

Sat. Mar 20, 2021

## Webiner 4

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1A. R&amp;D acceleration of chemistry and materials by automation

**[S04-2am] T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation**Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Toyohiro Chikyo  
10:00 AM - 12:00 PM Webiner 4 (Online Meeting)**[S04-2am-01] The future of smart labs and data linkage for thin film material development**○Takahiro Nagata<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

10:10 AM - 11:00 AM

**[S04-2am-02] High-throughput searching for electrolytes for next-generation rechargeable batteries by using automated robotic experiments**○Shoichi Matsuda<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

11:00 AM - 11:30 AM

**[S04-2am-03] Materials R&D Strategy Using AI, Robotics and Big Data**○Taro Hitosugi<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1A. R&amp;D acceleration of chemistry and materials by automation

**[S04-2pm] T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation**Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Toyohiro Chikyo  
1:20 PM - 5:10 PM Webiner 4 (Online Meeting)**[S04-2pm-01] High-Throughput Preparation, Evaluation, and Analysis of Powder Libraries**○Kenjiro Fujimoto<sup>1</sup> (1. Tokyo University of Science)

1:20 PM - 1:50 PM

**[S04-2pm-02] Automation of cell culture by LabDroid**○Genki N. Kanda<sup>1</sup> (1. RIKEN)

1:50 PM - 2:20 PM

**[S04-2pm-03] Automated Research of Highly Functionalized Molecules; Challenge for Autonomous Exploration in Drug Discovery**○Tsukasa Ishihara<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

2:20 PM - 2:50 PM

**[S04-2pm-04] Catalyst chemistry based on high-throughput experimentation**○Toshiaki Taniike<sup>1</sup> (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

3:00 PM - 3:30 PM

**[S04-2pm-05] Innovation in Drug Development Accelerated by Flow and Automated Synthesis**○Shinichiro Fuse<sup>1</sup> (1. Nagoya University)

3:30 PM - 4:00 PM

**[S04-2pm-06] Machine-learning-assisted molecular design of polymers with high thermal conductivity : from the perspective of an experimental scientist**○Junko Morikawa<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

4:00 PM - 4:30 PM

**[S04-2pm-07] How far has the "Global Reaction Route Mapping" advanced the automation of computational chemistry?**○Miho Hatanaka<sup>1,2</sup> (1. Keio University, 2. Nara Institute of Science and Technology)

4:30 PM - 5:00 PM

## Webiner 5

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1B. Frontier of researches and development in PCP/MOF

**[S05-2pm] T1B. Frontier of researches and development in PCP/MOF**

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Takashi Uemura, Satoshi Horike

1:00 PM - 5:30 PM Webiner 5 (Online Meeting)

**[S05-2pm-01] PCP/MOF Chemistry and Its Applications - Present and Future**○Susumu Kitagawa<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:10 PM - 2:00 PM

**[S05-2pm-02] The Newest PCP/MOF Commercialization Trends Spring 2021**○Masakazu Higuchi<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

2:00 PM - 2:30 PM

**[S05-2pm-03] Materials design by liquid/glass states of metal-organic frameworks**○Satoshi Horike<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

2:40 PM - 3:10 PM

**[S05-2pm-04] Intercalated Metal-Organic Frameworks for**

## Nobel Electrode Materials

○Nobuhiro Ogihara<sup>1</sup> (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

3:10 PM - 3:40 PM

## [S05-2pm-05] Development of Photocatalyst and Gas Separation Materials using MOFs

○Yu Horiuchi<sup>1</sup> (1. Osaka Pref. Univ.)

3:50 PM - 4:20 PM

## [S05-2pm-06] MOF-based membranes for selective gas permeation

○Shunsuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kansai University)

4:20 PM - 4:50 PM

## [S05-2pm-07] Fabrication of Innovative Polymer Materials Using MOF Templates

○Takashi Uemura<sup>1</sup> (1. The Univ. of Tokyo)

4:50 PM - 5:20 PM

### Webiner 3

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

## [S03-2am] T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

Chair, Symposium organizer: Yuusuke Sunada

10:00 AM - 11:40 AM Webiner 3 (Online Meeting)

## [S03-2am-01] Development of active ammonia synthesis catalysts under mild conditions for green hydrogen storage

○Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup> (1. Nagoya University)

10:10 AM - 10:40 AM

## [S03-2am-02] Hydrogen generation of ammonia electrolysis with high efficiency at high current density

○Nobuko Hanada<sup>1</sup> (1. Waseda University)

10:40 AM - 11:10 AM

## [S03-2am-03] Photocatalytic water splitting over non-oxide semiconductor materials under visible light

○Higashi Masanobu<sup>1</sup> (1. Osaka City University)

11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

## [S03-2pm] T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

Chair, Symposium organizer: Shigeru Ikeda, Yutaka Amao

1:00 PM - 4:20 PM Webiner 3 (Online Meeting)

## [S03-2pm-01] Development of high-pressure hydrogen production from formic acid

○Hajime Kawanami<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

## [S03-2pm-02] Novel Catalytic Process for Hydrogen Production from Ammonia as Energy Carrier

○Katsutoshi Sato<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:30 PM - 2:00 PM

[S03-2pm-03] Nano-engineering of metal catalysts for the interconversion of formic acid/CO<sub>2</sub>

○Kohsuke MORI<sup>1</sup> (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

## [S03-2pm-04] Design of supported alloy catalysts for highly efficient hydrogen storage and production

○Tetsuya Shishido<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Kyoto University)

2:40 PM - 3:10 PM

## [S03-2pm-05] Recent trends on green hydrogen production/storage/transportation/utilization

○Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

3:20 PM - 4:10 PM

### Webiner 6

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

## [S06-2pm] Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

Chair, Symposium organizer: Hiroshi Kitagawa, Wataru Ueda

1:00 PM - 3:25 PM Webiner 6 (Online Meeting)

## [S06-2pm-01] Design of photocatalysis materials and systems toward highly efficient water splitting under visible light

○Ryu Abe<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:05 PM - 1:40 PM

## [S06-2pm-02] Conversion of small molecules in the gas phase using photoenergy

○Fumiaki Amano<sup>1,2</sup> (1. The University of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:40 PM - 2:15 PM

## [S06-2pm-03] Advanced ab-initio calculation studies on

heterogeneous catalytic reactions

○Yoshitaka Tateyama<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:50 PM

[S06-2pm-04] Nano-sized Reaction Field Controlled by Microwaves

○Yuji Wada<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Microwave Chemical Co. Ltd.)

2:50 PM - 3:25 PM

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

[S06-2vn] Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

Chair, Symposium organizer:Kyoko Nozaki, Hiroshi Kitagawa  
4:10 PM - 6:35 PM Webiner 6 (Online Meeting)

[S06-2vn-01] Catalytic electrochemical transformation of organic compounds

○Seiji Suga<sup>1</sup> (1. Okayama University)

4:10 PM - 4:45 PM

[S06-2vn-02] Nonthermal Plasma-enabled Electron-driven Catalysis

○Tomohiro Nozaki<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:20 PM

[S06-2vn-03] Surface protonics promotes low temperature catalysis

○Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

5:20 PM - 5:55 PM

[S06-2vn-04] Mechanism of water-splitting in natural photosynthesis

○Jian-Ren Shen Shen<sup>1</sup> (1. Okayama University)

5:55 PM - 6:30 PM

## Webiner 7

Symposium | Special Program | Optical functional science based on chiral molecular space with helical structure: towards device application of circularly polarized luminescent materials

[S07-2pm] Optical functional science based on chiral molecular space with helical structure: towards device application of circularly polarized luminescent materials

Chair, Symposium organizer:Ken-Ichi Sugiura, Masashi Hasegawa(Graduate School of Science, Kitasato University), Yoshitane Imai(Kindai University), Kenichi Akao, Hiroyuki Nishikawa

1:00 PM - 3:40 PM Webiner 7 (Online Meeting)

[S07-2pm-01] External Stimulus-Invertible Chiral Liquid Crystals that Afford Helicity-Controlled Conjugated Polymers with Chiroptical Properties

○Kazuo Akagi<sup>1</sup> (1. Ritsumeikan University)

1:05 PM - 1:35 PM

[S07-2pm-02] Synthesis and Properties of Chiral Molecules Using Linked Naphthalenes

○Kazunori Tsubaki<sup>1</sup> (1. Kyoto Prefectural University)

1:35 PM - 2:00 PM

[S07-2pm-03] Circularly polarized luminescence of partially overlapped carbazolophane derivatives

○Keita Tani<sup>1</sup> (1. Osaka Kyoiku University)

2:00 PM - 2:25 PM

[S07-2pm-04] Development of new circularly polarized luminescent materials; use of helical macromolecular scaffold and the prospects for the utilization of theoretical calculation

○Yuuya Nagata<sup>1</sup> (1. Hokkaido Univ.; WPI-ICReDD)

2:25 PM - 2:50 PM

[S07-2pm-05] Innovative Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence Measurement Methods

○Yoshiro Kondo<sup>1</sup> (1. JASCO Corporation)

2:50 PM - 3:15 PM

[S07-2pm-06] Development of phosphorescent OLEDs based on organometallic complexes towards circularly polarized light-emitting devices

○Shigeyuki Yagi<sup>1</sup> (1. Osaka Prefecture University)

3:15 PM - 3:40 PM

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: From the Aggregate Model to Amorphous Solid

[S07-2am] Luminescence Chemistry Ensemble: From the Aggregate Model to Amorphous Solid

Chair, Symposium organizer:Hitoshi Ishida, Fuyuki Ito, Toshiki Mutai

9:00 AM - 11:40 AM Webiner 7 (Online Meeting)

[S07-2am-01] Tuning the Transition Electric and Magnetic Dipole Moments: [7]Helicenes Showing

Intense Circularly Polarized Luminescence

○Takashi Hirose<sup>1</sup> (1. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.)

9:05 AM - 9:20 AM

[S07-2am-02] Development of CPL-emitting molecules based on the understanding of efficient CPL emission from photoexcited dimers

○Yasuyuki Araki<sup>1</sup> (1. Tohoku University)

9:20 AM - 9:35 AM

[S07-2am-03] Design of Amorphous Molecular Materials and Their Emitting Properties

○Hideyuki Nakano<sup>1</sup> (1. Muroran Institute of Technology)

9:35 AM - 9:50 AM

[S07-2am-04] Multicolor fluorescence from aggregated perylene

○Ryuzi Katoh<sup>1</sup> (1. Nihon university, College of Engineering)

9:50 AM - 10:05 AM

[S07-2am-05] Transient Absorption Measurement of Highly Luminescent Materials

○Tatsuo Nakagawa<sup>1</sup> (1. Unisoku Co., Ltd.)

10:05 AM - 10:25 AM

[S07-2am-06] Crystal-to-Amorphous Phase Transitions of Mechanochromically Luminescent Organic Molecules

○Suguru Ito<sup>1</sup> (1. Yokohama National University)

10:30 AM - 10:45 AM

[S07-2am-07] Single-Particle Emission Imaging of Stimulus-Induced Structural Changes

○Takashi Tachikawa<sup>1</sup> (1. Kobe University)

10:45 AM - 11:00 AM

[S07-2am-08] Emissive Molecular Crystals with Ordered Packing Arrangements

○Tomohiro Seki<sup>1</sup> (1. Shizuoka Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM

[S07-2am-09] Femtosecond Pump-probe Microspectroscopy for Emissive Organic Solids

○Yukihide Ishibashi<sup>1</sup> (1. Ehime University)

11:15 AM - 11:30 AM

---

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation

## [S04-2am] T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Toyohiro Chikyo

Sat. Mar 20, 2021 10:00 AM - 12:00 PM Webiner 4 (Online Meeting)

---

### [S04-2am-01] The future of smart labs and data linkage for thin film material development

○Takahiro Nagata<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

10:10 AM - 11:00 AM

### [S04-2am-02] High-throughput searching for electrolytes for next-generation rechargeable batteries by using automated robotic experiments

○Shoichi Matsuda<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

11:00 AM - 11:30 AM

### [S04-2am-03] Materials R&D Strategy Using AI, Robotics and Big Data

○Taro Hitosugi<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 12:00 PM

## 薄膜材料開発のスマートラボ化とデータ連携のこれから

(物材機構) ○長田 貴弘

The future of smart labs and data linkage for thin film material development (<sup>1</sup>National Institute for Materials Science) ○Takahiro Nagata

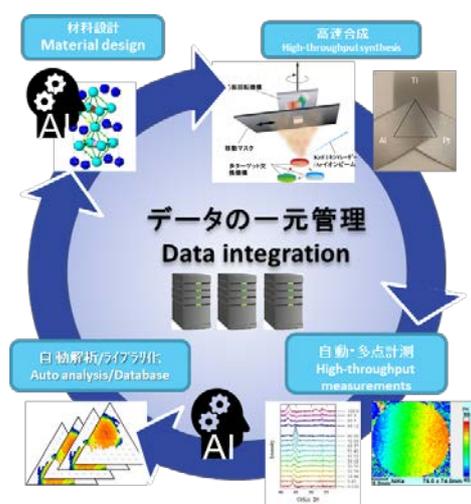
In recent years, the project of materials informatics has been progressing in many countries. This is a new approach to accelerate materials development by introducing information technology, especially data science, to materials development. In this talk, I will discuss our current and future work on high-throughput materials synthesis and evaluation, database creation, and their linkage, with a focus on the development of inorganic thin film materials, for which the number of systematic experimental data is very small compared to other research fields

Figure shows the materials development cycle that we are aiming for. In addition to the combinatorial materials synthesis and characterization technology, which is a high-speed thin-film materials synthesis technology that has been developed so far, we aim to further accelerate materials development by introducing materials informatics, which consists of multipoint analysis, database creation, and computational science, and promoting external collaboration. NIMS is developing a database and tools to promote the utilization of the database, which will be the foundation of this cycle, and examples of these will be shown and the current and future visions will be discussed.

*Keywords : Materials informatics; combinatorial synthesis; High throughput film synthesis; Inorganic film materials*

近年、マテリアルズインフォマティクス関連のプロジェクトが各国で進んでいます。これは、材料開発にも情報技術、とりわけデータ科学を導入し材料開発の高速化を狙う新しい取り組みです。本講演では、先行している他分野に比べて系統的な実験データ数が非常に少ない無機薄膜材料開発を中心にハイスループット材料合成・評価とデータベース化、その連携に関して、分野動向、講演者らの取り組みについて紹介します。

図に我々の目指す材料開発サイクルを示しています。これまで開発してきた高速薄膜材料合成技術であるコンビナトリアル材料合成・評価技術に加えて、多量点解析・データベース化・計算科学の材料インフォマティクスの導入と外部連携を進め、更なる材料開発の加速を目指しています。NIMSでは、このサイクルで基盤となるデータベースとその利活用を推進するツールの開発を行っており、これらについても実例を示し、現在と将来像について議論します。



## 自動実験ロボットを用いた次世代蓄電池用電解液のハイスループット探索

(物質・材料研究機構) ○松田 翔一

Data-driven Automated Robotic Experiments Accelerate Discovery of New Electrolyte for Next Generation Rechargeable Batteries (*National Institute for Materials Science*) ○Shoichi Matsuda

Data-driven material discovery has recently become popular in the field of next-generation secondary batteries. However, it is important to obtain large, high quality data sets to apply data-driven methods such as evolutionary algorithms or Bayesian optimization. Combinatorial high-throughput techniques are an effective approach to obtaining large data sets together with reliable quality. In the present study, we developed a combinatorial high-throughput system (HTS) with a throughput of 1000 samples/day. The aim was to identify suitable combinations of additives to improve the performance of lithium metal electrodes for use in lithium batteries. Based on the high-throughput screening of various number of samples, a specific combination of five additives was selected that drastically improved the coulombic efficiency (CE) of a lithium metal electrode. Importantly, the CE was remarkably decreased merely by removing one of these components, highlighting the synergistic basis of this mixture. The results of this study show that the HTS presented herein is a viable means of accelerating the discovery of ideal yet complex electrolytes with multiple components that are very difficult to identify via conventional bottom-up approach.

*Keywords : Automated Robotic Experiments, High-throughput Screening; Combinatorial Chemistry; Rechargeable Batteries*

電気自動車を中心とした車載用途や、自然エネルギーの効率的な利用に向けては、現行のリチウムイオン電池の性能を大幅に凌駕するような次世代蓄電池の開発が不可欠である。この次世代蓄電池の研究開発の現場において、近年、マテリアルズ・インフォマティクス (MI) と呼ばれるデータサイエンスを用いた材料探索の高速化・効率化に関する試みが盛んである。従来の研究者の経験と勘に頼った材料探索に替わって、材料データベースや機械学習などを活用することで、新材料発見の時間やコストの削減が可能となる。我々の研究グループでは、人手よりはるかに高速に実験を行うことができる実験自動化ロボットを開発した。これを使えば、50種類以上の化合物を組み合わせて様々な組成の電解液の作製から、その電池特性を評価する作業に至るまで、全てを自動で行うことができる。人が行っていたときには1日10サンプル程度の評価しかできなかったものを、実験自動化ロボットを用いることで1日1000サンプル以上の評価が可能になる。さらに、取得した大量の実験データに対して、ベイズ最適化に代表されるMI手法を適用することで、より効率的に高機能電解液を探索することが可能となる。

1) High-throughput combinatorial screening of multi-component electrolyte additives to improve the performance of Li metal secondary batteries. S. Matsuda, K. Nishioka, S. Nakanishi, *Scientific Reports*. **2019**, *9*, 6211.

## AI・ロボット・ビッグデータを活用した化学・材料研究開発戦略

(東工大 物質理工) ○一杉 太郎  
Materials R&D Strategy Using AI, Robotics and Big Data  
(Tokyo Institute of Technology) ○Taro Hitosugi

Future materials-science research will involve autonomous synthesis and characterization, requiring an approach that combines machine learning, robotics, and big data. Here, we highlight our recent experiments in autonomous materials exploration. We show the synthesis and resistance minimization of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films as a proof of concept. The system fully automates sample transfer, thin film deposition, and growth condition optimization. Combining Bayesian optimization with robotics illustrates how the required speed and volume of a future big-data collection in materials science will be achieved and demonstrate the potential of this approach. We briefly discuss the outlook and significance of these results and discuss a new materials research style to accelerate materials science.

*Keywords* : Autonomous synthesis, robot synthesis, Bayesian optimization, inorganic materials, thin film growth

「化学・材料分野における研究の進め方」を変革し、研究を加速するために何をすべきか。

ここでいう研究の進め方とは、単に実験条件最適化を高速に行うのではなく、「質の転換」であり、研究者の働き方の革新に関わるものである。その目標を「AIやロボットを活用し、科学的原理・解法や新物質・材料を自律的に発見し、実用化までの時間を短縮する」として議論を進める。この目標を達成するために、AI研究者、ロボット研究者、化学・材料研究者が協調し、ハイスループット実験技術と材料予測技術を開発することが必要である(図1)。

今後、実験の自律化が重要となる。化学・材料研究にロボティクスを導入し、「実験のクラウド化」を進める。そこに研究者の勘・コツ・経験を埋め込み、皆でシェアリングする。そして、データの共有を進め、高度な材料予測技術を手にする。

以上により、在宅で物質合成や物性評価を進めることが可能となろう。さらに実験をAIロボットに任せることにより人間はより創造性の高い仕事に取り組む。

研究室のデジタル化は研究者の働き方に直結する最重要課題である。

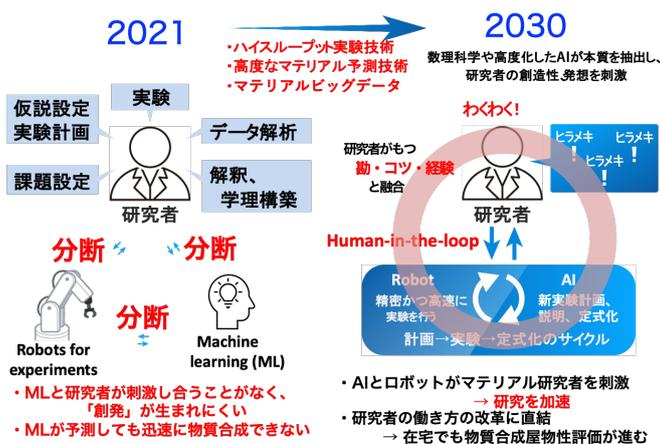


図1 研究の進め方についての将来像

---

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation

## [S04-2pm] T1A. R&D acceleration of chemistry and materials by automation

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Toyohiro Chikyo

Sat. Mar 20, 2021 1:20 PM - 5:10 PM Webiner 4 (Online Meeting)

---

### [S04-2pm-01] High-Throughput Preparation, Evaluation, and Analysis of Powder Libraries

○Kenjiro Fujimoto<sup>1</sup> (1. Tokyo University of Science)

1:20 PM - 1:50 PM

### [S04-2pm-02] Automation of cell culture by LabDroid

○Genki N. Kanda<sup>1</sup> (1. RIKEN)

1:50 PM - 2:20 PM

### [S04-2pm-03] Automated Research of Highly Functionalized Molecules; Challenge for Autonomous Exploration in Drug Discovery

○Tsukasa Ishihara<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

2:20 PM - 2:50 PM

### [S04-2pm-04] Catalyst chemistry based on high-throughput experimentation

○Toshiaki Taniike<sup>1</sup> (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

3:00 PM - 3:30 PM

### [S04-2pm-05] Innovation in Drug Development Accelerated by Flow and Automated Synthesis

○Shinichiro Fuse<sup>1</sup> (1. Nagoya University)

3:30 PM - 4:00 PM

### [S04-2pm-06] Machine-learning-assisted molecular design of polymers with high thermal conductivity : from the perspective of an experimental scientist

○Junko Morikawa<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

4:00 PM - 4:30 PM

### [S04-2pm-07] How far has the "Global Reaction Route Mapping" advanced the automation of computational chemistry?

○Miho Hatanaka<sup>1,2</sup> (1. Keio University, 2. Nara Institute of Science and Technology)

4:30 PM - 5:00 PM

## 粉体ライブラリの作製・評価・解析のハイスループット化

(東京理科大理工) 藤本 憲次郎

High-Throughput Preparation, Evaluation, and Analysis of Powder Libraries (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) Kenjiro Fujimoto

With the increasing number of publications on materials informatics (MI), it is essential for researchers who are engaged mainly in synthesis to automate and accelerate the high-throughput experiment. In this presentation, I will focus on high-throughput in synchrotron radiation experiments. When a group of samples obtained in a high-throughput experiment is brought to a synchrotron radiation facility, a lot of time is required to prepare for the measurement. Our group developed a tool that mimics the shape of a cassette tape, and proposed a method for continuous XRD measurement by attaching well-milled powder to the tape and rewinding it. In addition, the developed tool could be reused in XAFS measurements. We would like to propose a method in which conventional XRD and XAFS measurements are used for detailed data acquisition and the jig is used for high-speed screening.

*Keywords* : Materials informatics; Combinatorial technology; High-throughput; Powder; Synchrotron

マテリアルズインフォマティクス(MI)に関する論文の増加に伴い、合成を中心とした研究に従事する研究者にとって、実験の自動化とハイスループットの向上は必須の課題となっている。本発表では、粉体試料群のハイスループット合成と評価の開発状況と、放射光施設におけるハイスループット実験の取り組みに焦点を当てる。ハイスループット実験で得られた試料群を放射光施設に持ち込むと、測定の準備に多くの時間が必要となる。

我々のグループでは、Fig.1 に示すように、カセットテープの形状を模したツールを開発し、よく粉砕した粉末をテープに貼り付けて巻き取ることで、連続的に測定する方法を提案した。また、開発したツールは XAFS 測定で再利用することが可能である。従来の XRD 測定や XAFS 測定を用いて詳細なデータを取得し、治具を用いて高速スクリーニングを行う方法を提案<sup>1)</sup>したい。

1) Development of Measurement Tools for High-Throughput Experiments of Synchrotron Radiation XRD and XAFS on Powder Libraries, K. Fujimoto, A. Aimi, S. Maruyama, *ACS Comb. Chem.* **2020**, *22*, 734-737.

謝辞：本研究の XRD および XAFS 実験は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 および BL5S2 で行った（実験番号 2017P0202, 2018P0104 および 2019P0106）。また、放射光 XRD データの自動リートベルト解析では東京理科大学・相見晃久助教に、放射光治具の開発では東北大学の丸山伸伍准教授に深く感謝する。

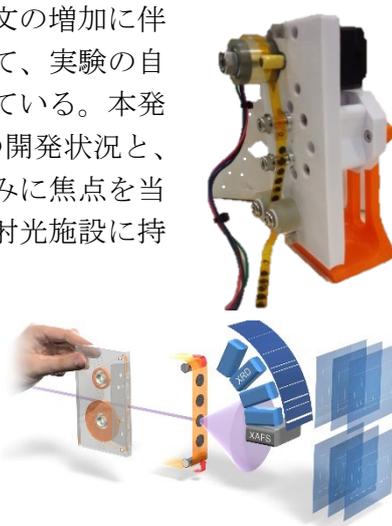


Fig.1 放射光施設におけるハイスループット測定治具

## Automation of cell culture by LabDroid

(<sup>1</sup> RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research, <sup>2</sup> Robotic Biology Institute Inc.)

○Genki N. Kanda<sup>1,2</sup>

**Keywords:** Laboratory Automation; Cell Culture; LabDroid

Basic research in the field of life sciences is supported by the expertise of skilled technicians, and there is an urgent need to access their implicit know-how and eliminate training costs. As a solution to these problems, we propose the use of robots for automation, sophistication, and sharing of experiments. In this study, as a model experiment, we attempted to transfer the procedure for differentiation induction of iPS cells to a versatile humanoid, the LabDroid "Maholo" (photo above). First, we implemented a protocol for differentiation of human iPS cells into retinal pigment epithelial (RPE) cells on the robot, and successfully automated the differentiation procedures involving cell seeding, medium exchange, and cell passaging. Next, we aimed to improve the protocol and searched for more optimal differentiation induction parameters. Using the number of pigmented cells among differentiated cells as indicator for differentiated RPE cells, we mechanically searched the parameter space using the design of experiments and other methods, and obtained experimental conditions showing the same differentiation induction efficiency in terms of biochemical indicators and microscopic morphological observations as that obtained by a skilled technician<sup>1</sup>. This demonstrates a method to improve the implemented protocol in a mechanical way. The fact that the robot acquired a technique equivalent to that of a skilled technician means that a shared environment was created which can also be shared with researchers not skilled in culture techniques so they can conduct research using differentiated cells of equivalent quality to those prepared by a skilled technician. We believe that implementing an experiment through a robot does not only enable automation of this experiment, but also the acceleration of the work of all researchers by protocol improvements and sharing. In addition to the study just described, I would also like to introduce an overview of and progress report on the "Robotic biology Prototyping Lab," a next-generation experimental environment to provide researchers with open and even access to cutting-edge technologies, and discuss the future of science that lays ahead of us<sup>2,3</sup>.



1) Kanda and Tsuzuki et al., Robotic search for optimal cell culture in regenerative medicine. *bioRxiv* (2020)

2) Yachie et al., Robotic crowd biology with Maholo LabDroids. *Nature Biotechnology* (2017)

3) Ochiai and Motozawa et al., A variable scheduling maintenance culture platform for mammalian cells. *SLAS Technology* (2020)

## 高機能化合物の自動探索—医薬品の自律創出への挑戦—

(産総研バイオメディカル研究部門<sup>1</sup>) ○石原 司<sup>1</sup>

Research Automation to Discover Highly Functionalized Molecules; Challenges for Autonomous Exploration of Drug Candidates (<sup>1</sup>*Biomedical Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*)

During the coronavirus pandemic around the world, challenges have been started to overcome the situation using automation systems in various sectors. The rapid advancement of artificial intelligence enables us to design and the deep evolution of robotics allows us to synthesize novel functionalized molecules. Researches in AIST have been developing automated architecture to accelerate exploration of drug candidates, the representatives of highly functionalized molecules. The system consists of integration of computational drug design programs and robotic compound synthesis apparatuses. The presenter will talk the outline and the recent development of their automated system.

We propose innovative automated architecture to accelerate drug discovery. The system consists of integration of computational drug design programs and robotic compound synthesis apparatuses. The computational programs design novel potential candidates based on tacit knowledge which is automatically extracted from tens of thousands of papers in the medicinal chemistry field, and predict their profiles based on the state-of-art machine learning technologies including deep learning. Flow reactor is a key operation device integrated with preparative chromatography to synthesizes a series of analogous molecules. Our system investigated novel potent compounds comparable to a clinical candidate.

*Keywords : Research Automation; Automated Design; Automated Synthesis; Drug Discovery*

全世界が災禍に見舞われる中、遠隔・自動化により苦難を乗り越えようとする動きが始まっています。奇しくも目覚ましい人工知能の進化は機能性化合物の設計を、ロボット技術の深化は機能性化合物の合成を、自動化しえます。我々は、機能性化合物の一つである医薬品化合物に関し、自動設計と自動合成の具現化と融合による医薬候補化合物自動探索装置の開発を進めています。

自動設計は、医薬品創製研究に関わる論文 6.5 万報を学習し、新規候補分子を自動で設計します。タンパク質との複合体に関する事前情報がある場合には、複合体の相互作用を自動で解析し、新規化合物の結合様式を推定します。更に、構造記述子を含むパラメータを自動最適化する機械学習により、新規化合物の特性を推定します。そして、構造活性相関探索を目的とする新規化合物群の合成経路を自動で解析します。

自動合成は、ガラス器具を用いた手技を一新しうるフローリアクターを基幹とし、構造活性相関探索研究にて頻出する合成反応を中心に多検体合成を自動化します。

本発表では、自動設計装置と自動合成装置から構成される医薬候補化合物自動探索装置の概要と試験稼働結果を御紹介します。

## ハイスループット実験を基盤とした触媒化学

(北陸先端科学技術大学院大学<sup>1</sup>) ○谷池 俊明<sup>1</sup>

Catalyst chemistry based on high-throughput experimentation (<sup>1</sup>*Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Toshiaki Taniike<sup>1</sup>

The development of catalytic materials premises synergistic combinations among multiple components, while combinatorial rules are hardly estimated. Therefore, catalytic informatics is expected to replace the conventional approach that heavily relies on trials and errors as well as on the intuition of individual researchers. Needless to say, a prerequisite of the catalyst informatics is the presence of the data itself, but as in the case of other materials, it is rare to have catalyst data sufficient in size and non-sparsity. Moreover, the performance of catalysts is highly process-dependent, which makes it difficult to collect and merge data in literatures.

Oxidative coupling of methane (OCM) refers to a catalytic reaction that directly converts methane into C<sub>2</sub> compounds such as ethane and ethylene in the presence of an oxidant without mediating syngas. In spite of continuous efforts over 40 years, the tradeoff between the activity and the C<sub>2</sub> selectivity has not been successfully overcome, which originates from the fact that C<sub>2</sub> compounds are more easily oxidized than methane. Near saturation of the field is equal to the presence of rich literature data. Hence, several attempts have been made to collect literature data and find catalyst design guidelines based on catalyst informatics.<sup>1</sup> However, due to the above-mentioned data problem, such efforts failed to make discoveries beyond the experiences of catalyst researchers.

Recently, we have developed a high-throughput screening (HTS) instrument that can automatically obtain the OCM performance of 20 catalysts in fixed bed configurations under a programmed series of reaction conditions (Figure 1). A demonstrational operation of the HTS instrument for 3 days led to catalyst big data (12708 data points) for 59 catalysts derived from Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 1). This data is an order of magnitude larger than the 30-year literature data, and significant in a sense that it was obtained using an identical process regardless of whether the catalysts were good or bad. These features enabled us to achieve highly accurate machine learning and improved the C<sub>2</sub> yield in a short period of time.<sup>2</sup> Furthermore, we have realized catalyst research that does not rely on previous knowledge by using catalyst informatics.<sup>3</sup> 300 quaternary catalysts were randomly sampled from a vast materials space consisting of 36540 catalysts. Their OCM performance was systematically evaluated by HTS. Machine learning was then applied to the resulting bias-free dataset in order to learn the underlying patterns in catalyst performance. The trained machine successfully predicted novel quaternary combinations for OCM with an accuracy of 80%.

*Keywords* : Catalyst chemistry; High-throughput experimentation; Oxidative coupling of methane; Data science

触媒材料の設計は異なる成分の相乗的な組み合わせを前提とする。組み合わせ則の解明は非常に難しく、トライアンドエラーや研究者のセンスに依存する従来のアプローチに代わり得る触媒インフォマティクスが期待されている。その原資は言うまでもなくデータそのものであるが、他の材料の場合と同様に、十分な規模を備えた非スパースなデータを事前に保有しているケースは稀である。特に触媒は、性能のプロセス依存性が強く文献データの集約が難しい。

メタンの酸化カップリング (OCM) は、資源枯渇や地域偏在リスクの少ないメタンを、酸化剤の存在下、合成ガスを経ることなくエタンやエチレンといった  $C_2$  化合物へ直接変換する触媒反応を指す。発見以来 40 年に渡って研究開発が続けられてきたが、 $C_2$  化合物がメタンよりも酸化され易いことに起因する活性と選択性のトレードオフがボトルネックとなっている。飽和しつつある分野は、言い換えれば文献情報が豊富に存在することであり、文献データを収集し触媒インフォマティクスから触媒設計指針を見出す試みが幾つか行われたが、前述のデータ問題により触媒研究者の経験を超える発見は為されていない<sup>1)</sup>。

我々は、20 触媒の OCM 性能を予め登録した一連の反応条件下で自動取得可能な固定床流通式ハイスループットスクリーニング (HTS) 装置を開発した (Figure 1)。HTS 装置を 3 日間運用することで、59 個の  $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$  系触媒に関する 12708 点の触媒ビッグデータを取得した (Figure 1)。本データは 30 年間の文献データと比較して一桁規模が大きく、また、同一プロセスを用いて触媒の良し悪しに関わらず体系的に取得されたという点で類を見ないものであり、予測精度の高い機械学習と短期間での収率改善を実現した<sup>2)</sup>。さらに我々は、36540 個もの 4 元系触媒を含む広大な物質空間を対象とし、触媒インフォマティクスにより前知見に依らない触媒研究を実現した<sup>3)</sup>。

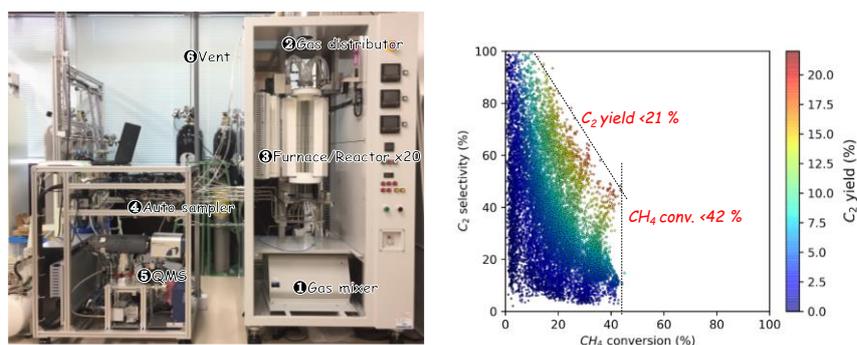


Figure 1. Developed HTS instrument and catalyst big data.

- 1) U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935.
- 2) T. N. Nguyen, T. P. N. Tran, K. Takimoto, A. Thakur, S. Nishimura, J. Ohyama, I. Miyazato, L. Takahashi, J. Fujima, K. Takahashi, T. Taniike, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 921.
- 3) T. N. Nguyen, S. Nakanowatari, T. P. N. Tran, A. Thakur, L. Takahashi, K. Takahashi, T. Taniike, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1797.

## フロー・自動合成が駆動する創薬の革新

(名大院創薬科学) ○布施 新一郎

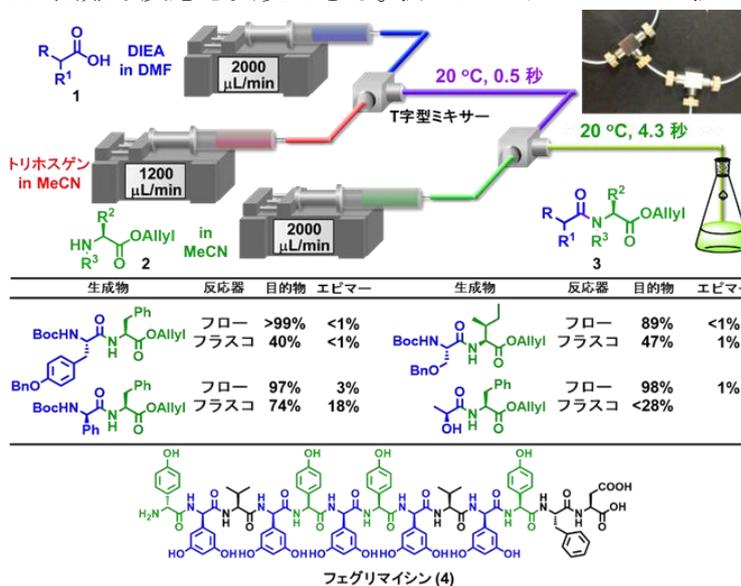
Innovation in Drug Development Accelerated by Flow and Automated Synthesis (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya University*) ○Shinichiro Fuse

Recent rapid development of AI, flow synthesis and inline monitoring technologies as well as COVID-19 pandemic, labor population decline, and geoeconomic risk dramatically increased importance of automation and remote control of R&D. There are expectations that the automation of every researches and rapid acquisition of big data lead to new scientific discoveries and technological innovations. However, in my opinion, the most important point is "what" should be automated toward the new discoveries and innovations. I would like to introduce the latest automation and remote control of synthetic organic chemistry in drug development area. I also introduce continuous-flow synthesis that enhance its utility by combining AI, automation and in-line monitoring technologies.

*Keywords : Micro-Flow; Automated Synthesis; Drug Development, Peptide, AI*

AI、フロー合成技術、分析技術の進歩、労働力人口減少、地経学的リスク増大、COVID-19 禍等により有機合成の自動・遠隔化の重要性が高まっている。あらゆる研究を自動化して高速で大量のデータを取得すれば新発見や技術革新につながるとの見方もあるが、演者は「何を」自動・遠隔化と組み合わせるかが重要と感じている。

我々はこれまで微小な流路中で溶液を流しながら反応するマイクロフロー合成法の開発に取り組んできた。本法は、日本が優位となっている技術であり、研究者がフラスコを用いて実施したのでは困難な反応を実現できる。我々はマイクロフロー法の得意とする短時間 (<1 秒) の反応時間制御により、図のアミノ酸 **1** および **2** の連結によりペプチド **3** を得る反応において、フラスコを用いた反応では不可能な副反応の抑止に成功し、中分子ペプチドフェグリマイシン(**4**)の全合成を報告した<sup>2)</sup>。本発表では自動化、AI、インライン分析の世界の最新状況、フロー合成との組み合わせについて紹介する。



文献: 1) Fuse, S.; Mifune, Y.; Takahashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 851. 2) Fuse, S.; Mifune, Y.; Nakamura, H.; Tanaka, H. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13491, doi: 10.1038/ncomms13491.

## 機械学習による高熱伝導高分子の設計：実験科学者の視点から

(東工大物質理工<sup>1</sup>) ○森川 淳子<sup>1</sup>

Machine-learning-assisted molecular design of polymers with high thermal conductivity: from the perspective of an experimental scientist

(<sup>1</sup> *School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Junko Morikawa<sup>1</sup>

In order to efficiently search the polymers with high thermal conductivity, we imposed a framework based on Bayesian inference integrating with machine learning models by using the PoLyInfo database. Three chemical structures were selected from a list of 1,000 designed candidates on the basis of criteria involving synthetic accessibility and ease of processing. An ML framework referred to as “transfer learning” was introduced to obtain a thermal conductivity model with the given small data set. The experimentally confirmed properties of the computationally designed polymers are highly consistent with the predicted values from ML.

*Keywords* : Thermal conductivity, Polymer, Bayesian inference, Materials informatics, Polyinfo database

高分子データベース PoLyInfo と独自の機械学習アルゴリズムを組み合わせ、高熱伝導を目標に 1,000 種類の仮想ライブラリを設計し、その中の三種類の芳香族ポリアミドを合成し、高熱伝導率新規高分子を見出した。これら開発の過程における、転移学習によるスモールデータの克服と、新規測定法による極限物性の計測は、新規高分子の発見と極めて良好な物性予測の可能性をもたらすことを実例により紹介する。<sup>1)</sup>

材料研究のデータ数は、機械学習の他の応用分野と比較すると圧倒的に少なく、比較的データ数の多い高分子の物性データから訓練された多層ニューラルネットワークを改変し、熱伝導率の予測モデルを導いた。このモデルを iQSPR<sup>2)</sup>のワークフローに組み込むことで、所望の熱伝導率を持つ化学構造を設計する機械学習アルゴリズムを構築した。iQSPR は自然言語処理モデルの *n*-gram を SMILES という分子構造の記述形式用に拡張し、訓練済み SMILES 生成器を用いて仮想ライブラリを計算する分子設計手法である。(現在では、XenonPy ソフトウェアに統合されている<sup>3)</sup>) 分子構造から物性を予測する順方向のモデルとその逆写像を求める計算から構成され所望の物性を有する構造を予測する。得られた仮想分子の合成可能性を SA スコアにより精査し 24 種の液晶性高分子構造を抽出した。

- 1) Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm, S. Wu, Y. Kondo, M.-A. Kakimoto, B. Yan, H. Yamada, I. Kuwajima, G. Lambard, K. Hongo, Y. Xu, J. Shiomi, C. Schick, J. Morikawa, R. Yoshida, *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 66.
- 2) Bayesian molecular design with a chemical language model, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, H. Ikebata, K. Hongo, T. Isomura, R. Maezono, R. Yoshida, Bayesian molecular design with a chemical language model, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **2017**, *31*, 379
- 3) iQSPR in XenonPy: A Bayesian Molecular Design Algorithm, S. Wu, G. Lambard, C. Liu, H. Yamada, R. Yoshida, *Mol. Inf.* **2020**, *39*, 1900107.

## 「反応経路自動探索」は計算化学の自動化をどこまで進めたか？

(慶大理工<sup>1</sup>・奈良先端大<sup>2</sup>) ○畑中 美穂<sup>1,2</sup>

How far has the "Global Reaction Route Mapping" advanced the automation of computational chemistry? (<sup>1</sup>Faculty of Science and Technology, Keio University <sup>2</sup>Nara Institute of Science and Technology) ○Miho Hatanaka<sup>1,2</sup>

In the conventional computational chemical studies, the reaction mechanism was discussed based on a few pre-determined reaction coordinates. Recently, a new strategy, called the Global Reaction Route Mapping (GRRM), has made it possible to find reaction pathways automatically. However, it is still difficult to handle GRRM for most users, because a large amount of data could be obtained. In this talk, I describe how to automatically analyze the data obtained by GRRM. I also propose strategies to accelerate the discovery of functional molecules based on the reaction path data and machine learning techniques.

*Keywords : Global Reaction Route Mapping, Machine Learning*

従来、計算化学による化学反応の解析では、決め打ちの反応座標を元に議論することが一般的であった。これを自動化したのが反応経路自動探索(GRRM)<sup>1</sup>である。GRRMには、非調和下方歪追跡(ADDF)法と人工力誘起反応(AFIR)法の二種類がある。中でもAFIR法は、反応に関わりそうな原子群を指定するだけで、様々な構造に至る反応経路を自動的に探索することを可能にした方法であり、触媒反応や酵素反応、表面反応、光反応等、幅広い反応の解析に利用されている。しかし、AFIR法による網羅的探索で得られるデータは膨大であるため、限られたユーザーしか使いこなせていないのが現状である。本講演では、AFIR法を用いた応用事例だけでなく、得られた反応経路データの効率的な解析方法を紹介し、今後の展望を議論する。

### AFIR法とは

AFIR法の概略を図1に示す。エネルギーを最小化するアルゴリズム(構造最適化等)では、解離極限を起点としてポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の鞍点(遷移状態)やその先にある安定点を自動的に探索することはできない。しかし、ポテンシャルエネルギー $E(r_{AB})$ に対し、原子間距離 $r_{AB}$ に比例する項(人工力項 $\alpha r_{AB}$ )を加えれば、パラメタ $\alpha$ をある程度大きくすることで、単調に減少する曲線 $F(r_{AB})$ に変換することができる。この $F(r_{AB})$ 上において、解離極限を起点とした構造最適化法を適用することで、自動的に安定点に至る経路を追跡していくことが可能だ。追跡終了後に、 $E(r_{AB})=F(r_{AB})-\alpha r_{AB}$ として $E(r_{AB})$ を再構築することで、 $E(r_{AB})$ 上のエネルギー極大点や極小点を見つけることができる。エネルギー

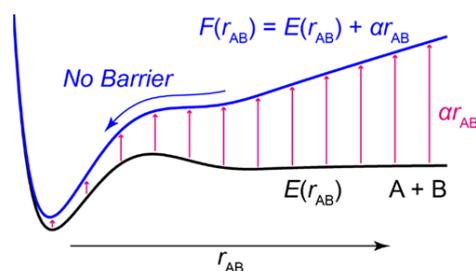


図1. AFIR法の概略図

極大点や極小点における分子構造が正確な遷移状態・中間体構造と完全に一致するという保証はない。しかし、多くの場合常に近い構造をとることから、これらの構造を初期構造とした構造最適化を行うことで、遷移状態や中間体を比較的簡単に得ることができる。この方法の最大の利点は、反応前の分子構造の情報さえあれば、遷移状態や中間体の近似的構造を簡単に得ることができることである。

### 触媒系への適用とデータ解析の自動化の試み

AFIR 法を用いて  $F(r_{AB})$  上の局所安定点を探索した後、得られた局所安定点を起点として再び AFIR 法を適用するというプロセスを続けていけば、多段階の反応経路も自動的に探索できる。しかし、この方法を実在系に適用すると、多数の局所安定構造から分岐する経路が多数得られるため、最も安定な反応経路を（手動で）抽出するのは、大変手間のかかる作業となる。そのため、重要な反応経路を自動的に抽出する方法がいくつか提案されている。代表的な方法として、一つの局所安定構造を起点とし、最も安定な経路を選んでいくことで、多段階の反応を繋ぎ合わせた「反応経路マップ」を作成するという方法<sup>2</sup>や、活性化エネルギーの情報を元に、反応経路を粗視化する方法<sup>3</sup>がある。また、一段階の反応に着目した場合であっても、コンフォメーションや反応物の接近方向の異なる多数の経路が得られる場合がある。<sup>4</sup> これらの反応経路上の構造を教師なし学習を用いてクラスタリングすることで、反応の特徴を自動抽出する試みも行われている。さらに、得られた反応経路の情報を説明変数に利用した機械学習モデルの構築や、得られた反応経路の情報を元に、コンピュータ内でのハイスループットスクリーニングによる分子探索の可能性についても議論する。

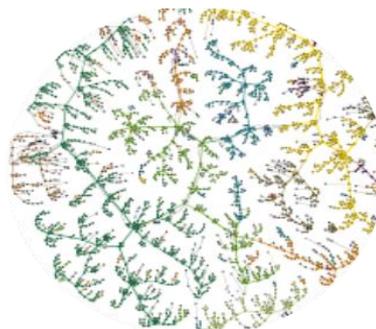


図 2. 反応経路マップ

- 1) S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 3683.
- 2) T. Yoshimura, S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, K. Morokuma, S. Mori, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4475.; M. Hatanaka, T. Yoshimura, S. Maeda, *Topics in Organometallic Chem.*, **2020**, *67*, 57.
- 3) Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 11641.
- 4) M. Hatanaka, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory. Comput.* **2013**, *9*, 2882.; M. Hatanaka, K. Morokuma, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3731.

---

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T1B. Frontier of researches and development in PCP/MOF

## [S05-2pm] T1B. Frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Takashi Uemura, Satoshi Horike

Sat. Mar 20, 2021 1:00 PM - 5:30 PM Webiner 5 (Online Meeting)

---

### [S05-2pm-01] PCP/MOF Chemistry and Its Applications - Present and Future

○Susumu Kitagawa<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:10 PM - 2:00 PM

### [S05-2pm-02] The Newest PCP/MOF Commercialization Trends SPring 2021

○Masakazu Higuchi<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

2:00 PM - 2:30 PM

### [S05-2pm-03] Materials design by liquid/glass states of metal-organic frameworks

○Satoshi Horike<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

2:40 PM - 3:10 PM

### [S05-2pm-04] Intercalated Metal-Organic Frameworks for Nobel Electrode Materials

○Nobuhiro Ogihara<sup>1</sup> (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

3:10 PM - 3:40 PM

### [S05-2pm-05] Development of Photocatalyst and Gas Separation Materials using MOFs

○Yu Horiuchi<sup>1</sup> (1. Osaka Pref. Univ.)

3:50 PM - 4:20 PM

### [S05-2pm-06] MOF-based membranes for selective gas permeation

○Shunsuke Tanaka<sup>1</sup> (1. Kansai University)

4:20 PM - 4:50 PM

### [S05-2pm-07] Fabrication of Innovative Polymer Materials Using MOF Templates

○Takashi Uemura<sup>1</sup> (1. The Univ. of Tokyo)

4:50 PM - 5:20 PM

## PCP/MOF の化学とその応用 — 現在そして未来

(京大・WPI-iCeMS) ○北川 進

Chemistry and Applications of PCP/MOF - Present and Future  
(WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Susumu Kitagawa

The current status and future prospects of the chemistry and applications of 2nd to 4th generation type MOFs are discussed. The 3<sup>rd</sup> generation MOFs (Flexible MOFs) are flexible porous frameworks that respond reversibly to external stimuli. Flexible MOFs have great potential as new porous materials with high selectivity, efficient storage, catalytic, sensing, and actuator functions in addition to conventional storage. The 4th generation MOFs having “HAD” attributes are rapidly developing and are discussed including their future prospects.

*Keywords* : MOF, PCP, Flexibility, Hierarchy, Hybrid

1990年代後半まで合成された、金属イオンと有機分子よりなる配位結合ネットワーク化合物は、ゲストなしでは構造の崩壊が生じた(第1世代)。一方、多孔質構造を維持する安定で強固な骨格を有している第2世代化合物は、PCP/MOFと呼ばれ、吸着剤として使用することができ、活性炭やゼオライトに対比して考えられている(本文ではMOFとして紹介する)。以来、多様なMOF構造が合成され(7万種に及んでいる)。この研究は3つの特徴(空間構造、多孔質表面積、空隙率)に注目して開発されてきた。例えば  $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  を超える表面積をもつ高い空隙率の軽いMOFがある。このような従来の材料に比べて優れた特徴を持つことから、MOFは驚きをもって迎



図 第4世代型 PCP/MOF(ref.4)

られた。以来、実用化に向けて、MOFに関する研究の知見が加速度的に蓄積されてきた。第3世代MOF(Flexible MOF)は、柔軟性のある多孔質フレームワークであり、外部からの刺激に可逆的に応答する。化学的な刺激だけでなく、物理的な刺激も含めて第2世代のMOFとは異なる。Flexible MOFは、通常の貯蔵以外にも、極めて高い選択性、高効率貯蔵、触媒機能、センシング機能、アクチュエーター機能を有する分離材料と

して大きな可能性を秘めている。本発表では第2～3世代MOFの化学と応用、この後の第4世代MOFを紹介し将来展望も含めて述べる。

- 1) S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 10687. Editorial for 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> generation
- 2) S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 514. Commentary for 4<sup>th</sup> generation
- 3) S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 6652. Review article for melting MOF
- 4) S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 15325. Review article for dynamic MOF

## 多孔性配位高分子 (PCP/MOF) の商業化最新動向 2021 春

(京大 iCeMS<sup>1</sup>) 樋口 雅一<sup>1</sup>

The Newest PCP/MOF Commercialization Trends Spring 2021 (<sup>1</sup>*iCeMS, Kyoto University*)

Masakazu Higuchi<sup>1</sup>

Porous coordination polymers (PCPs), or metal–organic frameworks (MOFs), have been researched as potential materials for a variety of applications. Twenty-four years have passed since PCP/MOF research started, and many companies around the world have become active in commercialization. In 2011, the world's first startup specializing in PCP/MOF was born, and mass production and commercialization through collaboration research with large companies have begun. In this talk, I would like to talk about the newest trends in commercialization of PCP/MOF as of the spring of 2021.

*Keywords : Porous Coordination Polymer, Metal-Organic Framework, Practical Applications, Commercialization*

多孔性配位高分子 (PCP)、または金属-有機構造体 (MOF) は、様々な用途の材料として研究されてきた。PCP/MOF の研究が始まって 24 年が経ち、世界中の多くの企業によって商業化の動きが活発になってきた。2011 年には世界で初めての PCP/MOF に特化したスタートアップが誕生し、量産化や大企業との共同研究による商業化が始まっている。本講演では、2021 年春時点での PCP/MOF の商業化最新動向を述べる。

## MOF 結晶から得られる液体、ガラスを用いた材料開発

(京大高等研究院) 堀毛 悟史

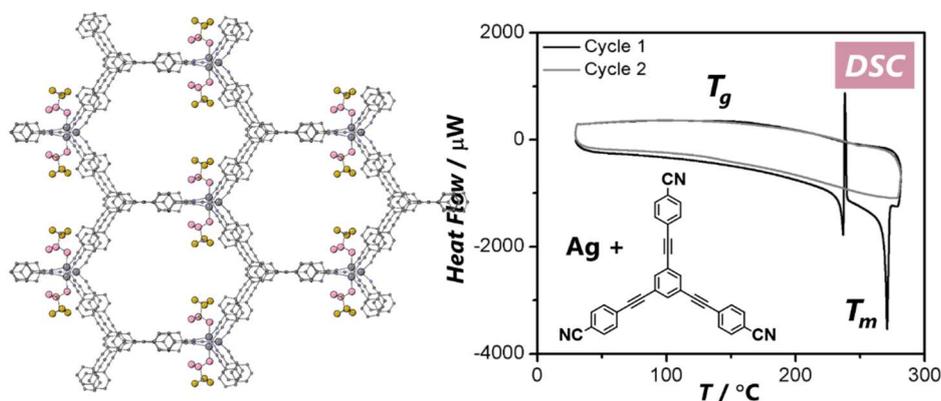
Liquid and glass sciences of metal-organic frameworks: MOFs

(Institute for Advanced Study, Kyoto University) ○Satoshi Horike

Almost all research on metal-organic frameworks (MOFs) has been conducted on crystals. In recent, liquid and glass states are found from MOF crystals. The structure of MOF glasses is that of a "network glass" connected by coordination bonds, which offers the advantages of porosity, ionic conductivity, and catalytic properties, as well as the soft material mechanical properties, transparency, and wide range of compositions characteristic of glasses.<sup>1)</sup> In addition to the functions in above, MOF glasses have the advantages of soft material mechanics, transparency, and wide range of composition. In this presentation, I will introduce recent developments in the synthesis of MOF liquids and glasses, identification of their internal structures, and functions. In particular, MOF glasses acting as proton conductors will be introduced, and their applications to electrolytes for fuel cells and ion switches will be discussed.

**Keywords :** Glass; Ion conductors; Metal-organic frameworks; Functional liquid; Amorphous materials

金属-有機構造体 (MOF) の研究はほぼ全て結晶を対象に発展してきた。一方で2015年頃から、MOF結晶が加熱により液体化するもの、また冷却によりガラス化する例が報告され始めた。MOFガラスの構造は配位結合により連結された「ネットワークガラス」であり、多孔性、イオン伝導性、触媒特性などの機能に加え、ガラス特有の柔らかい材料機械特性、透明性、幅広い組成などの利点を備える(例:下図)<sup>1)</sup>。本発表ではMOF液体、ガラスの合成法や内部構造の同定、そしていくつかの機能について最近の動向を紹介する。特にプロトン伝導体として働くMOFガラスについて紹介し、燃料電池向け電解質やイオンスイッチなどへの応用についても述べる。



1) A New Dimension for Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Towards Functional Glasses and Liquids., S. Horike, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6652.

## 新規電極材料インターカレーション金属有機構造体

(豊田中央研究所) ○荻原 信宏

Intercalated Metal-Organic Frameworks for Nobel Electrode Materials (*Toyota Central R&D Lab., Inc.*) ○Nobuhiro Ogihara

As novel concept of negative electrode materials for advanced energy storage devices, an intercalated metal-organic framework (iMOF) is introduced. 2,6-naphthalene dicarboxylate dilithium as a representative iMOF material forms an organic-inorganic layered structure of  $\pi$ -stacked naphthalene and tetrahedral  $\text{LiO}_4$  units, and shows a reversible intercalation reaction at a potential of 0.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . The layered framework was maintained during Li intercalation and its volumetric change was only 0.33%, which is smaller than existing Li-containing oxide positive electrodes (3-9%) and graphite-based negative electrodes (ca. 10%) and is expected to reduce the mechanical electrode degradation due to the volumetric change during charging and discharging. In addition, this characteristic operating potential enables the construction of safe lithium-based energy storage devices by inhibiting lithium dendrite deposition resulting in internal short circuits.

**Keywords :** *Electrode; Intercalation; Metal-organic framework; Safety*

芳香族ジカルボン酸とリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )からなる金属有機構造体は、 $\pi$ スタッキングによりパッキングされたナフタレンからなる有機層と四面体  $\text{LiO}_4$  のネットワークからなる無機層によって構成される有機-無機層状構造を形成し、電気化学的に可逆な Li インターカレーション反応を示す(Fig. 1)<sup>1</sup>。この Li インターカレーション可能な金属有機構造体(intercalated metal-organic framework, iMOF)は、1)既存の酸化物材料や炭素系材料にて報告例のない 0.7–0.8 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) の電位で充放電反応を示し、負極として利用可能、2)充放電時の体積膨張が極めて小さい、3)充放電時に有機電解液への溶出がない、4)熱的に安定である( $<550^\circ\text{C}$ )<sup>2</sup>、5) Li 挿入により電子伝導性を発現する<sup>3</sup>、6)芳香族骨格と Li との相互作用により反応メカニズムや内部抵抗が変化する<sup>4</sup>、などの特徴をもつ。

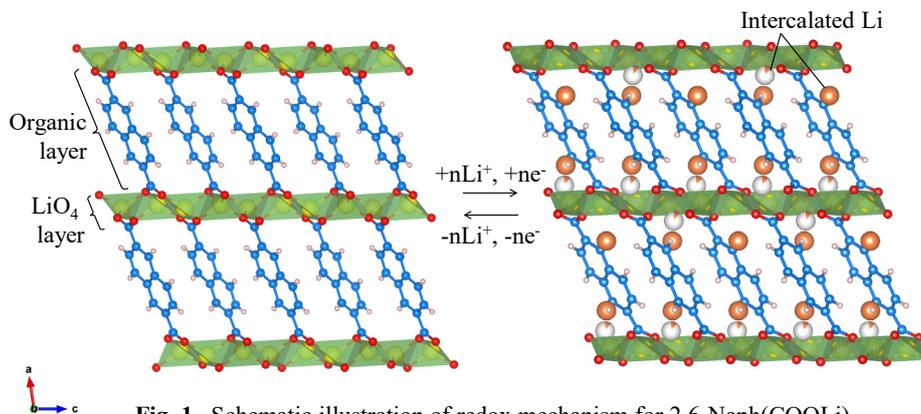


Fig. 1. Schematic illustration of redox mechanism for 2,6-Naph(COOLi)<sub>2</sub>.

特に iMOF 電極材料の作動電位は、安全性低下の要因の一つである内部短絡を招く 0 V において発生する Li デンドライト析出を低減することが期待できるため、大型蓄電デバイス用負極として、高電圧設計可能なバイポーラ型 Li-ion 電池<sup>1</sup>や高体積エネルギー密度を有する Li-ion キャパシタ<sup>5,6</sup>などの多彩な構築が可能となる。

本発表では、iMOF に関する材料設計、電極化プロセス技術、デバイス化の一連のこれまでの取り組みについて紹介し、蓄電デバイスに向けた MOF 材料の今後の可能性について述べる。

#### 参考文献

- 1 Oghihara, N.; Yasuda, T.; Kishida, Y.; Ohsuna, T.; Miyamoto, K.; Ohba, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 11467-11472.
- 2 Yasuda, T.; Oghihara, N. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11565-11567.
- 3 Oghihara, N.; Ohba, N.; Kishida, Y. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1603103.
- 4 Mikita, R.; Oghihara, N.; Takahashi, N.; Kosaka, S.; Isomura, N. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 3396-3404.
- 5 Oghihara, N.; Ozawa, Y.; Hiruta, O. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3398-3405.
- 6 Ozawa, Y.; Oghihara, N.; Hasegawa, M.; Hiruta, O.; Ohba, N.; Kishida, Y. *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 65.

## MOF を用いた光触媒およびガス分離材料の開発

(阪府大院工) ○堀内 悠

Development of Photocatalyst and Gas Separation Materials using MOFs (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Yu Horiuchi

Metal-organic frameworks (MOFs) are new class of organic-inorganic hybrid materials which have a great potential as photocatalyst and gas separation materials owing to their framework designability. By choosing appropriate inorganic metal clusters and bridging organic ligands, our group achieved the development of visible-light-responsive MOF photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution reaction (HER). In addition, linker defect engineering of MOFs realizing by a photothermal treatment was found to be a useful way to create effective reaction sites for photocatalytic HER. On the other hand, in light of practical use, the present study proposes a new fixation method for MOF powder into marshmallow-like organosilicate gels (MGs). The fixation of MOFs into MG was achieved by simple dipping of MG into slurry of MOFs. The resultant composites were able to be used as shaped materials and showed no deterioration of unique adsorption properties as compared to the parent MOFs.

*Keywords* : Metal-organic framework; Visible-light-responsive photocatalyst; Gas separation material; Shape forming

多孔性金属錯体 (MOF) は、金属クラスターと有機リンカーからなる規則性多孔体であり、それら構成要素の多彩な組み合わせを享受する。この特性を利用し、高い電子受容能を示すチタン酸化物クラスターと可視光吸収能を有する有機リンカーとを組み合わせた MOF を合成することで、可視光水素生成反応に適用可能な MOF 光触媒の開発に成功した<sup>1)</sup>。さらに、同 MOF に光熱処理を施すことで、配位子欠陥が導入されること、またその部位が、助触媒の添加を必要とせずに機能する有効な水素生成活性点として機能することを見出した<sup>2)</sup>。

一方で、実用化の観点から、粉末である MOF の賦形を検討した。その結果、有機ケイ酸化合物で構成され、高い柔軟性と優れた吸液性を有するマクロ多孔体であるマシュマロゲル (MG)<sup>3)</sup>を利用することで、MOF 懸濁液への MG の浸漬処理という簡便な手法により、MG のマクロ細孔内に MOF を取り込み、複合化することが可能となることを見出した。この際、MG の空隙率の高さ故、高充填量が実現され、さらに、バインダーやフィラー等の添加を必要としないため、MOF 本来の特異な吸着性能の維持が可能であった。加えて、本手法が多種多様な MOF に対しても適用可能である汎用性の高い技術であることも明らかにしている。

1) Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848.

2) Y. Horiuchi, K. Tatewaki, S. Mine, T.H. Kim, S.W. Lee, M. Matsuoka, *J. Catal.* **2020**, *392*, 119.

3) G. Hayase, K. Kanamori, M. Fukuchi, H. Kaji, K. Nakanishi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1986.

## ガス選択透過を可能とする MOF ベース膜

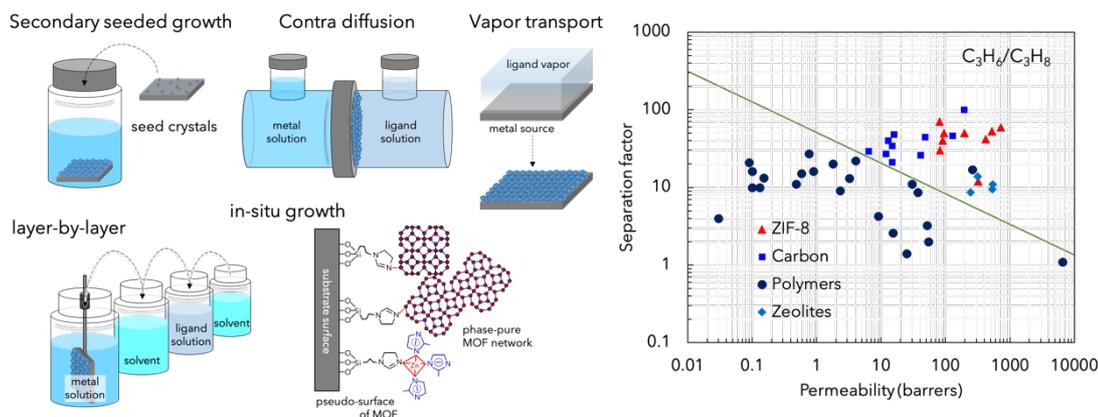
(関西大エネ環) ○田中 俊輔

MOF-based Membranes for Selective Gas Permeation (*Department of Chemical, Energy and environmental Engineering, Kansai University*) ○Shunsuke Tanaka

There is an increasing social interest in the industrial application of metal-organic framework (MOF) with diverse composition, tunable pore structures, and versatile functionality. The dense and ultrathin MOF membranes are expected to provide outstanding gas separation due to molecular sieving effect. This talk will describe recent progress in MOF-based membranes and the challenges and opportunities for future membrane separation technology.

*Keywords* : Continuous Membranes; Mixed Matrix Membranes; Effective Pore Aperture; Adsorption; Diffusion

多様な組成・構造の設計性をもつ金属有機構造体 (MOF) の工業的応用への社会的な関心が高まってきている。MOF の細孔は高い規則性と均一性が担保されているため、結晶間に空隙が存在しない緻密な膜を作製すれば分子ふるい作用による膜分離が期待できる。本講演では、MOF の製膜について概説し、MOF ベースの分離膜の最近の進展と膜分離技術の将来に向けての課題と好機について考察する。



Schematic of the methods developed for synthesis of continuous MOF membranes. Membrane separation performances for separation of  $C_3H_6/C_3H_8$ .

- 1) Mechanochemically synthesized ZIF-8 nanoparticles blended into 6FDA-TrMPD membranes for  $C_3H_6/C_3H_8$  separation, Y. Liu, H. Kita, K. Tanaka, K. Imawaka, S. Tanaka, T. Takewaki, *J. Appl. Polymer Sci.* **2020**, 138, 50251.
- 2) Metal-organic framework 膜による炭化水素分離, 田中俊輔, 膜 **2020**, 45, 286.
- 3) MOF 膜の現状と課題: 気体分離と液体分離, 田中俊輔, 膜 **2019**, 44, 2.
- 4) Grain size control of ZIF-8 membranes by seeding-free aqueous synthesis and their performances in propylene/propane separation, S. Tanaka, K. Okubo, K. Kida, M. Sugita, T. Takewaki, *J. Membr. Sci.* **2017**, 544, 306.

## MOF を鋳型とする革新的高分子材料の創製

(東大院新領域<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○植村 卓史<sup>1,2</sup>・

Fabrication of Innovative Polymer Materials Using MOF Templates (<sup>1</sup>Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takashi Uemura<sup>1,2</sup>

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands have been extensively studied. The characteristic features of MOFs are highly regular channel structures with controllable pore sizes approximating molecular dimensions and designable surface functionality. Use of their regulated and tunable channels for a field of polymerization allows multi-level controls of resulting polymer structures. In addition, construction of nanocomposites between MOFs and polymers provides unprecedented material platforms to accomplish many nanoscale functions.

*Keywords* : Metal-Organic Frameworks; Polymer

近年、金属イオンと有機配位子との自己集合によって得られる規則的なマイクロ孔を構造内に有する多孔性金属錯体(Metal-organic framework: MOF)が注目を集めている。MOF は、配位子と金属イオンの無限の組み合わせが存在することから、構造単位を合理的に設計することで、空間の次元性やサイズ制御だけではなく、形状の制御や官能基の導入までできる。このような特徴から、近年では錯体化学者のみならず幅広い分野の研究者から高い注目を集めている。ここでは、高分子化学との接点にフォーカスし、MOF のナノ空間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・分離に関して述べる<sup>1)</sup>。

### 【MOF のナノ空間を鋳型とした高分子合成】

MOF のマイクロ孔を高分子合成の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精密制御が可能になる。例えば、一次元のナノ空間内でビニルモノマーの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していることが明らかになった<sup>2)</sup>。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の合成やキラル高分子の合成も可能にした<sup>2b-d)</sup>。最近では、MOF 空間内で共重合を行うと、通常では達成できない組成・定序性を持った共重合体が得られることも明らかになった<sup>2e)</sup>。

MOF を鋳型とすることで、高分子の集積状態を制御することも可能になる<sup>3)</sup>。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の開発に成功した<sup>3a,b)</sup>。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アプローチにより、種々の非相溶性高分子を分子レベルで混合できることを初めて実証した<sup>3c)</sup>。

### 【MOF のナノ空間内での精密高分子集積】

MOF のナノ空間内に高分子鎖を精密に配列することで、高分子の本数、配向、周りの環境を精密にコントロールでき、拘束高分子による特異な運動性や機能を発現させることも可能になっている<sup>4)</sup>。例えば、MOF 細孔に拘束されたポリスチレンは伸びきった単分子鎖状のコンフォメーションを取るため、通常の絡み合い状態からは解放され、側鎖のベンゼン環は比較的自由に回転することが明らかになった<sup>4a)</sup>。また、MOF 空間に拘束されたポリエチレングリコール(PEG)の熱転移挙動を調べると、通常の PEG の融解挙動とは異なり、細孔のサイズや表面状態に依存して転移温度が変化することが分かった<sup>4b)</sup>。

### 【MOF を利用した高分子の精密分離】

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クエンスの乱れが出る。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、様々な高分子鎖が混じった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。我々は MOF の規則性細孔を用いることで、高分子鎖における末端 1 ユニットの違いを厳密に見極め、精密に分離することを可能にした<sup>5)</sup>。MOF の細孔サイズやモルフォロジー、柔軟性などを設計することで、構造の違いがほとんどない高分子混合物を高純度に精製する手法を開発し、これまでの常識では成しえない分離技術を開拓した。

- (1) (a) T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian J.* **1**, 36 (2006). (b) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (c) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017). (d) S. Mochizuki, T. Kitao, T. Uemura, *Chem. Commun.* **54**, 11843, (2018). (e) N. Hosono, T. Uemura, *Matter* **3**, 652, (2020).
- (2) (a) T. Uemura, *et al.*, *Chem. Commun.* 5968 (2005). (b) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, S. Kitagawa, *Macromolecules* **41**, 87 (2008). (c) T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4917 (2010). (d) T. Kitao, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19565 (2019). (e) T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4987 (2007). (f) S. Mochizuki *et al.*, *Nature Commun.*, **9**, 329 (2018).
- (3) (a) G. Distefano, *et al.*, *Nature Chem.* **5**, 335 (2013). (b) N. Hosono, S. Mochizuki, Y. Hayashi, T. Uemura, *Nature Commun.* **11**, 3573 (2020). (c) T. Uemura, *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 7473 (2015).
- (4) (a) T. Uemura, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6781 (2008). (b) T. Uemura, *et al.*, *Nature Commun.* **1**, 83 (2010). (c) B. Le Ouay, S. Kitagawa, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7886 (2017). (d) B. Le Ouay, H. Takaya, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14549 (2019). (e) B. Le Ouay, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10088 (2016). (f) S. Wang *et al.*, *Nature Commun.* **9**, 1660 (2018).
- (5) (a) B. Le Ouay, *et al.*, *Nature Commun.* **9**, 3635 (2018). (b) N. Mizutani, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

## [S03-2am] T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

Chair, Symposium organizer: Yuusuke Sunada

Sat. Mar 20, 2021 10:00 AM - 11:40 AM Webiner 3 (Online Meeting)

---

### [S03-2am-01] Development of active ammonia synthesis catalysts under mild conditions for green hydrogen storage

○Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup> (1. Nagoya University)

10:10 AM - 10:40 AM

### [S03-2am-02] Hydrogen generation of ammonia electrolysis with high efficiency at high current density

○Nobuko Hanada<sup>1</sup> (1. Waseda University)

10:40 AM - 11:10 AM

### [S03-2am-03] Photocatalytic water splitting over non-oxide semiconductor materials under visible light

○Higashi Masanobu<sup>1</sup> (1. Osaka City University)

11:10 AM - 11:40 AM

## グリーン水素の貯蔵を志向した温和な条件で高活性を示すアンモニア合成触媒の創製

(名古屋大院工<sup>1</sup>) ○永岡 勝俊<sup>1</sup>

Development of active ammonia synthesis catalysts under mild conditions for green hydrogen storage (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup>

Conversion of green hydrogen into ammonia for its storage and transportation is expected to promote the use of renewable energy. Since green hydrogen is produced by photolysis or electrolysis of water, it is necessary to develop catalysts that can synthesize ammonia under milder conditions than the HB method. In this presentation, we will introduce the design of highly active ammonia synthesis catalysts under mild conditions based on the interaction between the metal and the rare-earth element oxide support.

*Keywords* : Green hydrogen; Renewable energy; Energy and hydrogen carrier; Ammonia; Heterogeneous catalysis

再生可能エネルギー由来のグリーン水素のキャリアとして、1) 液化しやすく水素の体積・重量密度が高い、2) 貯蔵・輸送インフラが確立している、3) カーボンフリーなどの特徴を有するアンモニアが注目されている。現在、アンモニアは、石炭や天然ガス由来の水素を用い、高温 (>450 °C)、高圧(>20 MPa)の非常に過酷な条件で、多量のCO<sub>2</sub>を排出しながらHB法により製造されている。そのため、再エネ水素由来の低圧水素の利用に適し、平衡的にアンモニアの製造に有利な温和な条件 (<400 °C, <10 MPa) でアンモニアを高収率で合成可能な触媒の開発が求められている。

我々は温和な条件でFeよりも高い活性を示すRuを活性金属とし、強塩基性で高比表面積を有する希土類酸化物担体との相互作用を利用することで、高活性アンモニア合成触媒の開発を行ってきた。これまでに、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>、Ru/La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>1.75-x</sub><sup>2)</sup>、Ru/La<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub><sup>3)</sup>、Ru/Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.45</sub>Ce<sub>0.45</sub>O<sub>1.68-x</sub><sup>4)</sup>が高い活性を示すことを報告した。特にRu/Ba<sub>0.1</sub>La<sub>0.45</sub>Ce<sub>0.45</sub>O<sub>1.68-x</sub>を、従来は触媒の焼結を促進するためタブーとされていた700 °Cという高温で還元すると、部分的に還元された担体がRuナノ粒子を覆ったコアシェル型の触媒となり、シェルからのRuナノ粒子への強い電子供与により、非常に高いアンモニア合成活性が得られることを見出した。

今後、これらの触媒設計指針をさらに発展させることで、グリーン水素の利用促進、脱炭素社会の実現に貢献できると期待している。

- 1) K. Sato, K. Imamura, Y. Kawano, S.I. Miyahara, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, *Chem. Sci.*, 8 (2017) 674.
- 2) Y. Ogura, Katsutoshi Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, S. Hosokawa, K. Nagaoka, *Chem. Sci.*, 9 (2018) 2230.
- 3) Y. Ogura, K. Tsujimaru, K. Sato, S. Miyahara, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (2018) 17258.
- 4) K. Sato, S. Miyahara, Y. Ogura, K. Tsujimaru, Y. Wada, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 2726.

## 水素生成のためのアンモニア電気分解の高電流密度・高効率化

(早大先進理工<sup>1)</sup>) ○花田 信子<sup>1</sup>

Hydrogen generation of ammonia electrolysis with high efficiency at high current density  
(*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Nobuko Hanada<sup>1</sup>

Hydrogen can be produced by various primary energies such as renewable energy sources. However, the practical technologies of hydrogen storage and transport with high gravimetric hydrogen density, volumetric hydrogen density and handling ease have not been established, yet. Liquid ammonia (NH<sub>3</sub>) has a high volumetric hydrogen density of 107.3 kg H<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> (25 °C and 1.0 MPa) and a high gravimetric hydrogen density of 17.8 mass% compared with solid state hydrogen storage materials. We have focused on electrolysis of liquid ammonia to generate hydrogen. This method can decompose the ammonia itself by keeping high hydrogen density at room temperature. The catalyst effect on anode reaction was investigated by focusing on the metal nitride formation enthalpy which corresponds to the strength of metal-nitrogen bond. On the other hand, ammonia aqueous solution is one of the hydrogen carriers and hydrogen can be also be generated by electrolysis in alkali solutions. The maximum hydrogen capacity is limited to 6.1 mass% because the ammonia concentration in a saturated ammonia aqueous solution is 34.2 mass% at 20 °C. However, the vapor pressure, which is 0.08 MPa with a saturated ammonia aqueous solution, is lower than that of the liquid ammonia, which is 0.86 MPa at 20 °C. In this study, to increase the surface area of the electrode catalyst three dimensionally, Pt nanoparticles are held on a sponge-like film of carbon nanotubes that has a large surface area. The electrodes were adapted to the ammonia electrolysis in aqueous solution to increase the current density with a low overvoltage<sup>1)</sup>.

*Keywords : Liquid Ammonia; Ammonia Aqueous Solution; Electrolysis; Hydrogen Generation*

水素は、再生可能エネルギーなどの様々な一次エネルギーから製造できる。しかし、水素貯蔵・輸送については高体積水素密度、高質量水素密度や取り扱いのし易さを兼ね備えた技術が求められている。液体アンモニアは、107.3 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (25 °C, 1.0 MPa) という高い体積水素密度、17.6質量%の高い質量水素密度を有しており固体系水素貯蔵材料に比べて高い。これまでに液体アンモニアから直接水素を取り出す方法として、電気分解に着目し水素放出を室温で実現させている。アノード反応特性の向上のために、触媒金属の窒素との結合のしやすさに注目し、低過電圧領域にて高電流密度が得られる触媒の探索を行った。一方、アンモニアは水に34.2質量%(20°C)溶けるために、水溶液中のアンモニアのみを換算してもアンモニア水溶液として6.1質量%の水素を貯蔵でき、電気分解により室温で水素生成が可能である。アンモニア水溶液のアンモニア蒸気圧は0.08 MPa(20 °C)であり、液体アンモニアの0.86 MPa(20 °C)に比べて低い。電極の反応場を3次的に拡張するために白金ナノ粒子を担持したカーボンナノチューブ膜電極をアンモニア水電解に適用し、低過電圧での電流密度の向上を図った<sup>1)</sup>。

1) N. Hanada, Y. Kohase, K. Hori, H. Sugime, S. Noda, *Electrochim. Acta*, 2020, 341, 135027.

## 非酸化物半導体光触媒を用いた可視光水分解系の開発

(阪市大人工光合成セ) ○東 正信

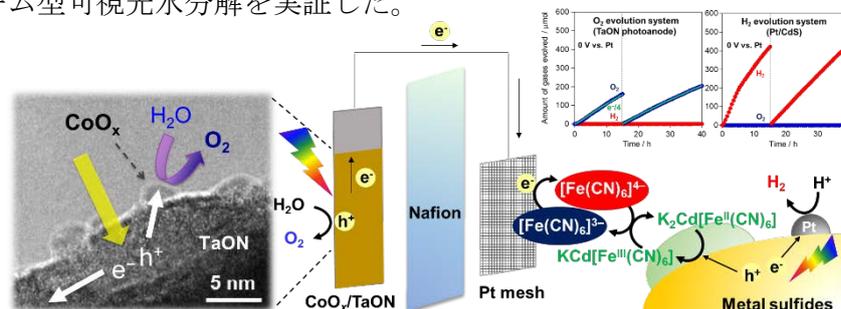
Photocatalytic water splitting over non-oxide semiconductor materials under visible light  
(Research Centre for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Masanobu Higashi

Photoelectrochemical water splitting using semiconductors has attracted considerable attention due to the potential to produce H<sub>2</sub> from water by utilizing solar energy. Most of non-oxide semiconductors, such as oxynitrides and sulfides, possess appropriate band levels for water reduction and oxidation as well as a narrow band gap allowing visible light absorption due to the contribution of N-2p (S-3p) orbital to the valence band. However, these materials are unstable for water oxidation because self-oxidative deactivation (e.g., 2N<sup>3-</sup> + 6h<sup>+</sup> → N<sub>2</sub>) easily occurs in water under photoirradiation. We demonstrated that loading of cocatalyst (e.g., IrO<sub>x</sub><sup>1,2</sup>) and CoO<sub>x</sub><sup>3</sup>) on the TaON photoanode effectively suppress self-oxidative deactivation of the TaON surface, resulting in stable water splitting. Furthermore, Z-scheme splitting of water was achieved using K<sub>2</sub>Cd[Fe(CN)<sub>6</sub>]-modified metal sulfides as H<sub>2</sub>-evolving photocatalysts combined with an appropriate O<sub>2</sub>-evolution system (CoO<sub>x</sub>-loaded TaON photoanode) in the presence of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> as an electron mediator.

**Keywords** : water splitting; oxynitride; sulfide; photocatalyst; visible light

半導体光触媒および半導体光電極を用いた水の光分解は、太陽光エネルギーを利用したクリーンな水素製造法として期待され、活発な研究が進められている。実用化への最大の課題は、その変換効率の向上であり、太陽光スペクトルのおよそ半分を占める可視光の有効利用が鍵となる。酸窒化物や硫化物などの非酸化物半導体は、価電子帯の形成に N-2p や S-3p などの非酸素の p 軌道が寄与するため、酸化物半導体に比べ価電子帯上端の位置は負側になり、可視光吸収と水の分解に適したバンドレベルを有しているものが多い。しかし、これら非酸化物半導体は、光生成した正孔により自己酸化失活を起こしやすく非常に不安定であるという本質的な問題を有している。これらの問題に対し、適切な表面修飾を施すことで解決を試みた。

酸窒化物光電極に IrO<sub>x</sub> や CoO<sub>x</sub> といった水の酸化触媒を担持することで、効果的に自己酸化失活を抑制し安定した可視光水分解を実証した。また硫化物光触媒表面に、ヘキサシアノフェレート種 K<sub>2</sub>Cd[Fe(CN)<sub>6</sub>] を修飾すると、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 存在下で安定に水素を生成できることを見出し、上記の酸窒化物光電極と組み合わせることで、安定な Z スキーム型可視光水分解を実証した。



1) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828 (2010)., 2) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4138 (2011)., 3) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6968 (2012)., 4) T. Shirakawa, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe, *Sustainable Energy & Fuels*, **1**, 1065 (2017).

---

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

## [S03-2pm] T2B. Cutting edge studies for green hydrogen production, storage and utilization technology

Chair, Symposium organizer: Shigeru Ikeda, Yutaka Amao

Sat. Mar 20, 2021 1:00 PM - 4:20 PM Webiner 3 (Online Meeting)

---

### [S03-2pm-01] Development of high-pressure hydrogen production from formic acid

○Hajime Kawanami<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

### [S03-2pm-02] Novel Catalytic Process for Hydrogen Production from Ammonia as Energy Carrier

○Katsutoshi Sato<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:30 PM - 2:00 PM

### [S03-2pm-03] Nano-engineering of metal catalysts for the interconversion of formic acid/CO<sub>2</sub>

○Kohsuke MORI<sup>1</sup> (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

### [S03-2pm-04] Design of supported alloy catalysts for highly efficient hydrogen storage and production

○Tetsuya Shishido<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Kyoto University)

2:40 PM - 3:10 PM

### [S03-2pm-05] Recent trends on green hydrogen production/storage/transportation/utilization

○Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

3:20 PM - 4:10 PM

## ギ酸からの高圧水素製造技術開発

(産総研・触媒化学融合研究センター) 川波 肇

Development for High-pressure Hydrogen Production from Formic Acid (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Hajime Kawanami

Formic acid (FA) has been received considerable attention as one of the liquid organic hydrogen carriers for the production of hydrogen. Recently, various homogeneous catalysts were developed for the selective dehydrogenation of FA (DFA) into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure for the practical application. However, there are few reports on the production of H<sub>2</sub> from FA at high pressures above 10 MPa. Here, efficient water-soluble Cp\*Ir (Cp\*: pentamethylcyclopentadienyl) catalysts are reported to perform selective DFA and demonstrated the high-pressure H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> production over 100 MPa. An advantage of DFA is to produce high-pressure H<sub>2</sub> without mechanical compression, which can reach up to 225 MPa according to the calculations. In addition, the high-pressure gas generation can also lead to an advantage of efficient separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by phase changing.

My presentation will be included (i) the performance of efficient Cp\*Ir catalyst, (ii) generation of high-pressure gas above 10 MPa, and (iii) the separation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by phase changing.

*Keywords* : High-pressure; Hydrogen; Formic Acid; Iridium Complex; Homogeneous Catalyst

ギ酸は、水素移動反応を利用した還元反応の水素源としてしばしば用いられる。我々は、このギ酸を水素キャリアとして注目し、効率的に水素を得るための技術開発を行っている。ギ酸は、常温・常圧で液体であり、水素と比較してギ酸は600分の1の体積で同じ量の水素量を有する。また、78%未満であれば危険物第4類にも属さず容易に運搬・貯蔵が出来る。2008年に欧州の研究者がギ酸からの水素利用を提案して以来、ギ酸が水素キャリアとして注目され、我々も含め多くの研究者が注目してきている<sup>1)</sup>。

ギ酸は、水素と二酸化炭素を生成する脱水素反応と、一酸化炭素と水を生成する脱水反応の2つがある。水素キャリアとして利用するためには、高選択的に脱水素反応を起こさせる必要があり、多くの研究がこの点に集中している。一方で、我々は、ギ酸から高圧ガスが取り出せる点に着目してきた。また、ギ酸のギブス自由エネルギーから単純に計算すると225MPaの高圧ガスが得られることが分かり、事前の検討でギ

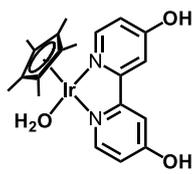


図1 使用したイリジウム触媒 1

酸から水素と二酸化炭素を生成させた場合、圧力が上がっても更に反応が進むことが確認できたことから、検討を進めることとなった。本講演では、ギ酸を水素キャリアとする高圧水素製造技術に必要な 1) 触媒、2) 高圧水素製造法、3) 水素分離法の3つの要素技術について、これまで検討してきた成果を紹介させて頂く<sup>2),3)</sup>。

まず、触媒は、市販もされているイリジウム錯体 1 をギ酸

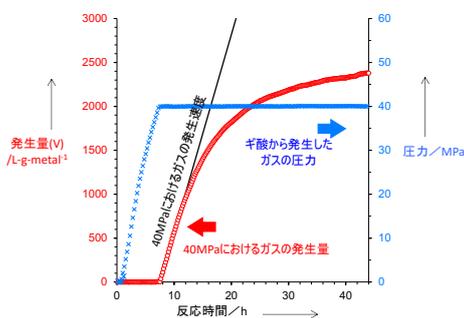
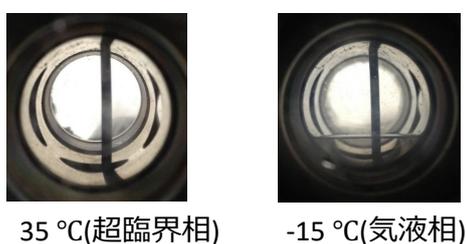


図2 ギ酸からの高圧ガス発生



35 °C(超臨界相)

-15 °C(気液相)

図3 得られた高圧ガス (30MPa) の気液分離を行った際の様子

分離する方法である。この手法で得た高圧ガス (図3左) を 30MPa のまま $-15^{\circ}\text{C}$ に冷却したところ、気相 (水素 70%) と液相 (二酸化炭素 70%) に分かれ (図3右) し、水素と二酸化炭素を分離可能であることを示すことができた。なお、現在は気相 (水素 99%) の分離まで成功している。

現在、これらの要素技術を実際のシステム化にむけた取り組みから、ギ酸からの連続水素供給技術の実証試験を行っている。目標は、燃料電池車に供給するために国際規格 (ISO/DIS14687 (2018)、水素 99.97%、二酸化炭素 2 ppm 以下) に準ずる純度の高圧水素の供給で、実用にはまだまだ課題が多いものの、ギ酸を新たな水素キャリアとするシステムの実現に向けて今後も検討を続けて行く予定である。

#### [ References ]

- 1) Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System (Chapter 10) H. Kawanami, Y. Himeda, G. Laurenczy, Ed. by R. Eldik, C. D. Hubbard in *Advances in Inorganic Chemistry*, **2017**, 70, 395, Elsevier, Academic Press.
- 2) Simple Continuous High-Pressure Hydrogen Production and Separation System from Formic Acid under Mild Temperatures, M. Iguchi, Y. Himeda, Y. Manaka, K. Matsuoka, H. Kawanami, *ChemCatChem* **2016**, 8, 886 (Front Cover).
- 3) Ligand Effect on the Stability of Water-soluble Iridium Catalysts for The High-pressure Hydrogen Gas Production by Dehydrogenation of Formic Acid M. Iguchi, N. Onishi, Y. Himeda, H. Kawanami, *ChemPhysChem* **2019**, 20, 1296 (Front Cover).

## エネルギーキャリアとしてのアンモニアから水素を製造する革新的触媒プロセスの構築

(京大触媒・電池<sup>1)</sup> ○佐藤 勝俊<sup>1</sup>

Novel Catalytic Process for Hydrogen Production from Ammonia as Energy Carrier. (<sup>1</sup>ESICB, Kyoto University) ○Katsutoshi Sato<sup>1</sup>

Ammonia is expected as the medium for storage and transportation of green hydrogen, i.e., energy/hydrogen carrier. To use ammonia as an energy/hydrogen carrier, developing the catalytic process for producing hydrogen that is highly efficient and start-up rapidly is necessary. In this talk, I show our novel process, Rapid Cold-Start of Ammonia Oxidative Decomposition, based on the catalyst's self-heat evolution.

**Keywords :** Green Hydrogen; Renewable Energy; Oxidative Decomposition; Cold-start

アンモニアはエネルギー密度が高く、貯蔵・輸送が容易であり、水素発生時に CO<sub>2</sub> を排出しないといった特長を備えており、近年特にグリーン水素の貯蔵、輸送手段(エネルギー/水素キャリア)として注目されている<sup>1)</sup>。アンモニアの利用方法としては、水素を発生させて燃料電池で発電する、一部を分解してアンモニアと水素との混合ガスにしてタービンなどで燃焼させるといった方法が想定される。アンモニア分解は吸熱反応であり ( $\text{NH}_3 = 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ ;  $\Delta H > 0$ )、熱供給が律速となる比較的低速な反応であるが、オンサイト・オンデマンドでアンモニアから水素を製造するには、瞬時に起動でき、高速かつ高効率な新しいアンモニア分解プロセスが必要となる。我々はこれらの課題の解決を目指して「急速自立起動型アンモニア酸化分解プロセス」を開発した<sup>2,3)</sup>。このプロセスは、①酸素あるいはアンモニアとの相互作用による触媒の自己発熱を利用することで触媒層を内部から加熱し、②アンモニアの一部を酸素と触媒燃焼させて発熱型の反応とした酸化分解反応 ( $\text{NH}_3 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H < 0$ ) の開始温度まで瞬時に到達させる、という複合的なステップで構成されている。本プロセスを利用することで、触媒層にアンモニアと酸素(空気)の混合ガスを供給するだけで外部熱供給なしに反応を起動させ、起動後はごく短時間で高速に水素を発生させることが可能となる。本講演では、開発したプロセスの詳細と、これを実現する触媒の設計について紹介したい。

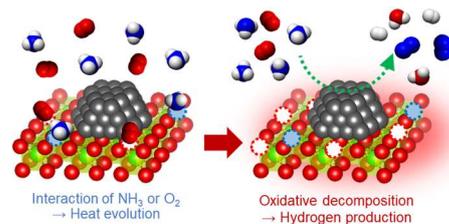


Fig. Scheme of initiation process in the “Rapid Cold-Start of Ammonia Oxidative Decomposition”.

- 1) K. Eguchi, in: Y. Kato, M. Koyama, Y. Fukushima, T. Nakagaki (Eds.), *Energy Technology Roadmaps of Japan*, Springer Japan (2016) 167-181.
- 2) T. Matsunaga, S. Matsumoto, R. Tasaki, Y. Ogura, T. Eboshi, Y. Takeishi, K. Honda, K. Sato, K. Nagaoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8** (2020) 13369-13376.
- 3) K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato, *Sci. Adv.*, **3** (2017) e1602747.

## ギ酸/CO<sub>2</sub> 相互変換を指向した金属触媒ナノエンジニアリング

(阪大院工<sup>1</sup>・京大 ESICB<sup>2</sup>) ○森 浩亮<sup>1,2</sup>

Nano-engineering of metal catalysts for the interconversion of formic acid/CO<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>2</sup>ESICB Kyoto University) ○Kohsuke Mori,<sup>1,2</sup>

Hydrogen has received increasing attention as a candidate for clean energy, and efficient energy conversion can be realized by combining with fuel cell technology. Among investigated, formic acid (HCOOH), which is a liquid at room temperature and contains 4.4 wt% hydrogen, is widely recognized as a convenient hydrogen carrier. Additionally, economical CO<sub>2</sub>-mediated hydrogen storage energy cycle can be attained by realizing the regeneration of formic acid through the hydrogenation of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>. Herein the heterogeneous nano-catalysts, such as PdAg, PdAu, PdCu, PdCuCr, have been developed for the efficient production of high-purity H<sub>2</sub> from formic acid dehydrogenation<sup>1-2</sup>. More recently, the selective production of hydrogen isotope compounds from a combination of formic acid and D<sub>2</sub>O can be attained through cooperative action by a PdAg nanocatalyst on a silica substrate whose surface is modified with amine groups<sup>3</sup>. On the contrary, the single-atom Ru as well as PdAg catalysts have been designed for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to form formic acid<sup>4,5</sup>.

**Keywords** : formic acid; hydrogen carrier; alloy nanoparticles

常温で爆発性のある水素ガスを用いるよりも、固体あるいは液体状態の水素化物という安定な状態で高密度の水素を安全に貯蔵・運搬でき、かつ必要に応じて高効率に水素を生成する化学的水素貯蔵・発生システムの発展に期待が寄せられている。水素貯蔵密度 4.4 wt% のギ酸 (HCOOH) は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、既存の液体燃料用供給・貯蔵インフラ設備を利用できるメリットもある。ギ酸を水素キャリアとして利用有効にするためには、低温で触媒機能を発揮する高活性かつ長寿命な脱水素反応用触媒の開発はもとより、逆反応の二酸化炭素の水素化によりギ酸を合成するプロセスも開発する必要がある。発表では、ギ酸をエネルギーキャリアとした高効率水素発生システムの構築をターゲットとして開発したナノ構造制御された金属触媒を紹介する。

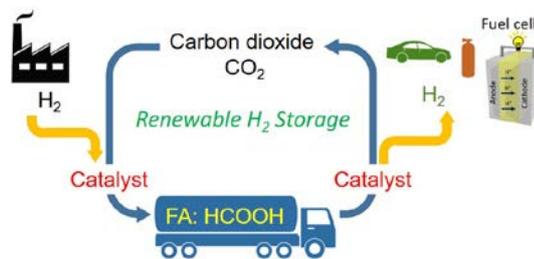


図 1. ギ酸を利用したカーボンニュートラルな水素エネルギーの貯蔵

- 1) K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **3**, 1114 (2013).
- 2) K. Mori, H. Tanaka, M. Dojo, K. Yoshizawa, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **21**, 12085 (2015).
- 3) K. Mori, Y. Futamura, S. Masuda, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Nature Commun.*, **10**, 4094 (2019).
- 4) K. Mori, T. Taga, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **7**, 3147 (2017).
- 5) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).

## 高効率な水素貯蔵・発生を目指した合金ナノ粒子触媒の設計

(都立大院都市環境<sup>1</sup>・都立大水素セ<sup>2</sup>・都立大金の化学セ<sup>3</sup>・京大触媒電池<sup>4</sup>)

○宍戸 哲也<sup>1,2,3,4</sup>

Design of supported alloy catalysts for highly efficient hydrogen storage and production (<sup>1</sup>Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, <sup>2</sup>Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, <sup>3</sup>Research Center for Gold Chemistry, Tokyo Metropolitan University, <sup>4</sup>ESICB, Kyoto University,) ○Tetsuya Shishido,<sup>1,2,3,4</sup>

We have developed supported Pd–Au alloy catalysts for hydrogen production with high efficiency from various hydrogen-energy carriers such as ammonia borane, formic acid, and ammonium formate under mild conditions. Supported Pd–Au random alloy catalysts exhibited a superior activity than supported monometallic Pd and Au catalysts under ambient conditions even without additives such as acids or bases. A series of Pd–Au alloy NPs supported on active carbon (Pd–Au/AC) with various Au/Pd ratios were tested to reveal the correlation between the activity and the state of Pd and Au in supported Pd–Au alloy catalysts.

*Keywords* : Hydrogen; Formic acid; Ammonium Formate; Ammonia Borane; Alloy

現在、多様な水素キャリアとその利用について活発に研究が行われている。高密度かつ安定に水素貯蔵が可能な水素キャリアは、水素の高度利活用のために必要不可欠である。水素キャリアは、その利用の温度領域や容量に応じて様々な物質が利用され、水素発生あるいは貯蔵に対して適した触媒系も異なる。室温から 100°C 以下の比較的温和な条件で利用される水素キャリアとしてギ酸塩やアンモニアボランがある。これらの水素キャリアから水素を発生させる触媒として Pd、Rh に加え様々な合金が有効であることが知られている。合金ナノ粒子は、構成元素の各元素単独では困難な物性・機能や構成元素間の協奏効果の発現、希少元素の使用量の低減が期待できることから興味深い研究対象であり、その物性・機能を適切に制御し、様々な反応系への展開することは重要な課題である。従って、反応機構解析に基づく触媒に必要な物性・機能の解析と触媒の設計へのフィードバックは重要である。しかし、多くの研究では、例えば水素発生量の比較を中心としたものであり、本質的に重要な触媒に必要な物性・機能の解析は不十分な場合が多い。本講演では、担持 Pd–Au 合金ナノ粒子を中心に構成元素比が合金の構造・電子状態に与える影響とアンモニアボラン (AB) からの水素発生反応に対する活性の相関についての考察を中心に報告する。

金属や合金のナノ粒子の合成法には様々な方法が用いられる。また、保護剤だけでなく、共存する塩の種類や還元剤の選択によってサイズだけでなくモルフォロジーも制御可能なことが示されている。合金ナノ粒子の場合、サイズとモルフォロジーに加え、構造 (固溶体、コアシェル、分離型など) の制御も重要になる。

我々は、Au/Pd 比が異なる Pd–Au 合金ナノ粒子を様々な担体に固定化した触媒を調製した。保護剤や還元剤の選択と温度・濃度などの条件を最適化することによりランダム固溶体を合成することに成功した<sup>1,2)</sup>。調製した活性炭担持 Pd–Au 合金触媒を用

いて塩基等の添加を行わない条件で AB のメタリシスによる水素発生について検討を行った(Fig.1)。Au 触媒は、全く活性を示さなかった。Pd-Au 触媒は Pd 触媒よりも触媒重量あたりで高い水素生成速度を示した。一方、含有する Pd あたりで比較した Pd-Au 合金触媒の活性は、Au/Pd 比によって大きく変化し、Au/Pd 比=1 で最も高い水素生成速度を示した。一方、CO 吸着量により規格化した TOF 値は、Au/Pd 比の増加とともに単調に増加した。

このとき、Pd あるいは Pd-Au 合金粒子のサイズは、Au/Pd 比によらず 3 nm 程度でほぼ一定であったことから、Pd 周囲の局所構造や電子状態が活性に強く影響していると考えられる。XPS, XAFS 等による検討から Au/Pd 比の増加に伴い Pd が電子不足になることが分かった<sup>1,2)</sup>。また、ランダム合金が形成されていることから Au/Pd 比の増加に伴い合金粒子表面で Pd 原子に隣接する Au 原子数が増加する。

Pd-Au 合金の構造と速度論的な検討をもとに反応機構を推定した。まず、AB が Pd 上に酸化的付加し B-H 結合が切断される。次いで B-N 結合が開裂し L 酸として働く Au 原子上へのアミンの吸着が起きる。ここで空軌道ができたホウ素原子にメタノールが求核付加することで水酸基の開裂が生じ、メタノールのプロトンとヒドリドがカップリングすることで水素が生成される。その後、再び B-N 結合が形成され一段階目の生成物の脱離が起きる。以降、生成物が再びこのサイクルに入り水素が生成していくと考えられる。PdAu 合金中に添加する Au 原子の割合が増加すると Au 原子は相対的に電子不足な状態になりルイス酸性が向上すると考えられる。その結果、Au 原子上へのアミンの吸着が優先的になると考えられる。速度論的検討の結果とあわせ、アミンの吸着が優先的になった結果、メタノールのホウ素種への配位による活性化が促進され、水素生成速度が向上したと結論した。

これらの結果は、合金化による Pd 周囲の局所構造および電子状態を適切に制御することで触媒の活性を制御可能であることを示している。

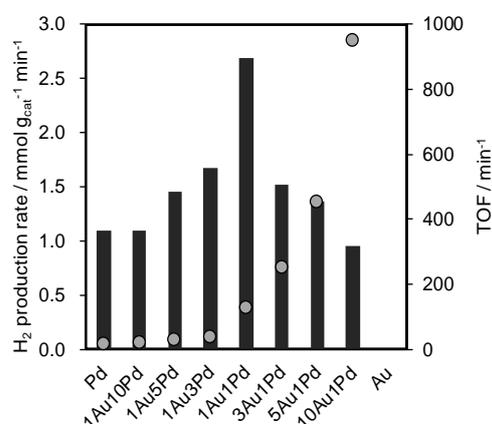
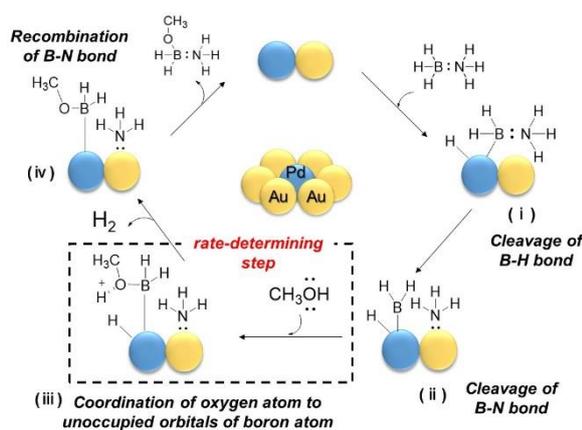


Fig. 1 Methanolysis of ammonium borane over Au-Pd/AC catalysts at 298 K



- 1) K. Nakajima, M. Tominaga, W. Waseda, H. Miura, T. Shishido, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 6522.
- 2) H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, T. Shishido, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1543.

## グリーン水素製造・貯蔵輸送・利用の現状と今後

(早大理工) ○関根 泰

Recent trends on green hydrogen production, transportation/storage, and utilization (*Science and Engineering, Waseda University*)○Yasushi Sekine

Hydrogen production, transportation/storage, and utilization are highly anticipated based on SDGs and ESG. Green hydrogen production from renewables has been conducted using water electrolysis, photocatalyst, and biomass gasification etc. For hydrogen transportation, liquid hydrogen is one promising option, and for hydrogen storage, organic hydride including toluene-methylcyclohexane cycle is a good candidate. Further investigation for establishing green hydrogen society is anticipated.

*Keywords : Hydrogen production; Hydrogen transportation; Hydrogen storage; Hydrogen utilization*

宇宙から見ると地球は物質系としては閉じた殻であり、唯一入ってくるエネルギーとして太陽光がある。2050年に温暖化ガス排出ゼロを掲げた我が国としては、化石資源の高度利用と消費削減をすすめつつ、1次エネルギー源として太陽のエネルギー由来の電力やバイオマスを、2次エネルギー・物質としてグリーン化学品・グリーン水素・e-fuelなどを作って利用する必要がある。この中で、再生可能エネルギー由来のグリーン水素の製造・貯蔵輸送・利用が今後重要になる。エネルギー系企業等の一部は、水素はコストありきと従来の常識に囚われ続けているが、再エネに依存しなくては地球は立ち行かないという流れはESG投資含め、もはや変えられない。

我が国では、約20 EJ/yのエネルギーを消費し(Eはエクサ、10の18乗を意味する)、このうち発電にて約9 EJ/yを、燃料として約8 EJ/yを消費している。再生可能エネルギーは現在は量的インパクトが非常に小さい状況であるが、さらなる拡大のための技術開発、とりわけエネルギーの時間・空間シフトのための水素などのキャリアを介した利用が期待される。電力は銅線線のジュール損失(国内だけで約0.4 EJ/y)を鑑みると、運ぶと負け、貯めると負け、であり、基本的に消費地近傍で発電しすぐに使うぶんには、そのエクセルギー率の高さも相俟って非常に優れたエネルギー源である。一方でエネルギーを運んだり貯めたり輸送したり、ということを見ると、水素キャリアしか手はない。とくに、エネルギー密度の観点からも、移動体(とりわけ大型トラックや大型飛行機)においては、水素キャリア(e-fuelなど)がほぼ唯一の解である。ちなみに大型・中型航空機は離陸時重量が100トンを上回り、その重量の半分弱はジェット燃料であり、電化して同量のエネルギーを蓄えたLi電池に置き換えると電池自重だけで数百~数千トンになり絶対に空に浮かないものとなる。航空機の電化は、ごく小型のドローン・エアタクシー程度が限界であり、航空貨物に依存した航空業界の構造を鑑みると、電化大型機は物理的に成立し得ない。

水素に関連したこれまでのプロジェクトとしては、1974年からのサンシャイン計画(ならびにそれに引き続くニューサンシャイン計画)、1993年から2002年まで実

施された WE-NET (World Energy Network)、2002 年度から 2011 年度まで 2 期にわたって実施された JHFC (燃料電池の実証プロジェクト)、2004 年からの家庭用燃料電池・補機プロジェクト、2005 年からの FC-Cubic (固体高分子形燃料電池基盤研究センター)、2006 年からの Hydrogenius (水素材料先端科学研究センター)、2007 年からの HydroStar (水素貯蔵材料先端基盤研究事業)、2008 年からの HYPER-FC (山梨大燃料電池ナノ材料研究センター)、水素インフラを構築するために 2009 年に設立された水素供給・利用技術研究組合 (HySUT) や内閣府 SIP などがあり、現在までに資源エネルギー庁だけで 7000 億を超える国費を投じているが、実用化にはまだ遠い。

水素はガスでは密度が低く、700–800 気圧に加圧して運搬することは圧縮動力や熱マネジメント上課題が多い。今後は、e-fuel や有機ハイドライド、アンモニアや液化水素などの効率的な製造とこれらによる運搬・貯蔵が重要なものとなる。グリーン水素の製造方法としては、再生可能エネルギー由来の太陽光あるいは風力を用いた水電解、光触媒・光電極触媒による水分解、バイオマスガス化などによる水蒸気改質・水性ガスシフトなどによる水素製造などが挙げられる。風力では、地上 80 m での平均風速が 9 m/s 以上の地域が南米パタゴニア、グリーンランド、欧州北部、アフリカ東端などにあり、また太陽光は適地が砂漠地域を中心に広く分布している。水電解関連では、ドイツなどでの回収二酸化炭素のメタン化と組み合わせた Power to Gas などが進んだ取り組みとして知られる。光触媒に関しては、自然界の光合成を除けば、本多-藤嶋効果に端を発する光触媒による水分解、CO 生成反応、ギ酸生成反応がすでに実証されている。水の分解には 1.23 eV 以上の光エネルギーが必要であり、波長から考えると 1000 nm 以下、すなわち紫外から近赤外の範囲となり、速度論的には可視・紫外光がメインとなる。

貯蔵・輸送のための手法としては、電解水素を回収二酸化炭素とともに反応させて従来型液体合成燃料を得る e-fuel や、大気中の窒素とグリーン水素を用いたグリーンアンモニア合成、トルエン・MCH の水素化脱水素サイクル (有機ハイドライド) などが重要なものとなる。エネルギーセキュリティ確保の観点から備蓄を考えると、有機ハイドライドがほぼ唯一の解である。また、遠距離大規模水素輸送においては、2019 年秋に進水を迎え実証利用が開始された液化水素タンカーが有望である。

水素利用のための手法としては、従来の燃料電池 (固体高分子形、固体酸化物形) に加え、中温域で作動しうる新型の燃料電池のための固体イオニクス材料開発 (CO 被毒を受けず、また高価な Pt が不要になる) や、開発が進むアンモニア直接燃焼、有機ハイドライドの FC 直接利用、などが期待される。

今後、再生可能エネルギー由来電力を有効に使った水素製造とそのための電気化学・触媒化学プロセス並びにそのための中温域作動の固体イオニクス材料開発、単独で高効率を有する水分解のための光触媒、再生可能エネルギーを有効活用しうる水素キャリア (エネルギーキャリア) の電解合成や直接利用技術などが重要な技術となると考える。我が国の研究開発の進展が期待される。

---

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

## [S06-2pm] Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

Chair, Symposium organizer: Hiroshi Kitagawa, Wataru Ueda

Sat. Mar 20, 2021 1:00 PM - 3:25 PM Webiner 6 (Online Meeting)

---

### [S06-2pm-01] Design of photocatalysis materials and systems toward highly efficient water splitting under visible light

○Ryu Abe<sup>1</sup> (1. Kyoto University)

1:05 PM - 1:40 PM

### [S06-2pm-02] Conversion of small molecules in the gas phase using photoenergy

○Fumiaki Amano<sup>1,2</sup> (1. The University of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:40 PM - 2:15 PM

### [S06-2pm-03] Advanced ab-initio calculation studies on heterogeneous catalytic reactions

○Yoshitaka Tateyama<sup>1</sup> (1. National Institute for Materials Science)

2:15 PM - 2:50 PM

### [S06-2pm-04] Nano-sized Reaction Field Controlled by Microwaves

○Yuji Wada<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Microwave Chemical Co. Ltd.)

2:50 PM - 3:25 PM

## 高効率可視光水分解実現のための光触媒および反応系の設計

(京大院工) ○阿部 竜

Design of Photocatalysis Materials and Systems toward Highly Efficient Water Splitting under Visible Light (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ryu Abe

Water splitting using semiconductor photocatalysts has received much attention due to the potential of this method for the clean production of H<sub>2</sub> from water utilizing solar energy. Because almost half of all incident solar energy at the Earth's surface falls in the visible region, the efficient utilization of visible light remains indispensable for realizing practical H<sub>2</sub> production. We have so far developed a new type of photocatalytic water splitting system, mimicking the two-step photoexcitation (Z-scheme) mechanism of natural photosynthesis. Herein, our recent developments on both the novel visible-light-responsive photocatalysts (e.g., layered oxyhalides) and the efficient Z-scheme water splitting systems will be introduced.

*Keywords* : Artificial Photosynthesis; Hydrogen Production; Photocatalysts; Visible Light

太陽光エネルギーを利用して水素を製造する手法の1つとして、光触媒を用いた水分解が期待され、実用化に向けた検討が進められている。コスト競争力のある5~10%程度の太陽光エネルギー変換効率を達成するためには、太陽光スペクトルの大部分を占める「可視光」の有効利用が不可欠であり、この鍵となる「可視光応答型光触媒」とともに、光利用効率や反応効率向上のための「反応系」の開発などが検討されている。我々はこれまでに、植物の光合成を模倣した2段階励起(Zスキーム)型光触媒プロセス<sup>1)</sup>を開発し、可視光を用いた水の分解を世界に先駆けて実証してきた。本系では、2種類の異なる半導体粒子間の電子移動を可逆なレドックスを用いて実現することで、各光触媒系に必要なエネルギーが低減されて可視光利用が容易になるとともに、実用化に不可欠な「水素と酸素の分離生成」なども可能となる。Zスキーム系において、従来の酸化物のみならず、酸窒化物などの可視光応答型複合アニオン化合物が適用可能であることをこれまで実証してきた。しかし、通常の複合アニオン化合物では、酸素以外のアニオンの導入によって価電子帯上端準位が負にシフトして可視光応答性が発現する一方で、正孔による自己酸化失活が併発するというジレンマを有していた。この課題に対し、我々は各種のビスマス系層状オキシハライド群<sup>2,3)</sup>(例えばBi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl)がその特異なバンド構造に起因して、可視光照射下において極めて安定に水を酸化できることを見だし、これらを用いた二段階励起型可視光水分解を実証した。本講演では、これら可視光応答型光触媒の開発指針や最新成果、さらに表面修飾<sup>4)</sup>やレドックス開発<sup>5)</sup>などのZスキーム系効率向上に向けた取り組みを紹介する。

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

2) H. Fujito, H. Kageyama, R. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2082.

3) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, DOI: 10.1021/jacs.0c10288.

4) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 45606.

5) Y. Iwase, O. Tomita, R. Abe et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2018**, *356*, 347.

## 光エネルギーを利用した気相小分子の転換反応

(北九州市立大学<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○天野 史章<sup>1,2</sup>

Conversion of small molecules in the gas phase using photoenergy

(<sup>1</sup>The University of Kitakyushu, <sup>2</sup>PRESTO, JST) ○Fumiaki Amano<sup>1,2</sup>

Photoelectrochemical water splitting reaction is a technology that has the potential to produce CO<sub>2</sub>-free hydrogen from solar energy on a large scale. In order to use water vapor in the gas phase as a reactant, we developed an all-solid-state photoelectrochemical system using a solid electrolyte. We found that it can be applied to hydrogen production by vapor-fed photoelectrolysis and methane conversion reaction.

*Keywords : Photoelectrochemistry; Semiconductor electrode; Photocatalyst*

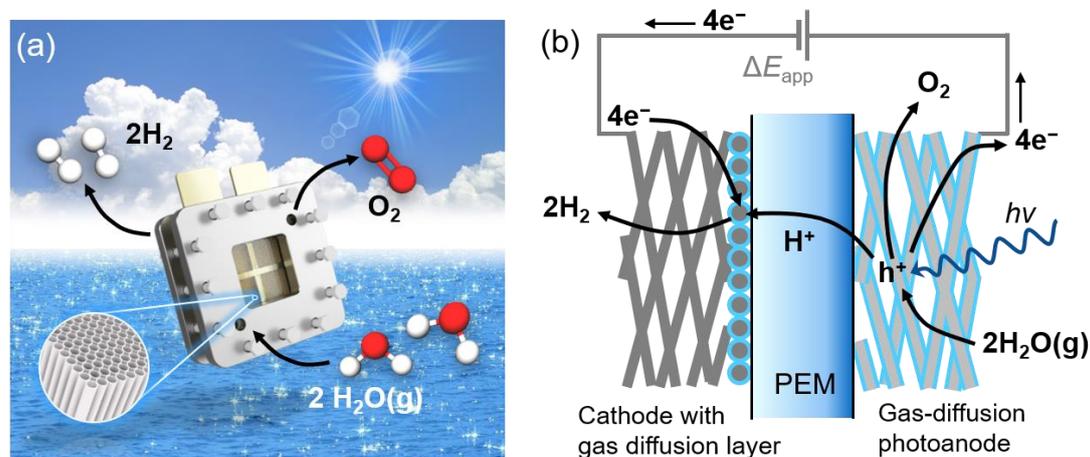
光電気化学的な水分解反応は、太陽光エネルギーから CO<sub>2</sub> フリー水素を大規模に製造できる可能性をもつ技術である。気相中の水蒸気を反応物とするために、我々は固体電解質を使用した全固体型の光電気化学セルを開発してきた。これまでに、水蒸気として供給した水分解による水素製造の他、メタンの転換反応に適用できることを見出している。

光電解による H<sub>2</sub> 製造は、太陽光エネルギーを燃料に変換し貯蔵や輸送を可能とする。O<sub>2</sub> 発生のための光アノードには、製造コストや安定性の観点から酸化物半導体電極が多く研究されている。また、光電気化学反応では、粉末光触媒反応とは異なり、2つの電極で酸化反応と還元反応が起こるため、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を分離して生成することができる。このような水の光電解は、通常、電解質水溶液中で行われる。しかし、実際の運用では純水の大量供給が大きな問題になりうるだろう。水処理のコストを考えると、H<sub>2</sub> 製造のための代替水資源として、大気中の湿度として存在する水蒸気の利用も検討に値すると考えられる。

気相雰囲気における光電気化学反応では、プロトン交換膜などの固体電解質を使用する必要がある (Fig. 1)。しかしながら、全固体型の光電気化学セルでは、従来の電解質水溶液中よりも光電流応答が著しく小さかった。気相雰囲気では性能が低かった理由の1つは、水溶液の非存在下においてイオン伝導が著しく遅くなるためである。そこで、我々は「半導体-電解質-気体」の三相界面を新たに設計した。まず、半導体電極の垂直方向にプロトン伝導性を付与するため、多孔質の Ti 繊維焼結体を導電性基材として使用した。この半導体電極は、ガス拡散性にも優れたものである。次に、多孔質電極の半導体粒子表面を、プロトン伝導性の Nafion イオノマーの薄膜で被覆した。この結果として、水蒸気雰囲気下における WO<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub> 電極の光電流応答が大きく向上することを見出した<sup>1-3)</sup>。この三相界面を利用することで、供給した水蒸気が光アノードで分解され O<sub>2</sub> が発生し、Nafion 膜を介したカソード側で H<sub>2</sub> が生成するシ

システムを構築した (Fig. 1)。水蒸気供給の光電解反応中に Nafion イオノマーの一部が酸化分解されることがわかったが、 $\text{TiO}_2$  の代わりに  $\text{SrTiO}_3$  電極を用いることで、Nafion の分解が抑制され、光電極システムの寿命が増大した<sup>4)</sup>。また、ガス拡散性の  $\text{WO}_3$  電極を  $\text{BiVO}_4$  で修飾することにより、可視光応答性の増強に成功している<sup>5)</sup>。

Nafion イオノマーを被覆した多孔質  $\text{WO}_3$  電極をメタン転換反応に適用したところ、可視光照射下で  $\text{CH}_4$  が  $\text{C}_2\text{H}_6$  と  $\text{H}_2$  に変換されることがわかった<sup>6)</sup>。光電気化学的な  $\text{CH}_4$  の脱水素カップリングの初めての報告例である。このとき、 $\text{C}_2\text{H}_6$  の生成速度は、 $\text{CH}_4$  分圧に単調に比例して増加した。この知見を粉末光触媒に適応したところ、 $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  において  $\text{CH}_4$  の脱水素カップリングが進行した<sup>7)</sup>。



**Figure 1.** (a) PEC cell for solar  $\text{H}_2$  production using water vapor in the air over the sea and (b) vapor-fed PEC water splitting system using a gas-diffusion cathode, a proton exchange membrane (PEM), and a gas-diffusion photoanode for  $\text{O}_2$  evolution.

1. F. Amano, A. Shintani, H. Mukohara, Y. M. Hwang and K. Tsurui, *Front. Chem.*, **2018**, *6*.
2. F. Amano, H. Mukohara, A. Shintani and K. Tsurui, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 1925-1930.
3. F. Amano, H. Mukohara, H. Sato and T. Ohno, *Sustain. Energy Fuels*, **2019**, *3*, 2048-2055.
4. F. Amano, H. Mukohara, H. Sato, C. Tateishi, H. Sato and T. Sugimoto, *Sustain. Energy Fuels*, **2020**, *4*, 1443-1453.
5. C. X. M. Ta, C. Akamoto, Y. Furusho and F. Amano, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*, 9456-9463.
6. F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, H. Mukohara, T. Ohno and S. Takenaka, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 502-507.
7. F. Amano, C. Akamoto, M. Ishimaru, S. Inagaki and H. Yoshida, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 6348-6351.

## 不均一系触媒反応の先進的第一原理計算研究

(物材機構 GREEN<sup>1</sup>・京大 ESICB<sup>2</sup>) ○館山 佳尚<sup>1,2</sup>

Advanced ab-initio calculation studies on heterogeneous catalytic reactions

<sup>1</sup>Center for Green Research on Energy and Environmental Materials (GREEN), National Institute for Materials Science (NIMS), <sup>2</sup>ESICB, Kyoto University) ○Yoshitaka Tateyama<sup>1,2</sup>

Static ab-initio calculation study on heterogeneous catalytic reaction has become very popular nowadays. However, the catalytic reactions in electro- and photo-catalyst should consider the redox (electron/hole transfer) processes between the electrode and the reactant/product species. The analysis of temperature-dependent conversion and selectivity needs a kinetic treatment of the multiple pathways. In this talk, I'll introduce the advanced ab-initio calculations studies on these recent issues.

*Keywords* : Density Functional Theory, Heterogeneous catalyst, Redox reaction, Microkinetics

不均一系触媒反応は、固体表面に反応物が吸着することにより反応の活性化エネルギーが低下し、生成物形成が促進される触媒反応である。この反応機構の理論的解析手法として、第一原理計算は広く利用されている。しかし限られた反応経路について静的な第一原理計算により始状態、終状態および中間の準安定状態群を求め、それらの間の活性化エネルギーを Nudged Elastic Band 法などで評価し、得られた反応プロファイルから反応のし易さを比較するというのが定石となっている (図 a)。

しかし、光や電場などを用いた電極触媒反応では、単なる吸着だけではなく (図 b) 酸化還元状態変化 (電子・ホール移動) や酸化還元電位が関係し (図 c)、それに伴い反応プロファイルも変化しうる。電子移動に関しては非断熱遷移を考える必要もある (図 d)。そもそも、表面反応と気相/液相反応など多様な反応経路を考慮しなければ、触媒反応の肝となる反応転化率や生成物選択率等の評価は難しい (図 e)。

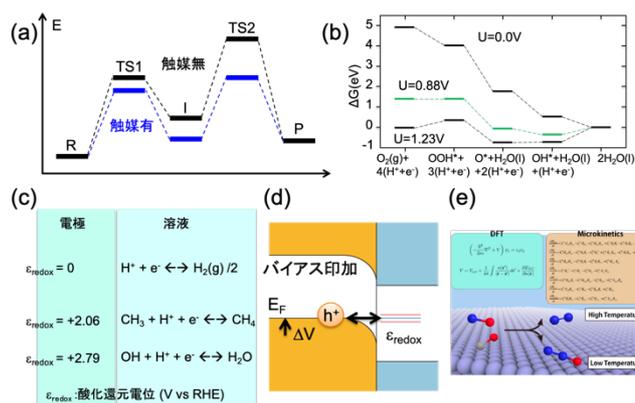


図 (a)従来型第一原理反応エネルギープロファイル、(b)計算水素電極モデルによる吸着エネルギープロファイル、(c)酸化還元電位と電子移動平衡の関係、(d)界面電子移動とフェルミ黄金則の関係、(e)表面・気相反応の多重経路を考慮した反応速度論解析、の概略図

本講演では、このような現象を考慮するための、従来型の第一原理触媒計算を越える先進的なアプローチについて概観する。特に第一原理計算を基本とした (1) 電極触媒・光触媒を想定した酸化・還元反応に関するアプローチ、(2) 反応速度論およ

び化学工学計算を考慮した選択率等の評価について紹介する。

(1) に関しては、例えばメタンの酸化反応( $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ; 酸化還元電位  $=+2.06 \text{ V vs SHE}$ )、水の一電子酸化過程( $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ; 酸化還元電位  $=+2.79 \text{ V vs SHE}$ )などを引き起こすには、それらより貴な電位をもつ、即ち低エネルギーの電子・ホールを交換可能な電極が必要となる。 $\text{TiO}_2$  の価電子帯頂上は SHE 基準で  $+2.6 \text{ V}$  以上の電位に相当する。従ってもし伝導性のホールキャリアが生成され、界面に辿り付けば、そこで上記の酸化反応は十分起きうる。これが  $\text{TiO}_2$  の光酸化力の強さの起源である。しかし我々の第一原理分子動力学(MD)サンプリングによると、 $\text{TiO}_2$  も界面方位によって対応する酸化電位や励起ホールの集積性が異なり、この光酸化力が anatase (001)面で強くなることが示唆された。一方 anatase(101)面が逆に励起電子を集積しやすく、助触媒を通して水素生成( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )が促進され、励起電子・ホールがスムーズに抜けることで  $\text{TiO}_2$  は高い光触媒活性を持つという結論を得た[1]。同様に  $\text{CeO}_2/\text{Pt}$  ナノクラスター/水界面においても  $\text{CeO}_2$  の還元力が表面プロトン高速移動に重要な役割を果たすことが示された[2]。

電極触媒でも約  $+2.2 \text{ V vs SHE}$  以上まで水分解なしに到達できれば、様々な有機物酸化が可能となる。これはボロンドープダイヤモンド電極によって実現されている。我々が第一原理 MD を行った結果、終端種 H, OH, F の順に BDD の価電子帯上端が貴な電位側に移動し、さらに界面水溶液側の疎水性、親水性も相関して、界面酸化還元反応のし易さが決まることが示唆された[3] (図 d)。

(2) の転化率・選択率の評価については第一原理計算で得られた活性化エネルギーを基に、反応速度定数  $k$  を各素過程について定め、それを microkinetics の表式に代入することで反応速度を算出する。さらに反応器モデルを使うことで反応物・生成物のモル濃度およびモル流量速度を評価する。これらにより触媒の転化率や選択率を求めることができる。我々は特に表面反応と気相反応を同等に扱うことで、より現実的な不均一系触媒反応の解析を可能とすることに成功し、実際  $\text{NO} + \text{CO}$  反応やメタン酸化カップリング反応に適用してその有効性を実証した[4,5]。

本講演で紹介する研究は、NIMS ポスドク研究員 (当時) の飯塚将太氏、FUTERA Zdenek 氏、SZABOVA Lucie 氏及び NIMS 主任研究員・JST さきがけ研究者の石川敦之氏との共同研究である。

[1] M. Sumita, C. Hu, Y. Tateyama, "Interface Water on  $\text{TiO}_2$  Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with  $\text{TiO}_2$  Slabs Dipped in Bulk Water", J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 18529.

[2] M. F. Camellone, F. N. Ribeiro, L. Szabova, Y. Tateyama, S. Fabris, "Catalytic Proton Dynamics at the Water/Solid Interface of Ceria Supported Pt Clusters", J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 11560.

[3] C. Yamaguchi, K. Natsui, S. Iizuka, Y. Tateyama, Y. Einaga, "Electrochemical properties of fluorinated boron-doped diamond electrodes via fluorine-containing plasma treatment", Phys. Chem. Chem. Phys. **2019**, 21, 13788.

[4] A. Ishikawa, Y. Tateyama, "First-Principles Microkinetic Analysis of  $\text{NO} + \text{CO}$  Reactions on Rh(111) Surface toward Understanding  $\text{NO}_x$  Reduction Pathways", J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 17378.

[5] A. Ishikawa, Y. Tateyama, "A First-Principle Microkinetics for Homogeneous-Heterogeneous Reaction: Application to Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Magnesium Oxide", submitted.

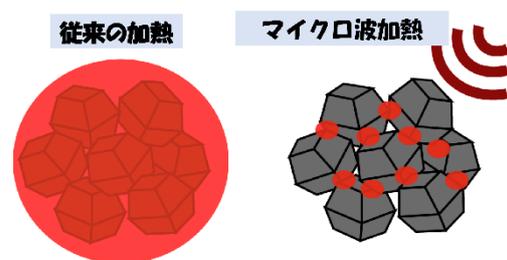
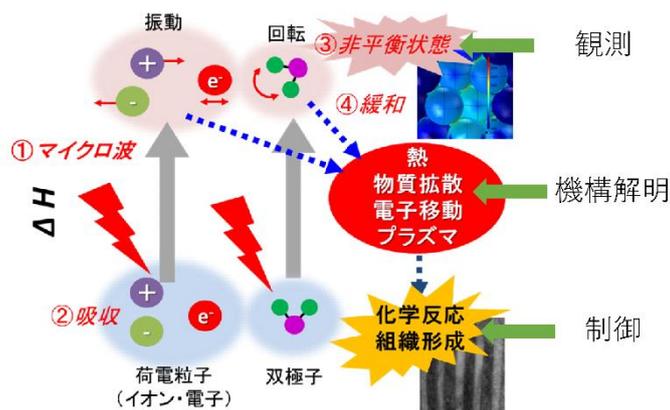
## マイクロ波で制御するナノ反応場

(東工大物質理工<sup>1</sup>・マイクロ波化学(株)<sup>2</sup>) 和田 雄二<sup>1,2</sup>

Nano-sized Reaction Field of Solids Controlled by Microwaves (<sup>1</sup>Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Microwave Chemical Co., Ltd.)

Microwave chemistry is a candidate of a new technology in which chemical processes can be controlled in a manner which cannot be achieved by conventional techniques limited by thermodynamics. Chemical reactions containing solid surface, solid-solid, liquid-solid, and gas-solid systems will be a target of microwave chemistry, because microwave heating induces non-equilibrium temperature distribution on the surface and the bulk of solids depending on the heat production rate and heat transport. On the other hand, electron transfer reactions are accelerated on the solid surfaces. I would show the size-depending “microwave thermal effects” observed as non-equilibrium local heating in the scales of mm,  $\mu\text{m}$ , and nm, and “microwave nonthermal effects” observed as acceleration of electron transfer. These are an origin of microwave special effects observed as the enhancement of chemical reactivity by microwaves. *Keywords* : Microwave special effects; Non-equilibrium heating; Local heating, Reaction enhancement

熱力学的なパラメーターすなわち、温度、圧力、あるいは触媒を用いる伝統的手法では対応できない難反応に挑戦することは化学者の今後の重要なミッションであり、従来の伝統的手法と一線を画する新奇な技術開発が希求されている。マイクロ波化学は、不可能とされる化学プロセスを可能とする新奇な外場エネルギー注入法として注目されている。マイクロ波加熱は、伝熱、対流には依存せず、迅速加熱、内部加熱、物質選択的加熱という特長的な加熱モードが実現できる。また、マイクロ波は、電子、イオンなど荷電粒子と相互作用を起こし、そのエネルギーは熱だけでなく、物質拡散、電子移動、プラズマなどの種々の非平衡状態を誘起する。本講演では、マイクロ波照射下で観測される化学反応の促進効果として、熱的非平衡状態がかかわる「熱的特殊効果」と振動電磁場の直接相互作用が原因となる「非熱的特殊効果」を概観する。

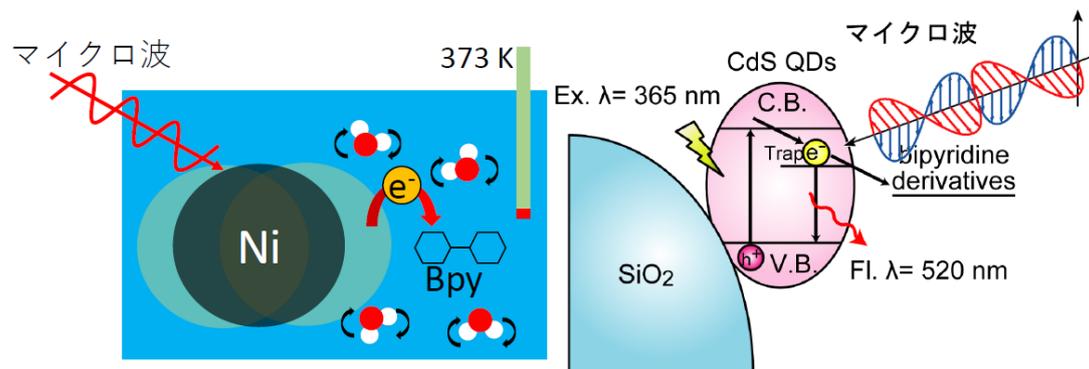


【非平衡局所加熱現象と固体触媒反応】マイクロ波照射下では、2-プロパノールの脱水素反応に対して、通常の電気炉加熱に比べて100°C程度の反応温度の低温化が観測される[1]。マイクロ波照射下の触媒層には、中心に高温部が発生し、側面ならびに上下に向かってmmスケールの温度勾配が発生する。さらに、触媒粒子が接触する接点には、マイクロ

波の電場が集中し、そこで熱に変換するため、触媒粒子の接点には非平衡局所加熱が発生する[2]。この局所の温度は、触媒層の平均温度に比べて、 $100^{\circ}\text{C}$ も高くなること

が、数値シミュレーションならびにモデルを用いた実験により検証でき、触媒反応は、この高温場では大きく加速される。これが  $\mu\text{m}$  スケールの温度分布である。さらに、アルミナあるいはシリカに担持した Pt ナノ粒子の温度は、固体触媒全体の平均温度に比較して、数  $10^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  も高温となっていることを、*operando in situ* 測定モードの EXAFS 測定により、実証した[3,4]。本系においても、2-プロパノール脱水素反応促進という触媒反応に対するマイクロ波熱的効果として確認されており、ここでは、ナノスケールのマイクロ波熱的特殊効果が実証された。

【固体界面における電子移動促進効果】マイクロ波照射下で、CdS ナノ粒子を用いた光誘起電子移動反応による有機化合物還元反応が促進される[5]。その原因として、CdS 表面における電子移動速度は、マイクロ波照射下で加速されることがより明らかとなった。一方、ヘマタイト電極を用いた水分子のアノード酸化反応速度は、マイクロ波照射下で加速される[6,7]。ここでも、電極界面における電子移動がマイクロ波照射下において加速されることが明らかとなった。Ni 金属表面における有機分子への電子移動に対するマイクロ波効果の検討からも、電子移動界面の温度上昇によるものではなく、振動電場が直接相互作用することによることが強く示唆される結果となっている[8]。



- [1] N. Haneishi, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, S. Fujii, and Y. Wada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, **2017**, 7685-7692. [2] N. Haneishi<sup>1</sup>, S. Tsubaki<sup>1</sup>, E. Abe<sup>1</sup>, M. M. Maitani, E. Suzuki<sup>1</sup>, S. Fujii, J. Fukushima, H. Takizawa, Y. Wada, *Scientific Reports*, **9**, **2019**, 9:222. [3] T. Ano, M.M. Maitani, Y. Sato, S. Tsubaki, Y. Wada, *Processes*, **8**, **2020**, 72. [4] T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun, Y. Wada, *Communication Chem.*, **3**, **2020**, 86. [5] F. Kishimoto; T. Imai; S. Fujii; D. Mochizuki; M. M. Maitani; E. Suzuki; Y. Wada, *Scientific Reports* | 5:11308 | DOI: 10.1038/srep11308. [6] F. Kishimoto; M. Matsuhisa; S. Kawamura; S. Fujii; S. Tsubaki; M. M. Maitani; E. Suzuki; Y. Wada, *Scientific Reports* | 6:35554 | DOI: 10.1038/srep35554. [7] M. Matsuhisa, S. Tsubaki; F. Kishimoto; S. Fujii; I. Hirano; M. Horibe; E. Suzuki; R. Shimizu; T. Hitosugi; Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **124**, **2020**, 7749. [8] F. Kishimoto, M. Matsuhisa, T. Imai; D. Mochizuki; S. Tsubaki; M. M. Maitani; E. Suzuki; Y. Wada, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, **2019**, 3390.

---

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

## [S06-2vn] Innovative Catalysts: External-field Assisted Catalytic Reaction

Chair, Symposium organizer:Kyoko Nozaki, Hiroshi Kitagawa

Sat. Mar 20, 2021 4:10 PM - 6:35 PM Webiner 6 (Online Meeting)

---

### [S06-2vn-01] Catalytic electrochemical transformation of organic compounds

○Seiji Suga<sup>1</sup> (1. Okayama University)

4:10 PM - 4:45 PM

### [S06-2vn-02] Nonthermal Plasma-enabled Electron-driven Catalysis

○Tomohiro Nozaki<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:20 PM

### [S06-2vn-03] Surface protonics promotes low temperature catalysis

○Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

5:20 PM - 5:55 PM

### [S06-2vn-04] Mechanism of water-splitting in natural photosynthesis

○Jian-Ren Shen Shen<sup>1</sup> (1. Okayama University)

5:55 PM - 6:30 PM

## 電解法を用いた有機化合物の触媒的分子変換

(岡山大院自然) 菅 誠治

Catalytic Electrochemical Transformation of Organic Compounds (Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University) ○Seiji Suga

Synthetic processes involving electrochemical reactions should contribute to the realization of a sustainable development, because electrochemical methods are considered to be energetically more efficient than thermal molecular transformations. In this presentation two “catalytic” electroorganic reactions are described. First one is dehydrogenative C–S bond formation using electrogenerated  $[\text{Br}^+]$  as a promoter. This strategy was effective for the synthesis of  $\pi$ -expanded thienoacenes, which are potent candidates for useful organic materials. As a second topic, electroorganic reactions in which only a small amount of electricity is needed to complete the reaction will be focused on. In these cases, highly active promoters should be generated by the electrochemical reaction process. These reactions can be more effectively performed on the flow process than the usual batch system.

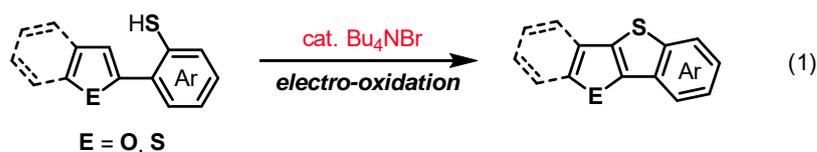
*Keywords* : *electrosynthesis, electron, catalyst, microreactor*

有機化合物を酸化あるいは還元する場合、通常は化学的な酸化剤や還元剤を用いることが多い。この場合、化学反応に伴う副生成物が必ず生成し、また、後処理が煩雑になるなど、問題が生じる場合が多々ある。電気化学的な酸化や還元で有機化合物の分子変換を行うことを有機電解という。この方法では、電子が酸化剤あるいは還元剤の役割を果たすため、本質的に廃棄物の生じないクリーンな反応と言える。その歴史は非常に古く、2世紀以上に渡って数多くの有用な有機電解反応が開発されてきた<sup>1)</sup>。本講演では、「触媒」をキーワードに二種類の反応をご紹介したい。一つ目は、触媒量のメディエーターを用いた反応であり、この反応系では電気化学的な酸化により生じる少量のメディエーターが反応を触媒する。もう一つは、触媒量の電気により反応が促進される系である<sup>2)</sup>。通常の化学反応における反応剤の「当量」に相当するものが有機電解では「電気量」(通常 F/mol で表わされる)であり、反応素過程に対応して、必要な電気量が決まる。一般的な有機電解では化学量論量の電気量が必要だが、触媒量の電気量で進む反応では、電子移動により活性化プロモーターが生じ、これにより反応が触媒的に進む。最近注目している反応例取り上げるとともに、これをフロー系へと展開することにより高効率化した例についてご紹介したい。

### ① 触媒量のメディエーターを用いた電解反応

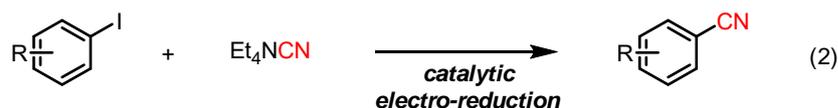
通常の有機電解では電子の授受が電極表面上で行われ、有機化合物が一電子酸化や一電子還元を受ける。これに対して、酸化や還元を媒介する何らかのメディエーターを用いた分子変換も知られている。我々の研究グループでは、様々な機能を持った分子群として注目を集めているヘテロ環を含む多環芳香族、中でも、チオフェン環が縮環したチエノアセンと呼ばれる分子の電気化学的な合成に興味をもち、研究を行って

いる。これらの拡張  $\pi$  電子系分子は有機エレクトロニクスにおいて非常に有望な化合物であるが、最終工程で遷移金属触媒を用いたカップリング反応を行う場合が多く、これらの金属の混入がしばしば問題となる。これに対して、電解法を用いた場合には遷移金属フリーで反応を行うことができるため、このような問題は生じない。式1に示す基質を電解酸化する反応について種々の条件検討を行った結果、臭化アンモニウムをメディエーターとした際に、非常に効率よく反応が進行することがわかり、その触媒量化にも成功した<sup>3)</sup>。

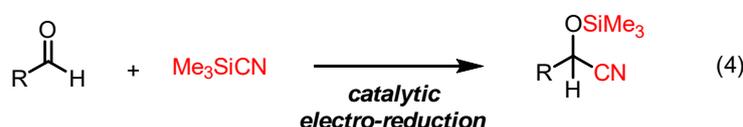
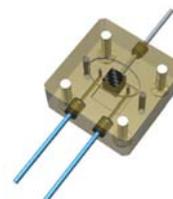


## ② 触媒量の電気を用いた有機電解反応

シアノ基をもつ芳香族化合物は様々な化合物へと変換できるため、非常に有用である。ヨウ化アリールとテトラエチルアンモニウムシアニドを混合し、電極で還元を行ったところ、触媒量の電気量でシアノ化反応が進行することを見出した (式2)<sup>4)</sup>。



芳香族アルデヒドをアセトニトリル中で電解還元すると対応するシアノメチル化生成物が得られるが、その効率は非常に低かった。この反応を、マイクロフロー電解セルを用いて行うと<sup>5)</sup>、反応の効率が格段に向上することがわかった (式3)。また、トリメチルシリルシアニドとアルデヒドを混合し、少量の電気を流すと対応するシアノシリル化体が高収率で得られ、この反応にもフロー系で極めて効率よく進行することを見出した (式4)。



- 1) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230-13319.
- 2) Studer, A.; Curran, D. P. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765-773.
- 3) Mitsudo, K.; Matsuo, R.; Yonezawa, T.; Inoue, H.; Mandai, H.; Suga, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803-7807.
- 4) Mitsudo, K.; Yoshioka, K.; Hirata, T.; Mandai, H.; Midorikawa, K.; Suga, S. *Synlett* **2019**, *30*, 1209-1214.
- 5) Mitsudo, K.; Kurimoto, Y.; Yoshioka, K.; Suga, S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5885-5999.

## 非平衡プラズマにより誘起される電子駆動触媒反応

(東工大) 野崎 智洋

Nonthermal Plasma-enabled Electron-driven Catalysis (*School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*) Tomohiro Nozaki

Plasma-enabled promotion of heterogeneous catalysis for CH<sub>4</sub> conversion attracts keen attention because the strong C-H bond breaking is possible via vibrational excitation of CH<sub>4</sub> at moderate conditions. Similarly, vibrational excitation of CO<sub>2</sub> highlights unique reactivity in heterogeneous catalysis: nonthermal plasma is expected to be a promising method which generates vibrational species via nonequilibrium approach. La-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was combined with dielectric barrier discharge (DBD) at 5 kPa and 400–700 °C. Activation energy decreased from 91.0 kJ/mol to 44.7 kJ/mol which was well correlated with the state-specific gas-surface reactivity of vibrationally excited CH<sub>4</sub> on Ni surfaces. Reactivity of plasma-excited CO<sub>2</sub> is quantified by the *in situ* DRIFTS, showing the plasma-activated CO<sub>2</sub> promotes the formation of surface carbonate species (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). In addition, CO<sub>2</sub> hydrogenation using DBD and bimetallic alloying catalyst (i.e. Pd<sub>2</sub>Ga/SiO<sub>2</sub>) combination is studied together with *in situ* Transmission IR spectroscopy for deep insight into plasma catalysis mechanisms.

*Keywords* : Plasma Catalysis; Nonthermal plasma; CH<sub>4</sub> dry reforming; CO<sub>2</sub> hydrogenation, *in situ* IR.

化学反応プロセスの多くが熱エネルギーの大量消費のうえに成り立っている。とりわけ、燃焼を前提とした高温熱エネルギーを必須とする化学反応は、革新的な省エネルギー、省資源、環境負荷低減を実現するうえで最も改善すべきプロセスと認識されている。我々は、非平衡プラズマを反応場として活用することで、(再生可能)電力を使い低温で CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> などの安定分子を有用物質に転換することを目的に研究を行っている。非平衡プラズマを固体触媒に作用させると、低温でも反応速度を加速するなど画期的な現象が報告されており、CH<sub>4</sub> 転換、CO<sub>2</sub> 水素化、アンモニア合成などの分野でプラズマ触媒に関する基礎・応用研究が国内外で加速している[1,2]。しかし、現象の複雑さから個別事象の議論に留まっており、反応機構の全容解明には至っていない。また、プラズマ気相反応における活性種生成やプラズマ分光計測に議論が集中しており、活性種や荷電粒子が関与する表面反応に関する考察はやや限定的であり、プラズマに適した新規触媒開発に資する知見はほとんど得られていない。このような現状を鑑み、本稿では CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 改質および CO<sub>2</sub> 水素化反応をモデル反応として、プラズマ触媒反応の機構解明と触媒スクリーニングを行った成果を紹介する。

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 改質反応では、La(3wt%)-Ni(11wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を充填した固定床反応器を対象に速度論的解析を行った[3]。触媒充填層の温度を一定に保ったまま誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) を作用させると、熱反応と比較して CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> 転換率が顕著に増大した。電力を一定に保ったまま電源周波数を 12 kHz から 100 kHz へ増大させると、高電流密度のプラズマを形成できる。電流密度の増大

は電子-分子衝突による活性種生成に直結しており、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  転換率をさらに増大させることを確認した。100 kHz において、プラズマ触媒反応の活性化エネルギーは、熱反応 ( $E_a = 91.0 \text{ kJ/mol}$ ) と比較して約半減 ( $44.7 \text{ kJ/mol}$ ) することを明らかにした。 $\text{CH}_4$  分子線研究から推測される活性化エネルギーと良い一致を示すことから、電子衝突によって振動励起された  $\text{CH}_4$  が律速過程である解離吸着速度 ( $\text{CH}_4 = \text{CH}_3^{\text{ad}} + \text{H}^{\text{ad}}$ ) を高めていることが示唆された。振動励起された  $\text{CO}_2$  の反応性は、プラズマが作用した場で *in situ* DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) を適用して解析した[4]。プラズマ照射によって monodentate (単座) 炭酸塩 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) の形成が選択的に促進された。プラズマは  $\text{CO}_2$  転換率を増やす主要反応パスを与えるほか、表面酸素種を増大させることで耐コーク性を高めることが期待できる。La をドーピングしていない Ni(12wt%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合、プラズマによる反応促進効果は明確には表れないことから、プラズマ反応に適した触媒と反応のデザインがさらなる高効率、低温改質において重要であることは論を待たない。

$\text{CO}_2$  水素化反応は、La-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni-Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (固定床反応器), および  $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Mo}/\text{SiO}_2$  (流動層反応器) を対象にプラズマ触媒反応を検証した。 $\text{CO}_2$  水素化反応はプラズマの影響を受けにくく、熱反応との差がほとんど生じないが、 $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{SiO}_2$  はプラズマに対して高い活性を示した。 $\text{CO}_2$  転換率は熱反応とプラズマ反応 (気相) の和を大きく上回り、他の合金触媒 ( $\text{Pt}_3\text{Mo}/\text{SiO}_2$ ) と活性が逆転した。直径 10 mm, 厚さ約 1 mm に成形した粉体触媒を対象に *in situ* Transmission IR (*in situ* TIR) を適用し、プラズマを照射した条件で表面吸着種の経時変化を測定した ( $250^\circ\text{C}$ )。プラズマによる反応促進効果がない  $\text{Pt}_3\text{Mo}/\text{SiO}_2$  では、表面吸着種に何の変化も現れなかった。 $\text{Pd}_2\text{Ga}/\text{SiO}_2$  の場合、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}_2$  が共存すればプラズマによって  $\text{HCOO}^{\text{ad}}$  (Formate) と  $\text{CO}^{\text{ad}}$  が生成されるが、 $\text{H}_2$  の供給を断つと炭酸塩のみ形成される。熱反応では  $\text{HCOO}^{\text{ad}}$  のみ形成され、炭酸塩や  $\text{CO}^{\text{ad}}$  のピークは確認できなかった。講演ではより詳細な解析結果とプラズマ触媒反応の機構を紹介する。

謝辞：本研究は JST CREST (JPMJCR19R3) の助成を受けて行われた。

- 1) A Bogaerts, X Tu, J C Whitehead, G Centi, L Lefferts, O Guaitella, F Azzolina-Jury, H-H Kim, A B Murphy, W F Schneider, T Nozaki, J C Hicks, A Rousseau, F Thevenet, A Khacef and M Carreon, The 2020 Plasma Catalysis Roadmap, *J Phys D: Appl Phys*, **53**, 443001(51pp), 2020.
- 2) *Plasma Catalysis: Fundamentals and Applications*. ed. X Tu, C Whitehead, T Nozaki, 2019. Springer.
- 3) Z Sheng, Y Watanabe, H-H Kim, S Yao, T Nozaki: Plasma-enabled mode-selective activation of  $\text{CH}_4$  for dry reforming: First touch on the kinetic analysis, *Chem Eng J*, **399**, 125751(14pp), 2020.
- 4) Z Sheng, H-H Kim, S Yao, T Nozaki: Plasma-chemical promotion of catalysis for  $\text{CH}_4$  dry reforming: unveiling plasma-enabled reaction mechanisms, *Phys Chem Chem Phys*, **22**, 19349-19358, 2020.

## 低温触媒反応を誘起しうる表面プロトニクス

(早大理工) ○関根 泰

Surface protonics promotes low temperature catalysis (*Science and Engineering, Waseda University*) ○Yasushi Sekine

The process combining heterogeneous catalysts and DC electric field can achieve high catalytic activities, even under mild conditions (<500 K). Hydrogen production by steam reforming of methane, aromatics and alcohol, dehydrogenation of methylcyclohexane, dry reforming of methane, and ammonia synthesis are known to proceed at low temperatures in an electric field. Surface proton hopping by a DC electric field, called surface protonics, is important for these reactions at low temperatures.

*Keywords : Surface protonics; Heterogeneous catalysis; Low temperature; CO<sub>2</sub> utilization; Ammonia synthesis*

化学産業において不均一 (=固体) 触媒プロセスは重要な位置を占める。一般に反応速度はアレニウス則  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  に従い、よって速度を稼ぐために高温で行われることが多い。これまでの大規模な工業化学においては、高温プロセスは大型の断熱反応器や多段の熱交換などを伴い非常に高い効率を有し、全くと言ってよいほど課題は残っていない。一方で、再生可能エネルギーを用いた上げデマンドレスポンス型あるいはオンデマンド型の化学プロセスを鑑みた場合、低温で必要時に作動することが望まれる。電気化学プロセス (電解合成など) はこれに適した方法であるが、大型化にはナンバリングアップを伴う。我々は、半導体性を有する酸化物系担体を用いた固体触媒に、直流電場を印加すると、吸着種に由来するイオン種の表面でのホッピングが起り、低温 (<500 K) でも高い反応速度を得られることを見出してきた<sup>1,2</sup>。

これまでに、メタンの水蒸気改質・ドライ改質<sup>1,5</sup>、アルコールや芳香族の水蒸気改質<sup>1,2</sup>、メチルシクロヘキサン (有機ヒドライド=水素キャリア) の脱水素<sup>6</sup>、二酸化炭素転換<sup>7</sup>、アンモニア合成<sup>8</sup> などに対して、本手法が有効であることを示してきた。この際に、電場印加により見かけ活性化エネルギーが大幅に低下すること、H/D 同位体交換結果から電場中では逆同位体効果が発現すること、分圧依存性が電場中では熱による触媒反応とは異なること、オペランド赤外分光により電場印加に伴い表面吸着種が大きく変化する、イオン種がホッピングすること、などを見出してきた。また、交流インピーダンス法によって表面イオンホッピング (表面プロトニクス) が重要な役割を果たすことを示してきた。

具体的な例として2つ紹介したい。1つ目は、半導体性を有する CeO<sub>2</sub> に Pd を担持した触媒を用いて、メタンの水蒸気改質によって水素製造を低温で行うケースである。従来この反応は、700 度以上の高温で大型の装置によって効率良く行われてきた。一方で、電場を印加すると 150 度以下でも十分な速度で反応が進行することを見出した。温度依存性と見かけ活性化エネルギーを Fig. 1 に示す。このように、電場印加によって低温では平衡を大きく上回る転化率で、低い見かけ活性化エネルギーにて反応

が進行した。その際に、水の分圧依存性は熱ではほぼ 0 だったものが電場ではほぼ 1 次に、逆にメタンの分圧依存性が熱ではほぼ 1 次だったものがほぼ 0 に変化した。また、H/D 同位体効果を検討したところ、熱では重水素を含む場合に、同位体効果で速度が低下したが、電場では重水素を含むほうが反応性は高くなり、逆同位体効果が見られた。オペランド赤外分光によって、電場印加時にのみ、 $855\text{ cm}^{-1}$  あたりに水の回転スペクトルが見られ、これは表面プロトニクスに由来することがわかった。もう一つの例として、半導体性を有する  $\text{SrZrO}_3$  に Ru を担持した触媒を用いて、アンモニア合成を行ったケースを紹介する。従来この反応は 450–500 度、200 気圧程度で大型の装置で効率よく行われてきた（ハーバーボッシュ法）。一方で、電場を印加すると、300 度以下の低温でも十分な速度で反応が進行し、見かけ活性化エネルギーの低下、分圧依存性の逆転、 $^{15}\text{N}$  同位体による検証などによって、表面プロトニクスが低温での反応を促進していることを見出した。

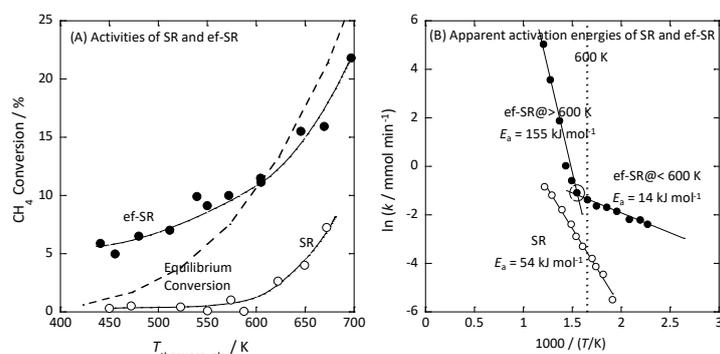


Figure 1 Methane steam reforming activity with (ef-) and without an electric field (A) and apparent activation energy for methane steam reforming with and without an electric field (B) <sup>4</sup>.

このように、半導体担体を用いた触媒に直流電場を印加する手法は、数多くの反応への適用が可能であり、固体触媒プロセスとしてオンデマンドで低温で効率よく作動する。今後、これらプロセスが社会の中で役に立つことを期待している。

- 1) S. Ogo, Y. Sekine, *Chem. Record* **2017**, 17, 726.
- 2) M. Torimoto, K. Murakami, Y. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92(10), 1785.
- 3) Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, E. Kikuchi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 3824.
- 4) R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 38007.
- 5) M. Torimoto, S. Ogo, D. Harjowinoto, T. Higo, J-G. Seo, S. Furukawa, Y. Sekine, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6693.
- 6) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.* **2019**, 9, 5918.
- 7) T. Yabe, K. Yamada, T. Oguri, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine, *ACS Catal.* **2018**, 8, 11470.
- 8) R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 5434-5439.

## 天然光合成における水分解・酸素発生反応機構

沈 建仁

(岡山大学異分野基礎科学研究所)

天然光合成は、太陽の光エネルギーを利用して水を分解し、酸素を放出すると同時に光エネルギーを生物が利用可能な化学エネルギーに変換しており、地球上生物の生存を支えている。光合成における水分解・酸素発生反応は、光化学系 II (PSII) という巨大膜タンパク質複合体に結合している  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタによって触媒されている。SPRING-8 の放射光 X 線や SACLA の X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いて PSII の構造を高分解能で解析した結果<sup>1,2)</sup>、水分解反応の触媒である  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタは「歪んだ椅子型」構造をしており (図 1)、その歪んだ形から、構造変化が起きやすい特徴を持っていることが示唆された。

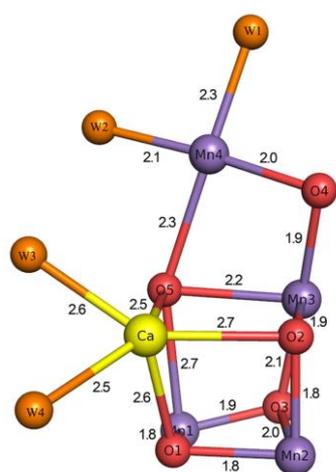


図 1. SACLA の X 線自由電子レーザーを用いて解析された、1.95 Å 分解能の  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタの構造。各原子間の距離を Å で示した<sup>2)</sup>。

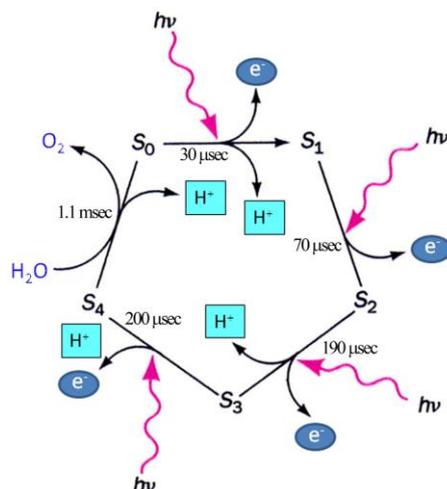


図 2. PSII による水分解反応の S-状態遷移モデル。

PSII による水分解反応は、2つの水分子から4つの電子を引き抜くことで進行する。この反応は4つの光子によって駆動され、「S-状態遷移」モデル (図 2) に従って進行することが知られている。このモデルでは、触媒は暗黒で安定な  $S_1$  状態から始まり、光子を1個吸収するごとに、S状態は  $S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow (S_4) \rightarrow S_0$  の順に進み、最後の  $S_3 \rightarrow (S_4) \rightarrow S_0$  遷移ステップで1分子の酸素が形成され、放出される。上記で解析された  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタの構造は反応開始前の  $S_1$  状態の構造に対応するが、レーザー照射と XFEL を組み合わせたポンププローブ実験により、S状態遷移におけるいくつかの中間状態の構

造が解析され<sup>3,4)</sup>、分子状酸素の形成部位や形成機構が分かってきた。2 閃光照射によって誘導される  $S_3$  状態は、分子状酸素が形成される直前の状態であるが、その状態で、 $Mn_4CaO_5$  クラスターの O5 原子近傍に新たな酸素原子 O6 が挿入され、O5 と O6 の間で分子状酸素が形成されることが示された<sup>3)</sup>。当初決定された O5 と O6 の距離が 1.5 Å であったため、 $S_3$  状態で O5 と O6 がパーオキシドを形成することが示唆されたが、その後より精密な構造解析を行った結果、O5-O6 の距離が 1.9 Å であり、両者がオキシルーオキソの分子種として存在し<sup>4)</sup>、その後の  $S_3 \rightarrow (S_4) \rightarrow S_0$  遷移で両者が分子状酸素を形成して放出されることが示された。さらに 1 閃光照射によって誘導される  $S_2$  状態の構造も解析され、触媒部位への基質水の侵入経路や産物であるプロトンの排出経路についても重要な知見を得た<sup>4)</sup>。

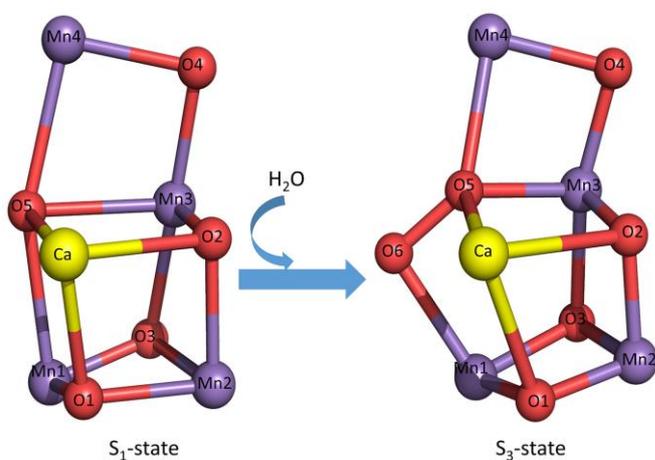


図3. 2 閃光照射によって誘導される  $Mn_4CaO_5$  クラスターの構造変化。 $S_3$  状態で新たな酸素原子 O6 が挿入され、O5 との間で分子状酸素を形成しうる<sup>3,4)</sup>。

天然光合成における、可視光を利用した高効率な水分解・酸素発生反応機構の解明は、水分解の人工光触媒の開発にも有用な知見を与えることが期待される。

#### 【参考文献】

1. Umena Y., Kawakami K., Shen J.-R., Kamiya N., **Nature** 473, 55-60 (2011).
2. Suga M., Akita F., Hirata K., Ueno G., Murakami H., Nakajima Y., Shimizu T., Yamashita K., Yamamoto M., Ago H., Shen J.-R., **Nature** 517, 99-103 (2015).
3. Suga M. et al., **Nature** 543, 131-135 (2017).
4. Suga M. et al., **Science** 366, 334-338 (2019).

謝辞：本研究は多くの共同研究者によって行われたもので、この場を借りてお礼を申し上げます。

---

Symposium | Special Program | Optical functional science based on chiral molecular space with helical structure: towards device application of circularly polarized luminescent materials

## [S07-2pm] Optical functional science based on chiral molecular space with helical structure: towards device application of circularly polarized luminescent materials

Chair, Symposium organizer: Ken-Ichi Sugiura, Masashi Hasegawa (Graduate School of Science, Kitasato University), Yoshitane Imai (Kindai University), Kenichi Akao, Hiroyuki Nishikawa  
Sat. Mar 20, 2021 1:00 PM - 3:40 PM Webiner 7 (Online Meeting)

---

### [S07-2pm-01] External Stimulus-Invertible Chiral Liquid Crystals that Afford Helicity-Controlled Conjugated Polymers with Chiroptical Properties

○Kazuo Akagi<sup>1</sup> (1. Ritsumeikan University)

1:05 PM - 1:35 PM

### [S07-2pm-02] Synthesis and Properties of Chiral Molecules Using Linked Naphthalenes

○Kazunori Tsubaki<sup>1</sup> (1. Kyoto Prefectural University)

1:35 PM - 2:00 PM

### [S07-2pm-03] Circularly polarized luminescence of partially overlapped carbazolophane derivatives

○Keita Tani<sup>1</sup> (1. Osaka Kyoiku University)

2:00 PM - 2:25 PM

### [S07-2pm-04] Development of new circularly polarized luminescent materials; use of helical macromolecular scaffold and the prospects for the utilization of theoretical calculation

○Yuuya Nagata<sup>1</sup> (1. Hokkaido Univ.; WPI-ICReDD)

2:25 PM - 2:50 PM

### [S07-2pm-05] Innovative Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence Measurement Methods

○Yoshiro Kondo<sup>1</sup> (1. JASCO Corporation)

2:50 PM - 3:15 PM

### [S07-2pm-06] Development of phosphorescent OLEDs based on organometallic complexes towards circularly polarized light-emitting devices

○Shigeyuki Yagi<sup>1</sup> (1. Osaka Prefecture University)

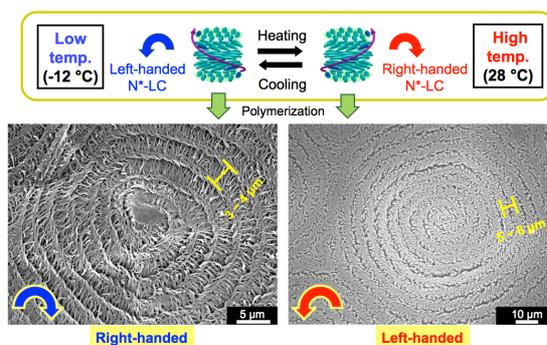
3:15 PM - 3:40 PM

## Synthesis of Helical Conjugated Polymers in External Perturbation-Responsive Chiral Liquid Crystal Field and Their Circularly Polarized Luminescence

(Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University) Kazuo Akagi

**Keywords:** Conjugated Polymers, Chiral Liquid Crystal, Helicity Control, Chiroptical Properties, Circularly Polarized Luminescence

Helical conjugated polymers have been attracting current interests because of their peculiar structures, morphologies and optoelectronic properties.<sup>1</sup> Hierarchically assembled helical conjugated polymers are anticipated to exhibit highly enhanced and even novel chiroptical properties. We have developed a novel polymerization method for synthesizing helical conjugated polymers by using chiral nematic liquid crystals (N\*-LC) as asymmetric reaction fields.<sup>2</sup> Recently, helicity-controlled polyacetylene<sup>2,3</sup> (Figure below) and poly(ethylenedioxythiophene)<sup>4</sup> are synthesized with thermally invertible<sup>3</sup> and photoinvertible<sup>5</sup> chiral liquid crystals, respectively. It is of keen interest that the helical sense of helical polyacetylene is opposite to that of the N\*-LC because of the peculiar polymerization mechanism for acetylene in the N\*-LC. Switching and amplification of circularly polarized luminescence of helical conjugated polymers are achieved using selective reflection and transmission of chiral nematic liquid crystals.<sup>6</sup>



1) a) K. Akagi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5354. b) M. Goh, et al, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2466. 2) a) K. Akagi, et al., *Science* **1998**, *282*, 1683. b) *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1464. c) M. Goh, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 851. d) S. Matsushita, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 17977. 3) K. Akagi, et al., *Adv. Mater.* **2020**, 1906665. 4) a) S. Matsushita, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1659. b) S. Yamakawa, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806592. 5) a) H. Hayasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3758. b) J. Bu, et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3799. c) S. Yoshida, et al., *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 200093. 6) a) B. A. San Jose et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19795. b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10641.

## Synthesis and Properties of Chiral Molecules Using Linked Naphthalenes

(Graduate School of Life and Environmental Sciences Kyoto Prefectural University)

○Kazunori Tsubaki

**Keywords:** oligonaphthalene; circularly polarized luminescence; circular dichroism

We have been studying rod-shaped chiral oligonaphthalenes consisting of naphthalene rings linked at the 1,4-position. In recent years, we have been synthesizing helical compounds using oligonaphthalene as an axis and introducing dyes (such as BODIPYs) around the axis using the hydroxyl groups at the 2,3-position of each naphthalene as scaffolds, and evaluating their functions. The orientation of added dyes can be precisely controlled by character of connecting elements between the naphthalene rings and the outer components. For example, if boron is selected as the connecting element, the outer dyes are arranged orthogonally to naphthalene rings (Figure 1).

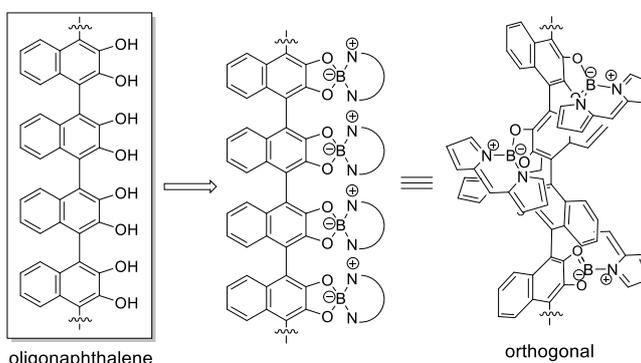


Figure 1. Oligonaphthalene with a Helical Arrangement of Dyes.

In the above study, the dihedral angles between the naphthalene rings are fixed at about 90 degrees, therefore, the interactions between the upper and lower naphthalene rings are negligible. For the next idea, we are now synthesizing compounds in which the dihedral angle of binaphthol are controlled by linking two hydroxyl groups with alkyl chains and dyes are introduced at 6,6'-position of the binaphthol (Figure 2).

We will talk about the synthesis and optical properties of these molecules in this presentation.

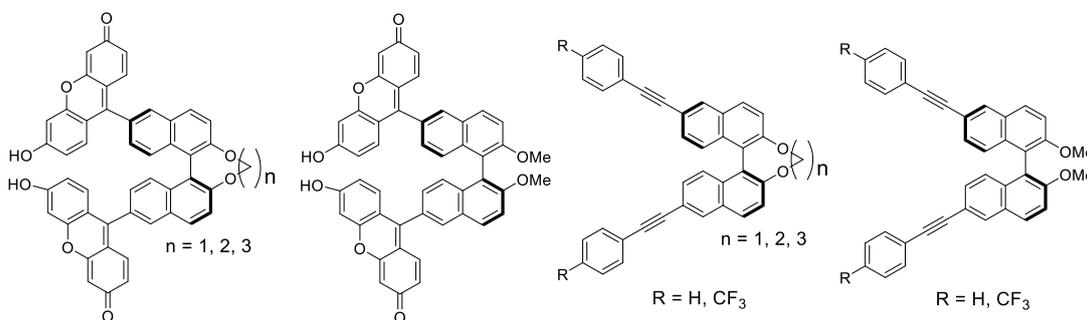


Figure 2. Compounds focusing on Dihedral Angle of Binaphthyl

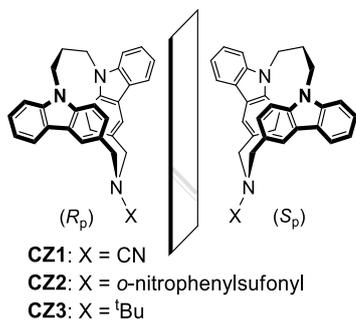
## Circularly Polarized Luminescence of Partially Overlapped Carbazolophane Derivatives

(<sup>1</sup>Division of Natural Science, Osaka Kyoiku University) ○ Keita Tani

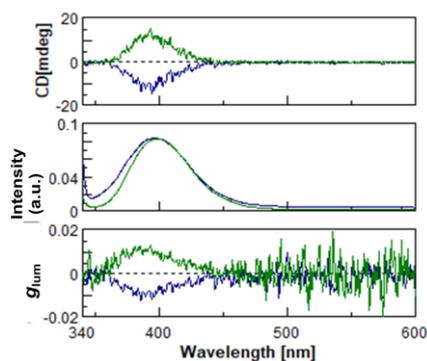
**Keywords:** Carbazole, Chiroptical Property, Circularly Polarized Luminescence, Planar Chirality, Luminescence Dissymmetry Factor, Cyclophane

Carbazole is a popular fluorescent heterocyclic aromatic amine and one of the famous polymer containing carbazole chromophore is poly(*N*-vinylcarbazole), which is well known as organic hole-transporting materials. To investigate the structure and photophysical properties of the excimer formed in poly(*N*-vinylcarbazole), our group has synthesized both partially overlapped and fully overlapped carbazolophanes.

As shown in Figure 1, two carbazole rings in partially overlapped carbazolophanes are helically stacked. They possess a C<sub>2</sub>-symmetry axis and thus they are planar chiral. Optical resolution has been carried out by preparative chiral HPLC employing a Daicel Chiralpak ID column. The CD spectra of two separated fractions are mirror-imaged in shape and identical in absolute intensity.



**Figure 1.** Planar chiral partially overlapped carbazolophane derivatives **CZ1-CZ3**.



**Figure 2.** CPL (top), Emission (middle), and  $g_{\text{lum}}$  (bottom) spectra of **CZ1** in benzene. Blue and green colors correspond to *S<sub>p</sub>* and *R<sub>p</sub>*, respectively.

The determination of the absolute configuration of enantiomers was based on the comparison of experimental and theoretical CD spectra, and measurements of X-ray crystal analysis of enantiomerically pure **CZ2**. Figure 2 shows the CPL spectra of (*R<sub>p</sub>*)- and (*S<sub>p</sub>*) of **CZ1**, which are shown in green and blue line, respectively. Although the fluorescence quantum yield of **CZ1** was low, luminescence dissymmetry factor  $g_{\text{lum}}$  is 0.013.<sup>1</sup> This value is comparatively large as a small organic compound.

To examine the correlation between molecular structure and  $g_{\text{lum}}$ , *tert*-butyl amine bridged [3.*n*](3,9)carbazolophane derivatives such as **CZ3** will be prepared, and their photophysical and chiroptical properties will be discussed.

1) K. Tani, R. Imafuku, K. Miyanaga, M. E. Masaki, H. Kato, K. Hori, K. Kubuno, M. Taneda, T. Harada, K. Goto, F. Tani, and T. Mori, *J. Phys. Chem.A*, **2020**, *124*, 2057.

## Development of New Circularly Polarized Luminescent Materials; Use of Helical Macromolecular Scaffold and the Prospects for the Utilization of Theoretical Calculation

(<sup>1</sup>Hokkaido Univ.; WPI-ICReDD) ○Yuuya Nagata<sup>1</sup>

**Keywords:** Circularly polarized luminescent materials, Helical polymer, theoretical calculation

In recent years, more attention has been paid to chiral materials exhibiting circularly polarized luminescence (CPL) for the applications in chemical sensors, copy-safe printing, and three-dimensional displays. Increasing interest has focused on the switch of the handedness of CPL by external stimuli. However, reports on the full-color-tunable CPL materials with switchable handedness has been limited, because the mechanism of the switch of the CPL handedness was closely related to the structure of the luminophore.

Recently, we have reported that a poly(quinoxaline-2,3-diyl) (PQX) serves as a new helical macromolecular scaffold, which exhibits a solvent-dependent switch of its helical chirality.[1,2] Herein we report the incorporation of achiral luminophore units to the backbone of the PQX bearing chiral side chains for the color-tunable and handedness-switchable CPL.[3] PQXs bearing common chiral units containing (*S*)-2-butoxymethyl side chains and various 5,8-diarylquinoxaline units (**1a–g**) were synthesized to investigate their optical properties (Fig. 1a). These polymers exhibited left-handed CPL in CHCl<sub>3</sub>, although right-handed CPL was observed in 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCE). We also report the prospects for the rational molecular design of CPL materials based on the theoretical calculations.



**Figure 1.** (a) Structures of **1a–g**. (b) Picture of **1a–g** in CHCl<sub>3</sub> or 1,1,2-TCE under UV-light (365 nm) irradiation.

- [1] Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104-10113.
- [2] Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4070-4073.
- [3] Nishikawa, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 431-435.

## CD/CPL のための新たな測定法の提案

(日本分光<sup>1</sup>) ○近藤 吉朗<sup>1</sup>

Innovative Circular Dichroism and Circularly Polarized Luminescence Measurement Methods  
(<sup>1</sup>JASCO Co.) ○Yoshiro Kondo,<sup>1</sup>

Circularly polarized luminescence (CPL) spectroscopy measures the difference in fluorescence intensity between left- and right-circularly polarized light. CPL spectroscopy has been used to analyze the structure of chiral molecules in their excited state. Recently, it has found an increasing range of applications in the analysis of molecules that emit circularly polarized light and can be used in 3D displays, and the number of articles focusing on CPL spectroscopy has increased dramatically.

Until now, the principal targets of CPL measurements have been solution samples. However, for practical device applications, it is also necessary to measure CPL spectra from solid state samples. In addition, since electronic devices often operate at high temperatures, it is important to evaluate the thermal dependence of CPL characteristics.

To this end, JASCO has developed various accessories for the CPL-300 spectrophotometer. In this presentation, we describe CPL spectra of solid samples obtained at high temperatures using the CPL-300 spectrophotometer. We also introduce a technique referred to as magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) spectroscopy that uses a small permanent magnet.

*Keywords : CPL; Europium complex; Solid-state CPL measurement; Temperature-dependent CPL measurements; Magnetic circularly polarized luminescence*

CPL 測定法は光学活性物質が発する左右円偏光状態の蛍光強度の差を測定するもので、光学活性分子の励起状態の構造解析に用いられてきた。近年では 3D ディスプレイなどに応用が期待される円偏光発光分子の評価装置としても注目を集めており、CPL 測定法を用いた報告は飛躍的に増えている。

これまで CPL 測定の対象は主に溶液試料であった。しかしながら、円偏光発光材料として使用することを見据えると、最終的には固体状態での CPL 測定が望まれる<sup>1,2)</sup>。また、デバイスとして使用した場合、周辺温度の上昇が起こるため、CPL 特性の温度依存性の評価も必要である<sup>3)</sup>。

これらの測定を実現するために、日本分光では CPL 測定装置 (日本分光社製 CPL-300) 用に様々なアクセサリを開発してきた。本発表では、CPL-300 を例に固体試料およびその高温状態での CPL 測定例を紹介する。また、小型永久磁石を用いた磁気円偏光発光 (MCPL) についても紹介する。

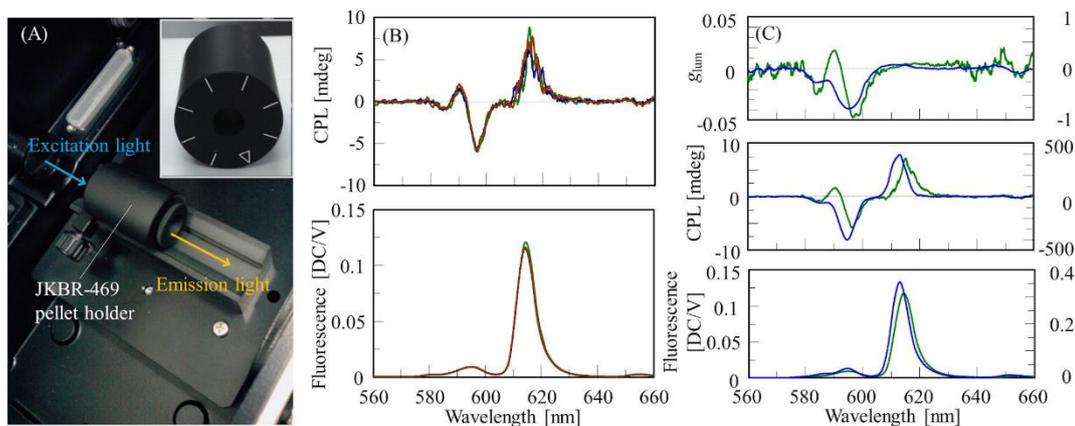


Fig.1 (A) Sample compartment of CPL-300 with installed JKBR-469 pellet holder, and front view of JKBR-469. (B) CPL and fluorescence spectra of  $\text{Eu}(\text{facam})_3/\text{KBr}$  pellet at rotation angles of  $0^\circ$  (green),  $45^\circ$  (blue), and  $90^\circ$  (red). (C)  $g_{\text{lum}}$ , CPL and fluorescence spectra of  $\text{Eu}(\text{facam})_3/\text{KBr}$  pellet (green, left vertical axis) and in DMSO solution (blue, right vertical axis).

- 1) N. Taniguchi, K. Nakabayashi, T. Harada, N. Tajima, M. Shizuma, M. Fujiki, and Y. Imai, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 598-600.
- 2) T. Kimoto, T. Amako, N. Tajima, R. Kuroda, M. Fujiki, and Y. Imai, *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, 2, 404-410.
- 3) Y. Okazaki, T. Goto, R. Sakaguchi, Y. Kuwahara, M. Takafuji, R. Oda, and H. Ihara, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 448-450.

## Development of Phosphorescent OLEDs Based on Organometallic Complexes towards Circularly Polarized Light-Emitting Devices

(Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University) ○Shigeyuki Yagi

**Keywords:** Circularly Polarized Luminescence; Organic Light-Emitting Diode; Phosphorescence; Electroluminescence; Organometallic Complex

Recently, an increasing number of organic compounds exhibiting circularly polarized luminescence (CPL) have been developed. The CPL luminophores are attracting much attention in terms of industrial applications, because they are expected to be applied to three-dimensional (3D) displays, bioimaging systems, light sources for plant growth control, and so on. Especially, utilization of self-emitting CPL devices will allow us to produce 3D displays showing stereoscopic images without special glasses on the part of the viewers. In this term, organic light-emitting diode (OLED) is the good candidate as the light source. Towards the practical devices, phosphorescent OLEDs using organometallic phosphors are desirable because of the better luminous efficiencies than those of the fluorescent devices. The device fabrication process is also an important issue for development of OLEDs exhibiting circularly polarized electroluminescence. OLEDs are often fabricated by a vacuum deposition method. For optically active luminophores exhibiting CPL, however, racemization as well as thermal decomposition is concerned during the thermal evaporation process. From this viewpoint, solution processed OLEDs, usually fabricated by a spin-coating method in the laboratory, are more suitable for the CPL emitters. In this presentation, the author talks about his recent studies on phosphorescent OLEDs based on organometallic complexes as emitting materials,<sup>1</sup> looking towards development of circularly polarized electroluminescent devices.

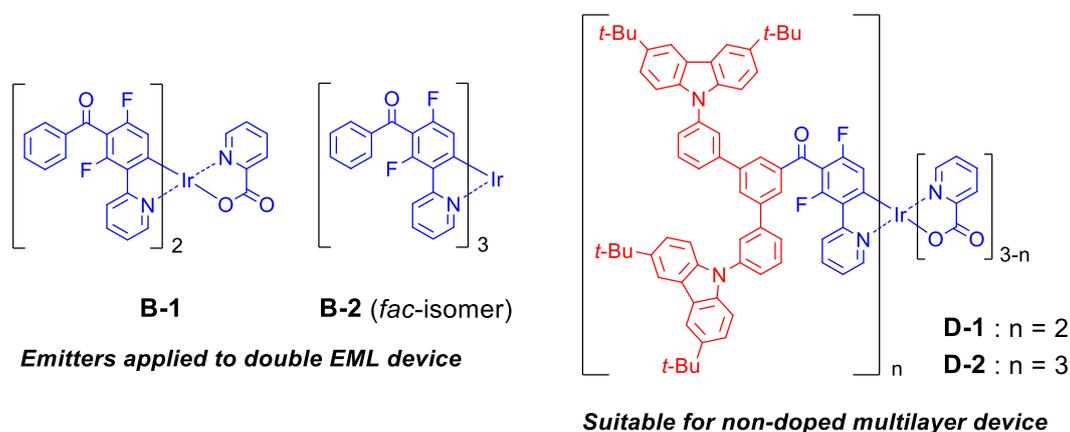
### **Solution-Processed Double-EML OLEDs using an Organoiridium(III) Complex<sup>2</sup>**

Phosphorescent organoiridium(III) complexes bearing six-coordinated octahedral geometry are often used for OLEDs in the form of a racemic mixture of  $\Delta$  and  $\Lambda$  optical isomers. Although not so many examples have been reported for CPL from optically active organoiridium(III) complexes, they are potentially applicable to circularly polarized light-emitting devices. Recently, we have developed phosphorescent bis- and tris-cyclometalated iridium(III) complexes bearing a 5'-benzoyl substituent in each 2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinate cyclometalated ligand (**B-1** and **B-2** in Figure 1), which emit sky blue photoluminescence (PL) with excellent PL quantum yields ( $\Phi_{\text{PL}} > 0.8$ ).<sup>2</sup> The solution-processed OLEDs bearing a poly(9-vinylcarbazole) (PVCz)-based single emitting layer (EML) doped with **B-1** (or **B-2**) gave modest device performance (external quantum efficiency  $\eta_{\text{ext}} < 2\%$ ), whereas fabrication of OLEDs bearing solution-processed p/n double EMLs led to considerable improvement of device performance up to  $\eta_{\text{ext}}$  of 8.6%. It was likely that establishment of the p/n interface of EMLs allowed us to improve the hole–electron charge carrier balance in the EML.<sup>2,3</sup> Thus, the double EML device will be effective to develop highly

efficient OLEDs using organometallic CPL materials.

### Non-Doped Multilayer OLEDs using Dendritic Organoiridium(III) Complexes<sup>4,5</sup>

Attaching carbazole-based dendrons to the benzoyl groups in **B-1** and **B-2**, hole-transporting dendritic organoiridium(III) complexes **D-1** and **D-2** have been developed (Figure 1).<sup>4</sup> With the help of steric hindrance of the dendrons, aggregate-based emission is considerably suppressed even in the film state, and thus these dendritic complexes are applicable to non-doped OLEDs. It is noteworthy that the solubility of the dendritic complexes in an apolar solvent such as cyclohexane as well as the insolubility in an alcoholic solvent such as 2-propanol allowed us to fabricate a non-doped multilayer OLED, where all the organic layers (PEDOT:PSS/PVCz/**D-1** or **D-2**/BPOPB) were fabricated by solution processing employing an orthogonal solvent system. This type of device afforded higher device performance in comparison with conventional solution-processed OLEDs, due to drastic improvement of charge carrier balance. Aimed at further improvement of the charge carrier balance, we were also succeeded in introduction of both hole- and electron-transporting dendrons to obtain an ambipolar dendritic iridium(III) complex.<sup>5</sup> The solution process affording the multilayer OLED will be useful for circularly polarized light-emitting devices: the device performance should be improved by employing the non-doped EML, even in the case of CPL materials with middle-to-high molecular masses.



**Figure 1.** Structures of Organoiridium(III) Complexes.

1) S. Yagi, N. Okamura, T. Maeda, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **2019**, *77*, 26. 2) N. Okamura, T. Nakamura, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi, H. Fujiwara, S. Koseki, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 51435. 3) N. Okamura, K. Ishiguro, T. Maeda, S. Yagi, H. Nakazumi, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 1086. 4) N. Okamura, T. Maeda, S. Yagi, *New. J. Chem.*, **2017**, *46*, 1086. 5) N. Okamura, T. Maeda, S. Yagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 1419.

---

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: From the Aggregate Model to Amorphous Solid

## [S07-2am] Luminescence Chemistry Ensemble: From the Aggregate Model to Amorphous Solid

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Ishida, Fuyuki Ito, Toshiki Mutai

Sat. Mar 20, 2021 9:00 AM - 11:40 AM Webiner 7 (Online Meeting)

---

- [S07-2am-01] Tuning the Transition Electric and Magnetic Dipole Moments:  
[7]Helicenes Showing Intense Circularly Polarized Luminescence  
○Takashi Hirose<sup>1</sup> (1. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.)  
9:05 AM - 9:20 AM
- [S07-2am-02] Development of CPL-emitting molecules based on the understanding  
of efficient CPL emission from photoexcited dimers  
○Yasuyuki Araki<sup>1</sup> (1. Tohoku University)  
9:20 AM - 9:35 AM
- [S07-2am-03] Design of Amorphous Molecular Materials and Their Emitting  
Properties  
○Hideyuki Nakano<sup>1</sup> (1. Muroran Institute of Technology)  
9:35 AM - 9:50 AM
- [S07-2am-04] Multicolor fluorescence from aggregated perylene  
○Ryuzi Katoh<sup>1</sup> (1. Nihon university, College of Engineering)  
9:50 AM - 10:05 AM
- [S07-2am-05] Transient Absorption Measurement of Highly Luminescent Materials  
○Tatsuo Nakagawa<sup>1</sup> (1. Unisoku Co., Ltd.)  
10:05 AM - 10:25 AM
- [S07-2am-06] Crystal-to-Amorphous Phase Transitions of Mechanochromically  
Luminescent Organic Molecules  
○Suguru Ito<sup>1</sup> (1. Yokohama National University)  
10:30 AM - 10:45 AM
- [S07-2am-07] Single-Particle Emission Imaging of Stimulus-Induced Structural  
Changes  
○Takashi Tachikawa<sup>1</sup> (1. Kobe University)  
10:45 AM - 11:00 AM
- [S07-2am-08] Emissive Molecular Crystals with Ordered Packing Arrangements  
○Tomohiro Seki<sup>1</sup> (1. Shizuoka Univ.)  
11:00 AM - 11:15 AM
- [S07-2am-09] Femtosecond Pump-probe Microspectroscopy for Emissive Organic  
Solids  
○Yukihide Ishibashi<sup>1</sup> (1. Ehime University)  
11:15 AM - 11:30 AM

## Tuning the Transition Electric and Magnetic Dipole Moments: [7]Helicenes Showing Intense Circularly Polarized Luminescence

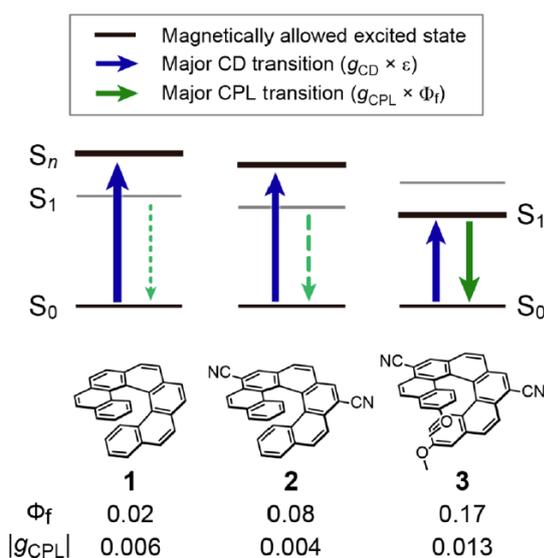
(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Takashi Hirose

**Keywords:** Circularly Polarized Luminescence; Transition Dipole Moments; Emission Quantum Yields; DFT Calculations; Helicenes

Circularly polarized luminescence (CPL) is a photophysical phenomenon, in which right- and left-handed circularly polarized lights are emitted at different intensities. Although chiral molecules with both high-emission quantum yields ( $\Phi_f$ ) and high dissymmetry factors ( $g_{\text{CPL}}$ ) are desired for applications in sensors, bioimaging, displays, and optical communications based on circular polarization, there is a trade-off relationship between  $\Phi_f$  and  $g_{\text{CPL}}$ : chiral molecules showing a high  $\Phi_f$  tend to have low  $g_{\text{CPL}}$ .

A major challenge in the field of CPL is to establish the design strategy to achieve the maximum  $g_{\text{CPL}}$  value ( $g_{\text{CPL}} = \pm 2$ ) with quantitative emission quantum yield ( $\Phi_f = 1$ ); however, a reliable guideline to design such ideal chiral molecules is undeveloped so far. According to the theory of optical activity,<sup>1</sup> the  $g_{\text{CPL}}$  value is a function of (i) the magnitude ratio between the transition electric/magnetic moments ( $\beta = |\boldsymbol{\mu}|/|\boldsymbol{m}|$ ) and (ii) the angle between the  $\boldsymbol{\mu}$  and  $\boldsymbol{m}$  vectors ( $\theta_{\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{m}}$ ), i.e.,  $g_{\text{CPL}} = 4\beta/(\beta^2 + 1) \cdot \cos \theta_{\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{m}}$ . This equation suggests that the  $|\boldsymbol{\mu}|$ ,  $|\boldsymbol{m}|$ , and  $\cos \theta_{\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{m}}$  are the three key parameters for evaluating the  $g_{\text{CPL}}$  values, and the  $g_{\text{CPL}}$  value is maximized (i.e.,  $g_{\text{CPL}} = \pm 2$ ) under the conditions of (1)  $|\boldsymbol{\mu}|$  and  $|\boldsymbol{m}|$  are the same magnitude (i.e.,  $\beta = |\boldsymbol{\mu}|/|\boldsymbol{m}| = 1$ ) and (2) the directions of  $\boldsymbol{\mu}$  and  $\boldsymbol{m}$  vectors are parallel or antiparallel (i.e.,  $\cos \theta_{\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{m}} = \pm 1$ ).<sup>2</sup>

In this work, we investigated the substitution position of the [7]helicene framework so that the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition has a large transition magnetic dipole moment (TMDM) and is partially symmetry-allowed (Figure 1).<sup>3</sup> A [7]helicene derivative (**3**) thus designed showed a large fluorescence emission rate ( $k_f = 0.02 \text{ ns}^{-1}$ ) and a large TMDM for the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition ( $|\boldsymbol{m}| = 2.37 \times 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{Gauss}^{-1}$ ), which are more than 10 times greater than those of unsubstituted [7]helicene ( $k_f = 0.001 \text{ ns}^{-1}$ ,  $|\boldsymbol{m}| = 0.045 \times 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{Gauss}^{-1}$ ) (Table 1). As a result, compound **3** exhibits a large dissymmetry factor of CPL and high fluorescence quantum yield ( $|g_{\text{CPL}}| = 1.3 \times 10^{-2}$ ,  $\Phi_f = 0.17$ ) in the solution phase.



**Figure 1.** Chemical structures of **1–3**.

**Table 1.** Electronic transition properties of **1–3**.<sup>a</sup>

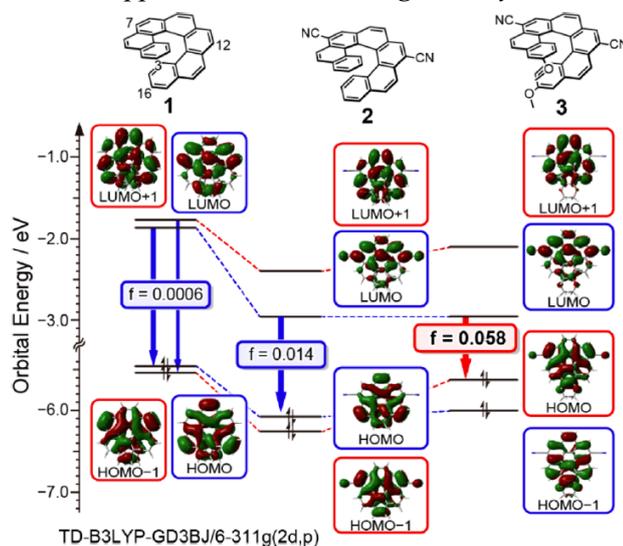
Compd	$ \boldsymbol{\mu}  / 10^{-20}$ esu·cm	$ \mathbf{m}  / 10^{-20}$ erg·G <sup>-1</sup>	$\beta$	$\cos(\theta_{\boldsymbol{\mu},\mathbf{m}})$	$f^b$	$g_{\text{CPL,calc}}^c$
<b>1</b>	23	0.045	511	-1.00	0.0006	-0.008
<b>2</b>	124	0.17	729	-1.00	0.014	-0.005
<b>3</b>	265	2.37	112	0.50	0.058	0.018

<sup>a</sup>Calculated for the (*P*)-isomers at the TD-RB3LYP/6-311G(2d,p) level. <sup>b</sup>Oscillator strength.

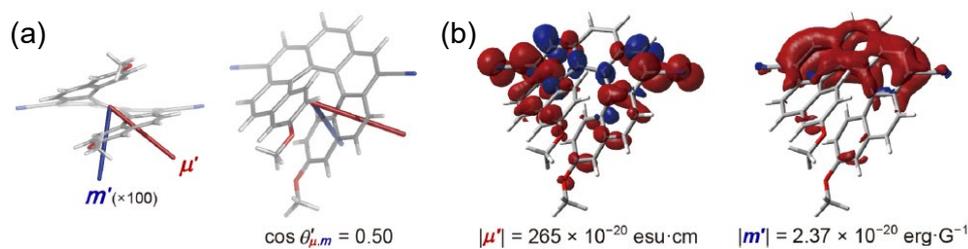
<sup>c</sup>Dissymmetry factor calculated as follows:  $g_{\text{CPL}} = 4\beta/(\beta^2 + 1) \cdot \cos(\theta_{\boldsymbol{\mu},\mathbf{m}})$ , where  $\beta = |\boldsymbol{\mu}|/|\mathbf{m}|$ .

The strategic substitution of electron-withdrawing (-CN) and electron-donating (-OMe) groups into a [7]helicene framework allowed us to alter the types of their frontier molecular orbitals (FMOs) (Figure 2), which is an effective approach to realize a *magnetically allowed*  $S_1 \rightarrow S_0$  transition with large  $|\mathbf{m}|$  values.

The large  $|\mathbf{m}|$  value is a necessary condition to design chiral molecules whose  $\Phi_f$  and  $g_{\text{CPL}}$  are both high.<sup>3</sup> The transition moment density analysis provides intuitive insights into the relationship between the shape of FMOs and the magnitude of  $|\mathbf{m}|$ ; the TMDM density ( $\rho_{\text{total}}^m$ ) tends to be large where the bonding and antibonding natures alter between the HOMO and LUMO with large orbital overlaps (Figures 3). This finding will be a logical guideline for the further investigation of organic emitters with excellent CPL properties.



**Figure 2.** Orbital correlation diagram and compositions of the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition for **1–3**. The molecular structures were optimized in the  $S_1$  state.



**Figure 3.** Transition moment density analysis of **3** calculated at the TD-B3LYP-GD3BJ/6-311G(2d,p) level. (a) The spatial arrangement of  $\boldsymbol{\mu}$  and  $\mathbf{m}$  vectors, where length of the  $\mathbf{m}$  is multiplied by 100 for clarity. (b) The transition electric/magnetic dipole moment densities ( $\rho_{\text{total}}^\mu$  and  $\rho_{\text{total}}^m$ ) correspond to the  $|\boldsymbol{\mu}|$  (left) and  $|\mathbf{m}|$  (right) values, respectively.

1) J. A. Schellman, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 323–331. 2) *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd ed.; N. Beroba, K. Nakanishi, R. Woody, Eds.; Wiley-VCH: New York, **2020**. 3) H. Kubo, T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, J.-y. Hasegawa, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 686–695.

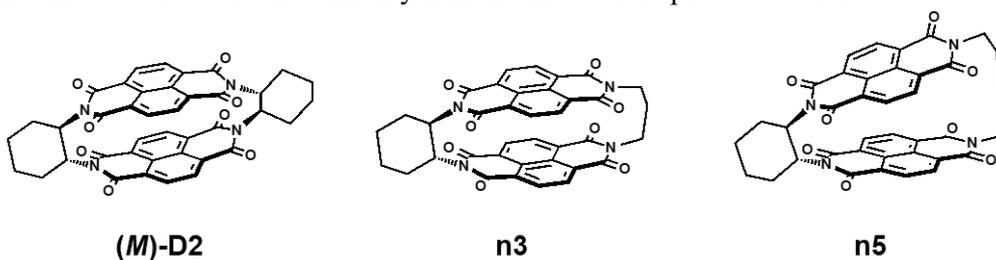
## Development of CPL-emitting molecules based on the understanding of efficient CPL emission from photoexcited dimers

(<sup>1</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

○Yasuyuki Araki

**Keywords:** Circularly polarized light; Chirality; Photo-excited state

In recent years, research on molecules that can emit circularly polarized light (CPL) has attracted much attention from the viewpoint of direct 3D display and security printing applications. While the CPL properties of a wide variety of molecules have been reported, CPL from excited dimers (so-called excimer) is more interesting because of the high anisotropy factor ( $g_{em}$ )<sup>1,2</sup>. The high  $g_{em}$  may facilitate good CPL luminescence in the excimer state; however, excimer formation in solution is a collisional process between two freely rotating molecules, and it is often difficult to form chiral excimer molecules with retention of chirality, i.e., the relative arrangement between the two molecules. Therefore, to investigate the properties of a chiral excimer in solution, the conformations of two identical molecules as an excimer must be fixed<sup>3</sup>) so that chirality is maintained before photoexcitation.

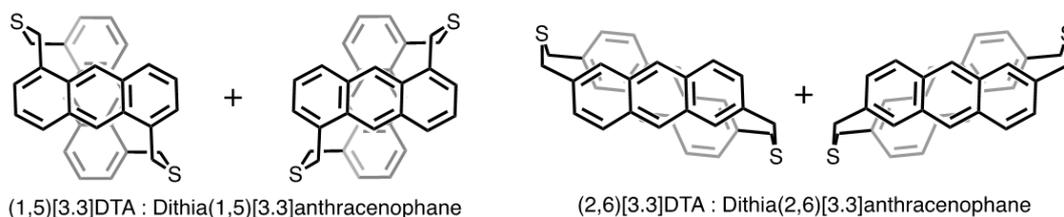


	<b>(M)-D2</b>	<b>n3</b>	<b>n5</b>
$\Phi_{fl}$	0.047	0.039	0.031
$g_{em}$	$6 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$

Wasielewski *et al.* reported that the chiral dimer of the nonfluorescent naphthalene diimide (**D2**) emits excimer-like luminescence with a fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) of a few percent<sup>4</sup>). Based on CPL measurements, we demonstrated that **D2** is a good CPL emitter. Therefore, we synthesized **D2** analogs (**n3** and **n5**) and measured their CPL, as well as the fluorescence and CPL. Interestingly,  $g_{em}$  for the CPL of these compounds was on the order of  $10^{-2}$  in non-polar solvents.

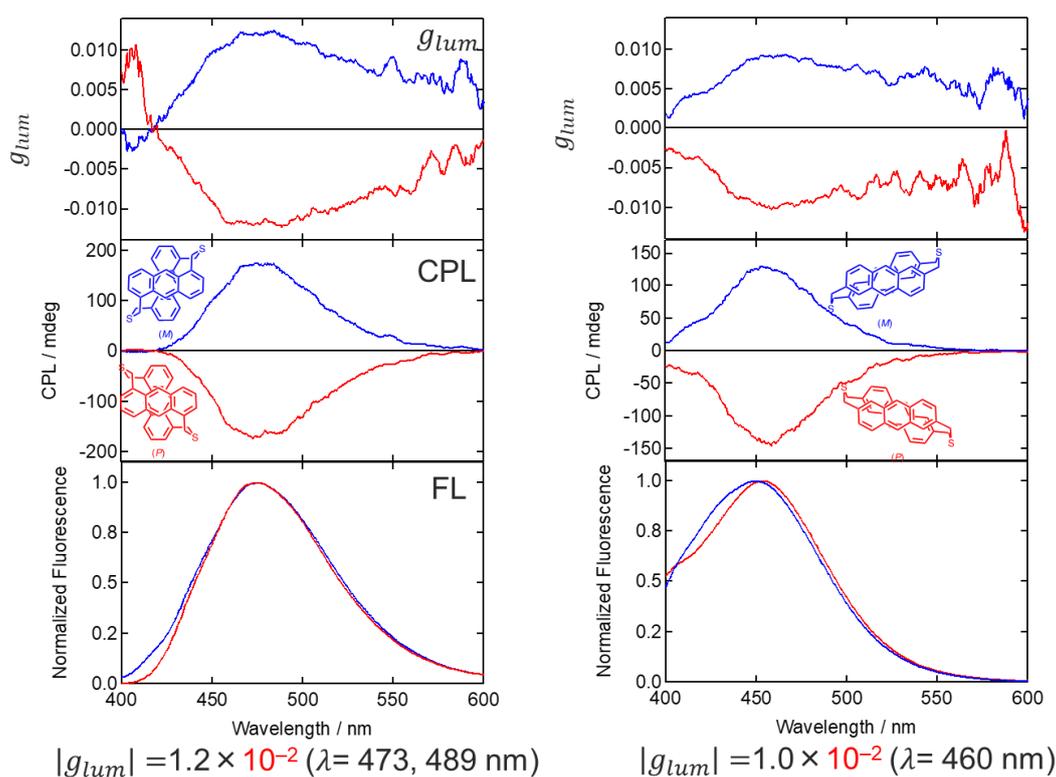
Although it is possible to maintain the chiral excimer, we believe that a fundamental question remains unanswered: “Why and how does the excimer state emit CPL efficiently?”

To answer this question, we recently prepared chiral anthracene dimers based on the cyclophane structure and investigated their photophysical properties, including their CPL performance. We believe that we can find a new approach to utilize excimers for the development of CPL-emitting molecules by elucidating the theoretical background of the excimer system and proposing a new compound to verify the theory.



The fluorescence and CPL spectra of (1,5)[3,3]DTA are shown below. It has been reported that the lowest excited singlet state of (1,5)[3,3]DTA has excimer character<sup>5)</sup>, and our measurements revealed that (1,5)[3,3]DTA emits CPL with a  $g_{em}$  of  $\sim 10^{-2}$  only in the excimer emission wavelength range. Interestingly, (2,6)[3,3]DTA also showed CPL with a  $g_{em}$  of  $\sim 10^{-2}$ , suggesting that the angle between the anthracenes was hardly affected the  $g_{em}$  value. TD-DFT calculations suggested that the CPL sign and transition energy were reproducible if structural relaxation in the lowest excited singlet state was considered.

In this work, we discuss the details of the experimental results and the theoretical background.



- 1) K. Kano, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6117. 2) Y. Chujo et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 521.
- 3) K. Takaishi et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1449. 4) Y. Wu, M. R. Wasielewski et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 9476. 5) S. Sato et al., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10019.

## Design of Amorphous Molecular Materials and Their Emitting Properties

(Muroran Institute of Technology) ○Hideyuki Nakano

**Keywords:** Amorphous Molecular Material; Non-planar Structure; Glass-transition Temperature; Emitting Material; Mechanochromic Emission

Low molecular-mass materials that readily form amorphous glasses above room temperature are referred to as "amorphous molecular materials". From 1990s, studies on creation of novel photo- and electro-active amorphous molecular materials were actively made in Prof. Y. Shirota's group in Osaka University and more than one hundred kinds of amorphous molecular materials have been created. Charge-transporting and emitting amorphous molecular materials have been investigated to be applied for use in organic electroluminescent devices. Recently, we have found that several emitting amorphous molecular materials exhibited mechanochromic emission. Here, basic concept of molecular design for amorphous molecular materials and our recent progress of the studies on mechanofluoro-chromic amorphous molecular materials will be presented.

### Design of Amorphous Molecular Materials<sup>1)</sup>

In the initial stage of the studies on the creation of amorphous molecular materials, a series of  $\pi$ -electron starburst molecules shown in Chart 1 were designed and synthesized, and it was found that these molecules could easily form stable amorphous glasses above room temperature when the melt samples were cooled either rapidly by liquid nitrogen or slowly on standing in air. Since then, a variety of amorphous molecular materials have been designed and synthesized. It was suggested that glass-forming ability can be added relatively easily by introducing a propeller-like skeleton with a non-planar structure, such as triphenylamine, tris(diarylamino)benzene, or triphenylbenzene, into the molecule.

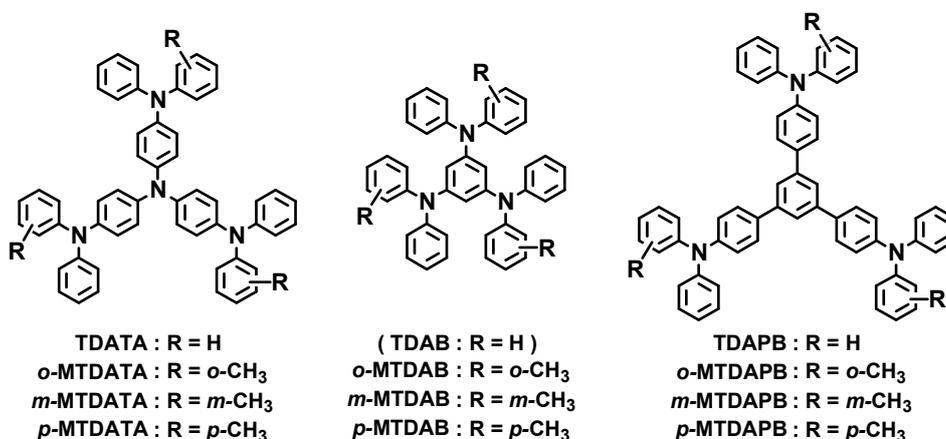


Chart 1. Starburst Molecules for Amorphous Molecular Materials



## Multicolor fluorescence from aggregated perylene

(College of Engineering, Nihon university,) ○Ryuzi Katoh

**Keywords:** Aggregate; Excimer; Perylene

Fluorescence properties of fluorescent organic molecules are often affected by molecular aggregation. This is mainly due to interaction between molecules in excited state, including excimer formation between the ground state molecule and an excited molecule. For systematic understanding of the effect of aggregation on fluorescence properties such as spectral shape, lifetime ( $\tau_F$ ) and quantum yield ( $\Phi_F$ ), perylene would be a suitable molecule. This is because various aggregate forms such as excimer in solution, two crystal polymorphs, highly doped polymer film and molten liquid can be prepared. Fig. 1 schematically shows such aggregate forms.

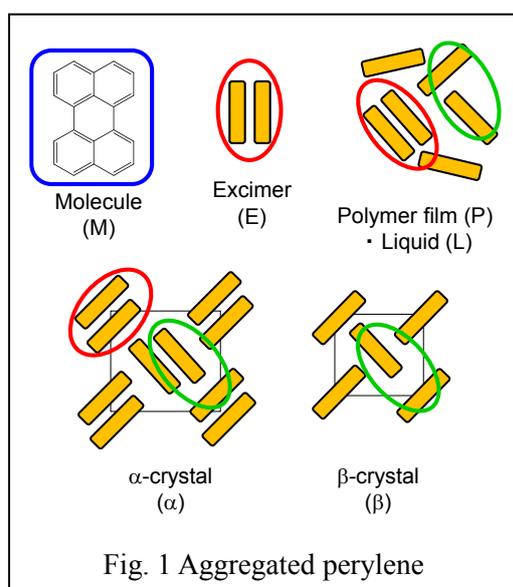


Fig. 2 summarizes fluorescence spectra of various aggregate forms of perylene, solution, crystal, polymer film and molten liquid. **Blue fluorescence** is observed from a dilute solution (M) with high  $\Phi_F$  (0.95). At high concentrated solutions ( $> 10^{-3}$  M), **orange fluorescence** from an excimer can also be observed. From detail kinetic analysis of the fluorescence,  $\Phi_F$  and  $\tau_F$  of the excimer fluorescence were estimated to be 0.02 and 17.6 ns, respectively [1]. Accordingly, the radiative lifetime ( $\tau_R$ ) of the excimer is evaluated to be 880 ns ( $\tau_R = \tau_F / \Phi_F$ ). This long  $\tau_R$  indicates that the excimer fluorescence is optically forbidden transition caused by the sandwich configuration of the excimer.

**Orange fluorescence** is also observed in  $\alpha$ -phase crystal, which has a dimer herring-bone structure. This is reasonable because structure of the dimeric pair in the crystal is similar to that of the sandwich configuration of the excimer in solution. Similarity of the electronic structure of these excimer has also been studied by using transient absorption spectroscopy [2]. Relative high  $\Phi_F$  (0.3) could be obtained [3]. The large difference between the  $\Phi_F$  values of the excimer in solution and in the  $\alpha$ -phase crystal suggests that differences in the extent to which molecular motion is restricted lead to large differences in fluorescence properties.

Perylene has a different polymorph,  $\beta$ -phase crystal, which has a monomer herringbone structure.  $\beta$ -phase crystal shows **green fluorescence** and  $\Phi_F$  and  $\tau_F$  of the fluorescence were evaluated to be 0.6 and 12.3 ns, respectively [4]. Relative short  $\tau_R$  (20 ns) indicates that it arises from the excimer in which the two molecules are in a nonparallel configuration, which is optically allowed transition.

It has been known that  $\beta$ -phase crystal undergoes to phase transition into  $\alpha$ -phase crystal at around 140°C. This phase transition can be easily identified by observing fluorescence color from green to orange as shown in Fig. 3.

Green fluorescence is also observed in a polymer film doped with large amounts of perylene [5]. Again, this green fluorescence can be attributed to the excimer with the nonparallel configuration, which is formed by randomly oriented molecules in the polymer film.

For molten state of perylene, green fluorescence with low  $\Phi_F$  (0.05) is observed and spectral shape was very broad. As shown in the bottom of Fig. 2, the spectra could be divided into two contributions, green ( $L_1$ ) and orange ( $L_2$ ) components. We conclude that the green fluorescence is emitted from the excimer with the nonparallel configuration populated by thermal activation of the excimer with the stable parallel configuration [6].

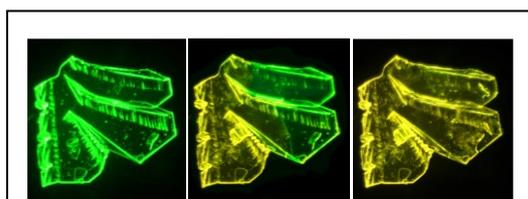


Fig. 3 Fluorescence color change during phase transition.

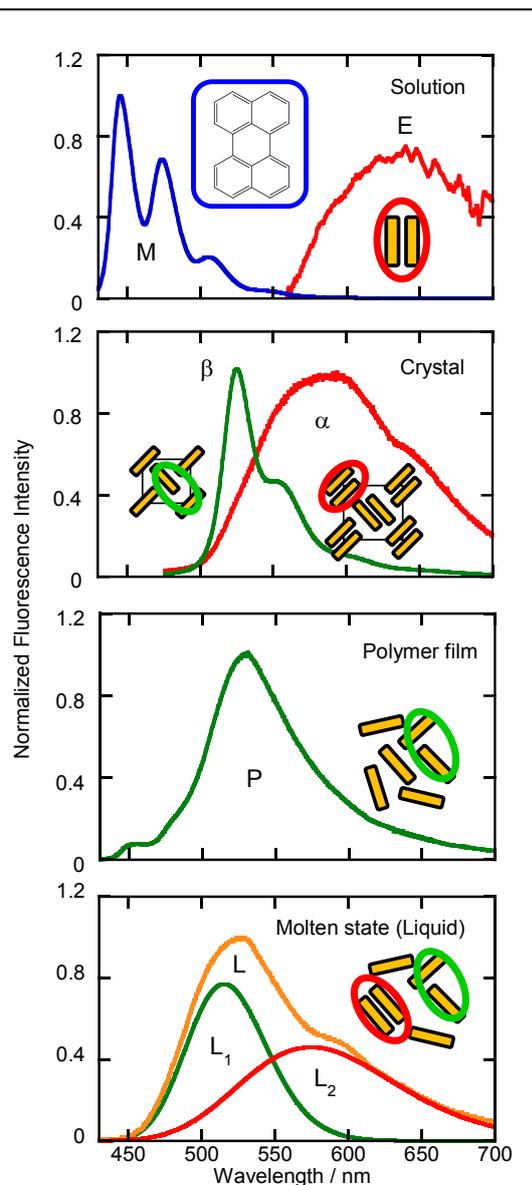


Fig. 2 Fluorescence spectra of perylene in various aggregate states.

- 1) R. Katoh, S. Sinha, S. Murata, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, *145*, 23-34.
- 2) A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, S. Watanabe, R.; Katoh, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 6465-6471.
- 3) R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 2961-2965.
- 4) K. Sato, R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.*, **2019**, *730*, 312-315.
- 5) F. Ito, K. Yamamoto, Y. Kogasaka, R. Katoh, *Langmuir*, **2018**, *34*, 8281-8287.
- 6) K. Sato, R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.*, **2019**, *734*, 8281-8287.

## Transient Absorption Measurement of Highly Luminescent Materials

(Unisoku Co., Ltd.) ○Tatsuo Nakagawa

**Keywords:** transient absorption spectroscopy; fluorescent lifetime; RIPT method; TCSPC method

In the study of luminescent materials, measuring luminescence spectrum and/or luminescence lifetime would be the first step, but they don't necessarily tell us why the yield of luminescence improves or decreases, while other approaches may provide us important information. In this talk, I mainly focus on time-resolved measurements, luminescence lifetime and transient absorption (TA).

From the viewpoint of instrumentation, technical complexity increases in time-resolved measurement compared to steady state absorption / fluorescence measurements. First, regarding acquisition of luminescence lifetime, measurement techniques are largely different between fluorescence and phosphorescence due to time region they lie. Specifically, fluorescence lifetime which is the relaxation process of excited singlet state typically lies in the range of 0.1 ns to 100 ns, and advanced technique, Time-Correlated-Single-Photon-Counting (TCSPC), is often used. Easy-to-use instruments are now commercially available, so it is relatively easy to acquire fluorescence lifetime. On the other hand, phosphorescence which is relaxation process of excited triplet state occurs in the time range of microseconds to milliseconds, so direct measurement of emission intensity decay is possible and degree of technical difficulty is decreased.

Techniques for TA also differ dependent on time region of reaction processes of interest. In TA, probe light is required in addition to the excitation light. When continuous-wave light is used for the probe light, its intensity and response time of detector determines the time resolution, and it is typically several nanoseconds. On the other hand, Pump-Probe method, which utilizes a probe-light pulse and a pump-light pulse which are emitted and split from an ultrafast laser makes it possible to enhance time resolution to femtoseconds, while time region longer than nanoseconds is difficult to be measured. Therefore, by conventional TA techniques, systematic measurement and study of excited singlet state which lies in the time range of nanoseconds has been limited so far.

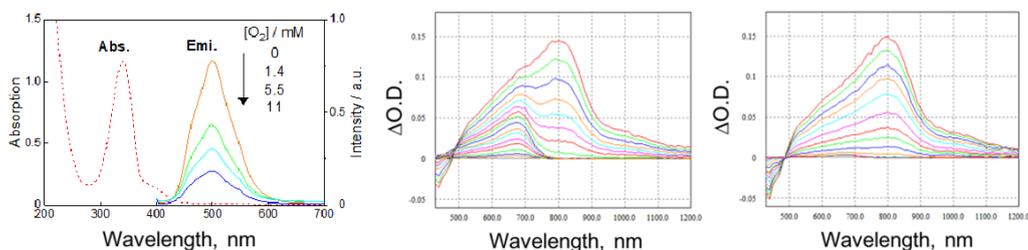


Figure 1. Absorption and emission spectra of CPP in THF, and TA spectra with and without oxygen

For these several years, we have been developing a new TA technique, Randomly-Interleaved-Pulse-Train (RIPT) method<sup>1</sup> in which pulse trains are utilized for probe light. The RIPT method has enabled to measure TA from subnanosecond to millisecond, and another remarkable feature of this method is its capability to discriminate luminescence signal from TA signal. For such a new technique, it is very important to evaluate its validity and reliability. Since manufactures like us are often not familiar with materials and its chemistry, so we are actively collaborating with many research groups and are trying to apply the RIPT method to various types of photofunctional materials, some of which are highly luminescent, and over 30 papers have already been published.

Figure 1 is one of examples and shows fluorescence spectra and TA spectra of Cycloparaphenylenes (CPP) in THF by collaboration with Osaka University and Nihon University<sup>2</sup>. The quantum yield of its fluorescence is  $> 0.8$  in some conditions, but it decreases with increasing the concentration of oxygen. It is well acknowledged that the excited triplet state is quenched by oxygen because the ground state of molecule oxygen is triplet, but the reason of quenching of excited singlet of CPP was unclear only from fluorescence measurement. However, lifetime of 1~10 ns and strong fluorescence makes it difficult to measure TA by conventional methods. The RIPT method can change this situation, and we could obtain conclusion that oxygen enhances intersystem crossing from the fact that TA spectra of triplet is clearly increased by increasing oxygen concentration. This study shows that TA measurement by the RIPT method is very useful in highly luminescent materials and elucidation of luminescence-related various mechanism.

In the RIPT method, high time resolution is achieved by calculating time difference between a pump-light signal and each probe-light signal in a pulse train recorded in an oscilloscope. This technique is analogous with TCSPC in which time difference between excited light pulse and a single photon of fluorescence is measured. We recently succeeded in incorporating TCSPC capability to the RIPT system only adding a single photon counting detector. As a result, we can now obtain both TA curves and luminescence decay curves with a single instrument. We would like to enhance its performance and reliability by collaborating with many researchers.

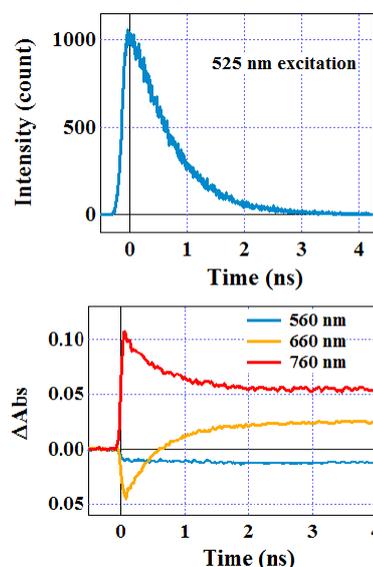


Figure 2. Oscilloscope-based TCSPC fluorescence decay and RIPT-TA temporal profile of MK2 dye in toluene

- 1) T. Nakagawa, K. Okamoto, H. Hanada, R. Katoh, *Opt. Lett.*, **2016**, *41*, 1498.
- 2) T. Suenobu et al., *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 1, 46

## Crystal-to-Amorphous Phase Transitions of Mechanochromically Luminescent Organic Molecules

(Faculty of Engineering, YOKOHAMA National University) ○Suguru Ito

**Keywords:** Organic Crystals; Amorphous; Solid-state Emission; Mechanochromism; Energy Transfer

Mechanochromic luminescence (MCL) describes the reversible color change of the solid-state luminescence induced by mechanical stimuli. Typical organic MCL molecules exhibit a bicolor emission-color switching based on crystal-to-amorphous phase transitions. A second external stimulus such as heating or exposure to solvent is generally required to recover the original emission color from the mechanically changed state (Figure 1).<sup>[1]</sup> We have developed novel organic fluorophores that exhibit versatile MCL behaviors.<sup>[2-4]</sup> Two-component dyes have also been investigated to control the MCL properties of organic fluorophores.<sup>[5,6]</sup> In this talk, I will discuss the behavior of amorphous states in the MCL of organic molecules.

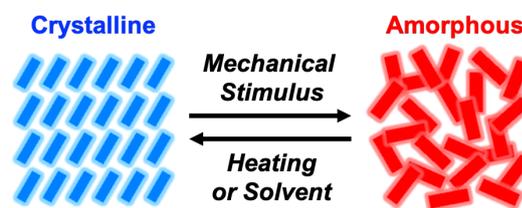


Figure 1. Typical MCL of organic molecules

### 1. Donor-acceptor-type benzothiadiazoles that exhibit versatile MCL behaviors

Indolylbenzothiadiazoles **1** exhibited self-recovering MCL, whereby the original emission could be recovered autonomously at room temperature after grinding (Figure 2a). The self-recovering nature should be rationalized by a spontaneous recrystallization of **1** from the amorphous states.<sup>[2,3]</sup> The MCL of phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles **2** could be tuned by changing the substituent Ar on the benzothiadiazole ring (Figure 2b). Red-shifted or blue-shifted MCL as well as two-step MCL were observed for these dyes owing to the formation of different crystal structures by introducing various substituents.<sup>[4]</sup>

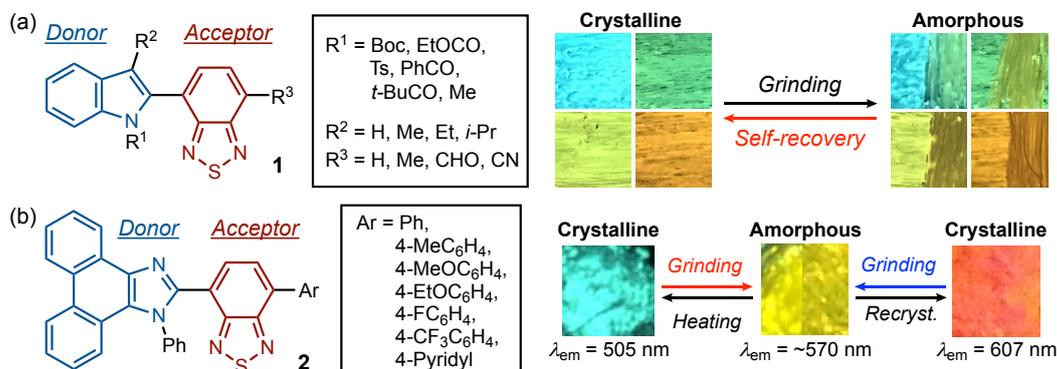
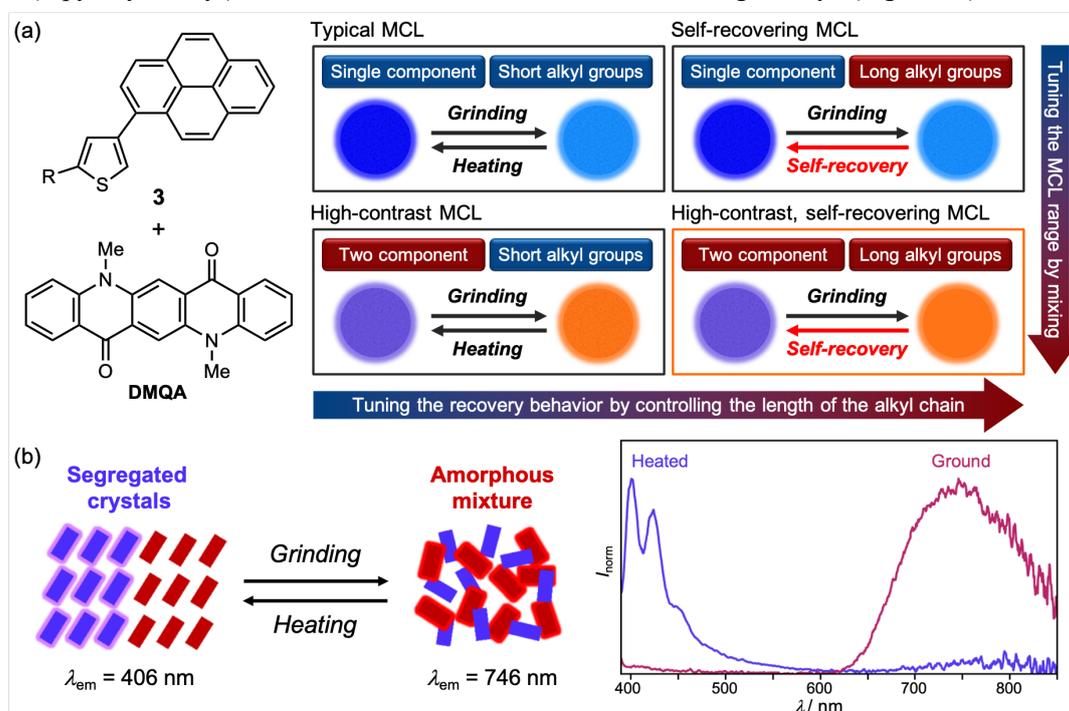


Figure 2. (a) Self-recovering MCL of indolylbenzothiadiazoles **1**. (b) Red-shifted and blue-shifted MCL of phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles **2**.

## 2. Two-component systems for controlling the MCL properties of organic molecules

The preparation of two-component organic fluorophores is a useful method to tune the range of the mechanical-stimuli-induced shift of the emission wavelength ( $\Delta\lambda_{em}$ ). The two-component mixture of a poorly MCL-active dipyranylthiophene ( $\Delta\lambda_{em} = 13$  nm) and non-MCL active *N,N'*-dimethylquinacridone (**DMQA**) exhibited tricolor MCL ( $\Delta\lambda_{em} = 135$  nm) based on the transition of the fraction of the MCL dye between one crystalline and two amorphous phases.<sup>[5]</sup> The self-recovering nature of 2-alkyl-4-(pyren-1-yl)thiophenes **3** was tunable by changing the length of alkyl group R. Upon mixing the hexyl derivative of **3** with **DMQA**, a high-contrast self-recovering MCL ( $\Delta\lambda_{em} = 194$  nm) could be achieved (Figure 3a).<sup>[6]</sup> Furthermore, a wide-range MCL over 300 nm ( $\Delta\lambda_{em} = 340$  nm) was realized based on the transition between segregated crystals and an amorphous mixture composed of a bis(1-pyrenylmethyl)diamine derivative and a far-red-emissive organic dye (Figure 3b).



**Figure 3.** (a) Tunable MCL of 2-alkyl-4-(pyren-1-yl)thiophenes. (b) Wide-range MCL based on the transition between segregated crystals and an amorphous mixture.

**References:** [1] S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, DOI: 10.1246/cl.200874 (*Review*). [2] S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1963. [3] S. Ito, T. Taguchi, T. Yamada, T. Ubukata, Y. Yamaguchi, M. Asami, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 16953. [4] S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4988 (*Inside Back Cover*). [5] S. Ito, G. Katada, T. Taguchi, I. Kawamura, T. Ubukata, M. Asami, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 53 (*Back Cover*). [6] M. Ikeya, G. Katada, S. Ito, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12296 (*Back Cover*).

## Single-Particle Emission Imaging of Stimulus-Induced Structural Changes

(Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Takashi Tachikawa

**Keywords:** Single-Particle Observation; Emission; Structural Change; External Stimulus; Fluorescence Microscopy

Crystalline materials that change their structures and properties in response to environmental stimuli such as mechanical force are of great interest both from basic and technical viewpoints.<sup>1</sup> However, fundamental mechanisms of structural changes remain unresolved. Recently, we have developed the fluorescence microscope system for investigating the structural and functional changes of a single particle induced by external stimuli. By monitoring emission behaviors in real time, we could capture elementary steps such as structural transitions that are masked in bulk samples. In this presentation, we will discuss the following two topics.

1) Structural transition during halide Exchange on a single perovskite nanocrystal.<sup>2</sup> In this study, transformation from red-emitting metal halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nanocrystals to green-emitting  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  nanocrystals was achieved without significant morphological changes and loss of photoluminescence (PL) efficiency via a controlled halide exchange reaction. Single-particle PL measurements revealed that sudden cooperative transitions between two light-emitting states via intermediate dark states with >100 s durations during halide exchange originate from two distinct defect-mediated reconstruction processes with different activation energies.

2) Structural transition on mechanochromic organic dyes. Mechanochromic luminescence refers to mechanical-stimuli-responsive reversible color changes of solid-state emissive dyes. Recently, phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles (PBs) have been developed as a new class of highly emissive solid-state fluorophores that exhibit versatile mechanochromic properties.<sup>3</sup> For instance, emission color of the crystalline powder of PBs changes from green to orange during the mechanical stimulus, suggesting a transition from crystalline phase to amorphized structures. In this study, we monitored the structural changes of mechanochromic dyes under the fluorescence microscope with a mortaring system.

We thank Prof. Suguru Ito (Yokohama National University) for preparation of mechanochromic dyes. This work was partially supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers JP18H01944, JP18H04517, JP20H04673, and others.

1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5105. 2) I. Karimata, T. Tachikawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* in press. 3) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4988.

## Emissive Molecular Crystals with Ordered Packing Arrangements

(<sup>1</sup>*Faculty of Science, Shizuoka University*;) ○Tomohiro Seki<sup>1</sup>

**Keywords:** Gold complex; Phase transitions; Single crystal; Photoluminescence.

Recently, various stimuli-responsive molecular crystals exhibiting their property changes or mechanical movements under temperature change/photoirradiation have been attracted significant attentions. In general, properties of molecular crystals are different from those of the corresponding individual molecules. This is because the properties of these molecular crystals depend not only on a molecular structure but also on a molecular arrangement and the pattern of intermolecular interactions in the crystalline lattice. Therefore, when molecular arrangement changes, i.e., phase transitions, take place under some external stimulation, the molecular crystals often display their property changes, for example chromic luminescence and mechanical movements. Our group has intensively developed stimuli-responsive molecular crystals prepared based on a series of gold complexes. So far, we have reported unique responses of the crystals which are initiated by mechanical stimulation, photoirradiation, and temperature changes. Herein, we report our gold complexes that exhibit i) luminescent mechanochromism, ii) salient effect, and iii) ferroelastic properties in which their single crystallinities are retained even after applying external stimulation.

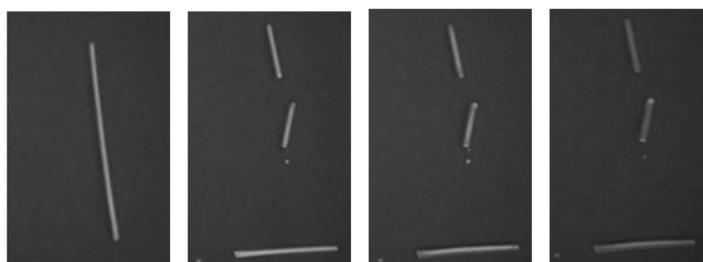
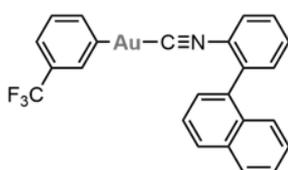
Studies of single-crystal-to-single-crystal phase transitions are attractive because their precise structure analyses are possible by means of X-ray diffraction techniques. Typically, single-crystal-to-single-crystal phase transitions are induced by solvent vapor or temperature change. Contrary, mechanical stimulation is rarely utilized to initiate single-crystal-to-single-crystal phase transitions. Our group have reported mechano-induced single-crystal-to-single-crystal phase transitions of several gold complexes with luminescent mechanochromic properties.<sup>[1-4]</sup> We revealed their precise molecular packing even after the phase transitions to clarify the mechanism of their luminescent mechanochromism.

Salient effect is a rapid movement and jumping phenomenon of molecular crystals typically initiated by phase transitions in response to external stimuli. Typically, characterization of the relationship between microscopic strain accumulated during phase transitions and macroscopic mechanical motions is difficult to identify. Our group reported salient effect of a gold complex triggered by photoexcitation.<sup>[5,6]</sup> Very recently, we also reported another gold complex showing salient effect by cooling.<sup>[7]</sup> DSC analyses indicate the thermal phase transition of the crystals to initiate salient effect. Temperature-dependent single-crystal XRD analyses exhibit anisotropic changes of the molecular arrangement occur in this crystal. The crystallographic *a* axis contracts upon cooling while the *b* axis expands. In addition, a detailed observation of macroscopic changes of the crystal morphology bridges the gap between macroscopic mechanical responses and microscopic changes of the crystal structure.

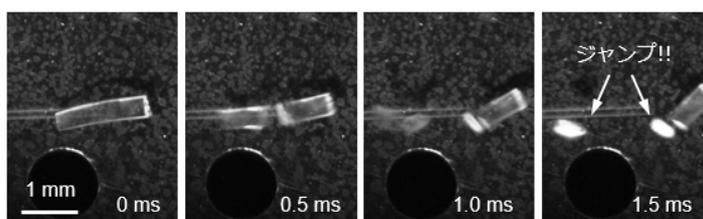
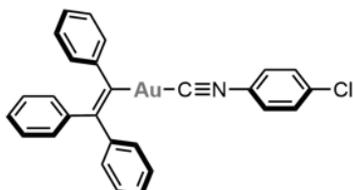
Ferroelasticity is the phenomenon in which molecular crystals plastically bent with a spontaneous strain under mechanical pushing through a twinning deformation. Ferroelasticity

has been typically reported only in alloys. Organic-based ferroelastic molecular crystals have been rarely reported so far. Recently, we found that a gold complex can show a ferroelastic behavior as well as blue photoluminescence.<sup>[8]</sup> By applying mechanical pushing to the crystal, it bent plastically with a bending angle of 45°. This bent crystal retains its blue emission, indicating that its photoluminescence property is stable against bending deformation. Single-crystal XRD analyses of the bent crystal reveal that a crystal twinning takes place, i.e., the relative orientation of the packing arrangement is altered in the bending moiety. The single crystal of this gold complex exhibited the stress-strain hysteresis curve which is typical for ferroelastic materials.

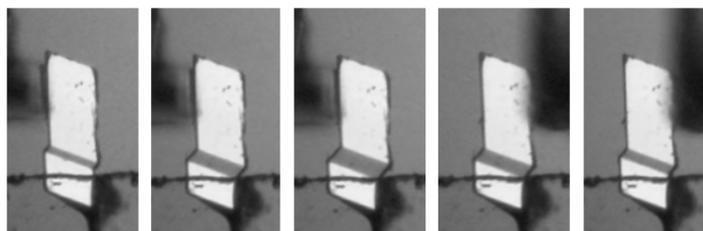
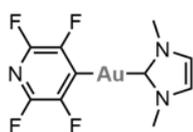
### Mechanochromism



### Salient effect



### Ferroelastic property



### References

- [1] H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2009.
- [2] T. Seki, K. Sakurada, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828–12832.
- [3] T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, S. Seki, H. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1968–978.
- [4] T. Seki, H. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4322–4329.
- [5] T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, H. Ito, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1491–71497.
- [6] K. Sakurada, T. Seki, H. Ito, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7217–7220.
- [7] T. Seki, T. Mashimo, H. Ito, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4185–4191.
- [8] T. Seki, C. Feng, K. Kashiya, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8839–8843.

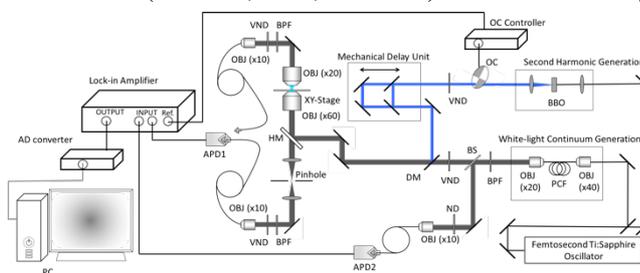
## Femtosecond Pump-Probe Microspectroscopy for Emissive Organic Solids

(Graduate School of Science and Engineering, Ehime University) ○Yukihide Ishibashi

**Keywords:** Time-resolved spectroscopy; Organic nanocrystals; Transient absorption microspectroscopy; Excited-state relaxation dynamics

Ultrafast time-resolved microspectroscopy is a fruitful technique to observe the dynamics of excited states and intermediates for photochemical processes in organic solids, which can help us gain rational designs of organic solids nanoaggregates having high emission yield and novel photo-functions. Usually, the signal detections in the time-resolved microspectroscopy are classified into two, emission and transient absorption. When emission of organic solids is detected, the detection sensitivity is high, and the temporal resolution is a few hundreds of picoseconds (ps). However, the target is limited to highly emissive materials. These indicate that the time-resolved fluorescence (e.g., time-correlated single-photon counting) technique makes it difficult to observe initial events of the photochemical processes in a few ps time scale. On the other hand, when transient absorption (transmitted light) of the solids is used for the detection, generally all the transient species are observed, and the temporal resolution becomes higher than that of the fluorescence by using a femtosecond laser pulse. Along with this, line, we have developed the novel femtosecond pump-probe microspectroscopic system and applied it to the elucidation the excited-state relaxation processes of single organic crystals having the size of a few micrometers.<sup>1-3</sup> Furthermore, when the size of the organic solids is smaller than the focusing beam diameter, the gain of the transient signal in the absorption-based mode becomes low because the photodetector detects the stray light which does not transmit a nanocrystal. To avoid detecting the stray light and increase the transient signal gain, we proposed the femtosecond pump and back-scattering-light probe technique to measure the nanometer-sized organic solids. As a result, we succeeded in the measurement of the excited-state relaxation dynamics of single nanocrystals.<sup>1</sup> In the presentation, we introduce two organic crystals results by using the developed femtosecond pump-probe spectroscopic system.

Figure 1 shows a schematic illustration of the developed experimental setup, where the output of a femtosecond Ti: Sapphire oscillator (790 nm, 1 W, 80 MHz) was used as a light source. The pump pulse was the second harmonics (395 nm) of the fundamental light of the oscillator, and the probe pulse was the super-continuum generated by focusing the fundamental light into the photonic crystal fiber. Pump and probe lights were co-linearly focused on a sample organic solid

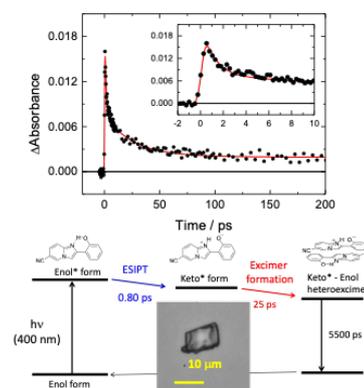


**Figure 1.** Schematic illustration of the developed pump-probe microspectroscopic system.

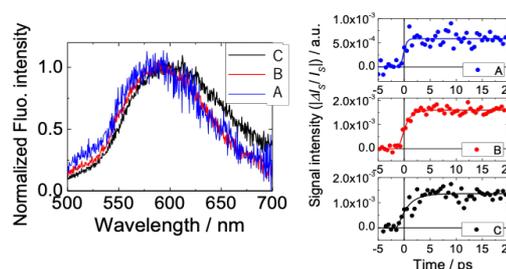
with an objective lens (60x, NA=0.70). The transmitted probe light was collected with another objective lens and detected with an avalanche photodiode (APD) combined with a lock-in amplifier as an absorption-based mode. The spatial and temporal resolutions of 700 nm and 350 fs, respectively. Here, we applied this absorption-based setup to single organic microcrystal of 6-Cyano-2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridine (10  $\mu\text{m}$   $\times$  15  $\mu\text{m}$ ) showing three crystalline polymorphs with different molecular packings (herringbone-like, antiparallel dimer stacking and two slip-stacked, parallel stacking modes) and polymorph-dependent excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) emission.<sup>3</sup> In the case of the single microcrystal having the antiparallel dimer stacking, the transient signal due to the excited-state absorption of the enol decayed with the time constants of 0.8 ps and 25 ps and remained long-lived species in Figure 2. The 0.8-ps time constant was assigned to the ESIPT process, close to that in THF. After the ESIPT process, the heteroexcimer between excited keto and neighboring ground enol molecules was formed with a time constant of 25 ps and emitted in a few ns time scale. Comparing the results of three polymorphs, we demonstrated that the time constants of the ESIPT process and the heteroexcimer formation strongly depended on the molecular packings.

The second result is the excimer formation dynamics of single  $\alpha$ -form perylene nanocrystals having the size distribution of 100 to 500 nm.<sup>1</sup> In this measurement, we used a back-scattering light of the sample through the confocal optical setup as a probe one. Probe wavelength was set to 630 nm, where the rise curve due to the excimer formation was obtained. Considering that the peak wavelength of the excimer emission was blue-shifted as the perylene nanocrystal size became small,<sup>3</sup> we also measured the emission spectrum of the identical nanocrystal. The representative results are shown in Fig. 3. The time constant of the excimer formation in each panel was different (0.3 ps for A, 1.2 ps for B, and 1.9 ps for C), which was shorter than that of the bulk crystal (3 ps). When the emission peak wavelength appeared in the shorter wavelength, the time constant became shorter. This result indicated the faster excimer formation in smaller perylene nanocrystal. We demonstrated the size-dependent excited-state dynamics of single organic nanocrystals.

1) Y. Ishibashi, T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 2951. 2) Y. Ishibashi, Y. Inoue, T. Asahi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, 14, 1304. 3) Y. Ishibashi, M. Murakami, K. Araki, T. Mutai, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 11224. 4) T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1790.



**Figure 2.** Time profile of the transient absorbance at 500 nm and schematic illustration of the ESIPT and the sequential processes.



**Figure 3.** Representative emission spectra and time profiles of the transient signals of three single perylene nanocrystals.