The other method referred to as *segmentation* enabled further advanced image analysis: that is, the latter method identifies the unfavored portion in STEM, in which two nanoparticles are overlaid with reference to the incident electrons. Application of those methods to analytical electron microscopy promotes high-throughput collection of chemical maps obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and other such useful data.

This study was partly supported by “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling” from the Ministry of the Environment, Japan.

Keywords : Electron Microscopy; Deep Learning; Nanoparticle; Catalyst; Image Analysis

多元素ナノ合金触媒に対するハイスループット合成とマテリアルズインフォマティクスの推進に同期して、構造・状態解析を担う計測分野でも技術の革新が求められている。ナノ粒子の形状、結晶構造、化学組成、構成元素の価数等を多面的に評価できる透過電子顕微鏡法は、多元素ナノ合金触媒の解析に欠かせない基幹的な手法である。その一方、良質なデータの収集や、複雑な電子顕微鏡画像の解釈には熟練した研究者の作業に頼る場面が多い。このため電子顕微鏡は、データ収集・データ解析の自動化には縁遠い存在であったと言える。このような技術的問題を解決するために、著者等は走査透過電子顕微鏡法(STEM)におけるデータ収集・データ解析の自動化、高効率化に関わる要素技術の開発を進めている。

図1が示す通り、STEMでは電子の非弾性散乱断面積の違いに起因した、元素依存

性のあるコントラストが得られるため、像強度をもとに金属ナノ粒子と担体を区別することができる。著者等は、深層学習を用いた「物体検出」により、STEM 画像中の金属ナノ粒子の位置を高い確度で決定できる要素技術を整備した。これに続く最近の研究では、深層学習による「セグメンテーション」の技術をもとに、ナノ粒子の存在位置だけでなく、隣接する粒子の重なり具合など存在形態の細部を解析できる技術基盤を整えている。今後、これらの要素技術を分析電子顕微鏡に実装し、所望の金属ナノ粒子に対してエネルギー分散型X線分光法(EDS)による組成分析等を高効率で実施できる技術を確認する計画である。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

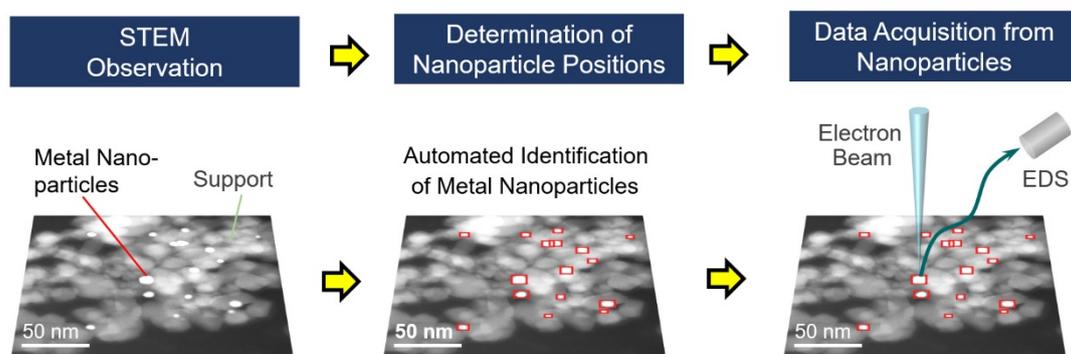


図1 多元素ナノ合金の電子顕微鏡による自動解析のワークフロー。

Fig.1 Schematic illustration of automated transmission electron microscopy for multi-element metal nanoparticles.

プロセス・インフォマティクスを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

(本田技術研究所¹) ○三上仁志¹・土屋洋人¹・神山 梓¹・迫田昌史¹
Efficient Materials Discovery for Exhaust Gas Purification Alloy Catalysts Using Process Informatics (¹Honda R&D Co., Ltd) ○Hitoshi Mikami,¹ Hiroto Tsuchiya,¹ Azusa Kamiyama,¹ Masafumi Sakota,¹

High-entropy alloys (HEAs) consisting of five or more constituent elements have been applied to catalysts, and multi-element nano-alloy catalysts with specific reactivity and durability have been reported. HEAs, unlike conventional alloys, is characterized by incorporating a diverse array of elements. This alloy not only constitutes isoatomic fraction solid solution alloys but also encompasses compositionally complex alloys with non-uniform element ratios, alloys containing multiple principal elements, and precipitates with non-uniform ratios. Consequently, there exists the potential for the emergence of a novel alloy system that deviates from traditional alloy frameworks, offering anticipated superior properties.

In the discovery for HEAs catalysts, there is a huge search space for element and composition selection and optimization of synthetic conditions. In addition, alloy catalysts have alloy-specific degradation issues such as alloy separation and degradation of support materials due to separated elements, making it difficult to screen only by digital space and initial activity.

We have developed a high-throughput screening evaluation system with the ability to evaluate purification performance in consideration of durability and to collect, store, and analyze large amounts of data, coupled with efficient exploration of elements, compositions, and synthetic conditions using process informatics. This article introduces effective automotive exhaust gas purification catalysts for low-temperature activity and low cost, as well as practical applications and future developments.

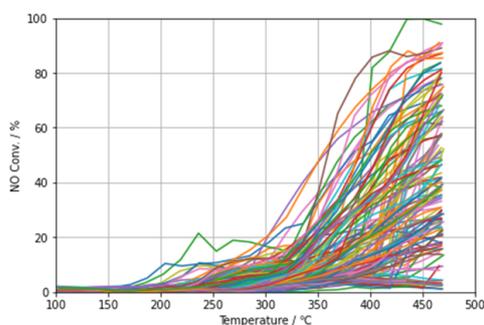
Keywords : *high-throughput screening, initial degradation, Automotive catalyst, multi-element nano-alloy*

排ガス浄化用2元合金触媒の効率的な探索として、触媒合成、活性評価による実験的スクリーニングとTEM観察、分光分析などによるメカニズム解明や計算化学とデータ科学によるデジタルスクリーニングに取り組んできた¹⁻²⁾。近年、5種類以上の構成元素からなるハイエントロピー合金(HEAs)による高機能化を触媒に応用し、特異的な反応性や耐久性を有す多元素ナノ合金触媒が報告されている³⁾。HEAsは、等原子分率固溶体合金だけでなく、Compositionally Complex AlloyやMulti Principal Element Alloyといった等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含めると、これまで探索されなかった多元系状態図の中央近傍領域の化学組成をもつ新規な合金であり、優れた特性を示す未踏の合金系創出の可能性を有す。一方、HEAs触媒探索は、5種類の元素、組成選択だけで 10^{98} 通りを超え、かつ合成条件を含めると最適

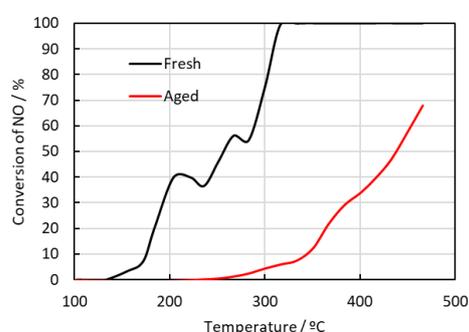
化には膨大な空間を探索する必要がある。また、合金触媒は、合金分離や分離元素によるサポート材劣化など合金特有の劣化課題を有するため、デジタル空間や初期活性のみでスクリーニングすることは困難である。

耐久性を考慮した NO_x, CO, HC 成分の浄化性能評価を実行する機能や大量サンプルの取り扱い、データ収集、格納、解析の自動化機能を備えたハイスループットスクリーニング評価システムと元素、組成および合成条件を効率的に探索するプロセス・インフォマティクスを融合し、自動車排ガス浄化触媒の課題である浄化性能の向上と貴金属使用コスト低減を解決する材料探索の実践的応用した取組み詳細と今後の展望について紹介する。

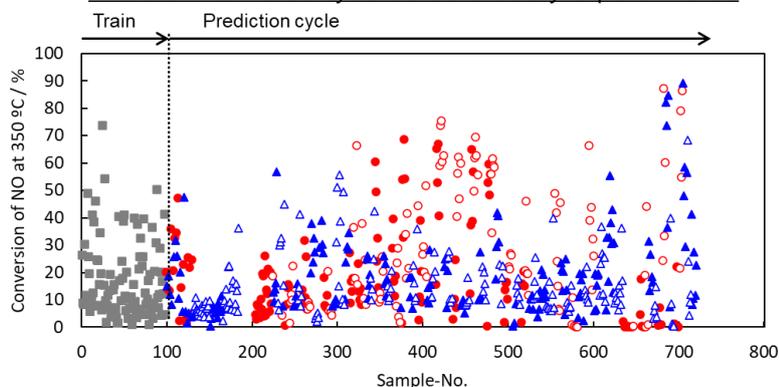
Catalytic performance on HEA catalysts



Comparison of Initial and Durability performance



Process informatics cycle trends of catalytic performance



- 1) Materials Research Method using Smart Materials Informatics, A. Furukawa, T. Ikeda, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2017**, 29, 84.
- 2) Search for Alloy Catalyst for Automobile Exhaust Gas by Means of Integrated Flow of Experiments, First-principles Calculation, and Materials Informatics, S. Hirose, H. Mikami, M. Sakota, H. Takeori, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2020**, 32, 97.
- 3) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, Kusada, K.; Wu, D.; Nanba, Y.; Koyama, M.; Yamamoto, T.; Tran, X. Q.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Ito, A.; Sato, K.; et al. *Adv. Mater.* **2021**, 33,2005206.

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:35 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3pm] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

近年、疾患の分子レベルでの理解により新しい治療法の発展がもたらされ、従来の医薬品では対応が難しかったターゲットに対する医薬品の開発が進んでいます。また、既存の医薬品の見直しによる新たな治療戦略が展開されています。その背景として、創薬モダリティの選択肢の著しい増加や、従来の医薬品に対する画期的な開発手法の確立等が挙げられます。このセッションでは、創薬における新たな戦略を通じて世界に躍進するバイオベンチャーの方に講演をお願いし議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

13:00 ~ 13:10

開会挨拶

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

13:10 ~ 13:50

[A1432-3pm-01]

HGFタンパク質を用いた再生創薬

○安達 喜一¹ (1. クリングルファーマ株式会社)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

13:50 ~ 14:30

[A1432-3pm-02]

バイオベンチャーの挑戦—新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

○荒井 好裕¹ (1. ソレイジア・ファーマ株式会社)

14:30 ~ 14:55

[3A143205-07-4add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:55 ~ 15:35

[A1432-3pm-03]

飛び出す研究者が成功する時代 -GO OUT戦略

○坪田 一男¹ (1. 株式会社 坪田ラボ)

HGF タンパク質を用いた再生創薬

(クリングルファーマ株式会社) ○安達 喜一

Regenerative drug discovery using HGF protein (*Kringle Pharma, Inc.*) ○Kiichi Adachi

HGF (Hepatocyte Growth Factor) is a multifunctional biological protein that protects, regenerates and repairs tissues and organs. Kringle Pharma has established a system for the production of pharmaceutical-grade recombinant human HGF and is using this as a platform to advance the development of novel regenerative therapeutics for rare diseases. Focusing on our late-stage pipeline, acute spinal cord injury and vocal fold scarring, this presentation will outline the prospects for commercialization.

Keywords : Hepatocyte Growth Factor; recombinant protein; regenerative drug; spinal cord injury; vocal fold scarring

HGF (肝細胞増殖因子) はマルチな作用を持つ生体内タンパク質であり、組織や臓器を保護し、再生・修復する働きを持つ。当社は、HGF を組換えタンパク質として医薬品グレードで製造する体制を確立しており、これをプラットフォームとして、希少疾患を対象に新たな再生治療薬の開発を推進している。当社のレイトステージパイプラインである脊髄損傷急性期および声帯癒痕を中心に、実用化までの展望を概説する。キーワード：肝細胞増殖因子、組換えタンパク質、再生医薬、脊髄損傷、声帯癒痕

組換えヒト HGF タンパク質の開発パイプライン

優先順位	対象疾患	開発段階	臨床試験			申請承認	販売
			第 I 相	第 II 相	第 III 相		
1	脊髄損傷急性期	第 I / II 相試験 (プラセボ対照二重盲検比較試験) 終了、POC取得済み、希少疾病用医薬品指定取得済み、第 III 相試験実施中	終了		実施中	2023年10月 LPO*	
2	声帯癒痕	第 I / II 相試験 (オープンラベル用量漸増試験) 終了 (医師主導治験)、第 III 相試験 (プラセボ対照二重盲検比較試験) 実施中	終了		実施中	2023年1月 FPI**	
3	ALS	第 II 相試験 (プラセボ対照二重盲検比較試験、医師主導治験) 実施中、主要・副次評価項目に統計的有意差なし、追加解析実施予定	終了	終了		追加解析実施予定	
4	急性腎障害	第 I a, b 相試験 (オープンラベル用量漸増試験) 終了、安全性、薬物動態確認済み パートナー探索中	終了	パートナー探索中			

* LPO : Last Patient Out (最終症例の経過観察期間終了)

** FPI : First Patient In (最初の症例登録)

バイオベンチャーの挑戦—新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

(ソレイジア・ファーマ株式会社) 荒井好裕

The Challenge of a Biotech Venture: Development of Darinaparsin, a Novel Anticancer Drug, and its Expansion into Asia (*Solasia Pharma KK*) Yoshihiro Arai

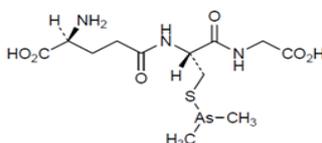
“Solasia” is a coined word combining the Latin words "Sol" for the sun and "Asia," and was established with the aim of contributing to not only Japanese patients but also Asian patients as a Japan-originated bio-venture company. In order to realize this corporate mission, we are aiming for clinical development and commercialization in the Asian market.

Darinaparsin is an organic arsenic compound with a glutathione conjugate structure. It is a novel antineoplastic agent that inhibits tumor growth by inducing apoptosis and cell cycle arrest in tumor cells through causing mitochondrial dysfunction and promoting the production of intracellular reactive oxygen species¹⁾. It was first commercialized in Japan after its efficacy and safety were demonstrated in an International joint clinical trial for the treatment of relapsed or refractory peripheral T-cell lymphoma²⁾. Relapsed or refractory peripheral T-cell lymphoma has not been established as a standard therapy, and darinaparsin is expected to contribute to clinical practice as a new treatment option for this disease, and we aim to commercialize Darinaparsin in Asian countries in the future.

Keywords : Darinaparsin, Peripheral T-cell lymphoma, International joint clinical trial

「Solasia」は、ラテン語で太陽を表す Sol と Asia を合わせた造語で、日本発バイオベンチャーとして、日本人患者のみならず、アジア人患者への貢献を目指して設立されました。この企業ミッションを具現化するべく、アジア市場での臨床開発と事業化を目指しています。

ダリナパルシンは、グルタチオン抱合体構造を有する有機ヒ素化合物で、腫瘍細胞内でミトコンドリアの機能障害や細胞内活性酸素種の産生促進等を引き起こしてアポトーシス及び細胞周期停止を誘導し、腫瘍増殖抑制作用を示す新規抗悪性腫瘍薬です¹⁾。再発又は難治性の末梢性 T 細胞リンパ腫を対象とした国際共同治験で有効性及び安全性が示され²⁾、まず日本で製品化されました。再発又は難治性の末梢性 T 細胞リンパ腫は標準療法が確立されておらず、ダリナパルシンは当該疾患の新たな治療選択肢の一つとして臨床現場に寄与することが期待され、今後アジア各国での事業化も目指しています。



darinaparsin

- 1) Yuan B, et al. *Int J Mol Sci.* 2023; 24: 2282
- 2) Kim WS, et al. *Blood Adv.* 2023. doi: 10.1182/bloodadvances.2022008615. Epub ahead of print.

飛び出す研究者が成功する時代—GOOUT戦略

株式会社坪田ラボ CEO

慶應義塾大学医学部発ベンチャー協議会代表 坪田一男

An Era When Pioneering Researchers Succeed – GO OUT Strategy

Kazuo Tsubota, MD, PhD, MBA

CEO, Tsubota Laboratory, Inc.

Association of Startups from Keio University School of Medicine

In 2023, Japan's pharmaceutical and medical device import surplus exceeded ¥5.3 trillion. Researchers suggest the traditional system, where research leads to industrialization by large companies, is breaking down. Due to a decrease in the development capabilities of large corporations, new strategies are needed for drug development. We propose the "GO OUT Strategy," where researchers step outside their own specialties to start new industries through entrepreneurship. This lecture will explore the theory and practice of the GO OUT Strategy.

Keywords: Innovation, Import Surplus,; Entrepreneurship,; Researcher, Development Capability

2023年度の医薬品医療器の輸入超過は5兆3千億円に上った。研究者は研究を行い、大企業が産業化するという従来のシステムが破綻している。過去の延長線上のままでは更にこの輸入超過は増大していく！大企業の開発力が落ちているため新たな戦略が求められる。そこで研究者自身が自分の専門から飛び出して（GOOUT戦略）、起業し新たな産業を起こす事を提案したい。本講演ではGOOUT戦略の理論と実践について語りたい。

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:10 会場 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3pm] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

エネルギーの最終形態である“熱”を最大限に活用することで、省エネルギーとカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。理論の高度化、計測技術の発展、新材料の発見など、近年の熱エネルギー工学の発展には目を見張るものがあります。本セッションでは、使う熱や廃棄される熱の量を減らす技術 (Reduce)、熱を「熱のまま」再利用する技術 (Reuse)、熱を「他の形態に」変換して利用する技術 (Recycle)、すなわち、熱の3Rを中心に、この分野で活発に研究を展開されているアカデミアや企業の先生方にご講演を頂くことで、この分野の最新動向、課題、将来の展望などについて広く議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

◆ 日本語 ◆ 基調講演

13:00 ~ 14:00

[A1433-3pm-01]

カーボンニュートラル時代の熱利用技術

○鹿園 直毅¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:00 ~ 14:30

[A1433-3pm-02]

サーモサイフォン式熱交換器を用いたkW級熱電発電システムの開発

○玉木 脩二¹ (1. ヤンマーホールディングス株式会社)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

14:30 ~ 15:00

[A1433-3pm-03]

半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電

○松下 祥子^{1,2} (1. 東京工業大学、2. (株) elleThermo)

15:00 ~ 15:10

閉会挨拶

カーボンニュートラル時代の熱利用技術

(東大生研) ○鹿園 直毅

Heat utilization technologies for carbon neutrality

○Naoki Shikazono (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*)

Heat utilization technologies in the era of carbon neutrality will be very different from those using storable and inexpensive fossil fuels. In this presentation, Future perspectives on the challenges of the current heat utilization technology and its future prospects will be presented.

Keywords : Carbon neutrality; Heat utilization; Energy flow; Variable renewable energy

化石燃料を燃焼させ、熱機関から動力を取り出す、あるいは熱需要で直接利用するという現在の技術体系は、燃料や構成材料が安価かつ安定に供給されることを前提に成り立ってきた。しかしながら、カーボンニュートラル・サーキュラー社会への移行や世界情勢の不安定化などを受けて、エネルギー技術は大きな変革を迫られている。図1に、エネルギーと情報の流れを示す。図中の赤細線は従来技術を、緑太線は将来技術であることを表す。また、実線はエネルギーの流れを、点線は情報の流れであることを示す。従来は、化石燃料の燃焼熱を発電や熱需要で直接利用してきたが、今後は加熱すること自体を抑制するための断熱や熱再生技術、変動するエネルギー需給を調整するためのセンシングやマネージメント技術、時空間的なミスマッチを解消するための蓄熱・熱輸送技術等を駆使して、熱を使い尽くすことが不可欠となる。総量としてのエネルギー消費自体は減ると考えられるが、熱の出し入れ、すなわち伝熱量(熱交換量)はむしろ増えていくことが予想される。すなわち、今後の伝熱工学に対するニーズとして、増加する伝熱・熱交換量を、いかに費用対効果を高めて低コストに社会実装できるかが大きなポイントになってくる。

図2に、カーボンニュートラル・サーキュラー時代における供給から需要までのエネルギーフロー、およびその際に重要となる熱技術の例を示す。変動型再生可能エネルギーを使いこなすための技術は、貯蔵が容易な化石燃料に基づく技術とは本質的に異なってくる。またサーキュラー社会では、膨大な熱交換(伝熱)量を担う材料や冷媒として、環境負荷が小さく安定供給が可能なありふれた素材への転換が必要になる。しかしながら、これらは高純度なバージン材に比べて、一般に機能や信頼性が十分でなく、品質のばらつきも大きい。これまでの理想的な条件を前提とした熱工学から、低品位・ばらつき・変動等を考慮したロバストな熱工学への転換が求められる。また、素材が変わると製法や設計も変わるので、材料開発、製造技術、設計技術が三位一体となった研究開発体制を構築することも重要である。

今後重要性が益々増大するであろう技術として、電化に伴って増加する電池・パワーエレ・情報機器の温度管理、安価・安定供給・環境にやさしい材料へ転換する際の性能や信頼性低下を補う技術、多様な熱源との熱交換を拡大するための耐スケール・防

汚技術、電化の鍵となる寒冷地や単身世帯向けヒートポンプ技術、金属が使えない超高温用セラミックス熱交換技術、デシカント材や触媒等の物質交換や化学反応が連成した系での熱物質輸送促進、3次元積層造形等の新たな製法に対応した超多自由度設計技術、変動型再エネの普及を促すための非定常性を前提とした熱技術等が挙げられる。本報告では、熱利用技術の将来について考えてみる。

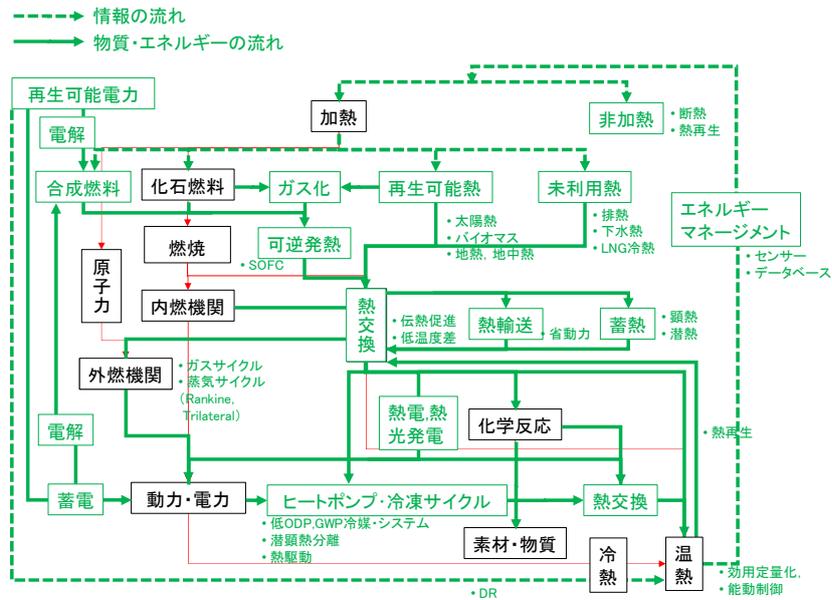


図1 エネルギーと情報の流れ (赤線：現状，緑線：将来)

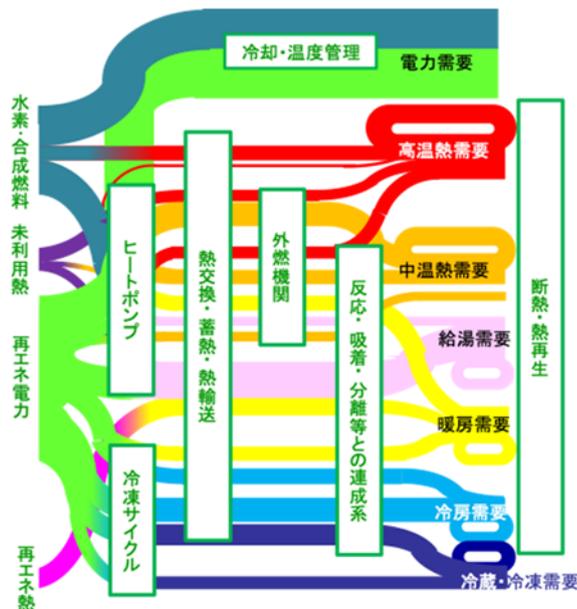


図2 カーボンニュートラル・サーキュラー時代のエネルギーフロー

サーモサイフォン式熱交換器を用いた kW 級熱電発電システムの開発

(ヤンマーホールディングス¹) ○玉木 脩二¹

kW-class Thermoelectric Generator System Using Thermosyphon Heat Exchanger

(¹YANMAR HOLDINGS CO., LTD.) ○Shuji Tamaki¹

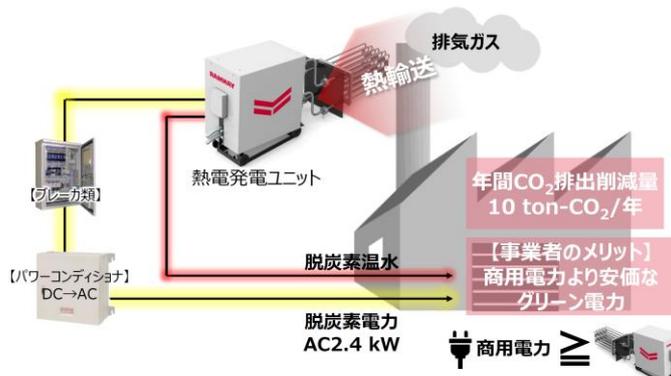
A thermoelectric generator is a promising candidate for waste heat recovery technology, since it has no moving part, and then, can be a reliable system without vibration and noise. However, only μW - W class generators are commercialized, which have little impact on energy saving. In contrast to this, we have realized the kW class thermoelectric generator system by using the thermosyphon heat exchanger for heat recovery and transfer. In this presentation, how problems on commercialization are solved by our thermoelectric generator system will be discussed.

Keywords : Thermoelectric Generator; Energy Conversion; Heat Transfer; Thermosyphon

カーボンニュートラルの実現に向け、省エネルギー技術の社会実装はますます重要となっている。とりわけ、産業分野では膨大な排ガス熱が利用されないまま捨てられており、その利活用が重要視されている¹⁾。

熱電発電は、可動部がないため、振動や騒音がなく、故障リスクが低いなどの特長を有し、排熱利用技術の有力候補と考えられているが、その社会実装は省エネ効果の乏しい μW ~ W 級の発電に限られている。この状況を打破すべく、我々は kW 級の熱電発電システムの開発に取り組んできた²⁻⁴⁾。熱電発電の大規模化においては、多数の熱電モジュールに多量の熱を伝えること、比較的大きな熱ひずみに対し長期耐久性を確立することが課題となる。また、実用上、様々な排ガス温度や性状に対応できること、既存の炉でも導入可能な施工性を有することも課題となる。さらに、社会実装のためにはこれらの課題解決と、経済合理性を両立する必要がある。

我々は、排ガスからの熱回収および熱輸送に、サーモサイフォン式熱交換器を用いることによって、上述の課題を解決する kW 級の熱電発電システムを実現している。本講演では、上述の課題に対する本熱電発電システムの有効性について、事例を交えて紹介する。



- 1) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, 産業分野の排熱実態調査, (2019).
- 2) 畑迫芳佳, 福留二郎, 柳澤宏昌, 中川修一, ループ型サーモサイフォン式熱交換器を用いた熱電発電システムの冷媒量が発電出力に及ぼす影響, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2019 講演論文集, No.19-303 (2019).
- 3) 玉木脩二, 黒岩芳佳, 福留二郎, 中川修一, 複数のループサーモサイフォン式熱電発電装置間での発電量偏差の抑制, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2021 講演論文集, No.21-35 (2021).
- 4) 玉木脩二, 黒岩芳佳, 鶴飼洋史, 福留二郎, 中川修一, ループサーモサイフォン式熱電発電装置における変動熱源対応機構, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2022 講演論文集, No.22-38 (2022).

半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電

(東工大物質¹・株式会社 elleThermo²) ○松下 祥子^{1,2}

New thermal energy conversion technology: Semiconductor-sensitized thermal cell
(¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,
²elleThermo, Ltd.) ○Sachiko Matsushita^{1,2}

We posed ourselves an academic question, wondering if it was possible for a dye-sensitized solar cell (DSC) to convert heat into electricity by using thermally excited charges of semiconductors in a similar redox reaction that occurs with photo-excited charges of dyes. We named this new technology the Semiconductor-Sensitized Thermal cell (STC) with respect to the DSC. Our experiments confirmed that power can be generated using the STC above room temperature and that redox reactions of electrolyte ions due to thermally excited charges can indeed be used to generate electricity. However, in long-term measurements, we discovered that power generation stops when the STC reaches a thermal equilibrium state. Depending on the design of the STC, the discharge capacity can be restored by heat when the circuit is switched off to an open system. In our talk, we will explain these phenomena using Nernst's equation and present our perspective on the solution to energy problems.

Keywords : semiconductor; non-equilibrium thermodynamics; renewable energy; zero-carbon; global energy issue

この度、日本化学会第 104 春季年会イノベーション共創プログラム「カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学」にて本講演依頼を頂戴し、関連各位に感謝申し上げます。我々は、色素の光励起電荷により電解質イオンを酸化還元して発電する色素増感型太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSC) において、半導体の熱励起電荷で同様の酸化還元反応が生じれば、熱を電力として変換できるのではという学術的な問いを持った (図 1)¹⁻³。我々はこの新しい熱エネルギー変換技術を、DSC をリスペクトし、半導体増感型熱利用発電 (Semiconductor-Sensitized Thermal cell, STC) と名付けた。

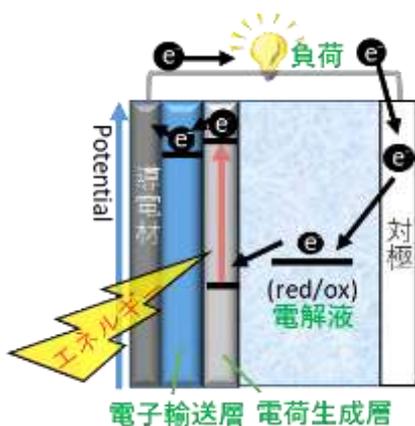


図 1 STC の模式図。熱エネルギーにより電荷生成層に電子と正孔ができ、電荷生成層側で電解質イオンの酸化が、対極側で電解質イオンの還元が生じる。外部エネルギーが光の時は色素増感型太陽電池である。

ここで半導体の熱励起電荷について言及する。半導体は、たとえドーピングされていたとしても、絶対零度では電子は動くことはできない。熱が与えられると、半導体を構成している原子が動き、フェルミディラック分布に則り熱励起電荷が生成する (図 1)。生成された電荷は各存在している

軌道のエネルギーを持つ（決して与えられた熱エネルギーの大きさを持つのではない。酸化チタン光触媒において、強い酸化力を持つ正孔が入射光エネルギーの大きさを持つわけではなく、酸化チタンの O2p 軌道のエネルギーを持つのと同等である）。

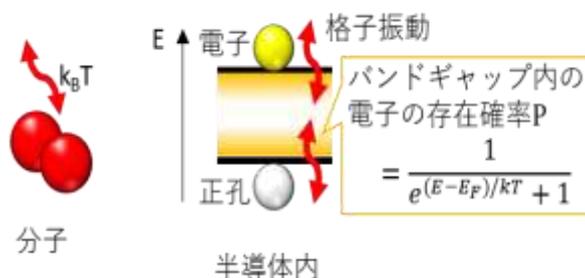


図2 分子に熱が与えられると、分子はその熱エネルギーを運動エネルギーに変えて動き回る。半導体に熱が与えられると、半導体を構成する原子が格子振動し、電子と正孔が生成する。その電子と正孔が持つエネルギーは、半導体内の軌道エネルギーを反映する。

2023年現在、STCを用いては室温以上の温度にて発電が確認されており⁴、熱励起電荷によるイオンの酸化還元反応が確認された^{1,5}。一方、長期測定において、熱的平衡状態に到達すると発電が終了する

ことも確認された。この時、STCの設計によっては、スイッチを切って回路を開放系にすると、熱により放電能力が回復した^{6,7}。講演ではこれらの現象に関しNernstの式を用いながら学術的に説明するとともに、エネルギー問題の解決への展望を述べる。なお elleThermo チャンネル (<https://www.youtube.com/@elleThermo>) にて STC の概略および各論を解説しているので併せてご参考いただけると幸いです。

(1) Matsushita, S.; Tsuruoka, A.; Kobayashi, E.; Isobe, T.; Nakajima, A. Redox reactions by thermally excited charge carriers: towards sensitized thermal cells. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 649–656. DOI: 10.1039/C7MH00108H. DOI: 10.1039/C7MH00108H.

(2) Inagawa, Y.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Ag₂S-Sensitized Thermal Cell. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (19), 12135–12141. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01922.

(3) Matsushita, S.; Sugawara, S.; Isobe, T.; Nakajima, A. Temperature Dependence of a Perovskite-Sensitized Solar Cell: A Sensitized “Thermal” Cell. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (1), 13–18. DOI: 10.1021/acs.aem.8b01522.

(4) Kohata, H.; Obinata, M.; Ikeda, T.; Sekiya, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Power Generation at Room Temperature -How to Design of the Sensitized Thermal Cell-. *Research Square* **2021**, 384614. DOI: 10.21203/rs.3.rs-384614/v5.

(5) Hida, Y.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. In-situ observation of redox reactions in Ge-sensitized thermal cells. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95* (5), 813–818. DOI: 10.1246/bcsj.20220061 (accessed 2022/05/03).

(6) Matsushita, S.; Araki, T.; Mei, B.; Sugawara, S.; Inagawa, Y.; Nishiyama, J.; Isobe, T.; Nakajima, A. A sensitized thermal cell recovered using heat. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18249–18256. DOI: 10.1039/C9TA04060A. DOI: 10.1039/C9TA04060A.

(7) Kohata, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Electrolyte Thickness Dependence on Ge-Sensitized Thermal Cells. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 11619–11626.

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3vn] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用 : 多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者 : 是津 信行、田村 興造

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが、新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか、材料開発現場では、概念や理論の構築に留まらず、MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは、多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に、ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する、MI応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

日本語 依頼講演

15:55 ~ 16:35

[A1431-3vn-01]

グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測

○水上 渉¹ (1. 大阪大学)

日本語 依頼講演

16:35 ~ 17:15

[A1431-3vn-02]

マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発

○柏原 泰吾¹ (1. 住友化学株式会社)

グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測

(阪大 QIQB¹) ○水上 渉¹

Leveraging Graph Neural Networks and Quantum Machine Learning to Develop High-Entropy Nanoparticle Catalysts (¹Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University) ○Wataru Mizukami¹

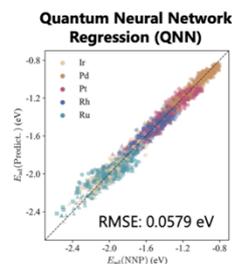
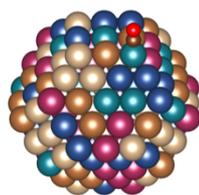
Recently, the development of quantum computers has progressed rapidly, leading to active research into quantum algorithms. We are exploring the application of quantum machine learning (QML) algorithms to develop multi-element nanoparticle catalysts. One of the problems with current QML is that the classical information that can be efficiently embedded in a quantum computer is limited to low dimensions owing to the small number of qubits available. To address this problem, we have developed a method using intermediate information of a general-purpose neural network potential (NNP) as descriptors. Using this method, we were able to construct, for example, a QML model that predicts the adsorption energy of molecules on multi-element nanoalloys much faster than a NNP.

Keywords : Quantum computing; Quantum machine learning; Graph Neural Networks

近年、量子コンピュータの開発が急速に進んでおり、それに伴い量子コンピュータのためのアルゴリズムである量子アルゴリズムの研究も世界中で活発におこなわれている。その中でも機械学習のタスクに対する量子アルゴリズムは、「量子機械学習」と呼ばれている。この量子機械学習の多元素ナノ合金触媒への応用を我々は模索している。現在の量子機械学習の実用上の難点の一つは、扱える量子ビット数の少なさから、効率よく量子コンピュータに埋め込める古典情報が比較的低次元のものに限定される点にある。この問題に対して、我々は、グラフニューラルネットワークを使った汎用ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) の中間情報を記述子として使う方法を考案した。この方法を使うことで、例えば、多元素ナノ合金への分子の吸収エネルギーを高速に予測する量子機械学習モデルを構築することができた。本講演では、他にも NNP の中間情報を記述子として使うモデルの有効性も示す予定である。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

■ CO/IrPdPtRhRu₂₀₁ (20種) の吸着エネルギーの予測精度評価 (合計2240サイト)



マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発

(住友化学株式会社) ○柏原 泰吾

Development of chemical recycling technology utilizing materials informatics (*Sumitomo Chemical Co., Ltd.*) ○Taigo Kashiwabara

Plastics have become an essential material for our lives. On the other hand, a large amount of used plastics is converted into carbon dioxide through heat recovery and other processes and emitted into the atmosphere.

Contributing to the reduction of environmental impact is one of the material issues to be addressed as management priorities of Sumitomo Chemical, and we are developing chemical recycling technology to utilize used plastics as a raw material instead of fossil resources.

One of these efforts is a method of producing olefins via alcohols such as propanol from syngas, generated by gasifying used plastics. Although multi-element catalysts for alcohol synthesis from syngas have been widely studied so far, further improvement of catalytic performance is necessary to realize social implementation.

In this presentation, we will present development of multi-element catalyst for alcohol synthesis utilizing materials informatics.

This study was conducted in the commissioned project “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling” from the Ministry of the Environment, Japan.

Keywords : chemical recycling; materials informatics

プラスチックは、私たちの生活に必要な不可欠な素材である。一方で、使用済プラスチックの多くは廃棄時に焼却されて二酸化炭素となり、大気中へ排出されている。当社では、経営として取り組む最重要課題の一つに環境負荷低減への貢献を掲げており、化石資源の代わりに使用済プラスチックや二酸化炭素を原料として利用するケミカルリサイクル技術の開発を進めている。

その取り組みの一つが、使用済プラスチックのガス化により得られる合成ガスを原料とし、プロパノール等のアルコールを経てオレフィンを得る方法の開発である。合成ガスを原料としたアルコール合成反応の実現に向け、従来多元素系触媒の研究が広く展開されてきたが、社会実装を実現するためにはさらなる性能向上が必要である。多元素からなる触媒を効率的に探索するため、マテリアルズ・インフォマティクスを活用した触媒開発に取り組んでおり、その内容を紹介する。

なお、本検討は環境省委託事業「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」によるものである。

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3vn] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

近年、疾患の分子レベルでの理解により新しい治療法の発展がもたらされ、従来の医薬品では対応が難しかったターゲットに対する医薬品の開発が進んでいます。また、既存の医薬品の見直しによる新たな治療戦略が展開されています。その背景として、創薬モダリティの選択肢の著しい増加や、従来の医薬品に対する画期的な開発手法の確立等が挙げられます。このセッションでは、創薬における新たな戦略を通じて世界に躍進するバイオベンチャーの方に講演をお願いし議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

15:55 ~ 16:35

[A1432-3vn-01]

デジタル技術による持続可能な医療

○上野 太郎¹ (1. サスメド株式会社)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

16:35 ~ 17:15

[A1432-3vn-02]

難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

○玉田 耕治¹ (1. 国立大学法人山口大学 大学院医学系研究科)

デジタル技術による持続可能な医療

(サスメド株式会社¹) 上野 太郎¹

Sustainable Medicine through Digital Technology (¹*SUSMED Inc.*) Taro Ueno¹

As reforms in the way physicians work and the efficiency of medical care become issues, the use of digital technology in the medical field is required. In the field of sleep medicine, cognitive-behavioral therapy, a non-pharmacological treatment for insomnia, is recommended, but its widespread use in actual clinical practice has become an issue due to a lack of resources in the medical field. In recent years, therapeutic applications using mobile terminals have been developed as programmed medical devices as stipulated by the Pharmaceutical Affairs Law, and their widespread use in medical practice for the treatment of the disease is progressing. UK government guidelines recommend therapeutic apps instead of sleeping pills for the treatment of insomnia, and they are being used as a therapeutic tool to fill the evidence-practice gap. We have developed a programmed medical device to implement dCBT for insomnia disorders with the aim of promoting cognitive behavioral therapy recommended by domestic and international guidelines in the treatment of insomnia disorders in Japan. After consulting with the Pharmaceuticals and Medical Devices Agency (PMDA), we conducted clinical trials of this product under the GCP ordinance.¹ Based on the results of the clinical trials in Japan, this product was approved as a programmed medical device for insomnia disorders by the Ministry of Health, Labour and Welfare on February 15, 2023.

Furthermore, the stagnation of clinical research and trials can cause delays in the approval of drugs and medical devices in Japan, and can be a barrier to the public's access to appropriate medical care. We have been conducting R&D for medical applications of blockchain technology since 2016, and have obtained several patents and reported their implementation in systems and use in clinical trials.²⁻⁴ This effort was approved by the regulatory sandbox system by the Cabinet Office, and a demonstration study was conducted with the National Cancer Center. The results obtained were used as the basis for a demonstration test to be conducted with the National Cancer Center in December 2020. Based on the results obtained, the government issued an approval notice for our technology in December 2020. Since then, we have conducted several AMED projects with university hospitals and national centers, and have also started to use our technology in corporate clinical trials.

In this presentation, we will introduce our efforts in programmed medical device development and clinical development using digital technology and discuss the prospects for the future.

Keywords : SaMD; dCBT; Blockchain; Clinical Trial

医師の働き方改革をはじめ医療の効率化が課題となる中、医療分野におけるデジタル技術の活用が求められる。睡眠医療においては、不眠症に対する治療法として非薬物療法である認知行動療法が推奨される一方で、医療現場におけるリソース不足から実臨床での普及が課題となっている。近年、薬機法の規定するプログラム医療機器としてモバイル端末を用いた治療用アプリが開発され、疾患治療のために医療現場での

普及が進んでいる。英国政府ガイドラインでは不眠症治療において、睡眠薬ではなく治療用アプリを推奨しており、エビデンス・プラクティス・ギャップを埋めるための治療手段として活用されている。我々は日本における不眠障害治療において国内外のガイドラインで推奨する認知行動療法の普及を目指し、不眠障害に対する dCBT を実施するプログラム医療機器を開発してきた。本品は独立行政法人医薬品医療機器総合機構への相談を経て、GCP 省令下における治験を実施した¹。本邦における治験結果を受けて、2023 年 2 月 15 日、本品は不眠障害に対するプログラム医療機器として厚生労働省による承認を受けている。

さらに、臨床研究・治験の停滞は、日本において医薬品・医療機器の承認の遅れの原因となり、適切な医療を国民が受ける上での障害となりうる。我々はブロックチェーン技術の医療応用を目的とした研究開発を 2016 年より行い、複数特許を取得するとともに、システムへの実装と臨床試験での活用を報告してきた²⁻⁴。本取り組みは内閣府による規制のサンドボックス制度に認可され、国立がん研究センターとの実証試験を実施した。得られた成果をもとに 2020 年 12 月に政府による我々の技術に対する承認通知が発出された。その後、複数の AMED 事業を大学病院や国立センターと実施した他、企業治験での活用も開始している。

本講演では、デジタル技術を活用したプログラム医療機器開発や臨床開発の取り組みについて紹介するとともに、その展望について考察する。

1. Watanabe, Y. *et al.* Effect of smartphone-based cognitive behavioral therapy app on insomnia: A randomized, double-blind study. *Sleep* (2022) doi:10.1093/sleep/zsac270.
2. Ichikawa, D., Kashiyama, M. & Ueno, T. Tamper-resistant mobile health using blockchain technology. *JMIR MHealth UHealth* **5**, e111 (2017).
3. Motohashi, T. *et al.* Secure and scalable mHealth data management using blockchain combined with client hashchain: System design and validation. *J. Med. Internet Res.* **21**, e13385 (2019).
4. Hirano, T. *et al.* Data validation and verification using blockchain in a clinical trial for breast cancer: Regulatory sandbox. *J. Med. Internet Res.* **22**, e18938 (2020).

難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

(山口大学) 玉田耕治

Research and development of novel immune cell therapy for advanced cancers (*Yamaguchi University Graduate School of Medicine*) Koji Tamada

最新のがん免疫療法として、遺伝子改変 T 細胞を利用した治療技術の開発が世界的に進展している。腫瘍特異性を付与するための手法として、腫瘍特異的な T 細胞受容体やキメラ抗原受容体 (Chimeric Antigen Receptor: CAR) が利用されており、特に CAR-T 細胞療法は B 細胞性急性リンパ性白血病を始めとする造血器腫瘍に対して極めて優れた治療効果を発揮することが示され、我が国を含めた世界各国で承認されている。一方で、現在の CAR-T 細胞技術には克服すべき問題点も多く存在している。例えば、がん細胞に特異性の高い標的分子が必要であることやサイトカイン放出症候群の発症、寛解後に再発する症例の存在などである。また、CAR-T 細胞療法は固形がんに対しては未だ十分な治療効果を示すことが出来ていない点も大きな課題である。我々は CAR 構造にさまざまな技術改良を加えることで、これらの課題を克服する次世代型 CAR-T 細胞療法の開発に取り組んでいる。本講演では我々の試みを紹介すると同時に、遺伝子改変技術を利用したがん免疫細胞療法の課題と将来展望について概説する。

Keywords

難治性がん、次世代 CAR-T 細胞療法

Advanced cancers, next-generation CAR-T cell therapy

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-3pm] 人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、三澤 弘明

人工光合成研究は、水および二酸化炭素(CO₂)の変換が主たる対象となってきたが、現代のアンモニア(NH₃)の大量合成にともなうエネルギー消費やCO₂排出の懸念から、窒素分子の活性化と変換も重要な課題となっている。太陽光水電解や人工光合成などで得られるクリーンな水素(H₂)を原料とするグリーンアンモニア合成、さらには光触媒等を用いて直接N₂分子からNH₃を合成する革新的技術などが盛んに研究されている。本企画では、当該分野におけるトップランナーの研究者にご講演を頂き、その最新動向を共有し議論することを目的とする。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

◆ 日本語

13:05 ~ 13:40

[A1424-3pm-01]

ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

○西林 仁昭¹ (1. 東大院工)

◆ 日本語

13:40 ~ 14:15

[A1424-3pm-02]

酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

○大木 靖弘¹ (1. 京都大学)

14:15 ~ 14:25

休憩

◆ 日本語

14:25 ~ 15:00

[A1424-3pm-03]

無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

○北野 政明¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:35

[A1424-3pm-04]

窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

○押切 友也¹ (1. 東北大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

(東大院工) ○西林 仁昭

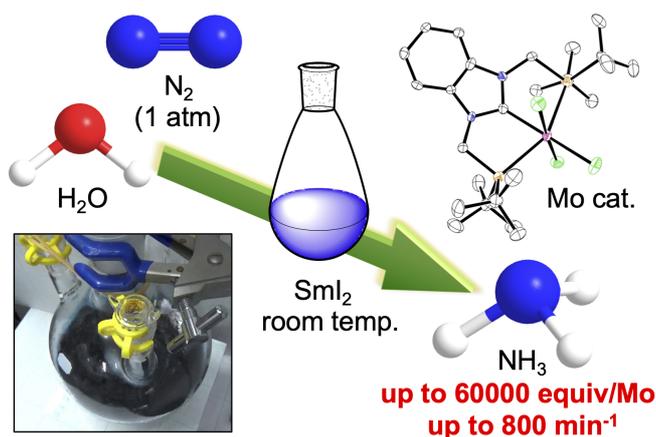
Challenge to Ammonia Synthesis beyond the Haber-Bosch Process (*School of Engineering, The University of Tokyo*) Kensuke Kiyokawa,¹ ○Yoshiaki Nishibayashi

Quite recently, we have found that the combination of samarium diiodide (SmI_2) and simple alcohol or water realized the unprecedented catalytic activity in molybdenum-catalyzed ammonia production under ambient reaction conditions, where up to 60000 equiv of amount of ammonia are produced based on the catalyst. The high reactivity is achieved by a proton-coupled electron transfer (PCET) process realized by the bond weakening of O–H bonds of alcohols and water coordinated to SmI_2 .

Keywords : Nitrogen Fixation; Ammonia; Dinitrogen; Catalysts

約 100 年前に開発された工業的アンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型窒素固定法の開発は科学者にとって最重要検討課題の一つである。我々の研究室では、この次世代型窒素固定法の開発にブレークスルーを達成した。開発に成功したピンサー型配位子を持つモリブデン錯体を分子触媒として利用することで、常温常圧の条件下で窒素と水とからアンモニアを極めて効率的に合成する方法の開発に最近になり成功した¹。錯体に含まれるモリブデン金属あたりのアンモニア生成量は 60000 当量以上で、1 分間あたりのアンモニア生成量は約 800 当量に達した。アンモニア生成速度は窒素固定酵素ニトロゲナーゼに匹敵する値であった。

講演では、アンモニアをエネルギー資源として利用する「窒素社会」についても研究背景と共に紹介する。



1 (a) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature*, **2019**, 568, 536. (2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nature Synth.*, **2023**, 2, 635.

酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

(京大化研) ○大木 靖弘

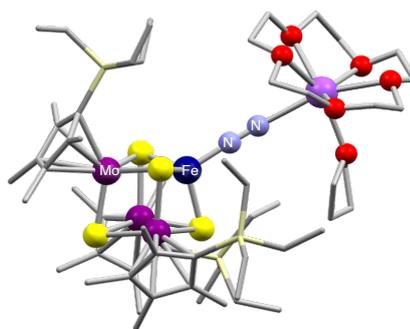
Nitrogen Fixation by Bio-Inspired Metal-Sulfur Cluster Complexes (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Yasuhiro Ohki

Metal-sulfur clusters, whose inorganic cores consist of multiple metal and sulfur atoms, represent a class of transition metal complexes in proteins. Taking advantage of their facile redox processes, some metal-sulfur clusters have been used as the active sites of some enzymes for the reduction of small molecules, including inert N_2 . The biological reduction of N_2 uses e^- , making this process compatible with photocatalytic processes. We have been studying the activation of inert small molecules by synthetic metal-sulfur clusters. Our recent achievements include the synthesis of a series of cubic $[Mo_3S_4M]$ clusters with a specific reaction site M (M = 1st row transition elements),^{1,2} and their application in the activation of N_2 ,³ catalytic silylation of N_2 ,⁴ and binding of CO.⁵ This presentation will discuss some details of N_2 activation and reduction by cubic metal-sulfur clusters,⁴ hoping to provide some clues to develop new methods in artificial photosynthesis.

Keywords : Nitrogenase; Nitrogen; Molybdenum; Iron; Sulfur

複数の金属原子と硫黄原子から構成され、全ての生物に存在する普遍的な化合物の一種でもある金属-硫黄クラスターは、自然界では電子伝達や N_2 等の還元反応に用いられる。自然界の N_2 還元反応は常温常圧で進行し、かつ還元力として電子(e^-)を利用することから、光触媒や色素の光励起により生じる電子(e^-)を還元力とする光駆動型反応への適応性が比較的高いと期待される。この”人工光合成の新展開”セッションでは、新たな光駆動型反応の開発に寄与する可能性がある基礎情報を提供することを目指して、我々の最近の研究を紹介する¹⁻⁵⁾。

自然界で N_2 を還元する金属-硫黄クラスターは構造が複雑なため、その反応機構は現在でも詳細には解明されていない。我々はクラスターがどのように働くか仮説を立て、鍵となる要素を反映した右図のクラスター錯体を設計・合成した。こうして合成した酵素模倣型のクラスターは、酵素機能に類する触媒機能を示すとともに、酵素活性中心の複雑な構造と機能の関係解明にも寄与することを見出した。



- 1) Cubane-Type $[Mo_3S_4M]$ Clusters with First-Row Group 4-10 Transition-Metal Halides Supported by C_5Me_5 Ligands on Molybdenum, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17138.
- 2) Synthesis of $[Mo_3S_4]$ Clusters through Half-Sandwich Mo(V) Chlorides and Their Application as Platforms for $[Mo_3S_4Fe]$ Cubes, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5230.
- 3) N_2 Activation on a Molybdenum-Titanium-Sulfur Cluster, *Nature Commun.* **2018**, 9, 3200.
- 4) Nitrogen Reduction by the Fe Sites of Synthetic $[Mo_3S_4Fe]$ Cubes, *Nature* **2022**, 607, 86.
- 5) CO Binding onto Heterometals of $[Mo_3S_4M]$ (M = Fe, Co, Ni) Cubes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1190.

無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

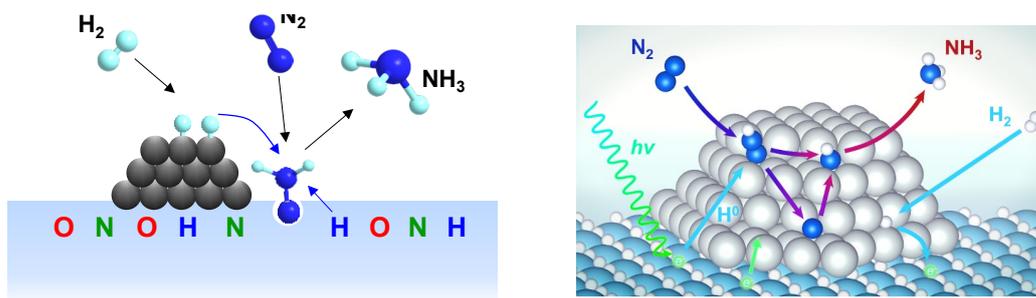
(東工大) ○北野 政明

Efficient Ammonia Synthesis by Inorganic Solid Catalysts and Photocatalysts (*MDX Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology*) ○Masaaki Kitano

Catalytic ammonia synthesis is essential for production of synthetic fertilizers and various nitrogen containing chemicals. However, high temperature (400-500°C) and high pressure (10-30 MPa) are required for industrial ammonia synthesis (Haber-Bosch process) because the bond energy of N≡N bonds is extremely large. We present here various novel inorganic solid catalysts for ammonia synthesis at low reaction temperatures. In these catalysts, surface heteroanions such as electron, H⁻ ion, and N³⁻ ions play a key role in catalytic performance. Furthermore, photo-induced ammonia synthesis by using oxyhydride-based catalysts was conducted. In this photocatalytic system, atomic hydrogen as well as electrons are generated by light irradiation, which in turn facilitate the N₂ reduction into NH₃ over transition metal surface.

Keywords : Ammonia synthesis; heteroanion; photocatalyst

触媒によるアンモニア合成プロセスは、人工肥料や様々な窒素含有化合物合成において重要である。N₂分子の強固な三重結合解離にエネルギーを要するため、工業的アンモニア合成（ハーバーボッシュプロセス）では高温(400-500°C)、高圧（10-30 MPa）条件が必要である。我々は、工業プロセスよりもずっと低温低圧で作動する革新的固体触媒について研究してきた¹⁻³⁾。これらの触媒では、材料表面に存在するヘテロアニオン、例えば電子、H⁻イオン、N³⁻イオンなどが触媒活性に重要な役割を果たす。さらに、酸水素化物材料を用い光照射下でアンモニア合成することも試みた。この光触媒では、光励起により生じた原子状水素と電子が遷移金属表面上での窒素還元によるアンモニア生成を促進する。



- 1) M. Kitano, J. Kujirai, K. Ogasawara, S. Matsuishi, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20344.
- 2) T. N. Ye, S. W. Park, Y. Lu, J. Li, M. Sasase, M. Kitano, T. Tada, H. Hosono, *Nature* **2020**, *583*, 391.
- 3) H. Hosono, M. Kitano, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3121.

窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

(¹東北大多元研・²北大電子研) ○押切友也^{1,2}

Creation of reaction field under modal strong coupling toward nitrogen molecule conversion
(¹IMRAM, *Tohoku University*, ²RIES, *Hokkaido University*)○Tomoya Oshikiri,^{1,2}

Hot electron and hole pairs generated through localized surface plasmon resonance (LSPR) decay are useful for triggering chemical reactions. The hot electron injection from plasmonic metals to the conduction band of n-type semiconductors and following oxidation have been widely studied.^[1-5] The remaining holes have been reported to have the potential to oxidize water.^[6] On the contrary, the hot hole injection from metals to the valence band of p-type semiconductors performs the reduction.^[7-8] However, the photoelectrochemical reaction efficiencies of both photoanode and cathode were needed to be improved for practical use due to the limited light absorption and charge separation problem. Recently, we reported that these disadvantages were overcome by modal strong coupling between LSPRs and a Fabry-Pérot nanocavity^[9-13]. In this study, we report the water splitting and N₂ reduction with visible light irradiation under modal coupling conditions.

Keywords : Plasmon; Modal coupling; Artificial Photosynthesis; Ammonia; Photocathode

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は可視～近赤外光に共鳴し、その無輻射緩和過程によって生成されるホットエレクトロン-ホールペアは、人工光合成をはじめとする酸化還元反応に利用可能である。金属自身は離散的な電子準位を有さないため、半導体と組み合わせることで電荷分離を誘起する方法論が採られてきた (Figure 1)。例えば、プラズモン金属と n 型半導体を接合させると、金属から n 型半導体の伝導帯へのホットエレクトロンが注入され、酸化反応が進行する^[1-6]。一方、金属/p 型半導体接合界面では、金属から半導体価電子帯へのホットホールが注入され、還元が進行する^[7,8]。しかしながら、既存のプラズモン光アノード、カソードでは光吸収・電荷分離効率が十分でないという課題があった。最近、我々は、LSPR と Fabry-Pérot (FP) ナノ共振器との間のモード強結合が、上記光アノード、カソードに適用可能であることを見いだした (Figure 2)^[9-13]。モード強結合下では、LSPR と FP ナノ共振器が強く相互作用して新たな混成準位を形成し、光吸収効率が增大するだけでなく、光電気化学反応の内部量子収率が增大するという、新規な知見を得た。本研究では、強結合形成下における光アノード・カソードを用いた人工光合成反応、特に可視光照射下での水および窒素の還元反応について述べる。

- [1] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **1996**, 277, 147-154.
- [2] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7632-7637.
- [3] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9802-9805.
- [4] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3942-3946.
- [5] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Green Chem.* **2019**, 21, 4443-4448.
- [6] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*

- 2012, 3, 1248-1252.
- [7] J. S. Duchene, G. Tagliabue, A. J. Welch, X. Li, W.-H. Cheng, H. A. Atwater, *Nano Lett.* **2020**, 20, 2348-2358.
- [8] D. Sato, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 806-808.
- [9] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, 13, 953-958.
- [10] T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 1396-1401.
- [11] Y. Suganami, T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 18438-18442.
- [12] T. Oshikiri, H. Jo, X. Shi, H. Misawa, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200288.
- [13] Y.-E. Liu, X. Shi, T. Yokoyama, S. Inoue, Y. Sunaba, T. Oshikiri, Q. Sun, M. Tamura, H. Ishihara, K. Sasaki, H. Misawa, *ACS Nano* **2023**, 17, 8315-8323.

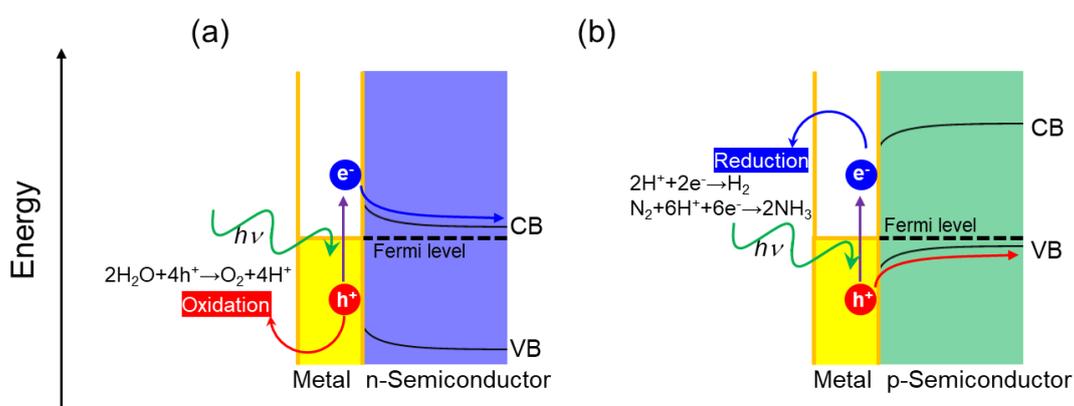


Figure 1 (a) Hot-electron injection from a plasmonic metal to an n-type semiconductor. (b) Hot-hole transfer from a plasmonic metal to a p-type semiconductor. CB and VB indicate the conduction band minimum and valence band maximum, respectively.

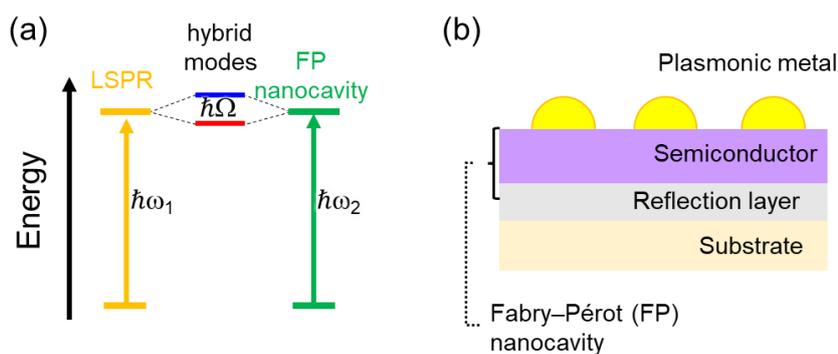


Figure 2 (a) Energy-level diagram of the modal strong coupling between the LSPR and FP nanocavity modes. Ω , ω_1 , and ω_2 are the splitting frequency of modal strong coupling and resonant frequencies of the LSPR and FP nanocavity modes. (b) Schematic of the modal coupling structure between the LSPR and FP nanocavity (cross-section).

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3am] アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：佐伯 昭紀、山方 啓、鳥本 司、白木 智丈

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

9:05 ~ 9:25

[A1422-3am-01]

ナノチューブ材料の化学修飾に基づく新規発光性ナノ材料の開発

○白木 智丈^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大I2CNER)

◆ 日本語 ◆ Invited Lecture

9:25 ~ 9:45

[A1422-3am-02]

多元系量子ドットの高収率合成とマルチカラー発光

○上松 太郎¹ (1. 大阪大学)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

9:45 ~ 10:05

[A1422-3am-03]

高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製

○石井 あゆみ¹ (1. 早稲田大学)

10:05 ~ 10:20

休憩

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

10:20 ~ 10:50

[A1422-3am-04]

Revolutionizing Optoelectronics: Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainability and Low-cost

○Aung Ko Ko Kyaw¹ (1. Southern University of Science and Technology)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

10:50 ~ 11:10

[A1422-3am-05]

超耐久性を有する完全印刷プロセスによる多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池

○伊藤 省吾¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

11:10 ~ 11:40

[A1422-3am-06]

Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor

○Pichaya Pattanasattayavong¹ (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

Molecular Functionalization of Nanotubes for Photoluminescent Nanomaterials Engineering

(¹Department of Applied Chemistry, Kyushu University, ²International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University,)

○Tomohiro Shiraki^{1,2}

Keywords: Nanotubes, Chemical functionalization, Photoluminescence, Defect, Exciton

Nanotubes are one-dimensional nanomaterials with cylinder structures, exemplified by carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs). CNTs and BNNTs that have semiconducting features show excitonic photoluminescence (PL) in near-infrared and ultraviolet regions, respectively. Therefore, they are expected as photoluminescent nanomaterials applicable to advanced optical technologies including quantum light sources and biological nanosensors. Our strategy for nanotube functionalization is chemical modification,¹⁻³ in which covalent attachment of modifier molecules on the nanotube surfaces results in the defect formation via orbital hybridization conversion from sp^2 to sp^3 for the reacted atoms in their semiconducting crystalline structures. As a result, partial electronic structure changes occur, producing luminescent defects that show defect PL with enhanced functions such as bright and longer wavelength emissions (Figure 1).⁴ Moreover, the molecular functions of the modified molecules including molecular recognition and photoisomerization can work as effective factors to change the bandgaps of the defect sites in the functionalized nanotubes, which allows to fabricate biological nanosensors⁵ and a photoswitching system for the emission wavelengths.⁶

In this talk, our recent achievements regarding the molecularly functionalized nanotubes will be presented.

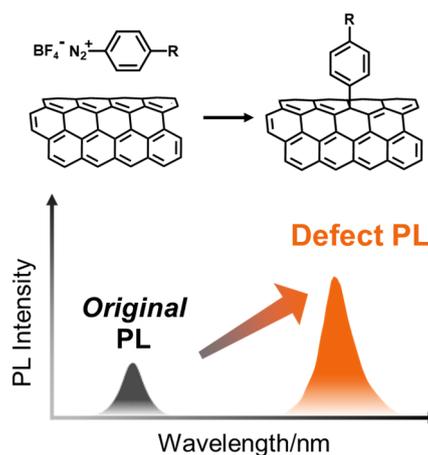


Figure 1. Schematic image of molecular functionalization of CNTs using diazonium chemistry (upper) and an observed PL spectral change (lower).

1) T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 9, 1846. 2) T. Shiraki, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 397. 3) T. Shiraki, R. Saito, H. Saeki, N. Tanaka, K. Harano, T. Fujigaya, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 44. 4) B. Yu, S. Naka, H. Aoki, K. Kato, T. Fujigaya, T. Shiraki, *ACS Nano* **2022**, *16*, 21452. 5) Y. Niidome, R. Hamano, K. Nakamura, S. Qi, S. Ito, B. Yu, Y. Nagai, N. Tanaka, T. Mori, Y. Katayama, T. Fujigaya, T. Shiraki, *Carbon* **2024**, *216*, 118533. 6) Y. Nakagawa, B. Yu, Y. Niidome, K. Hayashi, A. Staykov, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai, T. Fujigaya, T. Shiraki, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 10478.

High-yield Synthesis of Multinary Quantum Dots for Multicolor Emission

(¹Graduate School of Engineering, ²Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University) ○Taro Uematsu^{1,2}

Keywords: Cadmium-free, Multinary semiconductor quantum dots, Band-edge emission

Colloidal semiconductor quantum dots (QDs) are a new class of photoluminescent materials that exhibit monochromatic emission from band-edge transitions. The discovery of anomalous properties in nanosized semiconductors was made in the 1980s. In the following decade, QDs were developed into a practical photoluminescent material. This was supported by the invention of the hot injection method, a sophisticated organic approach to synthesize monodisperse inorganic crystals, and the development of the core/shell structure that allows surface passivation by larger bandgap inorganic materials. The 2023 Nobel Prize was awarded to researchers who contributed to the discovery and development of QDs.

Since then, cadmium chalcogenide QDs, such as those made of CdS and CdSe, have been the focus of development. However, recent applications in display devices require cadmium-free alternatives. The most advanced alternative is InP QDs, but they have yet to reach the performance of Cd-based QDs. Multinary materials may also be candidates. Semiconductors composed of 11, 13, and 16 elements, represented by CuInS₂ and AgInS₂, exhibit band structures similar to those of CdSe. While the QDs of these materials exhibited relatively strong photoluminescence (PL), their spectral shape was significantly broader than that of Cd-based core/shell QDs due to intra-bandgap defect levels. In 2018, we reported the spectrally narrow band-edge emission in the yellow region (580 nm) by coating AgInS₂ QDs with a gallium sulfide (GaS_y) shell.¹

Because AgInS₂ forms a wide range of solid solutions between elements of different periods, bandgap tuning by composition ratios is likely in addition to bandgap tuning by quantum size effects. For example, AgInS₂-AgGaS₂ solid solution has a larger bandgap than AgInS₂ and allows a blueshift of the band-edge PL (Figure 1).² However, the difficulty in synthesizing nanomaterials of quaternary composition has hindered the reproducible synthesis of AgInS₂-AgGaS₂ solid solution (Ag(In_{1-x}Ga_x)S₂) QDs. The difficulty stems from the different reactivity of the three metal precursors (Ag, In, and Ga) with an S source. This results in the overgrowth of Ag₂S nanoparticles, which eventually remains as a byproduct. In addition, the difference in reactivity between In and Ga sources causes inhomogeneity of composition and bandgap between the particles, which leads to the broadening of the PL spectrum.

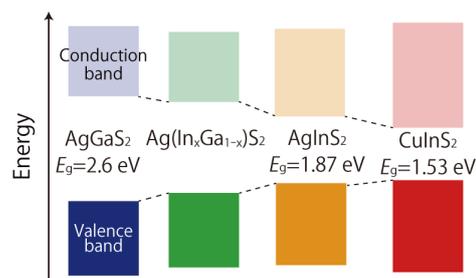


Figure 1. Bandgap tuning by solid-solution compositions of group 11, 13, 16 semiconductors.

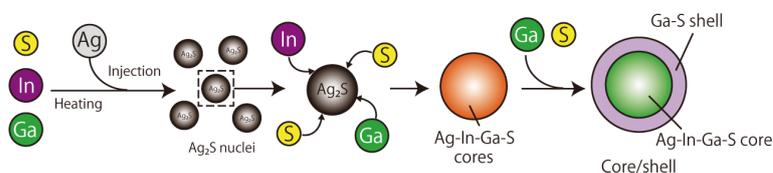


Figure 2. One-batch synthesis of quaternary QDs by injecting Ag source into the highly reactive sulfur source.

Figure 2 shows the new synthetic strategy to overcome the reactivity problem. Diethyldithiocarbamate was selected as an efficient source to produce metal sulfide and was introduced as a gallium complex. Silver acetate was injected into the heated solution containing Ga, In, and S sources. Due to the higher reactivity of Ag with S, Ag_2S nanoparticles were instantly generated. Although they should be prone to aggregation, the In, Ga, and S sources in the solution appeared to stabilize them. As the temperature increases, the In, Ga, and S sources are incorporated into the preformed Ag_2S nanoparticles and they are converted to the target $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ within a few minutes. A clear orange-red solution with an orange PL was obtained without any byproducts. Coating the $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ core QDs with the gallium sulfide shell allowed the generation of the band-edge PL in the green region, and the full width at half maximum was 30 nm, narrower than typical InP QDs (40 nm, Figure 3).²

The red emission was obtained by incorporating Cu into the AgInS_2 QDs, although the small amount of Ga is necessary for synthetic reasons (Figure 4). Unlike the green and yellow emission, the origin of the red emission was found to be a conduction band–Cu acceptor transition. This feature slightly broadens the PL spectral width (55 nm) even when compared in photon energy basis.³ Nevertheless, red QDs comply with the ITU-R BT. 2020 standard for next-generation displays, and it is possible to achieve high color purity displays that meet 90% of this standard by using the green and red color QDs.

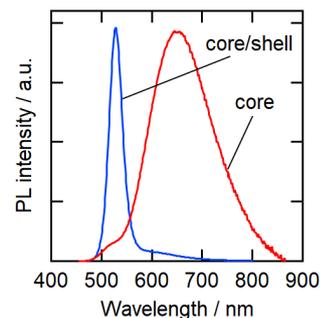


Figure 3. PL spectra of $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ core and $\text{Ag}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2/\text{GaS}_y$ core/shell QDs.

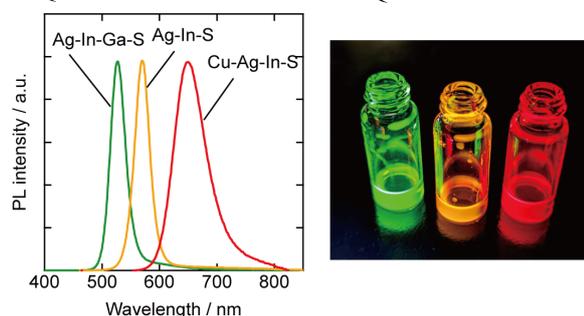


Figure 4. PL color tuning in wider range by compositional control including Cu.

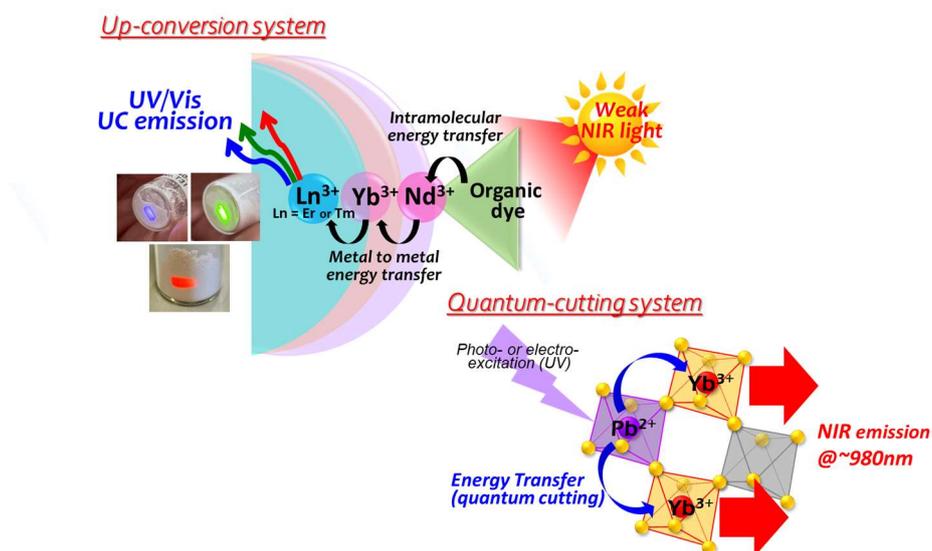
1) T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.*, **2018**, *10*, 713. 2) T. Uematsu, M. Tepakidarekul, T. Hirano, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Chem. Mater.*, **2023**, *35*, 1094. 3) T. Uematsu, N. Krobkronk, K. Asai, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, *96*, 1274.

Development of Organic-Inorganic Hybrid Materials for Highly Efficient and Broad-band Photoenergy Conversion System

(¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Ayumi Ishii¹

Keywords: Organic-inorganic hybrid; Photoenergy conversion; Near-infrared light; Up-conversion; Quantum cutting

Efficient light detection and utilization in the near-infrared (NIR) region are necessary in photoenergy conversion system such as solar cells, photodetectors, and photocatalytic systems. In this study, new NIR-sensitized systems using lanthanide-based hybrid nanomaterials, which show unique luminescence properties like up-conversion (UC) and quantum-cutting (QC), have been developed. For instance, dye-sensitized UC nanoparticles that can convert weak NIR light as sunlight into visible light with high efficiency were developed^{1,2} and incorporated into a perovskite-based visible-light detector and solar cell^{3,4}. The perovskite devices can detect broad-band solar light even in the NIR region through energy conversion from NIR to visible light in UC materials. And also, NIR light was sensitized as ultra-bright luminescence from Yb ion by using QC process, in which one-photon UV absorption of lead chloride-based perovskite nanocrystals is converted into two-photon NIR emission of Yb ions through the QC energy transfer^{5,6}. The light-emitting diode was also fabricated and demonstrated 6% external conversion efficiency of field emission in the NIR region. The applications of the present study will lead to efficiency improvement in solar cells and photocatalysts by harvesting energy of NIR light in solar irradiation.



1) A. Ishii, M. Hasegawa, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 44. 2) A. Ishii, M. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41446. 3) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Photon. Res.* **2023**, *4*, 2200222. 4) A. Ishii, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 544. 5) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Science* **2020**, *7*, 1903142. 6) A. Ishii, T. Miyasaka, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 194704.

Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainable and Low-cost Optoelectronics

(¹Guangdong Key Laboratory for Advanced Quantum Dot Displays and Lighting, ²Department of Electronic & Electrical Engineering, Southern University of Science and Technology) ○Aung Ko Ko Kyaw^{1,2}

Email: aung@sustech.edu.cn

Keywords: Non-Fused Ring Electron Acceptor (NFREA); Organic Solar Cells; Ternary-Blend; Organic Photodetector

In recent years, the development of non-fullerene acceptors (NFAs) with ladder-type multiple fused ring structures has led to rapid advances in organic optoelectronic devices. However, the complex molecular architectures of fused ring electron acceptors require numerous synthetic and purification steps and hazardous substances, hindering large-scale synthesis and sustainability. Non-fused ring electron acceptors (NFREAs), on the other hand, offer several advantages such as simplified synthesis, facile chemical modifications, and straightforward tunability of optoelectronic properties. This talk will showcase A- π -A'- π -A structured NFREAs newly developed in our lab, their use in binary and ternary blend organic solar cells (OSCs)^[1-2] and organic photodetector,^[3] and how engineering of central core unit, alkyl chain, and terminal group influence device performance. The ambipolar NFREA,^[4] alloy-like NFREA,^[5] halogenation strategy in NFREA,^[6] and their influence on ternary blend OSCs will be explained. Finally, I will discuss the synthesis complexity, cost analysis and figure-of-merit (FOM) values of NFREAs compared to traditional fused-ring type NFAs and explore the challenges and future directions of NFREAs for achieving high device performance and low production costs simultaneously.

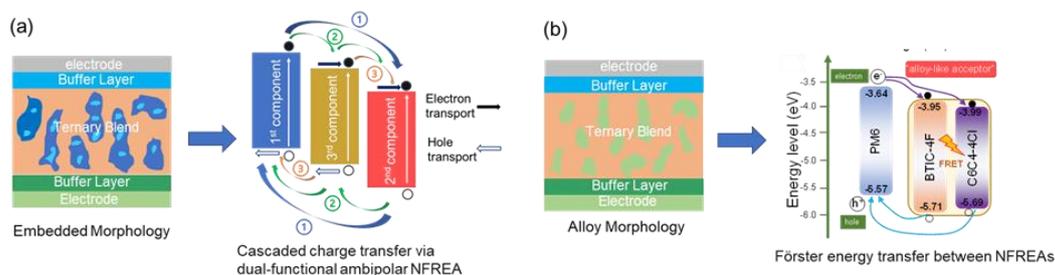


Figure 1. The ambipolar NFREA (a) and alloy-like NFREA (b) in ternary blend OSCs

References

1. D. Luo, A. K. K. Kyaw* et al., Chem. Eng. J., 420, 129768 (2021)
2. D. Luo, A. K. K. Kyaw* et al., J. Mater. Chem. A, 10, 3255 (2022)
3. M. S. Kim, A. K. K. Kyaw*, D. H. Wang* et al., Adv. Opt. Mater., 11, 2202525 (2023)
4. D. Luo, B. Xu*, A. K. K. Kyaw* et al., Nano Energy, 98, 107186 (2022)
5. D. Luo, B. Xu*; A. K. K. Kyaw* et al., Adv. Energy Mater., 13, 2203402 (2023)
6. D. Luo, W. Chi*, B. Xu*; A. K. K. Kyaw* et al., Adv. Funct. Mater., 2311736 (2023)

Fully-printed ultra-durable multi-porous-layered-electrode perovskite solar cells

(Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Seigo Ito

Keywords: Perovskite Solar Cells; Porous Carbon Electrode; Stability

Commercialized photovoltaic panels need high stability against high temperature and strong radiation against sun illumination. Now, price of silicon solar modules is increasing due to the cease of Chinese government's budget. One of the candidates for next-generation photovoltaic panels against such tough circumstances is perovskite solar cells (PSCs), which have attracted the attention due to the high efficiency and the cost-effective manufacturing by printing system. Organo-lead halide perovskite crystal ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is the most studied perovskite crystal) can work for the light-absorbing and carrier-transporting material as a semiconductor. The photoenergy conversion efficiency (*Eff.*) has been improved from 3.8% at 2008 to 25.7% at present, by additives mixed in the precursor solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. However, PSCs have not been stable against circumstances, because the organo-lead halide perovskite crystal ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) reacts with water and changes to PbI_2 , and because the iodide (I^-) reacts with the back contact metal (Au or Ag), resulting in the deterioration of *Eff.* To solve these two problems, porous-carbon-electrodes have been introduced in PSCs, which have multi-porous-layered electrodes of TiO_2 , ZrO_2 and carbon. The perovskite precursor ($(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)_{0.05}(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.95}\text{PbI}_3$ in GBL) is deposited through porous electrodes of TiO_2 , ZrO_2 and carbon, resulting in multi-porous-layered electrode perovskite solar cells (MPLE-PSCs). The conductivity of carbon electrodes can't be deteriorated by iodide (I^-) in the organo-lead halide perovskite crystal. Moreover, the porous-carbon electrode filled with the perovskite crystal can block the penetration of water. Although the best *Eff.* of MPLE-PSC is 18.8%, the MPLE-PSCs show very high stability as,

- 1) Thermal stability at 100 °C over 4500 h in dark (by Univ. of Hyogo, Japan).
- 2) Damp-heat stability at 85 °C-85%RH over 3,000 h in dark (by Univ. of Hyogo and Kishu Giken Kogyo, Japan).
- 3) Light stability at 55 °C over 10,000 h (by EPFL, Switzerland).

In the conference, challenging works of high thermal stability over 100 °C are presented. Such high temperature is required for outer space application.

Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor

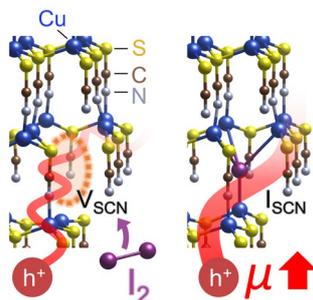
(¹Department of Materials Science and Engineering, School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Rayong 21210, Thailand) ○Pichaya Pattanasattayavong¹

Keywords: Copper(I) thiocyanate; p-Type Semiconductors; Coordination Polymers; Hole Transport; Electronic Devices

Coordination polymers are an expansive class of materials with a rich variety of structures and properties. Recently, the interest in exploiting their electronic and optoelectronic properties for device applications has begun to emerge;¹ however, most examples are specific device configurations and limited applicability. From the field of organic and oxide electronics, copper(I) thiocyanate (CuSCN) has been consistently demonstrated as an excellent hole-transport material (HTM) with a wide range of applications from thin-film transistors (TFTs), organic light-emitting diodes (OLEDs), organic photovoltaics (OPVs), perovskite solar cells (PSCs), as well as photodetectors and sensors among others.²⁻⁴

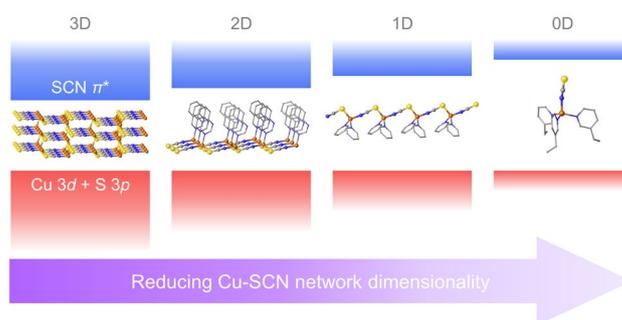
The unique attributes of CuSCN that allow its extensive applications lie in the electronic structure and solution-processability. The electronic bands of CuSCN comprise a Cu 3d-dominant valence band (with some S 3p hybridization) and a SCN π^* conduction band. This results in dispersed hole-transporting states, yielding high hole mobility on the order of 0.01 to 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹, and a high-energy conduction band level, giving rise to a large band gap of >3.5 eV and an excellent electron-blocking ability.⁵ These properties are ideal for the HTM in devices. Moreover, CuSCN can be formed as compact thin films using common solution-based deposition methods. The latter further allows it to be incorporated in a wide range of devices as mentioned.

Despite the exciting advances in the device applications, the fundamental knowledge about the structure-property relationship of CuSCN is still lacking. For example, the coordination chemistry aspect of CuSCN in device-relevant conditions is unexplored despite its direct influence on the device performance. CuSCN is typically processed with sulfur- or nitrogen-containing solvents because these soft donor groups can interact with the soft Cu(I) acceptor. Recently, we showed that such interactions play an important role on the nanoscale morphology of CuSCN films and crystallinity. Treating CuSCN films with antisolvents, such as tetrahydrofuran (THF), can improve film quality and subsequently device characteristics.⁶ Furthermore, the solvent molecules are 'sticky' (remain in the film during deposition), and their removal can lead to SCN⁻ vacancies, which are defect states that adversely affect the hole-transport properties. To this end, we showed that iodine can be used to passivate the defects, restore the coordination environment around Cu(I), and also improve the device performance.⁷



(Figure shows the passivation of SCN^- vacancy defect by I^- substitution.)

Exploring the coordination chemistry of CuSCN further, its structure and the crucial Cu-S network can be modified by carefully selecting the co-ligands. The starting 3D structure can be reshaped into 2D, 1D or 0D depending on the number and steric hindrance of co-ligands. Using aromatic co-ligands can also bring about interesting effects, such as optical absorptions and emissions in the visible spectrum or the possibility of charge transport through the co-ligand sub-structure.⁸ CuSCN is fascinating in that it provides a platform for the study of structure-property-device performance that can be expanded to other coordination polymers and open up this class of materials for the electronic and optoelectronic device applications.



(Figure shows the changes in the structure and electronic band levels in CuSCN due to co-ligand modifications.)

- (1) H. Liu et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1612. (2) N. Wijeyasinghe, T. D. Anthopoulos. *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 104002. (3) S. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 35105. (4) V. Kabitakis et al. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 1. (5) P. Pattanasattayavong, V. Promarak, T. D. Anthopoulos. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600378. (6) P. Worakajit et al. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002355. (7) P. Worakajit et al. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2209504. (8) P. Pattanasattayavong, D. M. Packwood, D. J. Harding. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12907.

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

📅 2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 📍 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3pm] アジア国際シンポジウムーナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：横野 照尚、吉田 真明、山方 啓、宍戸 厚、鳥本 司

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:00 ~ 13:20

[A1422-3pm-01]

固体窒素源を用いた可視光水分解用酸窒化物光触媒の開発

○久富 隆史^{1,2} (1. 信州大学、2. JSTさきがけ)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

13:20 ~ 13:50

[A1422-3pm-02]

MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment

○Chechia Hu¹ (1. National Taiwan University of Science and Technology)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:50 ~ 14:10

[A1422-3pm-03]

高分子半導体光触媒による太陽光ー過酸化水素エネルギー変換

○白石 康浩¹ (1. 大阪大学)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1422-3pm-04]

Withdraw

◆ 英語 ◆ Asia Special Lecture

14:50 ~ 15:20

[A1422-3pm-05]

Nonequilibrium separation and transfer of charge at interfaces

○Siowling Soh¹ (1. National University of Singapore)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

15:20 ~ 15:40

[A1422-3pm-06]

強結合現象に基づく水の物性制御

○福島 知宏¹ (1. 北大院理)

Development of Oxynitride Photocatalysts for Visible Light-Driven Water Splitting Using Solid Nitrogen Sources

(¹RISM, Shinshu Univ., ²PRESTO, JST) ○Takashi Hisatomi,^{1,2}

Keywords: Hydrogen evolution; Sealed evacuated tube; Nitridation; Intermediate; Cocatalyst

Sunlight-driven water splitting using particulate photocatalysts has been studied as a technology to produce green hydrogen at low cost and on a large scale.¹ An oxide photocatalyst that splits water with nearly 100% internal quantum efficiency under near-ultraviolet light irradiation has already been developed,² and a 100 m² reaction system based on it has been tested.³ In addition, it has been shown that the hydrogen produced can be used to convert carbon dioxide into chemical fuels.⁴ However, for the practical application of this technology, it is essential to develop highly efficient visible light-driven photocatalysts.⁵ In my presentation, recent progress in the development of oxynitride photocatalysts for visible light-driven water splitting prepared in sealed evacuated tubes will be discussed.

It is known that the solid solution of GaN and ZnO (hereafter referred to as GaN:ZnO) is applicable to the overall water splitting reaction under visible light and that its absorption edge wavelength tends to be longer with increasing ZnO content.⁶ GaN:ZnO is typically synthesized by nitriding starting materials under NH₃ flow, although the absorption edge wavelength of active GaN:ZnO is at most 480 nm due to the loss of ZnO component by reduction and evaporation. To maintain a high ZnO content, the starting materials were modified and the nitridation time was shortened, although the resulting GaN:ZnO had low crystallinity and showed negligible activity. In contrast, the research groups including the present author reported in 2022 that GaN:ZnO with high crystallinity and high ZnO content could be obtained by reacting Ga₂O₃, Zn, and NH₄Cl in sealed evacuated tubes.⁷ The obtained GaN:ZnO absorbed visible light up to approximately 600 nm and exhibited activity in the visible light-driven water splitting reaction after loading appropriate cocatalysts. However, because an ammonium salt is used as the starting material, a large amount of hydrogen, which is explosive, is generated in the sealed evacuated tube. As a result, it was difficult to synthesize a large amount of GaN:ZnO by this method.

To overcome this problem, the author's group invented a process to synthesize GaN:ZnO using Zn₃N₂ and Zn₂NX (X = halogen) as solid nitrogen and zinc sources.⁸ When Zn₃N₂ and Ga₂O₃ were reacted in sealed evacuated tube, the major product was ZnGa₂O₄, and GaN:ZnO was hardly obtained. However, in the presence of appropriate amounts of ZnX₂, a wurtzite-type single phase compound was obtained. The nitration pathway will be discussed during the presentation. A representative GaN:ZnO sample prepared in this study had a composition of Ga_{0.42}Zn_{0.58}N_{0.42}O_{0.63}. The molar ratio of N/Ga was unity, indicating that the conversion of the starting materials into the oxynitride proceeded stoichiometrically.

Moreover, the ZnO content was close to 60 mol%, which was significantly greater than GaN:ZnO obtained by conventional nitridation under NH_3 flow. In accordance with this, the X-ray diffraction (XRD) peaks of the obtained GaN:ZnO sample was shifted toward lower angles, and the absorption edge was extended toward longer wavelengths, as shown in XRD patterns and diffuse-reflectance spectra (DRS) (Figure 1). The GaN:ZnO samples synthesized in sealed evacuated tubes in this study exhibited activity in the overall water splitting under visible light after appropriate post-treatments and cocatalyst loading.

Oxynitride photocatalysts similar to GaN:ZnO can also be synthesized by reacting Zn_3N_2 and suitable precursors in a sealed evacuated tube, such as the solid solution of ZnGeN_2 and ZnO, referred to as $\text{ZnGeN}_2\text{:ZnO}$.⁸⁾ When NH_4Cl was used as the solid nitrogen source, Ge metal was produced as a by-product because hydrogen as a reductant was generated during the reaction. In contrast, the use of Zn_3N_2 that was free from hydrogen allowed to produce $\text{ZnGeN}_2\text{:ZnO}$ with less Ge impurity. This is reflected in DRS of the samples. The broad absorption characteristic to metals was effectively suppressed for the $\text{ZnGeN}_2\text{:ZnO}$ sample synthesized using Zn_3N_2 . Notably, the $\text{ZnGeN}_2\text{:ZnO}$ sample prepared in sealed evacuated tubes using Zn_3N_2 exhibited the absorption edge at a longer wavelength than that synthesized by conventional thermal nitridation under NH_3 flow, reflecting the higher ZnO concentration, and showed activity in overall water splitting under visible light after cocatalyst loading. The results obtained herein suggest that the use of Zn_3N_2 as a solid nitrogen source in sealed evacuated tubes is an effective means of preparing oxynitride photocatalysts applicable to water splitting reactions under long wavelength visible light.

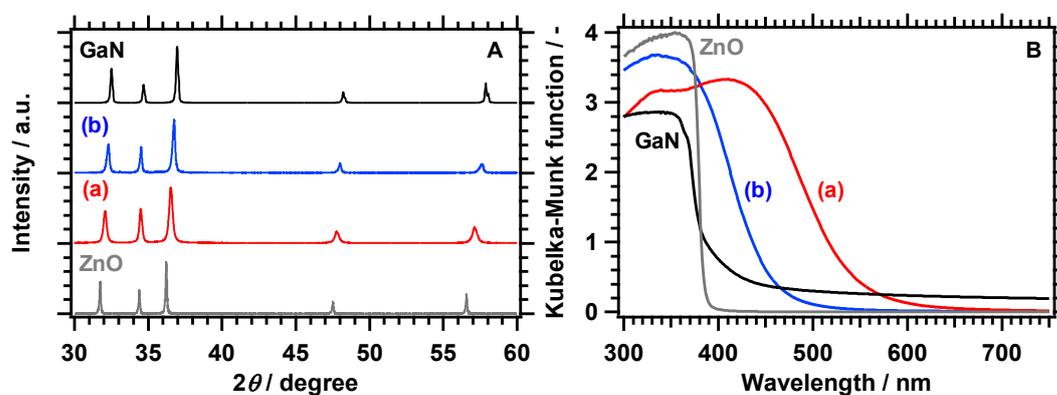


Figure 1. (A) XRD patterns and (B) DRS data for GaN:ZnO synthesized (a) in sealed evacuated tubes using Zn_3N_2 as a nitriding reagent and (b) by nitridation under NH_3 flow. Data for GaN and ZnO are presented for reference.

1) Hisatomi *et al.*, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 387. 2) Takata *et al.*, *Nature* **2020**, 581, 411. 3) Nishiyama *et al.*, *Nature* **2021**, 598, 304. 4) Yamada *et al.* *ACS Eng. Au* **2023**, 3, 352. 5) Hisatomi *et al.*, *Next Energy* **2023**, 1, 100006. 6) Maeda *et al.* *Chem. Mater.* **2010**, 22, 612. 7) Liu *et al.*, *ACS Catal.* **2022**, 12, 14637. 8) Hisatomi *et al.*, Japanese Unexamined Patent Publication (No. 2023-131085A).

MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment

Chechia Hu*

¹Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan

**E-mail: chechia@mail.ntust.edu.tw*

NSTC 111-2628-E-011 -006 -MY3

Abstract

Wastewater treatment has been received considerable attention recently. In the present work, MIL-88B(Fe,Co) was prepared and grown on an Al₂O₃ membrane as a photocatalytic membrane reactor. After cobalt doping, the MIL-88(Fe,Co) exhibited visible-light absorption, improved charge transfer, and enhanced electron-hole pair separation. With the addition of peroxymonosulfate (PMS), MIL-88B(Fe,Co) powder had superior photocatalytic activity for phenol removal. The reactive seeding growth of MIL-88B(Fe,Co) was utilized to prepare a MIL-88B(Fe,Co)@Al₂O₃ membrane and integrated in a filtration module to fabricate a photocatalytic membrane reactor (PMR). The permeate flux of the photocatalytic membrane reactor (PMR) was approximately 3500 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ (LMH), and with over 90% phenol removal efficiency. The PMR system also exhibited high stability, reusability, recyclability, and high photocatalytic activity for phenol degradation over 10 cycles using MIL-88B(Fe,Co)@Al₂O₃ membrane with the addition of PMS.

In addition, NH₂-grafted MIL-88B(Fe) was prepared by reactive seeding growth method onto the Al₂O₃ membrane as well. The PMR system with NH₂-MIL-88B(Fe)@Al₂O₃ membrane was used for LDPE filtration and degradation. The PMRs show high permeance flux and reactivity to degrade LDPE. Moreover, The LDPE degradation followed the Norrish mechanism by different radicals generated from photocatalysis. This is the first study to demonstrate a MOF-based Al₂O₃ membrane via a reactive seeding growth method to fabricate a PMR system, which is an effective and sustainable process for wastewater treatment.

Keywords: MIL-88B(Fe,Co), NH₂-MIL-88B(Fe), Photocatalytic Membrane Reactor, Photocatalysis, Filtration, Phenol, LDPE

Solar-to-hydrogen peroxide energy conversion on polymeric semiconductor photocatalysts

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yasuhiro Shiraishi

Keywords: Photocatalysis; Artificial Photosynthesis; Energy Conversion; Hydrogen Peroxide; Polymeric Semiconductor

The development of artificial photosynthesis technology that converts solar energy into chemical energy is one of the most important challenges for sustainable energy society. Photocatalytic H₂ generation by overall water splitting ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$) has been underway for more than half a century. However, this reaction often requires special conditions such as a noble metal catalyst and an inert atmosphere, and the generated H₂ has a difficulty in storage and transportation. Therefore, for the past few years, we have studied on new artificial photosynthesis reactions that convert earth-abundant resources into storable, transportable liquid chemical energies by powder photocatalysts such as H₂O₂ generation from water and O₂ gas and NH₃ generation from water and N₂ gas. In this lecture, we will outline our results focusing on the generation of H₂O₂ under sunlight irradiation using polymeric semiconductor photocatalysts.

H₂O₂ is a storable and transportable liquid and is expected to use as a fuel for fuel cell power generation due to its characteristic of acting as an oxidizing agent and reducing agent. Theoretically, photocatalytic H₂O₂ generation from water and O₂ ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +117 \text{ kJ mol}^{-1}$) can be promoted under sunlight irradiation at ambient conditions, via the oxidation of water by the valence band holes ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) and two-electron reduction of O₂ by the conduction band electrons ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$).¹ To promote the reaction, the design of a low-bandgap semiconductor photocatalyst that efficiently promotes water oxidation and selective two-electron O₂ reduction while being less active for disproportionation decomposition of H₂O₂ ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = -117 \text{ kJ mol}^{-1}$) is necessary.

We found that a resorcinol-formaldehyde (RF) resin, which had long been considered an insulating polymer, becomes a semiconductor, when prepared by a high-temperature hydrothermal method.² As shown in Figure 1, the resin consists of a benzenoid (blue)–quinoid (red) π -conjugated donor–acceptor (D-A) couple via a methine linker, creating small HOMO–LUMO gap fragments. The π -stacking interaction of the D-A couples hybridizes their energy levels and creates a semiconducting band structure. The resin powder, when suspended in pure water and photoirradiated with O₂ by a simulated sunlight successfully generates H₂O₂ under ambient pressure and temperature conditions. The activity of the RF resins strongly depends on pH of the solution during the resin synthesis; the resins synthesized under basic² and acidic conditions³ generates H₂O₂ with solar-to-chemical energy conversion efficiencies being ~0.5% and ~0.7%, respectively, which are much higher than those of artificial photosynthesis reactions on powder

photocatalysts. The RF resin, when doped with a conductive polythiophene [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) = P3HT], exhibits enhanced H₂O₂-generation efficiency (~1.0%).⁴ The highly-dispersed P3HT within the resin particles created charge transfer complexes with the conduction band of the resin via electron donation, thus facilitating efficient transfer of the photogenerated conduction band electrons through P3HT. In addition, we also found that phenol–resorcinol–formaldehyde (PRF) resins with small amounts of phenol (~5 mol % relative to resorcinol) exhibit enhanced H₂O₂-generation efficiency (~1.0%).⁵ Incorporating phenol bearing a single –OH group in the resin matrices relaxes the restriction on the arrangement of the aromatic rings originating from the H-bonding interactions between the resorcinol –OH groups. This creates stronger donor–acceptor π -stacking and increases the electron conductivity of the resins. Furthermore, we found that Nafion-integrated RF resins, synthesized by polycondensation of resorcinol and formaldehyde with an Nafion dispersion solution, exhibit high photocatalytic activities and produce high-H₂O₂-content solutions.⁶ Nafion acts as a surface stabilizer and suppresses the growth of RF resin particles. This generates small Nafion-woven RF particles with large surface areas and efficiently catalyze water oxidation and O₂ reduction. The Nafion-woven resin surface, due to its hydrophobic nature, hinders the access of H₂O₂ and suppresses its subsequent decomposition. The simulated-sunlight irradiation of the resins in water under atmospheric pressure of O₂ stably generates H₂O₂, producing high-H₂O₂-content solutions with more than 0.06 wt % H₂O₂ (16 mM).

Recently, we also found that visible light irradiation of a carbon nitride-based catalyst with graphene quantum dots as a co-catalyst in a H₂O₂ solution containing H₃PO₄ generates H₂ by the H₂O₂ splitting (H₂O₂ → H₂ + O₂; $\Delta G^\circ = +131 \text{ kJ mol}^{-1}$),⁷ which may be a potential technology for the use of H₂O₂ as a hydrogen carrier.

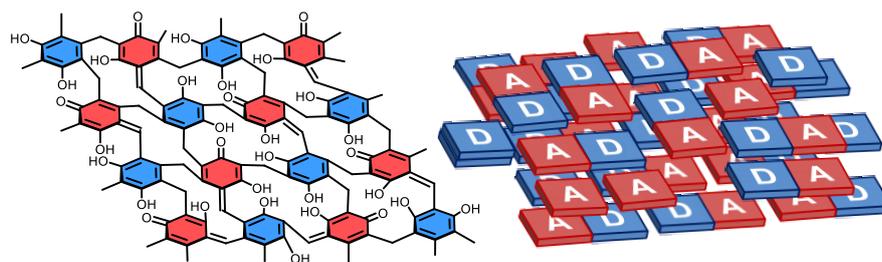


Figure 1. Structure of RF semiconducting resins

1) Y. Shiraishi et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 13454 (2014). 2) Y. Shiraishi et al. *Nat. Mater.* **18**, 985 (2019). 3) Y. Shiraishi et al. *Commun. Chem.* **3**, 169 (2020). 4) Y. Shiraishi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 12590 (2021). 5) Y. Shiraishi et al. *ACS Mater. Au* **2**, 709 (2022). 6) Y. Shiraishi et al. *JACS Au* **3**, 2237 (2023). 7) Y. Shiraishi et al. *Nat. Commun.* **11**, 3386 (2020)

Nonequilibrium Separation and Transfer of Charge at Interfaces

(Department of Chemical and Biomolecular Engineering, College of Design and Engineering, National University of Singapore) ○ Siowling Soh

Keywords: Charge Separation; Mechanochemistry, Static Charge, Surface Chemistry, Interfacial Phenomena

What is static? Static charge is the immobile charged species on an insulating surface. Beyond knowing its existence, however, it is not known what the chemical species of static charge is. Static is tremendously important in our lives. It is the fundamental element of electrostatics that gives rise to the driving force for a vast range of applications in industry (e.g., energy and sustainability). At the same time, it causes many undesirable consequences in industry (e.g., explosion of flammable substances) and activities in our daily lives (e.g., electric shock when touching a doorknob). Static has been widely popularized in science. Despite its importance, little is known about the chemistry of electrostatics despite having been studied for more than 2000 years. Physics typically only considers a static charge as a conceptual “point charge” without any information of what its chemical identity is. This lack of understanding of chemistry of electrostatics has greatly hindered the development of technologies in this field.

Fundamentally, static charge is produced by an interesting process that involves simply bringing two surfaces into contact. This nonequilibrium interaction of the surfaces typically generates large amounts of static charge on almost all types of insulating materials, including polymers, rubbers, textiles, and inorganic materials. The general characteristics and behaviors of static, however, are very poorly understood. There is thus a great need to understand the fundamental mechanism of contact electrification that is currently still a subject under debate. Without understanding how static charge is generated, it has been difficult to identify the chemical species of static charge.

This presentation discusses the two most important questions of electrostatics: what is the mechanism by which static charge is generated and what is the chemical identity of static charge. Investigations have been challenging due to the complexity of surfaces.¹ Our study involves the molecular-scale analysis of contact electrification using highly well-defined surfaces functionalized with a self-assembled monolayer of alkylsilanes.² Analyses show the elementary molecular steps of contact electrification: the exact location of heterolytic cleavage of covalent bonds (i.e., Si-C bond), exact charged species generated (i.e., alkyl carbocation), and transfer of molecular fragments. Static charge is thus an alkyl carbocation in this study. In general, static charge is an ionic molecular fragment. Based on this understanding at the solid-solid interface, the dynamic behaviors of static charge at the solid-liquid^{3,4} and solid-gas⁵ interfaces are discussed. The dynamic transfer of static charge at interfaces is a rich field of research that gives rise to fascinating phenomena.⁶

- 1) Chen, L.; Shi, Q.; Sun, Y.; Nguyen, T.; Lee, C.; Soh, S. Controlling Surface Charge Generated by Contact Electrification: Strategies and Applications. *Advanced Materials* 2018, *30*, 1802405.
- 2) Fang, Y.; Ao, C. K.; Jiang, Y.; Sun, Y.; Chen, L.; Soh, S. Static Charge is an Ionic Molecular Fragment. *Nature Communications*. 2024, accepted.
- 3) Lim, K. H.; Sun, Y.; Lim, W. C.; Soh, S. Charging Organic Liquids by Static Charge. *Journal of the American Chemical Society* 2020, *142*, 21004.
- 4) Sun, Y.; Huang, X.; Soh, S. Solid-to-Liquid Charge Transfer for Generating Droplets with Tunable Charge. *Angewandte Chemie-International Edition* 2016, *55*, 9956.
- 5) Pandey, R. K.; Ao, C. K.; Lim, W.; Sun, Y.; Di, X.; Nakanishi, H.; Soh, S. The Relationship between Static Charge and Shape. *ACS Central Science* 2020, *6*, 704.
- 6) Ao, C. K.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Yan, C.; Ma, J.; Liu C.; Jiang, Y.; Zhang, W.; Soh, S. Balancing Charge Dissipation and Generation: Mechanisms and Strategies for Achieving Steady-State Charge of Contact Electrification at Interfaces of Matter. *Journal of Materials Chemistry A* 2022, *10*, 19572.

Control of the physicochemical properties of water by strong coupling phenomena

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University) ○Tomohiro Fukushima

Keywords: Vibrational strong coupling; Water; Ion transport; Electrochemistry

When molecules are placed inside a cavity that resonates with a selected molecular vibration, the electromagnetic fluctuations in the cavity vacuum field can lead to the formation of hybrid light-matter states, even under the dark condition.

These hybrid states, called vibrational strong coupling (VSC) states, are governed by polaritonic interactions. Recent studies have shown that VSC can modify various physicochemical properties, including reaction kinetics.¹ Water is a crucial component in electrochemical applications due to its role in ion dynamics and reactivity. The control of the physicochemical properties of water is feasible in terms of the various chemistry fields, including electrochemistry, biochemistry, etc. In this study, we utilized VSC to modify the ionic conductivity of aqueous electrolyte solutions (Fig.).²⁻⁴

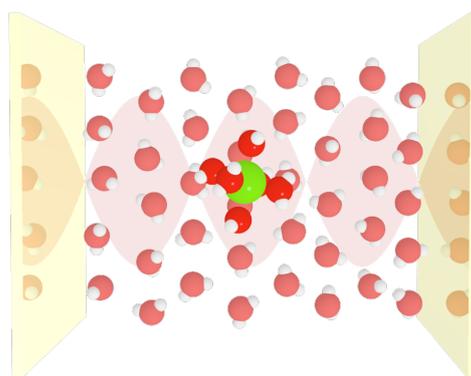


Fig. Schematic illustration of hydrated ions in the cavity for the conductivity modulation.

Formation of vibrational polaritonic states were confirmed by IR measurements, which showed Rabi splitting behavior when the cavity mode was detuned to the OH stretching mode (3400 cm^{-1}). The coupling strength was controlled from weak to ultra-strong coupling regime depending on the water concentration and independent of the cavity mode, suggesting that VSC of water could be utilized to modify dynamic properties.² We further examined the dependence of ionic conductivity of aqueous electrolytes on the cavity mode. When the cavity mode was in resonance with the OH stretching mode, an enhancement in ionic conductivities was observed regardless of the electrolyte solutions. Notably, we observed a one-order magnitude enhancement in proton conductivity.³ We examined the dependence of the electrolytes and observed a correlation between ion conduction and hydration dynamics.⁴ From the results above, we would like to discuss the possibility for the utilization of water under the VSC.

References

- 1) T. W. Ebbesen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16877–16889.
- 2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 25832-25840.
- 3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12177-12183.
- 4) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11441-11446.

シンポジウム | 特別企画：生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3am] 生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

座長、シンポジウム関係者：深瀬 浩一、菅 裕明、石田 齊、竹中 繁織、津本 浩平、二木 史朗、和田 健彦、濱地 格

本企画では、現在日本において喫緊の課題である「日本の科学プレゼンス低下」を解決するため、生命化学を基盤として先導的・最先端研究を進め世界をリードする、日本が誇るトップランナーの皆さんに、PIとして活動を始めた30代において達成を目指した研究内容や新概念を語って頂く。本企画を通して、次世代を担う幅広い分野の学生や産学官若手研究者が、講演者が追求してきた真理、成し遂げたいと切望し夢見た化学・科学を感じてもらうことができる。時代や研究背景を超え、トップランナーに成り得た着眼点や発想のよりどころを知り理解することは当に温故知新で、次世代世界トップ研究者創出に向け極めて重要であると確信する。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

◆ 日本語

9:05 ~ 9:30

[A1423-3am-01]

分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

○藤井 郁雄¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:55

[A1423-3am-02]

生体を超える超微量高感度検出を夢見て

○馬場 嘉信^{1,2} (1. 名大、2. QST量子生命科学研究所)

◆ 日本語

9:55 ~ 10:20

[A1423-3am-03]

細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

○永次 史¹、鬼塚 和光¹ (1. 東北大学多元物質科学研究所)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:45

[A1423-3am-04]

糖鎖生命工学: 糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

○佐藤 智典¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

10:45 ~ 11:10

[A1423-3am-05]

超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

○塩谷 光彦¹ (1. 東大)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:35

[A1423-3am-06]

細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

○杉本 直己^{1,2} (1. 甲南大FIBER、2. 甲南大FIRST)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

(大阪公大) 藤井郁雄

Molecular Diversity and Selection: Directed Evolution of Artificial Bio-functional Molecules, Proteins and Peptides (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) Ikuo Fujii.

Advances in methods for conformational prediction, structural analysis and site-directed mutagenesis of proteins and peptides have contributed to the understanding of their structure and function. However, with the exception of a few successes, the generation of practical functional molecules solely by rational design remains a difficult challenge. The aim of our study is to investigate molecular design relying on evolutionary processes, called as “directed evolution”, to generate a novel class of bio-functional molecules. This evolutionary approach consists of three steps; 1) constructions of protein/peptide libraries based on structural information, 2) expressions of the libraries on phage particles, and 3) selections with investigator-imposed selective pressures. Now, we study on directed evolution with using protein and peptide libraries. We have generated highly active catalytic antibodies in phage-displayed antibody libraries and molecular-targeting peptides in *de novo* designed α -helical peptide libraries.

Keywords: Protein; Peptide; Directed Evolution; Immune System; Phage-displayed Library

ヒト遺伝子の総数は約22,000であり、mRNAの選択的スプライシングなどの結果、タンパク質の数は、10万~30万個存在するといわれている。しかし、この膨大な数のタンパク質も、アミノ酸の組合せによる分子多様性を考えると、浜辺の砂の一粒に過ぎない。すなわち、現存するタンパク質は、地球生態圏に適応した分子進化の産物であり、地球上の水・大気・温度の特殊な環境下で、ほんの一部の配列空間が探索されたに過ぎない。分子進化は、環境が異なれば、異なる進化が起こるのは周知の事実である。したがって、タンパク質の膨大な多様性の中には、未知の配列空間をもつ優れた機能分子が存在することは明らかである。これまででも多くの研究者が、人工タンパク質の創生に夢と情熱を傾け、試行錯誤を繰り返してきており、物理、化学、生物の境界領域における最終目標の一つであろう。今や、タンパク質は対応するDNAを合成するだけで機械的に調製できる時代である。しかしながら、精密な立体構造情報をもとにして計算科学を駆使しても、新しい機能をもつタンパク質を創り出すまでには、未だ到達していない。一方、人工タンパク質の創生を目指すもっとも有力なアプローチとして、「進化分子工学」のさまざまな手法が開発されてきている。これは自然界における進化の過程「多様性の創出と選別」を人為的に模倣して、試験管の中で分子ライブラリーを構築し、目的とする機能分子を選別する方法である。免疫システム(抗体ライブラリー)やファージ表層提示法(ペプチドやタンパク質ライブラリー)により、多様な分子ライブラリーを効率的にスクリーニングし、目的とした機能を持つ生体分子が獲得されている。ここでは、抗体タンパク質を取り上げて、進化分子工学による人工酵素創出の歩みについて紹介する。

生体を超える超微量高感度検出を夢見て

(名大院工¹・QST 量子生命研²) ○馬場 嘉信^{1,2}

Ultrahigh-sensitivity detection that exceeds that of living organisms (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute for Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Science and Technology(QST)) ○Yoshinobu Baba^{1,2}

When I promoted to a Professor about 30 years ago, I had the dream of bringing innovation to bioanalytical chemistry with the aim of achieving ultra-trace, high-sensitivity detection that exceeds that of living organisms. Since then, I have been conducting research in the interdisciplinary area of nanotechnology and biotechnology, and currently research in the interdisciplinary area of quantum life science¹⁾⁻²²⁾. In this lecture, I would like to introduce the new concepts and research content that I have proposed so far. I hope that it will be helpful to young researchers.

Keywords : Nanobioscience; Nanobiodevice; Quantum Life Science

約 30 年前に教授に就任した際に、生命計測科学・生体分析化学に革新をもたらす夢をいだき、生体を超える超微量高感度検出、生命現象の超高速・超高解像度計測を実現するために、ナノテクノロジーとバイオテクノロジーの融合領域の研究を進め、現在は、量子科学技術と生命化学の融合領域の研究を進めている¹⁾⁻²³⁾。本講演では、これまで提案してきた新概念や研究内容を紹介したい。若手研究者の方々の参考になれば幸いです。

1)馬場嘉信, ナノバイオデバイスが拓く未来医療, **岩波新書** 医の希望, 2019. 2) 馬場 嘉信, これからの化学を考える 2100 年の分析化学, **現代化学**, 2021, No. 3, 41-43. 3) Y. Baba, R. Hanayama, H. Akita, T. Yasui (Ed), *Extracellular Fine Particles*, Springer Nature, 2024. 4) 浜地格, 馬場嘉信, 谷口正輝, 杉本直己編集, **CSJ カレントレビュー 生体分子環境の化学**, 化学同人, 2023, pp. 1-173. 5) 馬場嘉信, 木塚康彦企画, 特集『細胞外微粒子に起因する生命現象の解明とその制御』, 生化学, 2023, 95, 133-216. 6) H. Yukawa, et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 200 (2023) 14863. 7) T. Shimada, et al., *Trends in Anal. Chem.*, 171 (2024) 117496. 8) T. Yasui, et al., *Science Advances*, 3 (2017) e1701133. 9) T. Yasui, et al., *ACS Nano*, 13 (2019) 2262. 10) Z. Xixi, et al., *Nano Lett.*, 20 (2020) 599. 11) Y. Kitano, et al., *ACS Appl. Mater. & Int.*, 13 (2021) 17316. 12) M. Tsutui, et al., *Small Methods*, 5 (2021) 2100542. 13) T. Yasui, et al., *Biosens. Bioelec.*, 194 (2021) 113589. 14) M. Tsutui, et al., *Science Advances*, 8, eab17002 (2022). 15) M. Luo, et al., *ACS Appl. Mat. & Int.*, 14 (2022) 6377. 16) K. Takahashi, et al., *Bioeng. Trans. Med.*, 7 (2022) e10338. 17) A. Yokoi, et al., *Science Advances*, 9, eade6958 (2023). 18) A. Yokoi, et al., *Nature Commun.*, 14, 6915 (2023). 19) K. Chattrairat, et al., *ACS Nano*, 17, 2235 (2023). 20) H. Takahashi, et al., *Biosens. Bioelec.*, 234, 115318 (2023). 21) Z. Zhu, et al., *ACS Appl. Mat. & Int.*, 15, 36866 (2023), 22) M. Yoshida, et al., *Cancer Science*, 114, 295 (2023), 23) K. Matsuo, et al., *eBioMedicine* (Part of THE LANCET Discovery Science), 95, 104737 (2023).

細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

(東北大・多元研) 永次 史、鬼塚和光

Development of the Artificial Molecules for Regulation of Cellular Functions

(IMRAM, Tohoku University) ○Fumi Nagatsugi, Kazumitsu Onizuka

Recently, RNA has attracted attention as a new drug target. In this symposium, I will present the development of artificial molecules for the regulation of cellular functions by targeting RNA. Specifically, I would like to discuss the covalent forming oligonucleotides (CFO), which react selectively to the target base in RNA and regulate of miRNA functions in RNA. In addition, I will present the development and application of molecules that alkylate RNAs with higher-order structures.

Keywords : targeted to nucleic acids, alkylation, miRNA, Higher ordered structure of RNA, regulation of the gene expression

近年、RNA は新しい創薬標的として注目されている。我々は早くから、RNA 標的創薬に着目し、標的 RNA に選択的に結合し化学反応することで細胞機能制御を可能とする人工分子の開発について検討してきた。本発表では標的配列を選択的に認識し、アルキル化する共有結合性オリゴヌクレオチド(CFO)の開発、及び高次構造を持つ RNA をアルキル化する分子の開発について発表する。

我々はまず、RNA 中の特定の塩基に対し、ピンポイントの選択性で共有結合を形成する新規分子を設計した。これらの分子をオリゴヌクレオチドに導入した CFO を合成、反応性を評価したところ、相補的配列のウリジンに非常に効率的に反応することを明らかにした¹⁾。さらに、これらの反応性オリゴヌクレオチドを用いて細胞内における miRNA の効率的な機能阻害にも成功した。

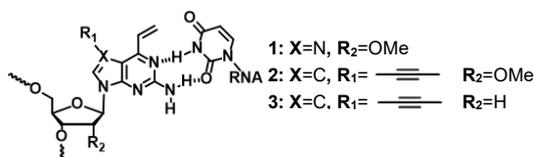


図1 アルキル化分子を含む CFO

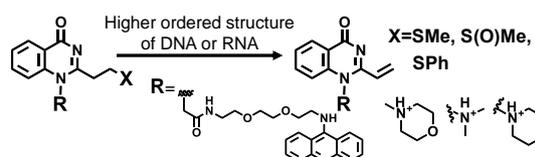


図2 OFF-ON 型アルキル化反応

一方、RNA の高次構造は様々な RNA の機能制御に関与していると考えられており、これらの構造に共有結合を形成する分子は、RNA 機能を人工的に制御できると期待される。そこで、生理的な条件でも反応が効率的に進行する仕組みとして、標的高次構造に近接した時に反応が活性化される OFF-ON 型アルキル化剤であるビニルキナゾリノン (VQ) 前駆体を設計した。本前駆体を各種合成し、反応性を評価したところ、標的高次構造に対して効率的に反応する分子を見いだした²⁾。本発表ではこれらの結果について詳細に発表する。

- 1) Yamada, K.; Abe, Y.; Murase, H.; Ida, Y.; Hagihara, S.; Nagatsugi, F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8851
- 2) Chen, Y. T.; Onizuka, K.; Hazemi, M. E.; Nagatsugi, F. *Bioconjugate Chem.* **2022**, *33*, 2097

糖鎖生命工学：糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

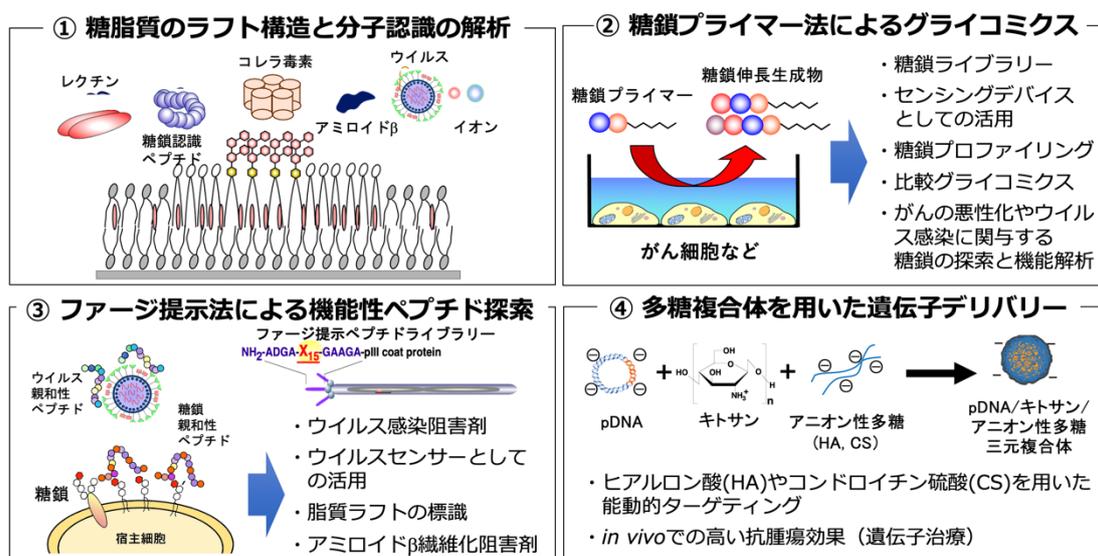
(慶應大理工) 佐藤 智典

Glycobiotechnology: Dreaming of elucidating the functions of glycans and creating applied technologies (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) Toshinori Sato

Research in the field of glycobiotechnology has made rapid progress along with the development of biological field. We have mainly developed the following four methodologies with the aim of advancing the field of glycobiotechnology. 1) Analysis of glycan recognition ability against lectin, virus and amyloid β using a lipid raft membrane model. 2) Construction of a glycan library and elucidation of glycan functions related to diseases such as infectious disease and cancer using saccharide primer method. 3) Creation of glycan-binding peptides and sugar-mimic peptides for infection control measures using phage display method. 4) Development of cell-specific polysaccharide nanoparticles for gene therapy.

Keywords : Glycobiotechnology; Biomolecular Chemistry; Glycomics; Drug Delivery System

糖鎖生命工学の研究は、バイオ分野の発展に伴い飛躍的な発展を遂げてきた。これまでに、糖鎖生命工学分野の発展を目指して主に次の4つの方法論の構築を行ってきた。①生体膜モデルを用いて脂質ラフト構造、およびレクチン、ウイルスやアミロイド β など疾病と関係する分子の糖鎖認識能を解析した。②糖鎖プライマー法により、糖鎖ライブラリーを構築し、さらにグライコムクスにより癌やウイルス感染などと関係した糖鎖機能の解明を行った。③糖鎖認識ペプチドや糖ミックペプチドをファージ提示法により探索し、感染症対策などへの活用技術へと発展させた。④遺伝子治療への応用を目指して細胞標的性の多糖ナノ粒子を開発した。この30年間で構築した糖鎖生命工学分野における方法論により多様なバイオ分野への展開が期待される。



超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

(東大院理) ○塩谷 光彦

Dreaming of a bridge between supramolecular synthetic chemistry and biomolecular chemistry
(Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Mitsuhiko Shionoya

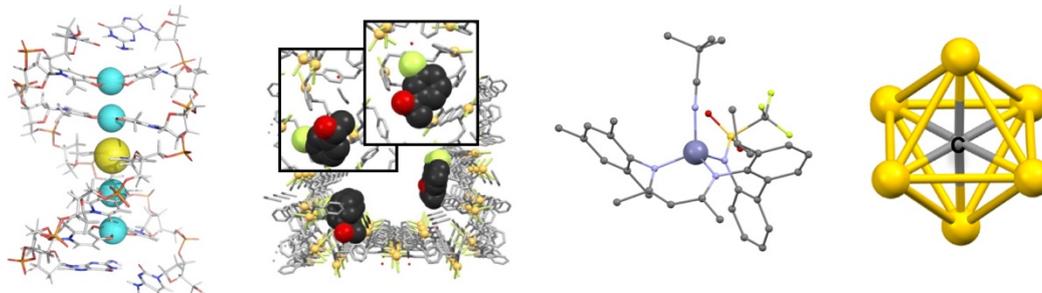
The molecular basis for the expression of biological functions provides important guidelines for the design and synthesis of supermolecules. The real thrill of supramolecular synthesis lies in the structural design of the constituent molecules and environmental settings (medium and external stimuli) that enable supramolecular formation and function expression. In particular, supramolecular metal complexes, in which metal ions self-assemble through directional dynamic bonding with a specific number of organic ligands required for functional expression, can exhibit structure-specific functions in relation to *array*, *space*, *motion*, and *asymmetry*. The design of supramolecular metal complexes is one of the most challenging aspects of supramolecular chemistry, with a view to the design of constituent molecules, selection of ions, properties of molecular surfaces that control interactions, and chemical environments.

In this lecture, I will discuss the possibilities and challenges of synthetic chemistry that creates a bridge between biomolecules and supermolecules, focusing on our recent examples of metallo-DNA,¹⁻³ supramolecular spaces,^{4,5} molecular rotors,⁶ molecular helicity inversion,⁷ asymmetric induction of metal-centered chirality,⁸ and C-centered metal ion clusters.^{9,10}

Keywords: Supramolecular Synthesis; Molecular Design; Supramolecular Formation; Dynamic Functions; Bimolecular Systems

生体機能発現の分子基盤は、超分子の設計や合成のための重要な指針を与える。超分子合成の醍醐味は、超分子形成と機能発現を可能にする構成分子の構造設計と環境設定(媒質・外部刺激)にある。特に、機能発現に必要な特定数の有機配位子と金属イオンが方向性のある動的結合によって自己集合する超分子金属錯体は、配列、空間、運動、非対称性に関わる構造特異的機能を発現できる。構成する分子の設計やイオンの選択、相互作用を制御する分子表面の性質、化学環境を視野に入れた超分子金属錯体の設計は、超分子化学の最も挑戦的な側面の一つである。

本講演では、金属錯体型 DNA¹⁻³、超分子空間^{4,5}、分子回転子⁶、分子らせん反転⁷、金属中心キラリティーの不斉誘導⁸、および炭素中心金属イオンクラスター^{9,10}に関する我々の最近の例に焦点を当てながら、生命分子と超分子の間に架け橋を作る合成化学の可能性と課題について説明する。



- 1) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA. *Science* **2003**, *299*, 1212.
- 2) K. Tanaka, G. Clever, Y. Takezawa, Y. Yanada, C. Kaul, M. Shionoya, T. Carell, Programmable self-assembly of metal ions inside artificial DNA duplexes. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 190.
- 3) Y. Takezawa, K. Mori, W.-E. Huang, K. Nishiyama, T. Xing, T. Nakama, M. Shionoya, Metal-mediated DNA strand displacement and molecular device operations based on base-pair switching of 5-hydroxyuracil nucleobases. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4759.
- 4) R. Kubota, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *In situ* X-ray snapshot analysis of transient molecular adsorption in a crystalline channel. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 913.
- 5) R. Hayashi, S. Tashiro, M. Asakura, S. Mitsui, M. Shionoya, Effector-dependent structural transformation of a crystalline framework with allosteric effects on molecular recognition ability. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4490.
- 6) H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, Metal-centred azaphosphatriptycene gear with a photo- and thermally driven mechanical switching function based on coordination isomerism. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14296.
- 7) T. Nakajima, S. Tashiro, M. Ehara, M. Shionoya, Selective synthesis of tightly- and loosely-twisted metallomacrocyclic isomers towards precise control of helicity inversion motion. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 7868.
- 8) K. Endo, Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, M. Shionoya, Asymmetric construction of tetrahedral chiral zinc with high configurational stability and catalytic activity. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.
- 9) X.-L. Pei, P. Zhao, H. Ube, Z. Lei, K. Nagata, M. Ehara, M. Shionoya, Asymmetric Twisting of C-Centered Octahedral Gold(I) Clusters by Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligation. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2156.
- 10) Z. Lei, M. Endo, H. Ube, T. Shiraogawa, P. Zhao, K. Nagata, X.-L. Pei, T. Eguchi, T. Kamachi, M. Ehara, T. Ozawa, M. Shionoya, N-Heterocyclic carbene-based C-centered Au(I)-Ag(I) clusters with intense phosphorescence and organelle-selective translocation in cells. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4288.

細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

(甲南大 FIBER¹・甲南大 FIRST²) ○杉本 直己^{1,2}

Development of statistical thermodynamics in cell to aim for analyzing and controlling functions of nucleic acids (¹FIBER, Konan University, ²FIRST, Konan University)

○Naoki Sugimoto^{1,2}

Nucleic acids form not only a double helix structure as a canonical one but also non-canonical ones such as quadruplexes depending on intracellular conditions. In this lecture, new parameters which can predict these structural stability in cell are developed and their excellent applications for the regulation of gene expressions are also presented. Based on the prediction method, new statistical thermodynamics working in cell will be introduced.

Keywords: Nucleic acids; Cell; Statistical thermodynamics; Function; Non double helix

核酸 (DNA や RNA) は、標準構造である二重らせん以外にも、細胞内環境の変化に応じて四重らせんなどの非標準構造を形成する。それらの非標準構造は、遺伝子発現の制御などにおいて重要な役割を担っていることが見出されつつある¹⁾。我々は、熱力学的エネルギーの観点から細胞内の環境変化によって核酸の二重らせんや非二重らせんの安定性がどのように変化するかを予測できるパラメータを開発してきた²⁾。

一方で、細胞内での生命分子の挙動を理解するために、細胞内から解析対象となる生体分子を取り出し、その機能を試験管内で解析する研究がこれまでは主流であった (細胞内で物理化学的な取り扱いができるシステムが開拓されつつあるが³⁾)。しかしながら、細胞内と試験管内の生体分子の挙動はしばしば一致しないことが明らかになりつつある。また、細胞内では、特定の場所にある僅かの分子が生体機能を制御していることも多い。さらに、細胞内には核酸やタンパク質などの巨大分子や、イオン、糖、アミノ酸などが多数含まれ、これらの分子は不均一に局在し、分子クラウディング環境を構築している。細胞内の核酸の分子数は時空間の変化によっても異なる。このように、細胞内での核酸は、局所毎に”中分子数”で働き、細胞内の時空間の変化に合わせて、それぞれの時空間で、つまり“その時その場で”適切に機能していると考えられる。

本講演では、いろいろな細胞内環境下における核酸の二重らせん及び非二重らせん構造の安定性を予測する手法と実験的なデータとの比較の成果を紹介した上で、新規の概念「細胞内局在化核酸に関する次世代統計熱力学」の開拓を夢見る。

1) a) N. Sugimoto, ed., “Handbook of Chemical Biology of Nucleic Acids”, SPRINGER NATURE, **2023**, Vols. 1, 2, and 3. b) N. Sugimoto, “Chemistry and Biology of Non-Canonical Nucleic Acids”, WILEY, **2021**, 1-276. c) Our Group, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2110-2120. d) Our Group, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 8439–8468.

2) a) Our Group, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 14194–14201. b) Our Group, *Nucleic Acids Res.* **2023**, *51*, 4101-4111. c) Our Group, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 23503-23518.

3) Our Group, under peer review.

シンポジウム | 特別企画：グリーン固体触媒材料の精密設計

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 G02(階段教室 小)

[G02-3am] グリーン固体触媒材料の精密設計

座長、シンポジウム関係者：井出 裕介、津野地 直、齊藤 寛治

CO₂ 排出量の削減や資源循環への強い要求から、これらに資する固体触媒材料の開発への期待が以前にも増して高まっている。一方で、有効利用が期待される天然化合物の有用化合物への効率的かつ選択的な転換、あるいは温和（低環境負荷）な条件下での標的反応の進行は必ずしも容易ではない。本企画では、従来困難とされてきた反応を実現する固体触媒材料の開発において一線で活躍される講師の先生方をお招きし、固体触媒材料の合成戦略、計算科学やその場観測技術による最新の評価手法、さらには機械学習による効率的な材料探索についてご講演いただくとともに、今後の無機固体系材料設計の展望を議論する場としたい。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

◆ 日本語

9:05 ~ 9:36

[G02-3am-01]

バイオマス変換用固体触媒の開発

○福岡 淳¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

9:36 ~ 10:02

[G02-3am-02]

非定常反応によるCO₂・CH₄資源化に有効な機能集積型固体触媒○前野 禅¹ (1. 工学院大学)

◆ 日本語

10:02 ~ 10:28

[G02-3am-03]

表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計

○織田 晃¹ (1. 名古屋大学)

10:28 ~ 10:40

休憩

◆ 日本語

10:40 ~ 11:06

[G02-3am-04]

機械学習を用いた固体触媒開発

○鳥屋尾 隆¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

11:06 ~ 11:36

[G02-3am-05]

アンモニア低温合成用触媒の開発

○原 亨和¹ (1. 東京工業大学)

11:36 ~ 11:40

閉会挨拶

バイオマス変換用固体触媒の開発

(北大触媒研) ○福岡 淳

Development of Heterogeneous Solid Catalysts for Conversion of Biomass (*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Atsushi Fukuoka

Valorization of biomass offers a promising route for the synthesis of valuable compounds. Cellulose and chitin are the most abundant biomass components having renewable carbon, and nitrogen is also renewable with chitin. They are polymers of glucose and *N*-acetylglucosamine (NAG) linked by β -1,4-glycosidic bonds. Hydrolysis of cellulose and chitin gives oligosaccharides and monomers (Figure 1),¹⁾ which are important building blocks to produce bulk and fine chemicals. However, efficient practical processes for the hydrolysis have not yet been established due to the recalcitrance of the polymers. Heterogeneous catalysts are strong candidates for the valorization of biomass, as they may be easily separated from reaction mixtures and show unique product selectivity.²⁾ Here we report our work on valorization of cellulose and chitin by heterogeneous carbon catalysts. The structure-activity relationship is discussed for the carbon-catalyzed hydrolysis.

In the mix-milling of air-oxidized carbon (AC-Air) and cellulose, crystalline cellulose turned amorphous and formed good solid-solid contact with the carbon surface. Then the adsorbed cellulose was hydrolyzed by the weak acids.^{3,4)} AC-Air showed excellent activity for selective synthesis of oligomers (cellotri-ose, -tetra-ose, -penta-ose and -hexa-ose) upon hydrolysis of cellulose in a semi-flow reactor.⁵⁾

Chitin has a more robust crystal structure than cellulose, and selective depolymerization of chitin is extremely difficult. We found mechanochemistry is effective; chitin was mixed with H_2SO_4 or AC-Air and ball-milling of the sample transformed chitin into NAG-oligomers.^{6,7)} Cello- and chitin-oligosaccharides work as elicitors for plants. NAG is easily obtained by hydrolysis of the oligomers, and it is further converted to valuable organonitrogen compounds such as ADI and 3A5AF (Figure 2).

Keywords : Cellulose; Chitin; Carbon catalysts; Weak acid, Oligosaccharides

バイオマスの分解により付加価値の高い化合物の合成が可能となる。セルロースとキチンは、再生可能な炭素を持つ最も豊富なバイオマス成分であり、キチンでは窒素も再生可能である。これらはグルコースと *N*-アセチルグルコサミン (NAG) が β -1,4-グリコシド結合でつながったポリマーである。セルロースとキチンを加水分解すると、オリゴ糖とモノマーが得られるが (図 1) ¹⁾、これらはバルクおよびファインケミカルを合成するための重要な構成要素となる。しかし、セルロースとキチンの加水分解の実用化プロセスは、ポリマーの難分解性のため未だ確立されていない。不均一系触媒は、反応混合物から容易に分離でき、ユニークな生成物選択性を示すことから、バイオマス分解の触媒として有望である ²⁾。本講演では、不均一系炭素触媒によるセルロースとキチンの解重合に関する我々の研究について報告するとともに、炭素触媒による加水分解における構造活性相関を議論する。

空気酸化炭素 (AC-Air) とセルロースの混合粉砕では、結晶性のセルロースがアモ

ルファス化し、炭素表面と固体-固体間の接触が形成された。その後、吸着したセルロースは弱酸点によって加水分解された^{3,4)}。AC-Air を触媒としてセルロースを加水分解すると、水溶性オリゴ糖（セロトリオース、-テトラオース、-ペンタオース、-ヘキサオース）が選択的に得られた⁵⁾。

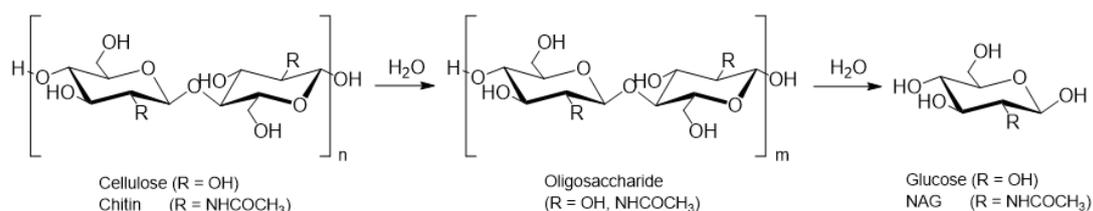


Figure 1. Hydrolysis of cellulose and chitin to oligomers and monomers.

キチンはセルロースよりも強固な結晶構造を持っており、キチンの選択的解重合は極めて困難である。我々は機械的な力を加え触媒を共存させることにより解重合が進行することを見出した。すなわち、キチンを硫酸または AC-Air と混合し、この混合試料をボールミル粉砕することで、キチンが解重合されキチンオリゴ糖を得ることができる^{6,7)}。セロオリゴ糖やキチンオリゴ糖は植物のエリシターとして働く。

キチンオリゴ糖は容易に単糖 NAG に加水分解され、NAG からは有機窒素化合物である脂肪族 ADI と芳香族 3A5AF が合成できる (図 2)。

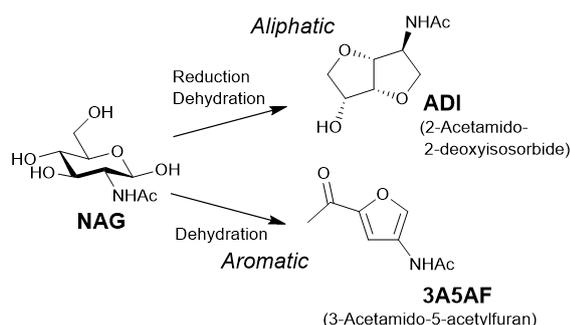


Figure 2. Conversion of BAG to aliphatic ADI and aromatic 3A5AF.

- 1) A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 761.
- 2) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161.
- 3) H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka et al., *ACS Catal.* **2013**, *3*, 581.
- 4) H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Fukuoka et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 692.
- 5) P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2576.
- 6) H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka et al., *Green Chem.* **2017**, *19*, 3350.
- 7) H. Kobayashi, Y. Suzuki, A. Fukuoka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214229.
- 8) H. Kobayashi, T. Sagawa, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 6301.

非定常反応による $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_4$ 資源化に有効な機能集積型固体触媒

(工学院大学) ○前野 禅

Multifunctional Solid Catalysts for Transient Reactions toward CO_2 and CH_4 Valorization
(School of Advanced Engineering, Kogakuin University) ○Zen Maeno

Transient reactions in which different reactants are alternately fed in catalyst beds have attracted considerable attention because they can avoid the problems of molecular transformation by steady-state reactions. In this study, we present our recent works on multifunctional solid catalysts effective for two types of transient reactions: 1) CO_2 capture from mixed gas containing O_2 and selective hydrogenation to CO/CH_4 and 2) chemical looping CH_4 dry reforming for syngas production.

Keywords : *Unsteady-state Operation; Chemical Looping; CO_2 Capture and Reduction (CCR), CH_4 Dry Reforming; Multifunctional Solid Catalyst*

2種類の反応ガスを交互に触媒層に流通させる非定常反応は、定常反応による物質変換が抱える課題を回避できる点で注目を集めている。本研究では、『混合ガス中の低濃度 CO_2 の回収水素化』と『ケミカルループ型 CH_4 ドライ改質』それぞれの非定常反応に有効な機能集積型固体触媒について発表する。 O_2 を含む混合ガス中の低濃度 CO_2 の回収水素化では、 CO_2 吸蔵能を有する塩基性成分と水素化活性を有する金属種を担体表面で適切に設計することで、回収した CO_2 を高選択的に CO や CH_4 へ水素化できる Pt-Na 系および Ni-La 系二元機能触媒を開発した¹⁾。また、 WO_3 や MoO_3 のようなレドックス能を有する金属酸化物を、 ZrO_2 などの還元性担体上に水素再結合サイトとして機能する Ni と共担持することで、ケミカルループ型 CH_4 改質反応に対する作動温度を大幅に低温化できる^{2,3)}。発表では、開発した固体触媒の設計指針や連続非定常反応プロセスに向けた取り組みを含めて概説する。



- 1) L. Li, S. Miyazaki, S. Yasumura, K. W. Ting, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 2639.
- 2) S. Miyazaki, Z. Li, L. Li, T. Toyao, Y. Nakasaka, Y. Nakajima, K. Shimizu, Z. Maeno, *Energy Fuels* **2023**, *37*, 11, 7945.
- 3) Z. Maeno, H. Koiso, T. Shitori, K. Hiraoka, S. Seki, N. Namiki, *Chem. Asian J.*, **2023**, in press. DOI: 10.1002/asia.202301096.

表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した

原子スケール触媒設計

(名大院工¹) ○織田晃¹

Atomic-scale catalyst design based on the spontaneous mixing, assembly, and alignment of surface atoms (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Akira Oda¹

Catalyst surfaces interact with substrates and form reaction intermediate to promote the reactions. The smallest unit of surface atoms necessary for driving the reaction is called an ensemble site.¹ Comprehensive analysis of model catalytic systems has led to the proposal of many types of ensemble sites suitable for various catalytic reactions. The arrangement, composition, and charge of the ensemble site are important descriptors of catalytic performance. Attempts to frustrate these factors and to innovatively activate the ensemble sites have attracted much attention. The typical approaches include the control of downsizing, multielement alloying, and morphology control of metal/metal oxide particles^{2,3}, through which various noteworthy catalytic performances have been created. However, the social implementation of catalytic conversion, which is indispensable for the realization of a decarbonized and hydrogen-based society, remains hampered by many problems. The activity-selectivity-lifetime tradeoff and the requirement of high reaction temperatures and pressures make energy-conserving processes difficult to achieve. Existing catalyst designs use and waste large amounts of expensive precious metals, even though only ensemble sites at the surface are needed for the reaction. To break away from extreme dependence on resource-rich countries and to build an environmentally friendly society, it is necessary to develop a catalyst design technology that conserves energy and precious metals. In addition, it is also important to reduce the cost of catalyst design. The design of a catalyst with a precisely controlled structure requires extreme environments such as high vacuum, expensive raw materials, advanced techniques, and multi-step processes. These are not for everyone; the design difficulty makes social implementation difficult.

The speaker aims to establish a simple design methodology of ensemble sites that can drive desired reactions at low temperature, low pressure, and high speed with high selectivity. It is based on the phenomenon that atoms spontaneously gather, mix, and array on surfaces of metal/metal-oxides simply by mixing and baking the raw materials. Through understanding the spontaneous formation of surface atomic ensembles driven by epitaxial growth, galvanic substitution, and host-guest interactions, the speaker has successfully created ensemble sites capable of driving hydrogen carrier production/utilization processes, environmental exhaust gas purification, and C1 chemical conversion at low temperature, low pressure, and high speed with high selectivity. As representative examples, I will report the spontaneous formation phenomena of atomic layers of Ru^{III/IV}MO_x (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) composite oxide⁴ and crystalline Pt⁰ sub-nanoislands^{5,6} and their unique catalytic properties.

Keywords: Ensemble Site; Epitaxial Growth; Galvanic Replacement; Host-Guest Interaction

触媒の表面は反応基質と相互作用し、反応中間体の形成を促し、反応を促進する。この反応促進に必要な最小の表面原子集団をアンサンブルサイトという¹⁾。モデル触媒の解析により、種々の触媒反応に適したアンサンブルサイトの構造と電子状態の特徴が提唱されてきた。アンサンブルサイトの原子配列や組成、電荷は触媒性能を決定づける重要因子である。これら因子にフラストレーションを与え、アンサンブルサイトを革新的に活性化する試みが近年注目を浴びている。金属/金属酸化物粒子のダウンサイジングや多元素化、形態制御を基礎としたアプローチが代表的であり^{2,3)}、注目に値する触媒性能が様々に見出されてきた。しかし、脱炭素社会や水素社会実現に不可欠な触媒変換プロセスの社会実装はいくつもの壁に阻まれたままである。活性-選択率-寿命相反や、高い反応駆動温度/圧力が省エネプロセスの実現を阻んでいる。触媒反応に関わるアンサンブルサイトのみが必要であるにも関わらず、既存の触媒設計学の多くはバルク (無駄) に高価な貴金属をたくさん使用しなければならない。資源国に極端に頼る社会からの脱却を実現し、環境調和型の社会を築くためには、省エネ且つ省貴金属な触媒デザインの技術を確立する必要がある。加えて、触媒設計コストの低減も重要である。緻密に構造制御された触媒の設計には、高真空などの極限環境や、高価な原料、高度なノウハウ、多段階工程を要することが多い。これらは誰でも簡単にできるわけではない。自然が使うような自発性現象を巧みに利用し、易加工性を担保しつつ、アンサンブルサイトの構造や電子状態を高度に制御し、革新的な触媒特性を創出する省貴金属触媒設計学の開拓が、今、求められている。

講演者は、触媒原料を“混ぜて焼くだけ”で、固体表面上で原子が自発的に「集まる、混ざる、並ぶ」現象を駆使し、所望の反応を低温低圧で高速高選択的に引き起こすアンサンブルサイトの簡易設計学の構築を目指している。固体表面における自発性現象を利用するため、“誰でも”アンサンブルサイトの機能を革新的に向上しつつ、原子利用効率を最大化できる。これまでに、エピタキシャル成長、ガルバニック置換、ホスト-ゲスト相互作用を駆動力とした「表面原子集団の自発性形成現象」の理解を通じ、水素キャリア製造/利用プロセスや環境排ガス浄化、C1 化学変換を低温低圧高速駆動するアンサンブルサイトの創製に成功してきた。本講演では、代表例として、 $\text{Ru}^{\text{III/IV}}\text{MO}_x$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) 複合酸化物原子層⁴⁾と結晶性 Pt^0 サブナノアイランド^{5,6)}の自発形成現象、及びそれらの特異な触媒特性を紹介する。

1) Y. Guo et al., *Nat. Catal.* **5**, 766 (2023). 2) H. Kobayashi et al., *Acc. Chem. Res.* **48**, 1551 (2015). 3) K. Yamamoto et al., *Chem. Rev.* **120**, 1397 (2020). 4) A. Oda et al., *J. Mater. Chem. A* **11**, 23854 (2023). 5) A. Oda et al., *ACS Catal.* **13**, 10026 (2023). 6) 小川和佳, 織田晃ら, 第 132 回触媒討論会, 口頭 1G10, 2023 年.

機械学習を用いた固体触媒開発

(北大触媒研) ○鳥屋尾 隆

Developments of heterogeneous catalysts using machine learning

(¹*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Takashi Toyao

Recent revolutions made in data science could have a great impact on traditional catalysis research in both industry and academia and could accelerate the development of catalysts. Machine learning (ML), a subfield of data science, can play a central role in this paradigm shift away from the use of traditional approaches. In this talk, I will show our recent contributions to establishing “Catalysis Informatics”.

Keywords : Catalysis informatics, Catalysts, Machine learning

触媒研究者は膨大な文献情報を統合して作業仮説をたてるが、触媒関連情報は膨大で多岐にわたるため、実験を行わずに仮説構築・触媒特性予測をすることは困難である。最近、理論・実験材料科学とデータ科学の融合領域が注目されているが、固体触媒のような複合的・化学的現象への展開は萌芽的段階にあり、他の材料分野に遅れをとっている。本発表では、触媒化学とデータ科学の境界領域研究(触媒インフォマティクス)に関する我々の最近の取り組み¹⁻⁴を紹介する。

(1) Toyao, T.; Maeno, Z.; Takakusagi, S.; Kamachi, T.; Takigawa, I.; Shimizu, K. Machine Learning for Catalysis Informatics: Recent Applications and Prospects. *ACS Catal.* 2020, 10, 2260–2297.

(2) Mine, S.; Takao, M.; Yamaguchi, T.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Analysis of Updated Literature Data up to 2019 on the Oxidative Coupling of Methane Using an Extrapolative Machine-Learning Method to Identify Novel Catalysts. *ChemCatChem* 2021, 13, 3636–3655.

(3) Mine, S.; Jing, Y.; Mukaiyama, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Shimizu, K.; Takigawa, I.; Toyao, T. Machine Learning Analysis of Literature Data on the Water Gas Shift Reaction toward Extrapolative Prediction of Novel Catalysts. *Chem. Lett.* 2022, 51, 269–273.

(4) Wang, G.; Mine, S.; Chen, D.; Jing, Y.; Ting, K. W.; Yamaguchi, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Takigawa, I.; Matsushita, K.; Shimizu, K.; Toyao, T. Accelerated Discovery of Multi-Elemental Reverse Water-Gas Shift Catalysts Using Extrapolative Machine Learning Approach. *Nature Communications*, 2023, 14, 5861.

アンモニア低温合成用触媒の開発

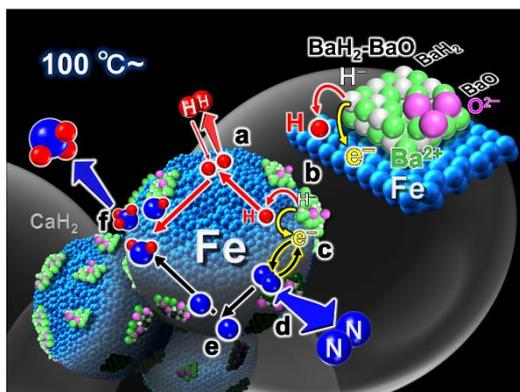
(東工大 IIR) ○原 亨和

Development of heterogeneous catalysts for low temperature ammonia synthesis (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*)○Michikazu Hara

A significant increase in the efficiency of the Haber-Bosch process has been an important challenge for over one hundred years and requires heterogeneous catalysts for the synthesis of ammonia below 100–150 °C to minimize the energy consumption of the process. Here we report catalysts to synthesize ammonia at low temperature. For example, metallic iron particles combined with a mixture of BaO and BaH₂ species catalyzed ammonia synthesis even at 100 °C. The iron catalyst revealed that iron can exhibit a high turnover frequency (~12 s⁻¹), which is over an order of magnitude higher than those of other transition metals used in highly active catalysts for ammonia synthesis. This can be attributed to the intrinsic nature of iron to desorb adsorbed hydrogen atoms as hydrogen molecules at low temperatures.

Keywords : Haber-Bosch process; Heterogeneous catalysts; Ammonia; Iron

ハーバー・ボッシュ法の効率改善は 100 年来の課題であり、アンモニア収率の本質的な向上と消費エネルギーの大幅な低減のため、低温でアンモニア合成できる触媒が求められている。本講演では低温でアンモニアを合成できる触媒を解説する。例えば、金属鉄粒子と BaH₂-BaO の複合体は 100 °C でもアンモニアを合成できる触媒として機能する。この触媒の金属鉄表面では 50 °C 未満で吸着 H 原子が H₂ として脱離することが確認され、他の遷移金属で観察される水素被毒（遷移金属表面での優先的な H 原子の吸着が N₂ 分子の解離吸着を妨げ、アンモニア生成が低下する現象）の影響が小さく、低温でも効率的にアンモニアを合成できることが明らかになった。また、この金属鉄表面特有の現象は低温で BaH₂ に強い電子供与能を発現させる。金属鉄表面に接した BaH₂ は BaH₂ → Ba²⁺H_(2-x)⁻e_x⁻ + xH の反応により、100 °C 程度でヒドリドイオンを吸着 H 原子として放出する(下図 b)。この吸着 H 原子は速やかに H₂ として脱離するため(下図 a)、金属鉄表面には金属カリウムに匹敵する電子供与能の Ba²⁺H_(2-x)⁻e_x⁻ が形成される。この Ba²⁺H_(2-x)⁻e_x⁻ が鉄表面に吸着した N₂ 分子の反結合性 π* に強く



電子供与するため(下図 c)、当該触媒表面では N₂ 解離は容易になり、100 °C でもアンモニアを合成できることが予想される。従って、当該触媒では、水素原子が吸着した金属鉄表面での低温 H₂ 脱離が水素被毒の低減し、強い電子供与体の形成と N₂ 分子の解離を促進していることが考えられる。なお、当該触媒のアンモニア合成の TOF は他の遷移金属を用いる触媒の TOF より二桁以上高い値を示すことが確認されている。

シンポジウム | 特別企画：化学者のための放射光ことはじめ—小角X線散乱による構造解析の基礎と応用

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3pm] 化学者のための放射光ことはじめ—小角X線散乱による構造解析の基礎と応用

座長、シンポジウム関係者：高谷 光、本間 徹生

高強度で波長分布の広い放射光を利用した小角X線散乱（SAXS）は新物質創製にかかわる研究遂行の趨勢を左右する決定的手段となっており、その測定対象はポリマーやゴム等の高分子材料にとどまらず、医療材料、化成品、化粧品から有機EL、電池等の先端電子材料までをカバーする適用範囲の広い解析手法となっている。大型放射光施設 SPring-8 では化学産業分野におけるSAXS 測定と解析の普及に積極的な取組みを行ってきた。今回、放射光SAXS に精通した化学者を講師に招き、基礎から最先端の産業利用成果について学術的、産業的な背景も含めた講演を頂く。放射光SAXS の利用を考えている化学者一般に放射光施設の利用方法からSAXS の使いどころやコツを学んでもらう機会としたい。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

◆ 日本語

13:05 ~ 13:45

[A1423-3pm-01]

放射光小角X線散乱—構造解析のための基礎理論

○竹中 幹人¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

13:45 ~ 14:15

[A1423-3pm-02]

材料評価のための放射光小角X線散乱測定装置の利用

○増永 啓康¹ (1. 高輝度光科学研究センター)

◆ 日本語

14:15 ~ 14:45

[A1423-3pm-03]

小角X線散乱による高分子集合体の構造解析

○秋葉 勇¹ (1. 北九州市大)

◆ 日本語

14:45 ~ 15:10

[A1423-3pm-04]

せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

○野田 隆史^{1,2}、高山 裕貴^{3,4}、桑本 滋生⁵、園田 健太郎¹、鷺津 仁志² (1. 日本精工株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学、4. ひょうご科学技術協会、5. 高輝度光科学研究センター)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:35

[A1423-3pm-05]

放射光X線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

○大元 智絵¹、河井 貴彦²、黒澤 一生²、山口 秀幸¹、山添 康介¹ (1. 味の素株式会社、2. 群馬大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

放射光小角 X 線散乱—構造解析のための基礎理論

(京大化研) ○竹中 幹人

Synchrotron Small Angle Scattering – Fundamental theories for structure analyses with SAXS
(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Mikihito Takenaka

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful method to characterize the hierarchical structures of various kinds of materials including polymeric materials, liquid crystals, gel, proteins, and metallic alloys in the range of from 1nm to 100nm. SAXS with high intensity synchrotron sources enables us to investigate the dynamical processes of the transition in the materials quantitatively with in-situ measurement. In this talk, the basic principles of SAXS and the analyses techniques of SAXS are discussed.

Keywords : Small Angle X-ray Scattering; Hierarchical Structures; In-situ Measurement;

小角散乱法は、X 線、中性子を入射光として用いて比較的散乱角の小さな領域（数度以内）における散乱光強度の角度分布から数 nm から数 100nm の大きさの濃度や密度の揺らぎ、不均一構造を明らかにする方法である。この小角散乱法は、相分離構造、結晶構造、フィラーなどによる高次構造を有する高分子複合材料・合金などの金属材料、ゲル、タンパク質分子、などの構造解析に用いられている。本講演では、小角 X 線散乱法による構造解析について解説する。

小角 X 線散乱実験においては、試料に対して X 線を入射し、試料から生じた入射光と同じ波長の散乱光強度の散乱角 2θ 依存性を測定する。散乱光強度は散乱角 2θ 、X 線の波長 λ により次式

$$|\mathbf{q}| = q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \quad (1)$$

表される散乱ベクトル \mathbf{q} の関数 $I(\mathbf{q})$ として

$$I(\mathbf{q}) = I_e \int_V \tilde{\rho}^2 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2)$$

で表される¹⁻³⁾。ここで $\tilde{\rho}^2$ は自己相関関数とよばれるもので、点 \mathbf{r} における単位体積中の電子の数 $\rho(\mathbf{r})$ により次式

$$\tilde{\rho}^2 = \int_V \rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (3)$$

で定義されるものであり、小角 X 散乱光強度は試料中の電子密度分布の自己相関関数とフーリエ変換の関係で結びつけられている。

粒子の分散系の散乱挙動を考えると、散乱光強度分布は、粒子の大きさ・形状・界面構造などの粒子内干渉効果と粒子間干渉効果に依存する。粒子内干渉効果は、 q の小さいところより (1) Guinier 領域 ($q \ll R_g$, R_g : 粒子の慣性半径), (2) 粒子の形状に依存した領域 ($R_g < q$), (3) 界面領域 ($R_g \ll q$) に分けることができる。

(1) Guinier 領域では、散乱光強度は粒子の形状に依存せず R_g のみに依存し、

$$I(q) \approx I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad (4)$$

で表される¹⁾。

(2) の粒子の形状に依存した領域は、粒子内干渉に依存したピーク（孤立散乱のピーク）や漸近挙動が現れる。例えば $I(q)$ の漸近挙動は、図3に示す様に薄い円盤の場合は q^{-2} 、細長い棒の場合は q^{-1} となる。また、構造が mass fractal の性質を持つ場合、散乱光強度は q^{-D_M} に比例する。 D_M は mass fractal 次元である⁴⁾。

(3) の界面領域では、散乱はもはや粒子の形状に依存せず、粒子と媒体の界面構造に依存する。界面で構造が不連続に変化する系（理想二相系）では Porod 則の q^{-4} に比例する¹⁾。界面でコントラストが連続的に変化し、界面厚みが存在する場合、散乱光強度は

$$I(q) \sim \Sigma q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (5)$$

と表され、 $\ln[q^4 I(q)]$ を q^2 に対してプロットすることにより、その傾きより σ が求められる。ここで Σ は試料の単位体積あたりの界面積、 σ は特性界面厚み t と $t = \sqrt{2\pi}\sigma$ の関係を持ち、界面の厚みを評価できる⁵⁾。界面が surface fractal の性質を持つ場合、散乱光強度は、 q^{-6+D_s} に比例する。ここで、 D_s は surface fractal 次元である⁴⁾。

粒子間干渉効果は、粒子間の平均距離 D とすると、 $q < O(1/D)$ の領域で重要であり、粒子内干渉効果の (1) と (2) の領域に影響を及ぼす。

散乱光強度より系の不均一構造あるいは濃度揺らぎを解析するためには、構造あるいは電子密度分布を仮定して実験結果と比較するモデル法と、系の電子密度分布の自己相関関数を仮定して散乱光強度分布を計算しそれを実験結果と比較する統計法がある。モデル法は、ブロック共重合体の形成するマイクロ相分離構造や結晶性高分子のラメラ構造などの構造の明確なものの散乱の解析に使われる。統計法では、ゲルや高分子混合系の一相領域の濃度揺らぎの散乱などの無秩序な濃度揺らぎの散乱の解析に使われる。解析の実際については講演にて紹介する。

- 1) A. Guinier, G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-ray", John Wiley 1955.
- 2) H. Brumberger, ed., "Small-Angle X-ray Scattering", Gordon and Breach Sci. Pub., 1967.
- 3) O. Glatter, O. Kratky, "Small-Angle X-ray Scattering", Academic Press, 1982.
- 4) D.W. Schaefer and K.D. Keefer, "FRACTALS IN PHYSICS" Elsevier, New York, 1986.
- 5) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1237; T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1659.

材料評価のための放射光 X 線散乱装置の利用

(高輝度光科学研究センター) ○増永 啓康¹

Utilization of synchrotron small-angle X-ray scattering measurement equipment for material evaluation (*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*)

The materials we use have structures of various scales. There is some correlation between these structures and physical properties. We create and use objects with various properties by controlling the structure of materials. In order to control the structure, it is essential to investigate the structure of the material in detail, and we use various methods to evaluate the structure of the material. Small-angle X-ray scattering (SAXS) is one of the methods that can evaluate nano- to micro-scale structures. SAXS measurements require the measurement of scattered light at small angles with high angular resolution. Normally, the divergence angle of light emitted from X-ray generators in laboratories is large, making it difficult to measure low-angle regions with high angular resolution. Therefore, in SAXS measurements, synchrotron radiation that produces X-rays with a low divergence angle is often used. There are several beamlines that can perform small-angle X-ray scattering measurements using synchrotron radiation. We will describe the X-ray scattering measurement device.

BL03XU can utilize X-rays with a flux more than 105 times higher than that of standard laboratory SAXS measurement equipment. In addition, by taking advantage of its high brightness and coherence, it becomes possible to perform measurements that are different from those in the laboratory. Here, we will omit the explanations of diffraction imaging (CDI) and X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS), which are measurements that utilize coherence. By using synchrotron radiation X-rays, it is possible to perform structural evaluations that cannot be performed with laboratory SAXS equipment. Using high-intensity X-rays and a compound refractive lens (CRL), which is a condensing element, it is also possible to generate minute X-rays several micrometers in size. Using this X-ray, it is possible to evaluate hierarchical structures from subnanometers to several tens of nanometers with micrometer-sized positional resolution. Furthermore, by using high-flux synchrotron radiation, it is possible to track structural changes under external stimuli such as temperature and stress. This tracking of structural changes (~seconds) is widely used as it can only be evaluated using synchrotron radiation. In recent years, efforts have also begun to construct databases by measuring a large number of samples and linking structural information with various physical property measurements. It is expected that the use of materials informatics (MI), which combines this with information science, to predict structural properties will increase in the future. X-ray scattering is a very useful method that allows us to observe a wide range of hierarchical structures from subnanometers to micrometers. X-ray scattering measurement using synchrotron radiation allows us to penetrate into areas that were previously unobservable. In this presentation, we will introduce a synchrotron radiation small-angle/wide-angle X-ray scattering measurement method for evaluating the nano- and microstructures of polymeric materials. *Keywords* : SAXS; microbeam; DX; synchrotron radiation

我々が利用する材料は様々なスケールの構造を有している。これらの構造と物性と

は何かしらの相関がある。我々は材料の構造を制御することで様々な性質を有する物を作り利用している。構造を制御するためには、その物質の構造を詳細に調べることが必要不可欠であり、我々は様々な手法により物質の構造評価を実施している。小角 X 線散乱法 (Small-Angle X-ray Scattering: SAXS) はナノ～マイクロスケールの構造を評価することのできる手法の一つである。SAXS 測定においては、小さい角度での散乱光を高い角度分解能で計測することが要求される。通常、実験室に存在する X 線発生装置から発せられる光の発散角は大きいため、低角領域を高い角度分解能で測定することは難しい。そのため、SAXS 測定においては低発散角の X 線が得られる放射光を利用することが多い。放射光を用いた小角 X 線散乱測定が行うことのできるビームラインが幾つか存在するが、ここでは、SPRing-8 の真空封止アンジュレータから発せられる高輝度 X 線を用いたビームライン BL03XU における小角 X 線散乱測定装置について述べる。

BL03XU では実験室の標準的な SAXS 測定装置と比較し、 10^5 倍以上の高フラックスの X 線を利用することが可能である。また、高輝度・コヒーレント性を利用することで実験室とは異なる測定を行うことが可能となる。ここでコヒーレントを利用した測定である回折イメージング(CDI)や X 線光子相関分光法(XPCS)については割愛する。放射光 X 線を利用することで、ラボの SAXS 装置では評価できない構造評価も可能となる。高輝度 X 線と集光素子である複合屈折レンズ (Compound refractive lens: CRL) を利用し、数マイクロメートルサイズの微小 X 線を生成することも可能である。この X 線を用いることでマイクロメートルサイズの位置分解能にて、サブナノメートルから数十ナノメートルの階層構造評価が可能となる。また、高フラックスの放射光を利用することで温度や応力などの外部刺激下における構造変化の追跡が可能となる。この構造変化の追跡 (~秒) は放射光でしか評価することができないものとして非常に多く利用されている。多量の試料測定を行い構造情報と様々な物性測定などを紐づけ、データベースの構築も近年、行われ始めた。それを情報科学と組み合わせるマテリアルズ・インフォマティクス (MI) による構造物性予測などの利用が今後増えるものと思われる。X 線散乱法はサブナノメートルからマイクロメートルでの幅広い階層構造を観測することが出来る非常に有用な手法である。放射光を用いた X 線散乱測定法では、従来観測できなかった領域に踏み込むことができる。本発表では、高分子材料のナノ・マイクロ構造評価を行うための放射光小角/広角 X 線散乱測定法について紹介する。

本研究の一部は、MEXT Program: Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694 による。

小角 X 線散乱による高分子集合体の構造解析

(北九州市大国際環境工) 秋葉 勇

Structural Analyses of Macromolecular Assemblies by Small-angle X-ray Scattering
(Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Kitakyushu) Isamu Akiba

Molecular assemblies ranging in size from a few nanometers to several hundred nanometers dispersed in solution, such as micelles and supramolecules, are expected to find applications in a variety of fields, including the biomedical field. The physical properties of such nano-sized materials depend strongly on the size, shape, aggregation number and their distribution, as well as the composition distribution inside the materials. In addition, stimuli-responsiveness of these structural characteristics leads to emergence of novel functions. Therefore, precise characterization of these structural features in molecular assemblies and detailed tracking of their transformation are strongly required for molecular design and property control. Synchrotron small-angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful tool for precise structural analysis of nano-sized materials in dilute solutions and time-resolved measurements to trace the process of structural change. Here, we will introduce the characterization of nano-sized molecular assemblies in dilute solutions by using synchrotron SAXS.

Keywords : Small-angle X-ray scattering; Polymer micelles; Synchrotron light source

ミセルや超分子など、溶液中に分散した数ナノ～数百ナノメートルの分子集合体は、バイオメディカル分野をはじめ、様々な分野への応用が期待されている。このようなナノサイズの物質の物性は、大きさをはじめ、形やいくつの分子が集合しているか(会合数)やそれらの分布、さらには、粒子内部での組成分布につよく依存する。また、これらの特性は外的な刺激により劇的な変化を示すことがあり、その変化のプロセスが特有の機能の発現をもたらす。そのため、分子集合体におけるこれらの構造上の特徴に対する精緻なキャラクタリゼーションやそれらの変化過程の詳細な追跡を行うことが、分子設計や物性制御のために強く求められる。ナノサイズの物質の詳細なキャラクタリゼーションを行うために、希薄溶液中のナノ粒子の特性をそのままの状態で捉えることができる散乱法が有効である。その中でも、小角 X 線散乱(SAXS)や中性子散乱(SANS)などの小角散乱法が強力なツールとなる。特に、放射光 X 線を光源に用いた SAXS は、希薄溶液中の高分子ミセルの精密構造解析に極めて有効な手段である。また、X 線の強度が強いため、比較的短時間で高精度のデータを得ることができる。これを活用した時間分解測定により、構造の変化過程を追跡することを可能にする。日本には筑波のフォトンファクトリーや兵庫のスプリング 8をはじめ、いくつかの放射光研究施設があり、共用されている小角散乱の実験ステーションが整備されている。ここでは、放射光を利用したナノサイズの分子集合体のキャラクタリゼーションや時間分解測定による構造変化の追跡、さらには他の測定との相補的な利用などについて、主に高分子ミセルを中心に紹介する。

せん断流下における潤滑グリースの増ちよう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

(日本精工¹・兵庫県大²・東北大³・ひょうご科学技術協会⁴・高輝度光科学研究センター⁵) ○野田 隆史^{1,2}・高山 裕貴^{3,4}・桑本 滋生⁵・園田 健太郎¹・鷺津 仁志²
Elucidation of correlation between rheological properties and thickener structure change of lubricating grease under shear flow (¹NSK Ltd., ²University of Hyogo, ³Tohoku University, ⁴Hyogo STA, ⁵JASRI) ○Takashi Noda,^{1,2} Yuki Takayama,^{3,4} Shigeo Kuwamoto,⁵ Kentaro Sonoda,¹ Hitoshi Washizu²

Grease is a semi-solid substance consisting mainly of base oil and thickener. It is frequently used as a lubricant for rolling bearings due to the ease of handling, and the demand for grease is expected to further increase with the trend toward electrification of automobiles toward a decarbonized society. Grease is also known to exhibit complex properties not found in oil in response to external actions, as it forms a colloidal dispersion of fibrous structures mixed with liquid oil. The thickener dynamics is thought to influence the appearance of complex properties, but the mechanism have not been elucidated in detail due to the absence of an established observation method. In this study, ultra-small angle X-ray scattering was used to observe how the thickener structure changes when the grease is subjected to shear. The relationship between the microstructure of the grease and the change in physical properties was also investigated.

Keywords : *Lubricating Grease; USAXS; Rheology*

はじめに： グリースは基油と増ちよう剤を主成分とする半固体状の物質である。取扱いの容易さから転がり軸受の潤滑剤として頻繁に採用され、脱炭素社会に向けた自動車の電動化の流れを受けてさらなる需要の拡大が見込まれている。また、液体の油に繊維状の構造物が混ざったコロイド分散体を成すことから、油にはない複雑な特性を外的作用に対して示すことが知られている。せん断の程度に応じて見かけ粘度が 10^9 スケールの範囲で変化するせん断速度依存性が代表的な特性であり、その発現過程には分子ミセルの配向や破壊といった増ちよう剤構造の挙動が深く関わっていると考えられている¹⁾。しかし、増ちよう剤構造スケールで起こる流動現象を説明できる決定的な観察手法が確立されていないことからそのメカニズムは明らかでなく、いくつかの仮説に基づくモデル^{2,3)}によって理解されるに留まっていた。増ちよう剤ダイナミクス由来の物性変化を解明することは、高性能なグリース開発はもとより、アプリケーションの性能を引き出すためのグリース潤滑にかかわる見識として大いに役立つと期待される。本研究では、極小角 X 線散乱法 (Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, USAXS) を用いて、グリースにせん断を印加した際にサブミクロンスケールの増ちよう剤構造がどのような形態で変化するか、またそれが物性として流動曲線にどういった形で反映されるかといった機械的な潤滑特性に焦点を絞り、散乱 X 線から得られる情報をもとにグリースの構造と物性の対応関係について調査した。

実験： 大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県ビームライン BL08B2 にて、USAXS とレオロジー相関測定用レオメーターセル (せん断セル) を併用した Rheo-USAXS 測定

を実施した。利用エネルギーは 12.4keV、カメラ長は 16m とし、検出器は二次元半導体検出器 PILATUS3-S-1M を使用して二次元散乱像を取得した。測定試料には市販のグリースを使用した。せん断セルの平板間ギャップを 0.15, 1mm, せん断速度を 0 から 300 /s まで段階的に変化させながら USAXS 測定を行い、散乱 X 線の 1 分間の積算値をもとに増ちょう剤の構造変化を観察した。

結果： せん断セルのせん断速度を変化させながら散乱像を測定したところ、静置時に等方的であった散乱パターンがせん断速度の増加に応じて多様に変化することが確認された。これはグリースの構成成分である増ちょう剤の繊維構造が、せん断速度の増加に応じて様々な方向に時々刻々と変化したためと考えられる。増ちょう剤の種類が異なるグリースで同様の測定をしたところ、せん断による応答（散乱パターンの変化）が異なる結果が得られた (Fig. 1)。また流動曲線の変曲点で散乱パターンが急激に変化することが分かり、せん断によるグリースの粘度変化を増ちょう剤のミクロな構造変化により説明できる可能性を示唆する結果が得られた。

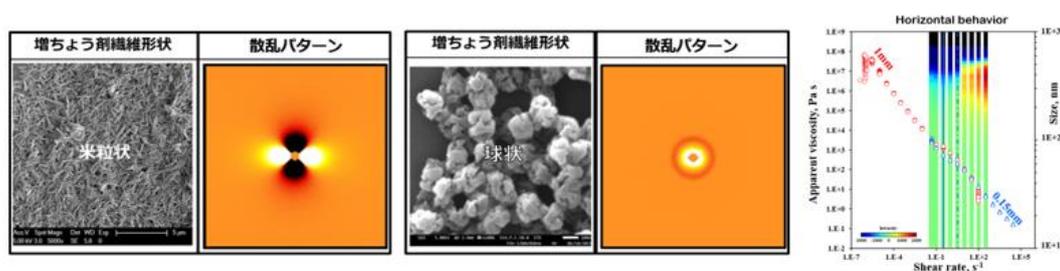


Fig. 1 Subtracted USAXS patterns of various greases (left) and the relationship between apparent viscosity and thickener structure behavior: horizontal component of the subtracted USAXS patterns (right)

謝辞

放射光実験は、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 承認のもと、大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県専用ビームライン BL08B2 にて行われました (課題番号: 2019B3411, 2020A3411, 2021A3411)。

文献

- 1) P.M. Lugt: Grease Lubrication in Rolling Bearings, John Wiley & Sons, Ltd. **2013**
- 2) B.W. Hotten: Optical Studies of Lubricating Grease Structure, NLGI Spokesman, **1955**, 19, 1, 14.
- 3) M. Paszkowski & S. Olsztyńska-Janus: Grease Thixotropy: Evaluation of Grease Microstructure Change Due to Shear and Relaxation, Industrial Lubrication and Tribology, **2023**, 66, 2, 223.

放射光 X 線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

(味の素株式会社¹・群馬大院・理工²)

○大元 智絵¹・河井 貴彦²・黒澤 一生²・山口 秀幸¹・山添 康介¹

Retrogradation behavior and in-situ observation of cooked rice grains preserved at low temperature (¹Ajinomoto Co., Inc., ²Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○Chie Ohmoto¹, Takahiko Kawai², Kazuki Kurosawa², Hideyuki Yamaguchi¹, Kosuke Yamazoe¹

It is well known that cooked rice ages, developing a harder and drier texture as time passes after it is cooked. Processed foods including cooked rice, such as rice balls and boxed lunches, are major industrial products, and methods for controlling their retrogradation is an important social issue. Sealed sample changer was originally developed. This device is equipped with a temperature control function in order to continuously track how individual rice grains change over time. Individual rice grains were analyzed by simultaneously conducting small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurement, and clarified how that structure changes with retrogradation.

Keywords : Retrogradation of cooked rice, SAXS/WAXD

炊飯後の米飯は時間経過とともに老化が進行し、硬くなり、パサパサとした食感になることがよく知られている。おにぎりや弁当など米飯系加工食品は工業製品であり、その老化の制御は重要な社会課題となっている。米飯老化の要因は、糊化した米飯内の澱粉の再結晶化であると考えられているが、その詳細については未解明な点が多く存在する。理解を困難にさせているのが、米粒単位の個体差である。我々はこれまで、研究手法として一般的な米粉末試料ではなく最終的な食形態である米粒の直接観察を目指して、米粒専用の温度調整機能付きサンプルチェンジャーを開発してきた。サンプルチェンジャーに入れた米飯の SAXS/WAXD、USAXS/WAXD 同時測定を行い、低温保管時の米飯一粒の時間変化を連続的に追跡することに成功した。

WAXD 測定から、老化によって六方晶の B 型結晶が形成されること、また SAXS 測定からは約 20 nm の周期構造が形成されることが確認された。約 20 nm の周期構造は blocklet のサイズと一致しており、糊化したアミロペクチンが blocklet 内部で B 型に再結晶化したものと考えられた。一方、老化に伴い低 q 側の強度上昇が確認され、SAXS で測定可能な領域よりも大きな構造の存在が疑われたため USAXS 測定を実施した。低 q 領域は q^{-4} での強度減衰である Porod 領域が観察され、CT による米粒の内部観察により、うるち米内部に hollow と呼ばれる $\mu\text{m}\sim\text{mm}$ スケールの巨大内部空孔が存在することが確認されたことから、hollow 界面による散乱が q^{-4} での強度減衰の原因であると考えられた。

シンポジウム | 特別企画：ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン, 電子, 光子がもたらす未来科学技術

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 皿 G02(階段教室 小)

[G02-3pm] ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン, 電子, 光子がもたらす未来科学技術

座長、シンポジウム関係者：恩田 健、小野 利和、深澤 愛子、中村 一希、中嶋 琢也、湯浅 順平、廣瀬 崇至

光と電子はともに波と粒子の二重性をもつ量子であり、それらのスピンの着目すると光には左右円偏光性が、電子にもアップスピン、ダウンスピンの二つのスピン状態が存在する。このような光と電子の類似性やスピン状態に着目することで、多様な電子スピン励起状態からの特異な発光に基づく革新的な発光化学と、その応用としてのデバイス開発がなされている。本企画では、光と電子の類似性とスピン状態に着目することで、光と物質の相互作用を電子と光のスピン状態との関連性から再定義し、光化学の新展開を模索する。このことに関連の深い、円偏光発光材料やデバイス、多様な電子スピン励起状態からの特異な発光に基づく最新の光化学について、学术界と産業界の両方から講演を行う。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

◆ 日本語

13:05 ~ 13:35

[G02-3pm-01]

次元らせん材料によるスピン偏極と円偏光検出

○石井 あゆみ¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

13:35 ~ 14:05

[G02-3pm-02]

CDおよびCPL分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

○近藤 吉朗¹ (1. 日本分光株式会社)

◆ 日本語

14:05 ~ 14:35

[G02-3pm-03]

励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機EL材料の開発

○相澤 直矢¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:35 ~ 15:05

[G02-3pm-04]

電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

○嘉部 量太¹ (1. 沖縄科学技術大学院大学)

◆ 日本語

15:05 ~ 15:35

[G02-3pm-05]

スピントロニクス素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

○西沢 望¹ (1. 北里大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

一次元らせん材料によるスピン偏極と円偏光検出

(早稲田大先進理工¹⁾) ○石井 あゆみ¹

Circularly polarized light detection using spin polarization of one-dimensional helical nanomaterials

(¹School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Ayumi Ishii¹

Circularly polarized light contains useful information that cannot be detected by the human eye. In this study, we have constructed new optical semiconductor devices in which the specific electronic and spin states of one-dimensional helical nanomaterials are controlled by an organic-inorganic hybrid structure. By utilizing their circularly polarized light absorption and spin polarization properties, we succeeded in directly detecting circularly polarized light with the world's highest sensitivity.

Keywords : One-dimensional helical nanomaterials, Organic-inorganic hybrid, Circularly polarized light, Spin polarization, Photoelectric conversion device

偏光（特に円偏光）の検出は、量子状態から生体分子に至るまで、これまで明らかにされてこなかった新しい現象を可視化する新技術として近年高い注目を集めている。円偏光した光子は、左右の偏光方向で±1の角運動量を持つ。光学遷移の選択則から角運動量は保存されるため、円偏光の偏光方向に応じて、電子はスピン選択的に励起される。例えば、スピン軌道相互作用が大きい物質を含む界面・表面などに円偏光を斜めから照射すると、スピン偏極により生じる微弱な電流（スピン偏極電流）が観測されることが知られている。本研究では、光によるスピン偏極状態の形成を利用した新しい光検出技術を創出すべく、重原子からなる一次元らせんナノ物質の特異的な電子・スピン状態を有機無機ハイブリッド構造により制御した新しい光半導体材料とデバイスの創製を行っている。これまでに、重原子から構成されるらせん配列を分子キラリティにより操作した有機無機ハイブリッド材料を創製し、その一次元配列による特異的な電子・スピン状態を利用した新しい光デバイス機能を報告している (Fig. 1)。例えば、ハロゲン化鉛からなる一次元らせん構造を有する薄膜は、超選択的な円偏光吸収特性（円偏光二色性）と光電変換特性（スピン偏極電流）を示す。右あるいは左円偏光を選択的に直接検出するフォトダイオードとして世界最高感度を達成した¹⁾。さらに、ハロゲン化鉛の一次元らせん構造に極性を付加することで、15Vを超えるバルク光起電力の発現に成功した²⁾。

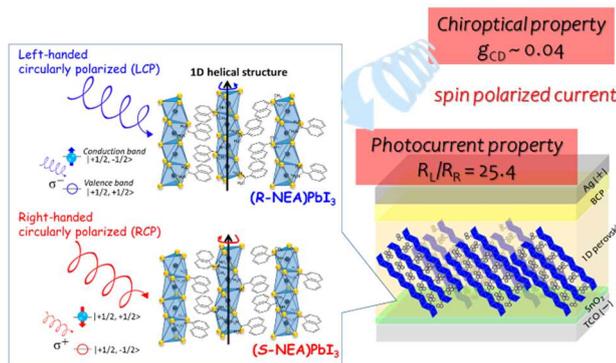


Fig. 1 Schematic illustration of the helical 1D perovskite-based photodetector.

1) Ishii, A.; Miyasaka, T. *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274.; 2) Ishii, A. et al., *submitted*.

CD および CPL 分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

(日本分光¹) ○近藤 吉朗¹

Practical method for measuring solid-state samples using CD and CPL spectroscopy

(¹JASCO Co.) ○Yoshiro Kondo,¹

Circular dichroism (CD) spectroscopy is widely used for structural analysis of chiral molecules. In recent years, it has been applied not only to solution samples but also to solid samples. On the other hand, circularly polarized light (CPL) spectroscopy has been used to analyze the structure of chiral molecules in an excited state. In recent years, it has also attracted attention as an evaluation method for CPL-emitting substances, which are expected to find applications in devices such as 3D displays.¹⁾²⁾ Consequently, for both CD and CPL spectroscopy, there is a growing need to perform measurements on solid samples.

Some solid samples exhibit macroscopic anisotropy, which can cause distortions of the CD and CPL spectra, preventing these samples from being evaluated using conventional CD and CPL spectrometers.³⁾ It is therefore important to determine the influence of such anisotropy on CD and CPL spectra. In this presentation, we describe a practical method⁴⁾ for evaluating the effects of macroscopic anisotropy that is useful for CD and CPL measurements of solid samples.

In addition, JASCO has developed two new attachments for the CPL-300 CPL spectrometer. The first is a small permanent-magnet attachment for measuring magnetic circularly polarized luminescence (MCPL), and the second is an attachment for evaluating circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs). Measurement examples using these attachments are also described in this presentation.

Keywords: Circularly polarized luminescence; Solid-state CPL measurement; Circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED)

CD 測定法は光学活性物質の構造解析に広く使用されており、近年では溶液試料にとどまらず固体試料の測定も盛んに行われている。一方、CPL 測定法は光学活性物質の励起状態の構造解析に使用されてきたが、近年では 3D ディスプレイなどの円偏光発光デバイスへの応用が期待される円偏光発光物質の評価装置としても注目されている¹⁾²⁾。このように CD 測定法、CPL 測定法ともに固体試料測定へのニーズが高まっている。

しかしながら固体試料のなかには巨視的異方性を有する試料がある。巨視的異方性を有する試料は CD と CPL スペクトルを歪めるため、通常の CD および CPL 測定装置では評価することができない³⁾。そのため固体試料の CD と CPL 測定においては巨視的異方性が CD および CPL スペクトルに与える影響を評価する必要がある。

本発表では、固体試料の CD、CPL 測定に有用な巨視的異方性の影響を評価するための実用的方法⁴⁾を紹介する。また、日本分光では CPL 測定装置 CPL-300 用に磁気円偏光発光(MCPL)測定用の小型永久磁石、円偏光発光有機 LED(CP-OLED)の評価を旨とした CP-OLED 測定アタッチメントを開発しており、それらアタッチメントを用

いた測定事例についても紹介する。

- 1) K. Dhbaibi, L. Abella, S. Meunier-Della-Gatta, T. Roisnel, N. Vanthuyne, B. Jamoussi, G. Pieters, B. Racine, E. Quesnel, J. Autschbach, J. Crassous, and L. Favereau, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 5522-5533
- 2) M. Kitahara, K. Hara, S. Suzuki, H. Iwasaki, S. Yagi, Y. Imai, *Organic Electronics*, **2023**, 119, 106814-106820
- 3) Y. Shindo, *High Polymers, Japan (KOBUNSH)*, **1991**, 40, 8, 528-531
- 4) E. Castiglioni, P. Biscarini, and S. Abbate, *Chirality*, **2009**, 21, 28-36

励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機 EL 材料の開発

(阪大院工¹) ○相澤 直矢¹

Development of OLED materials with Inverted Singlet and Triplet Excited States (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Naoya Aizawa¹

Hund's multiplicity rule states that for a given electronic configuration, a higher spin state has a lower energy. Rephrasing this rule for molecular excited states predicts a positive energy gap between singlet and triplet excited states (ΔE_{ST}). Although there is general agreement that ΔE_{ST} must be positive, the potential for negative ΔE_{ST} in phenalene analogues, such as cycl[3.3.3]azine and heptazine has been discussed during the last two decades.¹⁻⁴ In this talk, we present a fluorescent heptazine analogue HzTFEX₂ that disobeys Hund's rule, possessing negative ΔE_{ST} of -11 meV (Fig. 1).⁵

Keywords : OLED; Singlet-triplet inversion; Delayed fluorescence; Intersystem crossing

フント則より、同一の電子配置において最大のスピン多重度を持つ状態が最低エネルギー状態となる。したがって、三重項励起状態は、同電子配置の一重項励起状態よりエネルギーが低く、両状態のエネルギー差 (ΔE_{ST}) は、正となることが知られている。一方で、1980年代より Cycl[3.3.3]azine や Heptazine の ΔE_{ST} が負である可能性が指摘されている^{1,2}。また、近年の理論研究でも、二電子励起配置で記述される電子相関を考慮することで、 ΔE_{ST} が負となることが提案されている^{3,4}。本講演では、負の ΔE_{ST} を有する遅延蛍光材料の理論計算、合成、光物性、有機 EL 特性について発表する⁵。

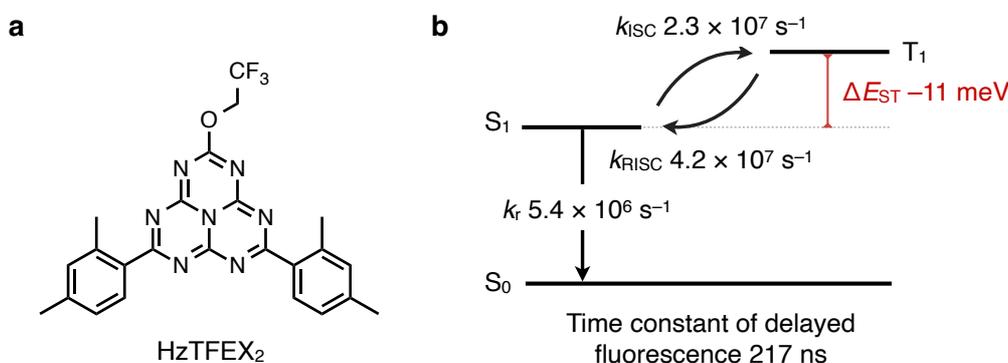


Fig. 1. **a**, Molecular Structure of HzTFEX₂. **b**, Excited-state kinetics of HzTFEX₂ at 300 K.

- 1) W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6068.
- 2) W. Leupin, D. Magde, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 17.
- 3) J. Ehrmaier, E. J. Rabe, S. R. Pristash, K. L. Corp, C. W. Schlenker, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8099.
- 4) P. de Silva, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5674.
- 5) N. Aizawa, Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka, D. Miyajima, *Nature* **2022**, *609*, 502.

電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

(沖縄科技大) ○嘉部 量太

Persistent and stimulated luminescence based on charge transfer of organic molecules
(OIST) ○Ryota Kabe

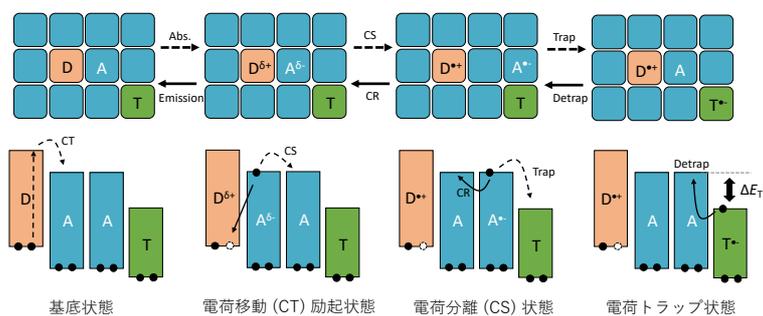
Persistent and photostimulated luminescence are well-known phenomena in inorganic materials in which absorbed light is stored as charge carriers and emitted by slow or photostimulated recombination. However, stimulated luminescence has not been realized in organic materials because of the short-lived charge carriers. By utilizing the intermolecular charge separation between electron donors and acceptors and the charge trapping mechanism, we have realized persistent and photostimulated luminescence in organic materials.

Keywords : Persistent luminescence; Photostimulated luminescence; Charge separation; Charge transfer; Time-resolved spectroscopy

蓄光や光刺激発光は無機材料でよく知られる現象であり、吸収した光を電荷として一時的に蓄え、室温の熱エネルギーによる遅い電荷再結合または光刺激による再結合によって発光する。効率的な電荷保持のために、酸化物の母結晶に対して希土類元素などの電荷トラップサイトが利用される。

有機材料の場合、有機太陽電池でよく知られるように、電子ドナーとアクセプター間の光誘起電荷分離を利用することで電荷を生成することは可能であるが、電荷として長時間保持することは困難であり、このため蓄光や光刺激発光も困難であった。

我々は、光誘起電荷分離後の電荷再結合確率を低減する電荷トラップ材料を添加することによって電荷分離状態を安定化するというアプローチによって、室温下でも1週間以上安定な電荷分離状態を実現した。^{1,2} 室温下における遅い再結合、熱刺激または光刺激による電荷再結合によって、刺激応答発光が得られた。^{2,3} 発光過程には、電荷移動、電子移動、エネルギー移動過程が関与し、蛍光、遅延蛍光、りん光、蓄光過程が含まれることを確認した。⁴ 電荷拡散機構と材料選択によって、大気下でも機能する蓄光システムを実現した。⁵



- 1) Nature **550**, 384–387 (2017). 2) Commun. Mater. **2**, 1–7 (2021). 3) Nanoscale **13**, 8412–8417 (2021).
4) Nat. Commun. **11**, 191 (2020). 5) Nat. Mater. **21**, 338–344 (2022).

スピフォトニック素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

(北里大理¹) 西沢 望¹

Spin angular momentum conversion between electrons and light on spin-photonic devices and its applications (¹*School of Science, Kitasato University*)○Nozomi Nishizawa¹

The spin angular momentum of the carriers is transferred to the emitted light through radiative recombination, resulting in the emission of light with angular momentum, that is, circularly polarized light (CPL) along with the emission direction. In order to put it in practice, to inject the spin-polarized electrons into semiconductors efficiently and to recombine with holes radiatively before they relax are required. Stated earlier, the emission mechanism (key considerations) of CPL in inorganic devices are different greatly from that in organic materials in which the focuses of the argument are the chirality and the density of state of the molecules of interest. In 2017, we experimentally demonstrated the almost fully-polarized CPL emission at RT in spin-LED devices consisting of ferromagnetic electrodes on semiconductor LED structures. Also, we reported the electrical polarization switching and CPL detection. This presentation reviews the emission mechanism, useful functions in spin-LED, and cancer detection technique using CPL.

Keywords : Circularly polarized light, Emission mechanism, Spintronics, Spin-Photonics, Spin-polarized electrons

スピンが偏極した電子を半導体中で正孔と発光再結合させるとそのスピン角運動量は光に転写されその軸方向に円偏光が発光する。この円偏光発光を実現するには、第一に半導体中にスピン偏極電子を注入すること、第二にスピン状態が維持されている時間内に正孔と発光再結合させることが必要である。このように半導体をベースとした無機材料の円偏光発光素子は分子構造のキラリティーや分子の状態密度が議論の中心となっている有機化合物のそれとは大きく異なっている。我々は2017年に強磁性体電極を有するLED素子、Spin-LED素子において室温でほぼ純粋な円偏光発光を達成し¹⁾、その円偏光極性の電氣的切り替え²⁾や円偏光検出³⁾などを実証した。本講演ではこのSpin-LED素子の発光メカニズムや機能性について紹介する⁴⁾。また最後に近年研究を進めている円偏光を用いたがん検出、評価技術についても紹介する^{5,6)}。

1) N. Nishizawa *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **2017**, 114, 1783-1788.

2) N. Nishizawa *et al.*, Appl. Phys. Exp. **2018**, 11, 213903.

3) R. C. Roca *et al.*, J. Appl. Phys. **2018**, 123, 213903.

4) [Review paper] N. Nishizawa *et al.*, Micromachines **2021**, 12, 644.

5) N. Nishizawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **2020**, 59, SEEG03.

6) N. Nishizawa *et al.*, J. Biophotonics **2020**, 14, 202000380; **2022**, 15, 202200062.