

Thu. Mar 23, 2023

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF

[K402-2am] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2am-01] Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs○KITAGAWA Susumu¹ (1. Kyoto University)

9:05 AM - 10:05 AM

[K402-2am-02] New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs○Ryota Sakamoto¹ (1. Tohoku University)

10:10 AM - 10:40 AM

[K402-2am-03] Fabrication of soft materials based on PCP/MOF○Furukawa Shuhei¹ (1. Kyoto Univ)

10:40 AM - 11:10 AM

[K402-2am-04] Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets○Masaru Kubo¹ (1. Hiroshima University)

11:10 AM - 11:40 AM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2am] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Zettsu, Tadashi Taniguchi

9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2am-01] Recent development of the atom-resolved electron microscopy○Yuichi Ikuhara^{1,2,3} (1. University of Tokyo, 2.

Japan Fine Ceramics Center, 3. Tohoku

University)

9:05 AM - 9:50 AM

[K401-2am-02] Applications of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI○Hdeyuki Jippo¹ (1. Fujitsu Limited)

9:50 AM - 10:20 AM

[2K40101-04-4add] Incubation Time

10:20 AM - 10:30 AM

[K401-2am-03] Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials.○Tomoyasu Yokoyama¹ (1. Panasonic Holdings Corporation)

10:30 AM - 11:00 AM

[K401-2am-04] Application of informatics methods to material science○Yuta Tsuji¹ (1. Kyushu University)

11:00 AM - 11:30 AM

[2K40101-04-7add] Incubation Time

11:30 AM - 11:40 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2am] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo

9:00 AM - 11:40 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2am-01] Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-○Shuzi Hayase Hayase¹ (1. The University of Elector-Communications)

9:10 AM - 10:00 AM

[2K40501-04-3add] Incubation Time

10:00 AM - 10:10 AM

[K405-2am-02] Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules○Tsutomu Miyasaka¹ (1. Toin University of Yokohama)

10:10 AM - 10:40 AM

[K405-2am-03] Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals○Takaya Kubo¹, Wang Haibin¹, Hiroshi Segawa¹ (1. The University of Tokyo)

10:40 AM - 11:10 AM

[K405-2am-04] The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules○Taizo Masuda¹ (1. Toyota Motor corporation)

11:10 AM - 11:40 AM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF

[K402-2pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2pm-01] The Newest PCP/MOF Commercialization Trends, Spring 2023

○Masakazu Higuchi¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[K402-2pm-02] Instant deodorant product using PCP/MOF

○OHARA Shokichi¹, WAKI Kouichi¹ (1. Ohara Paragium Chemical Co., Ltd.)

1:30 PM - 2:00 PM

[K402-2pm-03] Adsorption separation processes utilizing gate adsorption behavior on flexible PCPs/MOFs

○Shotaro Hiraide¹ (1. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

2:10 PM - 2:40 PM

[K402-2pm-04] Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials

○Hirofumi Yoshikawa¹ (1. Kwansei Gakuin University)

2:40 PM - 3:10 PM

[2K40205-08-6add] Incubation Time

3:10 PM - 3:35 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2pm] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo

1:00 PM - 3:40 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2pm-01] Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source

○Noritaka Usami¹ (1. Nagoya University)

1:00 PM - 1:50 PM

[2K40505-08-2add] Incubation Time

1:50 PM - 2:00 PM

[K405-2pm-02] Trends in Research and Development of CuInSe₂ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells

○SHOGO ISHIZUKA¹ (1. AIST)

2:00 PM - 2:30 PM

[K405-2pm-03] Current Status and Prospects of Cu₂O Tandem Solar Cells

○Soichiro Shibasaki¹, Naoyuki Nakagawa¹, Yuya Honishi¹, Yukitami Mizuno¹, Mutsuki Yamazaki¹, Atsushi Wada¹, Sara Yoshio¹, Yasutaka Nishida¹, Kanta Sugimoto¹, Junji Sano¹, Maho Hayase¹, Kazushige Yamamoto¹ (1. Toshiba Corporation)

2:30 PM - 3:00 PM

[K405-2pm-04] Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials

○Yutaka Matsuo¹ (1. Nagoya University)

3:00 PM - 3:30 PM

[2K40505-08-6add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2pm] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Kozo Tamura

1:20 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2pm-01] From Materials Informatics to Process Informatics

○Mikiya Fujii¹ (1. Nara Institute of Science and Technology)

1:20 PM - 1:50 PM

[K401-2pm-02] Implementation of Neural Network Potential

○Satomichi Nishihara¹ (1. AdvanceSoft Corp.)

1:50 PM - 2:20 PM

[2K40105-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[K401-2pm-03] Interdisciplinary utilization of scientific principles for materials R&D: Materials Curation®

○Michiko Yoshitake¹ (1. National Institute for

Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

[K401-2pm-04] Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning

○HISATSUGU YAMASAKI¹ (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION)

3:00 PM - 3:30 PM

[2K40105-08-6add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2vn] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Nobuyuki Zettsu
4:10 PM - 5:00 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2vn-01] MI Software System and Applications for Finding Physicochemical Features that Improve Material Properties

○Shiori Nagai¹ (1. SHIMADZU CORPORATION)

4:10 PM - 4:40 PM

[2K40109-09-2add] Discussion

4:40 PM - 5:00 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2vn] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
4:10 PM - 5:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2vn-01] Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy

○Akinori Saeki¹ (1. Osaka University)

4:10 PM - 4:40 PM

[K405-2vn-02] Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics

○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

4:40 PM - 5:10 PM

K403

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of new paradigm

of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

[K403-2pm] Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiko Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi
1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2pm-01] Coherent vibrations and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies

○Munetaka Iwamura¹ (1. Toyama University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K403-2pm-02] Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants

○Yoshiyuki Kageyama¹ (1. Hokkaido University)

1:35 PM - 2:05 PM

[K403-2pm-03] Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope

○Noriyuki Kodera¹ (1. Kanazawa Univ.)

2:05 PM - 2:35 PM

[K403-2pm-04] Neuronal cargo transport by multiple motor proteins

○Kumiko Hayashi¹ (1. Tohoku University)

2:35 PM - 3:05 PM

[K403-2pm-05] Autonomous Disassembly of Circadian Clock System at Dawn

○Shuji Akiyama^{1,2} (1. IMS, 2. SOKENDAI)

3:05 PM - 3:35 PM

C1311

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[C1311-2am] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Aiko Fukazawa, Hisako Hashimoto, Shigeyuki Masaoka, Shintaro Ida, Takahiko Kojima
9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2am-01] A new strategy for gas purification using Ni/PoxIm complexes or frustrated Lewis

pairs

○Yoichi Hoshimoto¹ (1. Faculty of Engineering, Osaka University)

9:00 AM - 9:20 AM

[C1311-2am-02] Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry

○Wonwoo Nam¹ (1. Ewha Womans University)

9:20 AM - 9:50 AM

[C1311-2am-03] Bond cleavage and catalysis based on nucleophilic activation via metal → Z-type ligand interaction

○Hajime Kameo¹ (1. Osaka Metropolitan University)

9:50 AM - 10:10 AM

[C1311-2am-04] Catalytic Reduction of CO₂ based on molecular Fe, Co and Cu complexes

○TAI CHU LAU¹ (1. City University of Hong Kong)

10:20 AM - 10:50 AM

[C1311-2am-05] Electrosynthesis-coupled CO₂ reduction and hydrogen evolution reactions

○Jianlin Shi¹ (1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

10:50 AM - 11:20 AM

[C1311-2am-06] Exploring spin functions in metal-organic frameworks

○Nobuhiro Yanai¹ (1. Kyushu University)

11:20 AM - 11:40 AM

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[C1311-2pm] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisashi Shimakoshi, Jumpei Ueda, Ryotaro Matsuda, Teppei Yamada, Yoshiaki Nishibayashi, Yuichi Negishi

1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2pm-01] Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

○Hai-Long Jiang¹ (1. University of Science and Technology of China)

1:00 PM - 1:30 PM

[C1311-2pm-02] Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

○SUJIT GHOSH¹ (1. IISER Pune, India)

1:30 PM - 2:00 PM

[C1311-2pm-03] Supramolecular framework catalyst: New strategy for small/organic molecule transformations

○Mio Kondo^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-2pm-04] Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

○YAN ZHU¹ (1. Nanjing University)

2:30 PM - 3:00 PM

[C1311-2pm-05] Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

○Takafumi Yamamoto¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-2pm-06] Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

○Toshikazu Ono^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University)

3:20 PM - 3:40 PM

K403

Symposium | Special Program | XAFS for Chemists—Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

[K403-2am] XAFS for Chemists— Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma

9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2am-01] Fundamentals of XAFS

○Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. ReHES, Tokyo Metropolitan University)

9:05 AM - 9:55 AM

[K403-2am-02] Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS

○Seiji Yamazoe^{1,2} (1. Tokyo Metropolitan

University, 2. PRESTO)

9:55 AM - 10:25 AM

[K403-2am-03] XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts○Yuta Hashiguchi^{1,2}, Isao Nakamura³, TetsuoHonma⁴, Toshiyuki Matsushita¹, HarunoMurayama², Makoto Tokunaga², TadahiroFujitani³ (1. UBE Corporation, 2. Kyushu

University, 3. AIST, 4. JASRI)

10:25 AM - 10:50 AM

[K403-2am-04] Application of XAFS in organometallic chemistry○Yuta Uetake^{1,2,3} (1. Osaka University, 2. ICS-

OTRI Osaka Univ., 3. RIKEN BDR)

10:50 AM - 11:15 AM

[K403-2am-05] Operando XAFS imaging analysis of real solid materials○Hirosuke Matsui¹ (1. Nagoya University)

11:15 AM - 11:40 AM

K102

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

[K102-2pm] Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

Chair, Symposium organizer: Akinori Saeki, Hiroko Yamada, Yutaka Ie

1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-2pm-01] Synthesis and Properties of

Perfluorocubane with Electron Affinity

○Midori Akiyama¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:20 PM

[K102-2pm-02] Light-Driven Radical Organocatalysis○Hirohisa Ohmiya¹ (1. Kyoto University)

1:20 PM - 1:45 PM

[K102-2pm-03] Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System○Harunobu MITSUNUMA^{1,2}, Hiromu FUSE¹, YuIRIE¹, Masaaki Fuki³, Yasuhiro KOBORI³,Kosaku KATO⁴, Akira TAMAKATA⁴, MasahiroHIGASHI⁵, Motomu KANAI¹ (1. The Univ. of

Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. Kobe Univ., 4. Toyota

Technological Institute, 5. Kyoto Univ.)

1:45 PM - 2:05 PM

[K102-2pm-04] Photoregulation of the Membrane

Potential of Living Cells with Ferrocene-

Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules

○Tatsuya Murakami^{1,2} (1. Toyama Pref. Univ.,
2. Kyoto Univ.)

2:05 PM - 2:30 PM

[K102-2pm-05] Visible-to-UV photon upconversion○Nobuhiro Yanai¹ (1. Kyushu University)

2:30 PM - 2:55 PM

[K102-2pm-06] Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes○Susumu Oda¹, Bungo Kawakami¹, YukiYamasaki¹, Masaru Horiuchi^{1,2}, TakujiHatakeyama² (1. Kwansei Gakuin University,

2. Kyoto University)

2:55 PM - 3:15 PM

[K102-2pm-07] Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices○Keisuke Tajima¹, Kyohei Nakano¹ (1. RIKEN
CEMS)

3:15 PM - 3:40 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF

[K402-2am] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2am-01] Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs

○KITAGAWA Susumu¹ (1. Kyoto University)

9:05 AM - 10:05 AM

[K402-2am-02] New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs

○Ryota Sakamoto¹ (1. Tohoku University)

10:10 AM - 10:40 AM

[K402-2am-03] Fabrication of soft materials based on PCP/MOF

○Furukawa Shuhei¹ (1. Kyoto Univ)

10:40 AM - 11:10 AM

[K402-2am-04] Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets

○Masaru Kubo¹ (1. Hiroshima University)

11:10 AM - 11:40 AM

PCP/MOF 材料の化学と機能開拓の最新動向

(京大高等研究院 iCeMS) ○北川 進

Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs

(iCeMS, Institute for Advanced Study, *Kyoto University*)○Susumu Kitagawa

The current status and prospects of the chemistry and applications of 2nd to 4th generation-type MOFs are discussed. The 3rd 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 with “HAD” attributes are rapidly developing and discussed, including their prospects. Details are quickly growing and are discussed, including their prospects.

Keywords: Porous Coordination Polymer, Metal-Organic Framework, Storage, Separation, Sensing

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 m²/g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 は驚きをもって迎えられた。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またはSoft porous crystal)^{1,2}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³⁻⁶。

1) S.Horike and S.Kitagawa, *Nature Chemistry*, **2009**,1,695. Soft Porous Crystal

2) N.Hosono, S.Kitagawa, et al.,*Angew. Chem.Int. Ed.*, 2020, 59, 15325. Review article for dynamic MOF

3) S.Kitagawa, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 2015, 54,10687. Editorial for 3rd and 4th generation

4) S.Kitagawa, *Acc.Chem.Res.*, 2017,50,514. Commentary for 4th generation

5) S.Horike, S.Kitagawa, et al.,*Angew. Chem.Int. Ed.*, 2020, 59, 6652. Review article for melting MOF

6) S.Horike and S.Kitagawa, *Nature Materials*,**2022**,21,983. Development of Porous Materials and their

future prospect

二次元 PCPs/MOFs/COFs の新展開

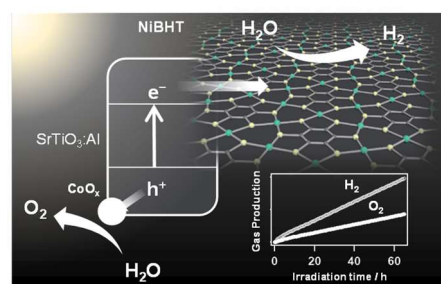
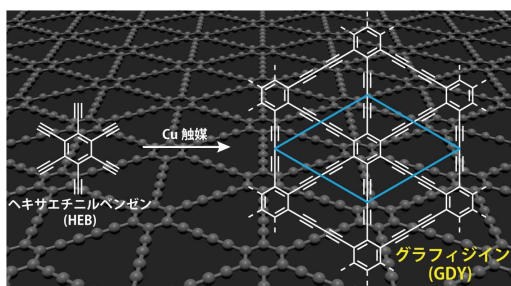
(東北大院理) ○坂本 良太¹

New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs (¹Graduate School of Science, Tohoku University) ○ Ryota Sakamoto¹

Nanosheets, two-dimensional materials whose ultimate thickness reaches monatomic layers, are attracting attention as novel nanomaterials, and electronics, spintronics, and photonics using nanosheets as active materials are being vigorously studied to bring about breakthroughs. Currently, the mainstream nanosheets are inorganic nanosheets represented by graphene and transition metal dichalcogenides. The rise of inorganic nanosheets has also accelerated research on their counterparts, molecular nanosheets, which include organic constituents. Among PCPs, MOFs, and COFs, those with two-dimensional structures are a kind of molecular nanosheets, and their research is being promoted from both basic and applied aspects, including their stacked form. In this presentation, the speaker will discuss two-dimensional PCPs, MOFs, and COFs, focusing on the speaker's research results.

Keywords : 2D Material; Nanosheet; PCP; MOF; COF

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目を集めており、ナノシートを活物質とするエレクトロニクス・スピントロニクス・フォトンクスがブレイクスルーをもたらすべく精力的に研究されている。現在主流のナノシートは、グラフェンや遷移金属ジカルコゲニドに代表される無機ナノシートである。無機ナノシートの隆盛は、有機分子を含むカウンターパートである分子性ナノシートの研究も加速している。PCPs/MOFs/COFsのうち、二次元構造を有する物質群は分子性ナノシートの一種であり、その積層体も含め基礎応用の両面から研究が推進されている。本講演では、演者の研究成果を中心に、二次元 PCPs/MOFs/COFs について言及する¹⁻⁵。



- 1) J. Guan et al. *ACS Catal.* **2022**, 12, 38812. 2) J. Komeda et al. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 3677. 3) T. G. Do et al. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 9159. 4) T. Pal et al. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5218. 5) R. Matsuoka et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 2730. 6) R. Sakamoto et al. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 22189. 7) T. Nomura et al. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, 2, 054204. 8) X. Sun et al. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 8078. 9) A. Rapakousiou et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8443. 10) T. Tsukamoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5359. 11) R. Matsuoka et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3145. 12) R. Sakamoto et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3526. 13) R. Sakamoto et al. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6713. 14) K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4681. 15) T. Kambe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2462.

PCP/MOF のソフトマテリアル化

(京大 iCeMS¹) ○古川 修平¹

Fabrication of soft materials based on PCP/MOF (¹*Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*) ○Shuheï Furukawa¹

Designed porosity in coordination materials such as PCP/MOF relies on highly ordered crystalline networks, which provide stability upon solvent removal. However, the requirement for crystallinity often impedes control of higher degrees of morphological versatility or materials processing. A recent trend in the field is to explore an opportunity to design materials with less ordered, more defects and softer materials. Escaping from the ordered crystalline states gives us a practical benefit, such as the processability of multifunctionality and a challenge to understand a fundamental structure-property relationship. This is because it is more difficult to determine the structure of less ordered or amorphous materials. In this talk, I summarize the recent development of porous soft materials based on PCP/MOF or related materials based on metal-organic polyhedra (MOP) and discuss a new application opportunity and fundamental challenge.

Keywords: Porous Materials, PCP/MOF, Soft Materials, Gels, Liquids

PCP/MOF は、一般的に結晶性である。結晶性であることは、(1) 溶媒除去時に材料内に安定に真空 (Permanent porosity) をもたらしのみならず (2) X 線回折を用いた構造同定が容易であることから、この分野が爆発的に発展した大きな理由の一つであるといえる。一方で、実際の応用を踏まえると、結晶性であることは最終的な材料形態の多様性をできないことから、デザインされた分子空間を維持したままソフトマテリアル化するという研究が、現在本研究分野における世界のトレンドの一つになっている。結晶性からの脱却は新しい材料設計や機能発現を与える一方で、その構造解析が困難になることから、基礎的な構造-機能相関を明らかにすることそのものが挑戦的な課題となる。本講演では、PCP/MOF のソフトマテリアル化に関して本研究分野の世界的トレンドを概観し、ポーラス液体、ポーラスゲルといった新しい材料を紹介する。特に、講演者が精力的に研究を行っている、金属錯体多面体 (MOP) を用いた PCP/MOF 様の材料開発に関しても言及する⁽¹⁾。



1) Assembling metal-organic cages as porous materials. E. Sánchez-González, M. Y. Tsang, J. Troyano, G. A. Craig, S. Furukawa. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 4876-4889.

噴霧液滴を利用した PCP/MOF の連続合成および形態制御

(広大院先進理工) ○久保 優

Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets
(Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

○Masaru Kubo

Scaled production and morphology control of PCP/MOF are key issues to utilize its excellent porous characteristics for various applications. We have developed new spray synthesis process for a continuous production and morphology control of PCP/MOF. In this method, spraying a precursor solution and subsequent heating allows to crystallize PCP/MOF crystals in the sprayed droplets with solvent evaporation in less than one second. We continuously synthesized HKUST-1 with a space-time yield up to 45.7 kg/m³/day and a BET surface area up to 1832 m²/g. This method allowed to combine HKUST-1 with functional nanoparticles by simply adding the nanoparticles into the solution. Magnetic Fe₃O₄ and catalytic Pd nanoparticles were incorporated into HKUST-1. Furthermore, the spray synthesis method could be applied to fabricate PCP/MOF film. By spraying the solution onto heated substrates, continuous HKUST-1 films were obtained in less than 3 min. This method enables to fabricate HKUST-1 films on various substrate.

Keywords : *Spray-drying; Aerosol-assisted synthesis; HKUST-1; Nanocomposite; Film formation*

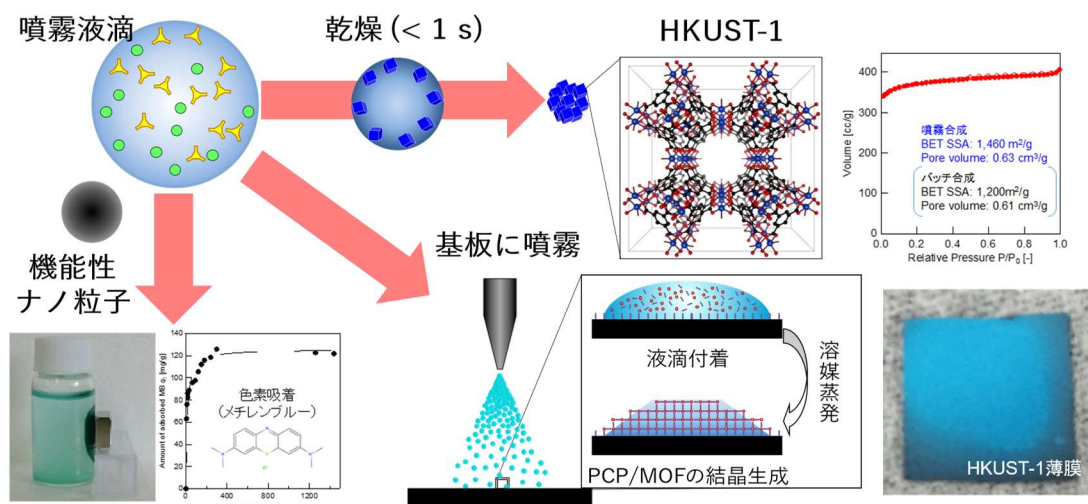
PCP/MOF はその均一な細孔径、高い比表面積から、吸着・分離・触媒などの様々な応用が期待される多孔質材料である。PCP/MOF が開発されてから数多くの結晶構造や応用が開発されているが、実用化の例はほとんどない。今後 PCP/MOF を社会実装するためには、より効率的な生産方法、特に連続的な PCP/MOF の合成プロセスを開発することが求められている。また機能性付与のためのナノ粒子との複合化や、薄膜など様々な形態制御技術も今後の PCP/MOF の活用のためには必要である。

我々の研究グループでは原料溶液を噴霧して液滴とした後に加熱することで PCP/MOF を連続合成する噴霧合成法を開発した¹⁾。このプロセスは蒸発誘起自己集合を利用したものであり、液滴から溶媒が蒸発することで濃度が急上昇し、液滴表面で1秒以下という非常に短時間で PCP/MOF ナノ粒子が形成される。このプロセスにより HKUST-1 を最大 45.7 kg/m³/day の空時収量で連続合成することに成功した²⁾。また得られた HKUST-1 の BET 表面積は最大 1832 m²/g となり、従来法と同等の細孔特性を示した。

噴霧合成法は、多くの工業プロセスにおいて粉体形成プロセスとして活用されている粒子を含む液を液滴として噴霧後に乾燥することで微粒子を形成する噴霧乾燥法から着想した手法である。そのため機能性ナノ粒子を原料溶液に加えることで、ナノ粒子量を制御したナノ粒子複合 PCP/MOF を容易に合成することが可能である。これまでに磁性ナノ粒子や触媒ナノ粒子、さらに複数種類のナノ粒子と HKUST-1 の複合を実証した。磁性ナノ粒子である Fe₃O₄ ナノ粒子との複合 HKUST-1 は、液中の色素を吸着除去し、その後外部磁場で回収可能な吸着剤としての応用が可能である³⁾。また触媒となる Pd ナノ粒子を複合することにより単一ナノ粒子よりも高い触媒活性を

示すことを明らかにした⁴⁾。

さらに噴霧合成法の短時間での結晶生成を活用し、加熱した基板上に液滴を連続的に付着させることでPCP/MOFの薄膜作製を行った⁵⁾。この方法により、HKUST-1薄膜をシリコンやガラス、ろ紙、多孔質アルミナなど様々な基材上に3分以下という短時間で作製できることを明らかにした。さらに繊維状物質であるカーボンナノチューブを噴霧溶液に添加することで、HKUST-1粒子同士が架橋された自立膜の作製にも成功した。



1) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, 245, 126. 2) M. Kubo et al., *Adv. Powder Technol.*, **2021**, 32, 2370. 3) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, 280, 227. 4) M. Kubo et al., *Adv. Powder Technol.*, **2022**, 33, 103701. 5) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, 312, 110771.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2am] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Zettsu, Tadashi Taniguchi

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K401-2am-01] Recent development of the atom-resolved electron microscopy
○Yuichi Ikuhara^{1,2,3} (1. University of Tokyo, 2. Japan Fine Ceramics Center, 3. Tohoku University)
9:05 AM - 9:50 AM
- [K401-2am-02] Applications of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI
○Hdeyuki Jippo¹ (1. Fujitsu Limited)
9:50 AM - 10:20 AM
- [2K40101-04-4add] Incubation Time
10:20 AM - 10:30 AM
- [K401-2am-03] Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials.
○Tomoyasu Yokoyama¹ (1. Panasonic Holdings Corporation)
10:30 AM - 11:00 AM
- [K401-2am-04] Application of informatics methods to material science
○Yuta Tsuji¹ (1. Kyushu University)
11:00 AM - 11:30 AM
- [2K40101-04-7add] Incubation Time
11:30 AM - 11:40 AM

原子分解能電子顕微鏡法の新展開

(東大総合¹・JFCC²・東北大 AIMR³) ○幾原 雄一^{1,2,3}

New Development of Atomic Resolution Electron Microscopy and Its Application (¹*Institute of Engineering Innovation, University of Tokyo*, ²*Nanostructures Lab., Japan Fine Ceramics Center*, ³*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*) ○Yuichi Ikuhara,^{1,2,3}

With the development of scanning transmission electron microscopy (STEM) using aberration correction, the atomic structures of interfaces in materials, and even individual single-atom columns, can be identified not only by their positions, but also by local composition and electronic states. In this presentation, we apply this new method to the observation and analysis of grain boundaries and interfaces of various ceramic materials, and introduce the essential understanding of the material design guidelines and the mechanism of functional properties.

Keywords : *Aberration corrector, STEM, Grain boundary, Segregation, Dislocation*

収差補正を用いた走査透過電子顕微鏡法(STEM)の登場により、材料中の界面の原子構造、さらには単原子カラム一個一個について、その位置や元素の識別のみならず、局所的な組成や電子状態の解析までもが可能となっている。また、電子顕微鏡内での精密応力印可や電子ビームの制御により、材料の破壊・変形や拡散などの動的な現象を高分解能で直接観察することも可能になってきている。たとえば、セラミック材料に種々のドーパントを微量添加するとその機械的特性や電気的特性が大きく変化するが、その原因や特性変化のメカニズムは不明であった。そこで我々は、収差補正 STEM 法をセラミックス界面の観察に適用し、ドーパントの偏析サイトを明らかにするとともに、原子分解能 EDS や EELS を併用して、偏析元素種の特定やその電子状態を計測することに成功している。これらの結果を、第一原理計算の結果と比較することで、ドーパントのメカニズムを解明することが可能となる。一方、材料の信頼性、寿命特性などを定量的に把握するためには、材料の破壊や変形の素過程を本質的に理解する必要がある。そこで、(S)TEM 内でのその場 (*in-situ*) 観察・評価技術が破壊および変形の素過程の観察に有用となる。我々は、TEM 内に高精度のナノインデンテーションを組み込みこむことで、転位運動の素過程、転位と粒界との相互作用、亀裂先端からの転位放出、粒界移動の素過程、双晶転位の運動など、これまでブラックボックスであった素過程を明らかにしてきた。本講演では、上述した収差補正 STEM 法を駆使し、これまでブラックボックスであった種々の材料現象の解明に取り組んできた結果について述べるとともに、MEMS 技術を導入した TEM ホルダーの開発と破壊・変形過程の原子レベル直接観察結果についても合わせて紹介する。

デジタルアニーラ×HPC×AI で実現する Computing as a Service (CaaS) 材料開発応用

(富士通¹) ○實宝 秀幸¹

Use cases of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI (¹Uvance Core Technology Unit, FUJITSU Limited) ○Hideyuki Jippo¹

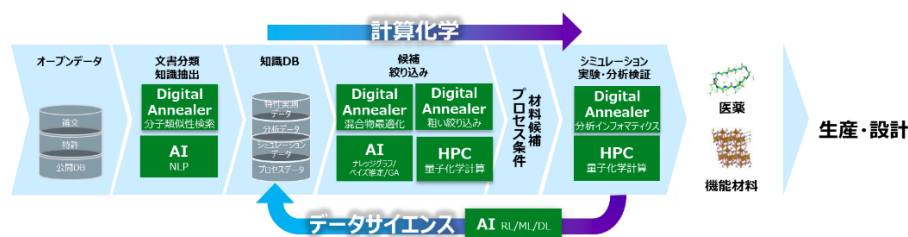
Use cases of material development application by Fujitsu Computing as a Service (CaaS) are introduced. CaaS consists of Digital Annealer × HPC × AI. In this presentation, we will introduce efforts that can be developed from R&D to mass production, such as material optimization for molecular and mixture design, feature extraction from measured spectra and images, fusion of material search and product design, and yield improvement through the control of material property variation.

In the material optimization, the stable structure of the molecule was able to be searched in high speed and precision by the fusion of Digital Annealer and HPC. In addition, it has become possible to design mixtures in response to data shortage problems. In the feature extraction, a regularization technique was developed to extract minute differences in measurement spectra such as X-ray and IR. As a technology to eliminate bottlenecks in design and mass production, we developed a combination technology of mixture design and CAE, and a robust optimization technology considering manufacturing variations.

Keywords : Molecular Design; Mixture Design; Feature Extraction; Robust Optimization

富士通が提唱する Computing as a Service (CaaS)による材料開発応用事例を紹介する。CaaS はデジタルアニーラ×HPC×AI で構成される。本講演では、分子設計や混合物設計などの材料最適化、計測データや画像データからの特徴量抽出、材料探索と製品設計の融合、材料特性ばらつき制御による歩留まり改善など、研究開発から量産まで支援する取り組みを紹介する。

材料最適化では、デジタルアニーラによる粗視的探索と HPC による微視的探索を融合して、高速かつ精密に分子の安定構造を探索できた。また、実際の開発現場で頻出のデータ不足問題に対応した混合物設計が可能となった。特徴量抽出では、X 線や IR などの計測スペクトルにおいて、材料や製造条件に起因する微小な差異を抽出する正規化技術を開発した。設計や量産現場で発生するボトルネックを材料の観点で解消する技術として、混合物設計と CAE の連成技術、および製造ばらつきを考慮したロバスト最適化技術を開発した。本講演では事例を中心に紹介する。



10:20 AM - 10:30 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[2K40101-04-4add] Incubation Time

有機－無機ハイブリッド材料におけるデータ駆動型探索技術の確立

(パナソニック ホールディングス株式会社¹⁾) ○横山智康¹

Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials (¹ *Technology Division, Panasonic Holdings Corporation*) ○Tomoyasu Yokoyama¹

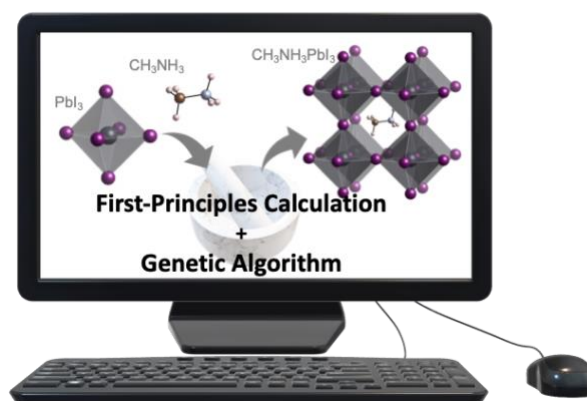
Organic-inorganic hybrid materials (OIHMs) have been attracting attention, especially for perovskite solar cells. Because of the huge number of combinations of organic molecules and inorganic elements, a data-driven approach is expected to greatly improve the efficiency of material exploration for OIHMs. However, when searching for unknown OIHMs without experimental data, there are two challenges: predicting crystal structure and predicting material properties for OIHMs.

We have solved the former challenge by combining genetic algorithms and DFT calculations¹⁾ and the latter by applying the DFT/3D-RISM method²⁾, which is used for solid-liquid interface simulations. The two new schemes make it possible to predict realistic structures and properties of OIHMs without experimental data with significantly reduced computational costs.

Keywords : *materials informatics; first-principles calculations; data-driven science; organic-inorganic hybrid materials; perovskite solar cells*

近年、有機材料と無機材料を融合した「有機－無機ハイブリッド材料」が、これまでにない高機能な物性を発現するとして、ペロブスカイト太陽電池を中心に注目を集めている。このような有機－無機ハイブリッド材料は有機分子と無機元素の膨大な組み合わせが存在し、従来の材料開発では最適材料を見出すのが困難であるため、データ駆動型探索による効率化が大いに期待されている。しかし、実験データなしに未知の有機－無機ハイブリッド材料を探索する場合、「構造予測」と「物性予測」という二つの課題があった。

我々は一つ目の「構造予測」の課題に対し、遺伝的アルゴリズムと DFT 計算を組み合わせた手法¹⁾を、二つ目の「物性予測」の課題に対し、固液界面の計算で使用する DFT/3D-RISM 法²⁾を、それぞれ適用することでこれらの課題を解決した。本講演では、その詳細を紹介するとともに、今後の展望について述べる。



1) T. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 2023.

2) T. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. C* **2021**, 45, 31.

情報科学的手法の物質科学への応用

(九大総理工) 辻 雄太

Application of Informatics Methods to Material Science (*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Yuta Tsuji

Trial-and-error experimental methods based on experience and intuition have played a central role in materials development in the chemical field. It has taken a long time and at great cost to discover new materials and put them into practical use. Recently, Materials Informatics, a data-driven science that derives desired structures and candidate materials based on accumulated data and information, has become increasingly important. In this talk, the speaker will introduce topics related to the application of informatics methods to materials science, which he has been working on. Particularly, some of his research results will be introduced, focusing on the search for functional materials by swarm intelligence and the application of graph theory to materials science.

Keywords : *Information Science; Mathematical Science; Computational Science; Mathematical Chemistry*

化学分野の材料開発では、経験と勘に基づく試行錯誤の実験手法が中心的な役割を担ってきた。新しい材料を発見し、実用化するためには、長い時間と多大なコストが必要であった。最近では、蓄積されたデータや情報をもとに、目的の構造や材料候補を導き出すデータ駆動型の科学マテリアルズ・インフォマティクス的重要性が高まっている。本講演では、講演者がこれまで取り組んできた情報科学的手法の物質科学への応用に関する話題を紹介する。特に、群知能による機能性物質材料探索およびグラフ理論の物質科学への応用に焦点を当て、研究成果の一部を紹介する。

本講演の前半では、群知能の一種である粒子群最適化法と密度汎関数計算を用いた手法によるナノクラスター触媒の探索についての研究の成果を紹介する¹⁾。メタンの直接変換のための触媒として、Fe、Co、Ni、Cu、Znのナノクラスターに着目し、それらの金属ナノクラスターが吸着種として安定化する C₁ フラグメント (CH₄、CH₃、CH₂、CH、C) の種類が、金属種によってどのように変化するかを網羅的に検討した結果を紹介する。

本講演の後半では、グラフ理論の物質科学への応用について紹介する²⁾。点とそれを結ぶ線で表される物体をグラフと呼び、グラフの性質を解析する数学の一分野がグラフ理論である。グラフは、道路や電気回路などにも見られ、その応用範囲は広い。物質も原子と結合からなるグラフとみなせるので、グラフ理論の対象である。本講演では、グラフ理論の概念である中心性をキーワードとして、分子軌道理論とグラフ理論の橋渡しをする。さらに、それらの関係性を利用することで、物性予測、特に金属クラスターの束縛エネルギー（結合エネルギー）の予測が可能であることを示す。

1) Hori, M.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14004-14015.

2) Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *ACS Omega* **2021**, *6*, 1339-1351.

11:30 AM - 11:40 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[2K40101-04-7add] Incubation Time

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2am] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K405-2am-01] Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-
○Shuzi Hayase Hayase¹ (1. The University of Elector-Communications)
9:10 AM - 10:00 AM
- [2K40501-04-3add] Incubation Time
10:00 AM - 10:10 AM
- [K405-2am-02] Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules
○Tsutomu Miyasaka¹ (1. Toin University of Yokohama)
10:10 AM - 10:40 AM
- [K405-2am-03] Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals
○Takaya Kubo¹, Wang Haibin¹, Hiroshi Segawa¹ (1. The University of Tokyo)
10:40 AM - 11:10 AM
- [K405-2am-04] The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules
○Taizo Masuda¹ (1. Toyota Motor corporation)
11:10 AM - 11:40 AM

錫系ペロブスカイト太陽電池の現状と将来展望

(電通大) 早瀬修二

Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-
(Info Powered Energy System Research Center, The University of Electro-Communications)
Shuzi Hayase

The efficiency of the lead halide perovskite solar cells (Pb-PVK PV) reached 25.7%. Tin based halide perovskite solar cells (Sn based PVK PV) follows the Pb-PVK PV. The Sn based PVK PV includes tin halide perovskite solar cells (Sn-PVK PV) and tin lead alloyed perovskite solar cells (SnPb-PVK PV). The former and the latter are expected as Pb-free PVK PVs and bottom cells with narrow bandgap for all perovskite tandem solar cells. The bandgap of the Sn based PVK PV is between 1.2 eV and 1.4 eV, which gives theoretical efficiency (Shockley-Queisser limit) higher than 1.5-1.7 eV of the Pb-PVK PV. However, the efficiency is not as high as that of the Pb-PVK PV because of the higher defect densities in the lattice and the grain boundary, and the band energy level mismatching. These efficiencies have been improved by solving these issues. The efficiency of Sn PVK PV and SnPb PVK PV is now 13-14 %, and 23-14%, respectively. How to enhance these efficiencies including our approaches are reviewed and the future direction is discussed.

Keywords : Perovskite solar cell; Pb free: Tin lead halide perovskite; Tandem; Narrow bandgap

1. はじめに: ハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池(Pb-PVK PV)の効率は 25.7% に達し、セル面積は大きく異なるが単結晶シリコン太陽電池の効率(26.7%)に肉薄している¹⁾。現在大面積化、高耐久性化に向けたモジュール作製研究が盛んになっている。Pb-PVK PV を追って、ハロゲン化錫系ペロブスカイト太陽電池(Sn based PVK PV)の基礎研究が注目されている。Pb based PVK PV の中でハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池(Sn-PVK PV)とハロゲン化錫鉛アロイ化ペロブスカイト太陽電池(SnPb-PVK PV)の研究が進んでおり、前者は鉛を含まない太陽電池(Pb free PVK PV)として、後者は全ペロブスカイトタンデム太陽電池の狭バンドギャップボトム層として期待されている。また Sn based PVK PV のバンドギャップは 1.2-1.4 eV と Pb-PVK PV のバンドギャップ(1.5-1.7 eV)よりも狭バンドギャップであり Shockley-Queisser(SQ) limit から推定される理論効率は前者のほうが高い。しかし Sn based PVK PV の格子欠陥密度は Pb-PVK PV よりも高く、効率は後者に比較し劣っていた。欠陥密度を低下させることなどにより、効率は向上してきている。どのように効率向上がなされてきたかを我々の研究結果も含めレビューし、今後の研究動向を議論したい。

2. Sn-PVK PV, SnPb-PVK PV 効率向上へのアプローチ: 一般に高効率ペロブスカイト太陽電池が実現される主な因子を Figure 1 にまとめて示す。伝導体準位①、およ

価電子帯準位②は HTL, PVK, ETL の順に深くなること、フェルミレベル③は HTL, PVK, ETL の順に浅くなること、価電子帯準位のバンドオフセット④、伝導帯準位のオフセット⑤が小さいこと、電荷トラップ⑥となる結晶欠陥（格子、粒界、ヘテロ界面）密度が小さいこと、またそれらが深い電荷トラップを形成しないこと、などがあげられる。結晶欠陥にはイオン欠損、置換、格子間挿入、および Sn^{2+} が酸化されて生じる Sn^{4+} がある。これらの効率向上を阻害する因子を取り除くことにより Figure 2 に示すように Sn-PVK, SnPb-PVK PV の効率が段階的に向上し、現在、前者で 14-15%、後者で 23-24% の効率が報告されている²⁾。講演では新しい SnOx

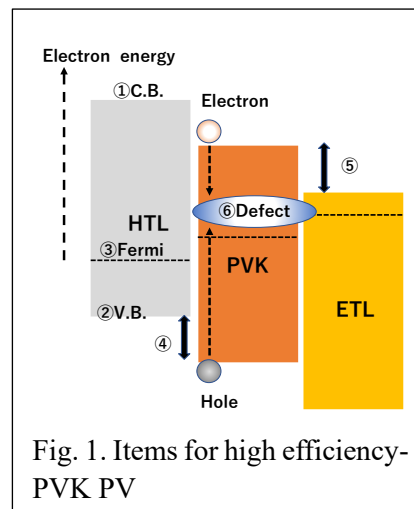


Fig. 1. Items for high efficiency-PVK PV

SQ limit を超える 35% の効率を目指してペロブスカイトタンデム太陽電池が盛んに

研究されている。Pb-PVK PV/Si PV からなるタンデム太陽電池で単層 Si PV の効率 (26.7%) をはるかに超える 31.25% の効率が報告されている¹⁾。一方、フレキシブルタンデム太陽電池作製が可能な全ペロブスカイト太陽電池 (Pb-PVK PV/SnPb-PVK PV) からなる太陽電池が研究され、28.0% と単層 Pb-PVK PV の効率 25.7% を凌駕する効率が報告されている。さらな

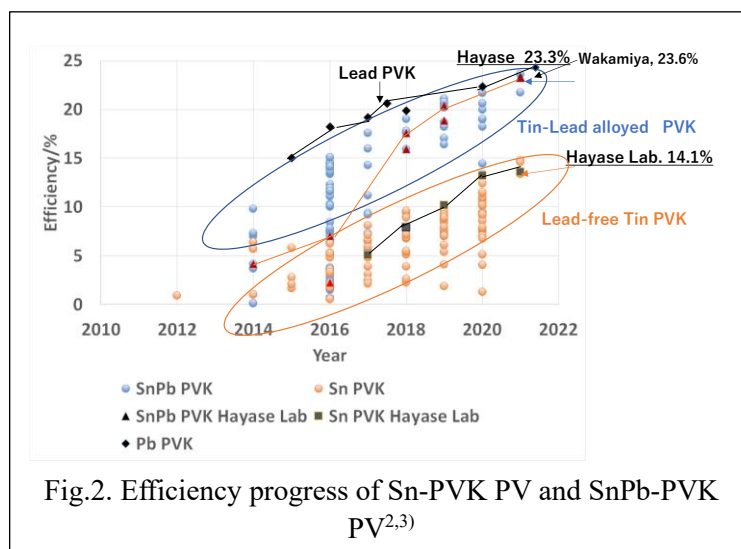


Fig.2. Efficiency progress of Sn-PVK PV and SnPb-PVK PV^{2,3)}

る高効率化には 1.7-1.8 eV の Pb-PVK PV の高効率化、SnPb-PVK PV の狭バンドギャップ化と高効率化が必要である。本文では触れなかったが、耐久性向上に対する研究も進んでおり講演で紹介したい。

1) Martin Green, Ewan Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Xiaojing Hao, *Prog Photovolt Res Appl*, **2022**, 30, 687-701. Efficiency Table 60.

2) Hayase, Shuzi, Sn-based Halide Perovskite Solar Cells, **Chapter 10**, 293-319, 2021, *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics*, Edited by Miyasaka, T., Wiley-VCH. 10.1002/9783527826391.ch10.

3) Wang Liang, Chen Mengmeng, Yang Shuzhang, Uezono Namiki, Miao Qingqing, Kapil Gaurav, Baranwal Ajay, Sanehira Yoshitaka, Wang Dandan, Liu Dong, Ma Tingli, Ozawa Kenichi, Sakurai Takeaki, Zhang Zheng, Shen Qing, Hayase Shuzi, *ACS Energy Letters*, **2022**, 7, 3703-3708.

10:00 AM - 10:10 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K405)

[2K40501-04-3add] Incubation Time

ペロブスカイト光電変換素子の高電圧化とフレキシブルモジュール開発の取り組み

(桐蔭横浜大) 宮坂 力

Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules

(Toin University of Yokohama) ○Tutomu Miyasaka

Power conversion efficiency of perovskite photovoltaic (PV) cells has been supported by their high open-circuit voltages (Voc). Mixed cation Cs-FA-MAPb(I,Br)₃ perovskite cells (bandgap 1.51eV) yield Voc close to 1.2V¹⁾ and all inorganic CsPbI₂Br perovskite (bandgap 1.9eV) achieves Voc up to 1.42 V²⁾. The latter works with 1.1V Voc even under weak indoor illumination (200 lx) with power conversion efficiency (PCE) >34%³⁾. High voltage output performance is essential for implementing perovskite-based IoT power sources and lightweight flexible modules of photovoltaic device are sought for IoT applications^{4,5)}. Recent progresses in developing high Voc devices and flexible modules will be summarized.

Keywords : Perovskite; Photovoltaics; Solar cell; Voltage; Flexible modules

ペロブスカイト太陽電池の高効率化の原資となっているのは開回路電圧 (Voc) の出力の高さであり、ペロブスカイト半導体内の電荷再結合が効果的に抑制されている光物性が、この Voc の高さにつながっている。Voc と曲線因子 (FF) はペロブスカイト結晶界面の欠陥等による電荷再結合によって低下するため、この欠陥の影響を抑制する passivation の技術が最近の研究のトレンドとなっている。界面構造の化学的改質も Voc を高める効果があり、高効率型の有機無機ハイブリッドペロブスカイト (Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})Pb(I_{0.95}Br_{0.05})₃ (バンドギャップ 1.51eV) の Voc はペロブスカイトと正孔輸送層の界面の分子層の改質によって 1.19V まで高まる (変換効率>22%)¹⁾。Voc を高めることは屋内用の光電変換素子の出力向上にも重要である。無機ペロブスカイト CsPbI₂Br (バンドギャップ, Eg=1.9eV) の SnO₂ 電子輸送層の表面を非結晶 SnO_x のナノシート (厚さ<5 nm) で覆ったセルでは、界面の正孔ブロッキング機能が高められる結果、Voc は 1.42V まで向上し²⁾、変換効率は 1 sun 光量下では 17%以上、屋内 LED 照明の 200 lx の光量下では 34%まで高まる³⁾。200 lx の光量下 (1 sun 光量の約 1/500) においても Voc が 1.1V 以上に維持される光電変換素子は極めて珍しい例であり、屋内 IoT 用の電源に有望な特性である。結晶内のヨウ素欠陥を 2,5-thiophenedicarboxylic acid で保護する方法では、CsPbI_{1.5}Br_{1.5}(Eg=1.91)のセルで Voc 1.51V、CsPbI₂Br₂(Eg=1.97) のセルでは Voc 1.54V が得られる⁴⁾。これらも、屋内照明を効率よく集光し高い Voc を維持できるパワーデバイスとして有用となる⁵⁾。

これらの passivation 技術は、効率面では 20%を超えたばかりのフレキシブルなフィルム型セルの特性を向上させるためにも重要である。筆者らは軽量のフィルムセルの効率を高めるとともに、そのモジュール作製の塗工技術にも注力しており、ペロブ

スカイトの成膜方法の1つとして、低温で成膜の可能なインクジェット印刷法も採用している。図1はペロブスカイト層の成膜のために、印刷ヘッドとインクの開発をして完成したインクジェットプリンターである。この開発は紀州技研工業株式会社との共同で行った。ITO-PET プラスチックフィルム基板に文字の印刷と同様にペロブスカイト層の各種パターンを成膜することができ、小型モジュールの製作には便利である。

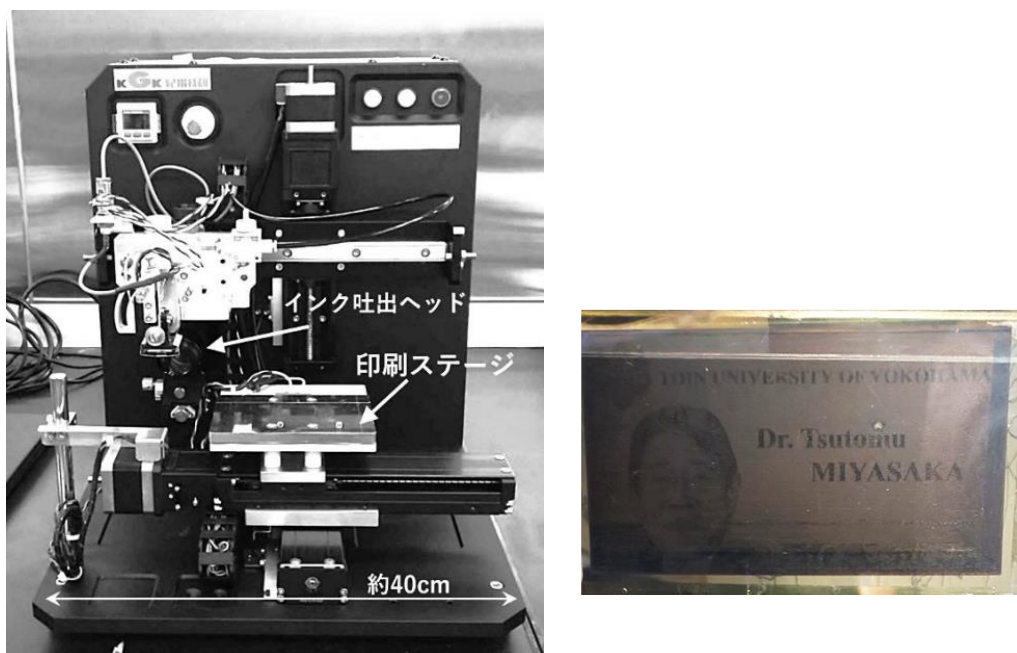


図1 ペロブスカイト太陽電池製作用のインクジェットプリンター(左)と ITO-PET フィルム上にペロブスカイト層(筆者の顔と名前)を印刷したサンプル

[References]

1. G. M. Kim, H. Sato, Y. Ohkura, A. Ishii, and T. Miyasaka, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 2102856
2. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 21, 9725–9734.
3. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, M. Ikegami, A. Ishii, Y. Numata, N. Shibayama, and T. Miyasaka, *Adv. Functional Mat.*, **2021**, 31, 2103614.
4. Z. Guo, A. K. Jena, G. M. Kim, and T. Miyasaka, *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15, 3171–3222.
5. Z. Guo, A. K. Jena, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 90–95.

コロイドナノ結晶を用いた広帯域太陽電池の現状と展開

(東大先端研¹・東大総合文化²) ○久保貴哉¹・王海濱²・瀬川浩司^{1,2}

Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals (¹*Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo*, ²*Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo*) Takaya Kubo,¹ Haibin Wang,² Hiroshi Segawa,^{1,2}

Colloidal quantum dots (nanocrystals) are promising as functional materials in various optoelectronics fields because of the size dependence of the optical absorption region, semiconductor properties exhibited by solid films, and the availability of mild wet fabrication processes

We have focused our research on infrared photovoltaic conversion with the aim of utilizing the full spectrum of sunlight. In order to improve the photoelectric conversion properties in the infrared region, one of the key issues is to improve both the light-harvesting efficiency by thickening the quantum dot layer and the carrier transport efficiency. In this presentation, we discuss the possibility of multi-junction solar cells combined with various types of cells by taking advantage of the high efficiency of infrared photoelectric conversion of solar cells using lead sulfide quantum dots and the extensibility of the photoelectric conversion region, focusing on our efforts. Furthermore, we will introduce one of the characteristics of lead sulfide quantum dot solar cells, namely their long-term stability. Finally, future prospects for colloidal quantum dot solar cells will be presented.

Keywords : Colloidal nanocrystals; Infrared photovoltaics; ZnO nanowires; Nano-hybrid heterojunctions; tandem solar cells

結晶サイズが励起子のボーア半径程度になると発現する量子閉じ込め効果を活用することで、様々な科学技術分野で量子ドットの応用が進められている[1]。とりわけ、有機溶媒に均一分散させた量子ドット（コロイド量子ドット）は、光吸収の量子ドットサイズ依存性(Fig. 1)、その固体膜が示す半導体特性、ウェットプロセスとの親和性などの特徴を生かして、太陽電池や光検出器などのデバイス研究が進められている[2]。太陽電池への応用としては、鉛カルコゲナイド量子ドットと ZnO や TiO₂ などのワイドギャップ半導体とのヘテロ接合型太陽電池の高性能化が最も先行している [1, 3]。一方、鉛を含まない元素組成からなるコロイド量子ドット太陽電池の研究も着実に進展しており、近年になり AgBiS₂ ナノ結晶を使ったヘテロ接合太陽電池の高効率化が加速している [4, 5]。

われわれは、太陽光のフルスペクトル利用を可能とする太陽電池の構築を目指し、赤外

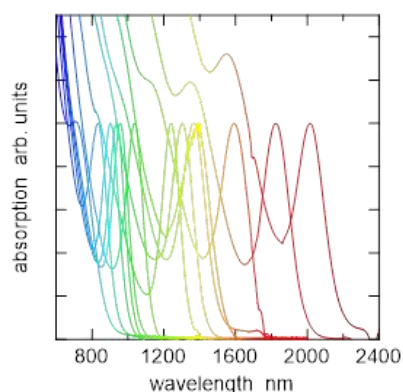


Figure 1. Size-dependent absorption of colloidal PbS quantum dots

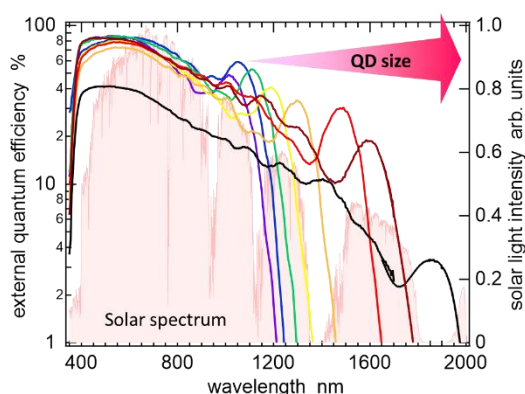


Figure 2. Spectral sensitivity spectra of PbS QD solar cells:
AM1.5G solar spectrum (pale red region)

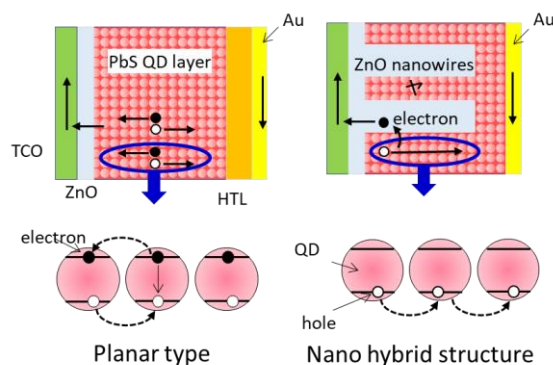


Figure 3. Two different solar cell structures:
(a) planar type, (b) nano-hybrid type

領域における光電変換の高効率化研究を行ってきた(Fig. 2)。光電変換特性の高効率化に向けたアプローチとしては、コロイド量子ドットのリガンド交換方法や、太陽電池構造、太陽電池作製プロセスなどの工夫が挙げられる[1]。一つの方向として、赤外領域における光捕集効率の向上と高効率キャリア輸送を両立させる方法として、ワイドバンドギャップナノワイヤと硫化鉛量子ドットを複合化させたナノヘテロ接合構造が有望である(Fig. 3)[6]。

本講演では、複合ナノヘテロ構造による太陽電池の赤外光電変換の高効率化[7]、光電変換領域の拡張性を活用して様々な種類の太陽電池と組み合わせた多接合化の可能性[8]について、議論をする。また、硫化鉛量子ドット太陽電池の特徴の一つである長期安定性について紹介する[9]。最後に、コロイド量子ドット太陽電池の今後の展望を示す。

引用文献

- 1) F. P. Garcia de Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov *et al.*, *Science* 2021, 373(6555): eaaz8541.
- 2) T. Kubo, H. Wang, and H. Segawa, “Solution-processed Quantum Dot Solar Cells”, (Springer Handbook of Inorganic Photochemistry, 2022).
- 3) C. Ding, D. Wang, D. Liu, H. Li, Y. Li, S. Hayase, *et al.* *Advanced Energy Materials* 2022 12, 2201676.
- 4) Y. Wang, S. R. Kavanagh, I. Burgués-Ceballos *et al.*, *Nature Photonics* 2022, 16, 235–241.
- 5) Y. Xiao, H. Wang, F. Awai, N. Shibayama *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14, 5, 6994–7003.
- 6) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2455–2460.
- 7) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, and H. Segawa, *ACS Energy Lett.* 2017, 2, 2110–2015.
- 8) H. Wang, S. Nakao, N. Miyashita *et al.*, *ACS Energy Lett.* 2022, 7, 2477–2485.
- 9) H. Wang, M. Desbordes, Y. Xiao *et al.*, *ACS Applied Energy Materials* 2021 4 (6), 5918–5926.

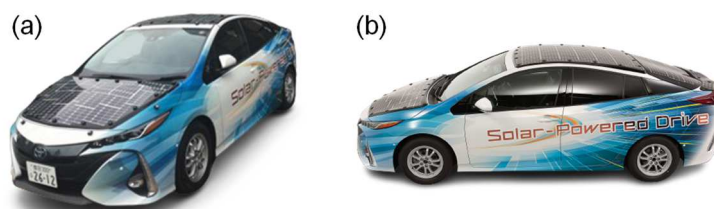
The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules

(¹Carbon neutral developing division, Toyota Motor Corporation, ²Institute for Applied Science, The University of Electro-Communications) ○Taizo Masuda,^{1,2}

Keywords: Vehicle-integrated photovoltaics; battery based electric vehicles, solar powered car, Public road test, III-V solar cell;

In recent years, countries around the world have stepped up their efforts to reduce CO₂ emission in response to global warming. The automobile industry as a whole has been focusing on decarbonization efforts for many years. It is reported that CO₂ emission from the transportation sector accounts for approximately 24% of the world's total emission, of which approximately 44% are produced from passenger cars. Therefore, reducing CO₂ emission produced by passenger cars is essential to realize a carbon-neutral society in the future.

Environment-friendly vehicles, particularly plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and battery electric vehicles (BEVs), are equipped with large-capacity batteries, which makes them compatible with photovoltaic (PV) modules that have a plate-like structure^{1,2}. This paper reports the measurement results of public road tests of a photovoltaic (PV)-powered plug-in hybrid electric vehicle that is equipped with PV modules that have a rated-output power of 860 W. The vehicle-integrated PV modules consist of III-V-based triple-junction solar cells with a conversion efficiency of approximately 34%. The results of measurement indicate that the number of plug-in charging cycles can be reduced significantly by integrated PV modules, which increase the convenience of use of the battery-based vehicles. Even energy self-sufficiency was achieved for the neighborhood driving pattern. Further, in Aichi, Japan, the annual PV-powered driving range reached 6211 km in the year 2021. As the average annual driving range of passenger cars in Japan is approximately 10,000 km, it was experimentally confirmed that CO₂ emission from passenger cars in Japan can be reduced by approximately 62% by installing vehicle-integrated PV modules.



- 1) T. Masuda, K. Araki, K. Okumura, S. Urabe, Y. Kudo, K. Kimura, et al., "Static concentrator photovoltaics for automotive applications," *Sol. Energy*, **2017**, 146, 523.
- 2) M. Yamaguchi, T. Masuda, K. Araki, D. Sato, K.-H. Lee, N. Kojima, et al., "Development of high-efficiency and low-cost solar cells for PV-powered vehicles application," *Prog. Photovolt.*, **2022**, 29, 684.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF

[K402-2pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

- | | |
|-------------------|--|
| [K402-2pm-01] | <p>The Newest PCP/MOF Commercialization Trends, Spring 2023</p> <p>○Masakazu Higuchi¹ (1. Kyoto University)</p> <p>1:00 PM - 1:30 PM</p> |
| [K402-2pm-02] | <p>Instant deodorant product using PCP/MOF</p> <p>○OHARA Shokichi¹, WAKI Kouichi¹ (1. Ohara Paragium Chemical Co., Ltd.)</p> <p>1:30 PM - 2:00 PM</p> |
| [K402-2pm-03] | <p>Adsorption separation processes utilizing gate adsorption behavior on flexible PCPs/MOFs</p> <p>○Shotaro Hiraide¹ (1. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)</p> <p>2:10 PM - 2:40 PM</p> |
| [K402-2pm-04] | <p>Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials</p> <p>○Hirofumi Yoshikawa¹ (1. Kwansei Gakuin University)</p> <p>2:40 PM - 3:10 PM</p> |
| [2K40205-08-6add] | <p>Incubation Time</p> <p>3:10 PM - 3:35 PM</p> |

多孔性配位高分子 (PCP/MOF) の商業化最新動向 2023 春

(京大 iCeMS¹) 樋口 雅一¹

The Newest PCP/MOF Commercialization Trends Spring 2023 (¹*iCeMS, Kyoto University*)

Masakazu Higuchi¹

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 26 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いる。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、2023 年春時点での PCP/MOF の商業化最新動向を述べる。

PCP/MOF を活用した瞬間消臭製品

(大原パラジウム化学株式会社) ○大原 正吉・脇 浩一

Instant deodorant product using PCP/MOF

(OHARA PARAGIUM CHEMICAL CO.,LTD.) ○Shokichi Ohara,Kouichi Waki

PCP/MOF has a structure like a jungle gym with metal ions at the top, and has a specific surface area nearly three times that of activated carbon. It is possible to utilize the functions of metal ions. OHARA PARAGIUM CHEMICAL focused on the structure of PCP/MOF and investigated the possibility of using it as a deodorant. It has been found that it has a deodorizing ability that effectively eliminates odors. In addition, it has been clarified that it can adsorb 400 times the amount of ammonia as activated carbon. Furthermore, it has been confirmed that Cu-PCP/MOF has strong antibacterial and antiviral activity due to the effect of copper ions. One of the reasons for the slow spread is that the current PCP/MOF has a very small particle size and is a fine powder, so workability is poor. We will introduce formulations that are good workability without impairing functionality.

PCP/MOF は金属イオンを頂点としたジャングルジムのような構造をしており、活性炭の 3 倍近い比表面積の大きさを持ち、配位子の種類により孔径や極性等の性質をコントロールすることができ、金属イオンの持つ機能も活用できる。大原パラジウム化学では PCP/MOF の構造に着目し、消臭剤としての活用の可能性を検討した。その結果、金属イオンに銅を用いた Cu-PCP/MOF において、家庭臭やタバコ臭を瞬間的に消失させるほどの消臭能力があることを見出した。また、活性炭の 400 倍量のアンモニアを吸着できることが明らかとなっている。さらに Cu-PCP/MOF は銅イオンの効果による強力な抗菌、抗ウイルス活性を有することも確認できている。PCP/MOF の実用化は特殊な工業分野で僅かな事例が見られるのみである。普及が進まない理由として、現状の PCP/MOF は粒子径が非常に小さく微粉末であるため、作業性が悪いという点が挙げられる。機能性を損なわず作業性の良い製剤について紹介する。

Flexible PCP/MOF が示すゲート吸着を活用した吸着分離プロセス

(京大院工) ○平出 翔太郎

(Department of Chemical Engineering, Kyoto University) ○Shotaro Hiraide

Flexible porous coordination polymers or metal-organic frameworks (PCPs/MOFs) exhibit the adsorption-induced structural transition so-called “gate-opening” behavior. The gate-opening effect induces stepwise change in the amount adsorbed at a specific gas pressure, which engenders larger working capacities and higher selectivities than the conventional adsorbents do. This presentation introduces our recent research progress toward the implementation of adsorption separation processes using flexible PCPs/MOFs.

Keywords : *Flexible PCP/MOF; Gate Adsorption; Adsorption Separation Processes*

構造柔軟性を有する PCP/MOF は、骨格構造の変形を伴うステップ状の吸着挙動を示す。この現象はゲート吸着と呼ばれ、吸着成分の容易な脱着回収に加え、ゲート圧のガス種依存性に起因する高いガス選択性といった利点を有する。我々のグループでは、このゲート吸着に関する理論的な研究に長く取り組んでおり、特に ELM-11^[1]と呼ばれる銅錯体の CO₂ 吸着を対象とした検討を進めてきた。そして、蓄積してきた熱力学的知見をもとに、ELM-11 を用いた圧力スイング吸着分離プロセス (PSA) が、従来材料を用いた場合に比して飛躍的に高効率であるという試算結果を近年報告している^[2]。これは、Flexible PCP/MOF による吸着分離の有用性を定量的に示した初の成果であると自負しているものの、あくまで理想条件を仮定した『試算』に留まる。すなわち、真の意味で吸着分離における Flexible PCP/MOF の優位性を明らかにし実用化に繋げるためには、物質・熱移動を頭に考慮した PSA シミュレーションとその実証実験が必須である。しかしながら、Flexible PCP/MOF の PSA シミュレーションに至るまでには、解決すべき課題がいくつか存在する。例えば、吸着速度式には実圧と平衡圧の差を推進力とした線形推進力近似を用いるのが通例であるが、この出处は Fick の拡散方程式である。構造転移しなければ細孔が存在しない Flexible PCP/MOF に果たして本式が適用可能であろうか。また、物質・熱移動定数の決定には破過曲線測定結果との整合が必須であるが、その実験のためには、粉末状サンプルの成形が求められる。しかし、ゲート吸着は体積膨張を伴うため、その賦形方法には工夫が必要である。実際、高分子バインダーによる成形を試みたところ、バインダー量が少なすぎると吸着による微粉化が避けられず、逆に多すぎるとゲート吸着によるステップ状の吸着量変化が緩慢になるという不可解な現象を確認している^[3]。本講演ではこれらの問題に対する我々の最新の取り組みについて紹介する。

[1] A. Kondo *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2581–2584 (2006).

[2] S. Hiraide *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 3867 (2020).

[3] S. Hiraide *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 30213–30223 (2021).

PCP/MOF を正極活物質とする二次電池の開発

(関西学院大工) ○吉川 浩史

Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials (*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Hirofumi Yoshikawa

Development of high-performance rechargeable batteries is one of the most important research issues. To achieve high capacity, long life cycle, and fast charging, we have proposed a new type of lithium battery using redox-active molecule-based materials as cathode active materials instead of conventional transition metal oxides. Herein, we report development of porous cathode materials such as MOFs realized by integration of redox active molecules and their specific battery performances. Furthermore, battery reaction mechanisms of these batteries are also discussed in details by using X-ray absorption fine structure analyses. As a result, it was found that this strategy is very promising due to fast diffusion of electrolyte ions into their pores and structural stability during electrochemistry.

Keywords : *Lithium Ion Battery; Sodium Ion Battery; Metal Organic Framework; Disulfide; Azo Compound*

環境問題やエネルギー問題などから、高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は重要な研究課題の1つである。現在、汎用的な二次電池であるリチウムイオン電池の正極には遷移金属酸化物やリン酸塩が用いられているが、より大きな蓄電容量や環境、コスト、資源といった観点から、分子の酸化還元反応を基盤とした正極材料の開発に注目が集まっている。本講演では、これまでに我々が取り組んできた研究の発展として、最近見出した多孔性や集積化をキーワードとする正極材料 MOF の高い蓄電特性とその反応機構について述べる。

【キノン含有 MOF におけるデュアルイオン交換機構】我々のグループでは、MOF に酸化還元活性な有機配位子を用いるという独自の発想に基づき、多電子酸化還元活性な MOF を新規に創製し、その LIB 正極特性を検討してきた。具体的には、2 電子の酸化還元反応を示すアントラキノンジカルボン酸配位子 2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC と Cu や Mn イオンからなる [Cu(2,7-AQDC)(DMF)]_n (Cu-MOF) や [Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]_n (Mn-MOF) を作製し、これを正極とする LIB の充放電特性を検討したところ、Mn-MOF の場合に、大きな電池容量と非常に安定なサイクル特性が得られることを見出した。様々なその場観測法を用いた電池反応機構解明の研究から、このような MOF では、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元に基づいた高容量と、空孔を有する強固な構造に基づいた安定なサイクル特

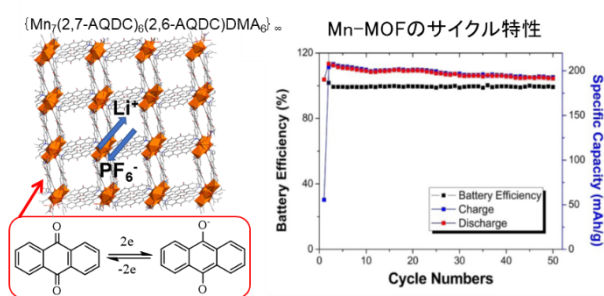


Fig. 1. Structure and battery performances of quinone-based Mn-MOF

子 2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC と Cu や Mn イオンからなる [Cu(2,7-AQDC)(DMF)]_n (Cu-MOF) や [Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]_n (Mn-MOF) を作製し、これを正極とする LIB の充放電特性を検討したところ、Mn-MOF の場合に、大きな電池容量と非常に安定なサイクル特性が得られることを見出した。様々なその場観測法を用いた電池反応機構解明の研究から、このような MOF では、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元に基づいた高容量と、空孔を有する強固な構造に基づいた安定なサイクル特

性の両方が実現されることが分かった(Fig.1)。とりわけ、Mn-MOF 電池は、電解質である PF_6^- イオンと Li^+ イオンの両方が電池反応に関与するデュアルイオン電池であることを明らかにし、多電子レドックス MOF が新原理・現象に基づいた高性能な次世代二次電池の有望な正極材料になることを示した。

【MOF を用いたジスルフィド結合の安定化に基づいた蓄電機能】 リチウム硫黄電池は高容量次世代二次電池の正極活物質として大変注目を集めているが、その基本骨格である S-S 結合は、放電過程で 2 電子の還元反応による結合の開裂を伴うことから、充電過程で S-S 結合が元に戻らず、サイクル特性が低いという問題があった。我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、S-S 結合と金属イオン両方の酸化還元による高容量化と、放電時における硫黄間距離の抑制に伴う可逆な S-S 結合の酸化還元反応に基づくサイクル特性の改善を試みた。ここでは、S-S 結合を有する配位子である 4,4'-ジピリジルジスルフィド(4dpds) と Cu^{2+} イオンからなる二次元構造の MOF: $[\text{Cu}(\text{oxalate})(4\text{dpds})]$ (DS-Cu-MOF, Fig. 2(top)) を合成し、これを正極とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定した。その結果、Cu イオンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量が得られるとともに、DS-Cu-MOF の容量保持率が 4dpds に比べてよいことが分かった(Fig. 2(bottom))。S K-edge XAFS 測定より、DS-Cu-MOF 電池では、充放電により、可逆な S-S 結合の開裂と再結合を伴いながら、酸化還元反応を示すことが明らかとなり、その結果、サイクル特性が改善されたと考えられる。このように、MOF 内では S-S 結合が電気化学的動的共有結合性を示すとともに、高容量と安定なサイクル特性の両方を実現した。

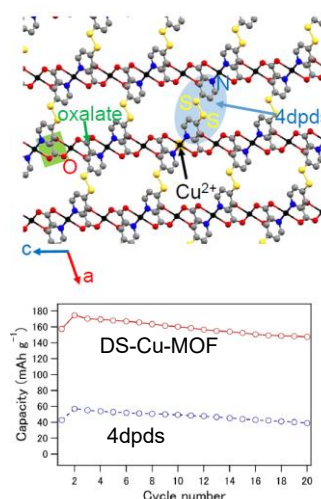


Fig. 2. Structures of DS-Cu-MOF (top) and cycle performances (bottom)

【アゾ基含有金属有機構造体(MOF)の蓄電機能】 アゾ基は二電子の酸化還元反応を示す酸化還元活性な物質である。本研究では、このようなアゾ部位を含む配位子を有する Azo-MOF に着目し、その蓄電機能開拓を試みた。CPL-4 ($[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{azpy})]$) を対象に LIB) および SIB 正極特性を検討したところ、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ と $\text{N}=\text{N}/\text{N}-\text{N}$ の酸化還元反応により、SIB の正極活物質として機能する一方で、LIB では CPL-4 粒子表面のみの酸化還元反応による小さな容量しか得られないという Na^+ イオンに特異な蓄電現象を明らかにした (Fig.3)。

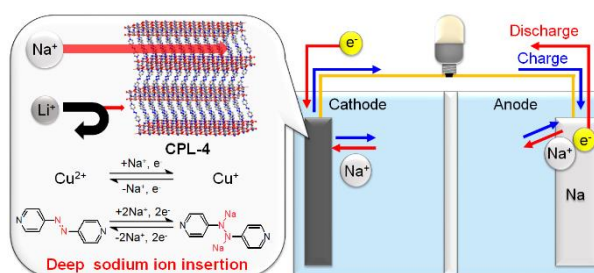


Fig. 3. SIB and LIB using Azo-MOF as cathode active materials.

3:10 PM - 3:35 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[2K40205-08-6add] Incubation Time

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2pm] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K405-2pm-01] Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source
○Noritaka Usami¹ (1. Nagoya University)
1:00 PM - 1:50 PM
- [2K40505-08-2add] Incubation Time
1:50 PM - 2:00 PM
- [K405-2pm-02] Trends in Research and Development of CuInSe₂ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells
○SHOGO ISHIZUKA¹ (1. AIST)
2:00 PM - 2:30 PM
- [K405-2pm-03] Current Status and Prospects of Cu₂O Tandem Solar Cells
○Soichiro Shibasaki¹, Naoyuki Nakagawa¹, Yuya Honishi¹, Yukitami Mizuno¹, Mutsuki Yamazaki¹, Atsushi Wada¹, Sara Yoshio¹, Yasutaka Nishida¹, Kanta Sugimoto¹, Junji Sano¹, Maho Hayase¹, Kazushige Yamamoto¹ (1. Toshiba Corporation)
2:30 PM - 3:00 PM
- [K405-2pm-04] Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials
○Yutaka Matsuo¹ (1. Nagoya University)
3:00 PM - 3:30 PM
- [2K40505-08-6add] Incubation Time
3:30 PM - 3:40 PM

太陽光発電主力電源化に向けた次世代技術開発

(名大院工¹) ○宇佐美 徳隆

Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Noritaka Usami¹

In order to achieve carbon neutrality by 2050, the large-scale deployment of renewable energy is indispensable, and photovoltaic (PV) power generation, in particular, is strongly expected to play a significant role as a primary power source. As suitable locations for PV power generation are decreasing, there is a need to develop new markets by developing next-generation PV technologies. Target new markets include building walls, mobilities, and roofs with weight constraints. In addition to conventional measures such as conversion efficiency, manufacturing cost, and durability, next-generation solar cells require design, lightweight, and bendability. Considering the fragility of the supply chain revealed by the COVID-19 disaster and the uncertain international situation, it is essential from the energy security perspective to possess highly competitive next-generation solar cell technologies and domestic production capacity. Specific materials include crystalline silicon, compound semiconductors, organic semiconductors, perovskites, and combinations of these materials. In addition to developing cell, module and system technologies, it is also important to work on creating safety guidelines and recycling technologies. Therefore, contributions and collaboration of experts from diverse fields are expected.

Keywords : Solar Cell; Crystalline Silicon; Organic Semiconductors; Perovskites

2050年のカーボンニュートラルの実現には、再生可能エネルギーの大規模普及が不可欠であり、中でも太陽光発電は、主力電源として大きな役割を担うことが強く期待されている。太陽光発電の適地が減少する中で、従来技術では導入が困難であった場所への導入を可能とする次世代技術開発による新市場開拓が求められている。新市場としては、ビル壁面、移動体、重量制約のある屋根などがターゲットとなる。これらの太陽電池では、変換効率、製造コスト、耐久性といった従来指標に加え、意匠性、軽量性、曲げ性などが重要となる。コロナ禍で明らかになったサプライチェーンの脆弱性や、不透明な国際情勢を考えると、高い競争力をもつ次世代型太陽電池の技術と国内生産能力を保有することはエネルギーセキュリティの観点からも重要といえる。

具体的な材料は、結晶シリコン、化合物半導体、有機半導体、ペロブスカイト、さらにはこれらの組み合わせなどさまざまである。また、セル・モジュールやシステム技術開発に加え、安全確保に資するガイドライン作成やリサイクル技術などの取り組みも重要であり、多様な分野の専門家の貢献と連携が期待される。

1:50 PM - 2:00 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405)

[2K40505-08-2add] Incubation Time

CIS 系太陽電池の研究開発動向

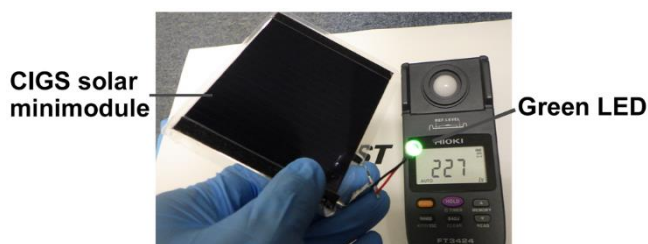
(産総研) ○石塚 尚吾

Trends in Research and Development of CuInSe₂ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Shogo Ishizuka

CuInSe₂ (CIS) and its derivative materials such as CuGaSe₂, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ are versatile, cost-effective, and thus, attractive for applications in photovoltaic energy conversion devices. Their band-gap energy values are controllable in a wide range with the choice of elements and their composition ratios, for example, 1.0 eV (CuInSe₂)—1.3 eV (CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂)—1.7 eV (CuGaSe₂). CIS-based thin-film technologies are expected to realize highly efficient lightweight and flexible solar cells and also tandem type solar cells, which may cover different markets from those of conventional silicon-based solar cells. Also, CIS-based solar cells can be useful light-harvesting devices even under relatively low illumination conditions, and thus, have applications for both indoor and outdoor use¹⁾. In this talk, the current status of research and developments of CIS-based photovoltaics, in particular, lightweight and flexible solar minimodules and tandem type solar cells fabricated in our laboratory are focused on, and the future direction of CIS-based solar cells is discussed.

Keywords: CuInSe₂; Cu(In,Ga)Se₂; Solar Cell; Thin-Film; Alkali-Metal

CuInSe₂ (CIS) 系化合物は多用途な低コスト光エネルギー変換材料として魅力的な材料群である。構成元素の選択や組成比により、例えば Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) では、CIS の 1.0 eV から CuGaSe₂ の 1.7 eV まで広範な禁制帯幅制御が可能である。薄膜材料の特長を活かした高性能な軽量フレキシブル型太陽電池や、多接合型太陽電池の作製も可能であり、従来の結晶シリコン系太陽電池とは異なる市場が期待される。また、比較的低照度環境下における使用も可能であり、屋外はもちろんのこと、屋内での使用にも期待できる¹⁾。ここでは特に、CIS 系による軽量フレキシブル型と多接合型の太陽電池の研究開発例を紹介し、今後期待される方向性を議論する。



A photograph of usage of a CIGS minimodule lighting a green LED under approximately 200 lx illumination.

1) Lightweight and flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar minimodules: toward 20% photovoltaic efficiency and beyond. S. Ishizuka, Y. Kamikawa, J. Nishinaga, *npj Flex. Electron.* **2022**, 6, 90.

Current Status and Prospects of Cu₂O Tandem Solar Cells

(¹Toshiba Corp. R&D Center, Japan, ²Toshiba Corp. Manufacturing Engineering Center, Japan) ○Soichiro Shibasaki,¹ Naoyuki Nakagawa,¹ Yuya Honishi,¹ Yukitami Mizuno,¹ Mutsuki Yamazaki,¹ Atsushi Wada,¹ Sara Yoshio,¹ Yasutaka Nishida,¹ Kanta Sugimoto,² Junji Sano,² Maho Hayase,² Kazushige Yamamoto¹

Keywords: Cu₂O; Solar cell; Photovoltaics; Tandem; Top cell

We are working to develop low-cost, high-efficiency four-probe tandem solar cells for electric mobility applications such as electric vehicles which require high power output in a limited space. The target efficiency is over 30%. Assuming a bottom Si cell efficiency of 20%, realizing this goal with tandem solar cells will require a top-cell efficiency of over 10%.

Cu₂O solar cells have three advantages when used as top cells in tandem photovoltaics. First, Cu and O elements are non-toxic and earth-abundant, and thus the material cost of Cu₂O is expected to be low. Second, the high efficiency of Cu₂O solar cells has already been reported. Third, the combination of wide-bandgap Cu₂O top cells (~2.1 eV) and narrow-bandgap Si bottom cells (~1.1 eV) is ideal for realizing high-efficiency tandem photovoltaics because of the small overlap of spectral sensitivity between Cu₂O and Si.

Although conventional Cu₂O cells are not transparent, we have successfully produced highly transparent and efficient Cu₂O solar cells on top of transparent conducting oxide substrates by precisely controlling the oxygen/argon-sputtering atmosphere. The small amount of impurities such as Cu and CuO was found to affect the transparency and efficiency of Cu₂O solar cells. By controlling and minimizing the amount of these impurities, Cu₂O solar cells with high transparency (~76%) and high efficiency (8.4%) were realized.¹

In this presentation, we report the world's highest efficiency of 9.5%, achieved by reducing edge recombination by increasing the area of the solar cells. Figure 1(a) shows the parameters we sought to improve, which were extracted from device simulations conducted with the aim of improving the efficiency of the Cu₂O solar cells. The Cu₂O light absorbing layer in our samples contained an extremely small amount of impurities, meaning that the diffusion length of minority carriers was fairly long; therefore, the carrier recombination at the edge area accounts for a large portion of the total carrier recombination. To suppress the edge recombination, we increased the power generation area of the Cu₂O solar cells from 3×3mm² to about 3×12mm². Short-circuit current density increased by almost 10% and efficiency improved to 9.5% by increasing the cell size, as shown in Figure 1(b). The efficiency of 9.5% is just below the target efficiency of 10%. Further details will be introduced on the day of the presentation.

This work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

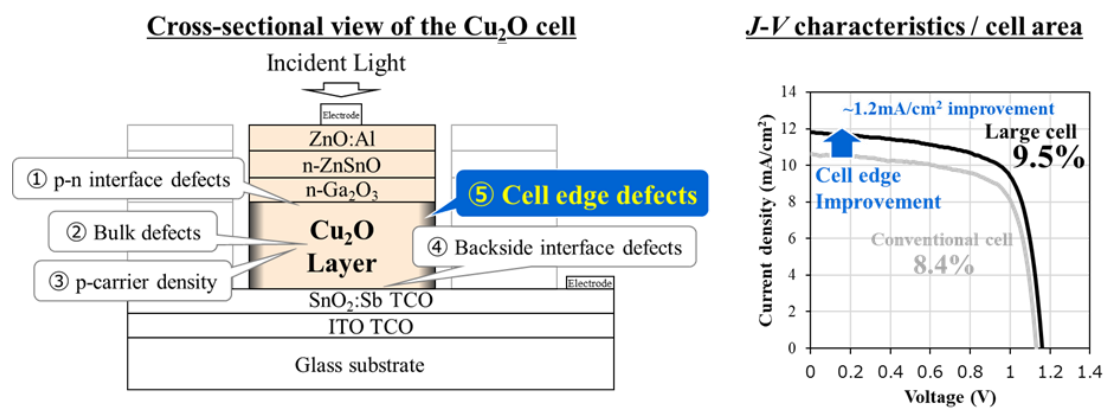


Figure 1: (a) Cross-sectional view of the Cu₂O cell and areas for improvement.

(b) J-V curves of the Cu₂O cells

1) S. Shibasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119*, 242102.

ナノカーボン材料の機能化を基盤とした有機系太陽電池

(名大院工¹・名大未来社会²) ○松尾 豊¹

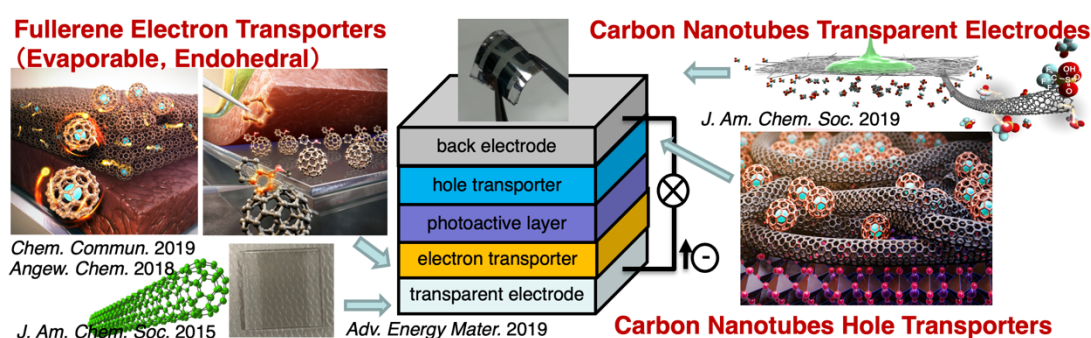
Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute of Materials Innovation, Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University) ○Yutaka Matsuo¹

Electron transport layers using fullerene derivatives that can be vacuum-deposited, characteristics of carbon nanotube thin films fabricated by wet and dry processes and their application to bottom and top contact electrodes, respectively, and hole transport materials using carbon nanotubes are explained. This paper introduces organic thin-film solar cells and perovskite solar cells that utilize these functionalized nanocarbon materials.

Keywords : Fullerene; Carbon Nanotubes; Organic Solar Cells; Perovskite Solar Cells; Nanocarbon Solar Cells

19世紀は鉄の時代, 20世紀はシリコンの時代, 21世紀は炭素の時代と言われている。また, 今世紀は地球環境の保全, 経済安全保障の観点から自然エネルギーを活用する研究がますます重要になっている。本講演では革新的な次世代太陽電池として期待されるナノカーボン材料を積極的に活用した新しい有機系太陽電池について紹介する。

真空蒸着が可能なフラーレン誘導体を用いた電子輸送層, ウェットおよびドライプロセスにより作製したカーボンナノチューブ薄膜の特徴と下部および上部電極への適用, カーボンナノチューブを思いた正孔輸送材料について解説し, それらを積極的に活用した有機薄膜太陽電池, ペロブスカイト太陽電池について議論する。



References) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202203949; *Appl. Phys. Express* **2022**, 15, 046505; *Comm. Chem.* **2021**, 4, 74; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 1080 (Review Article); *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16553; *Chem. Mater.* **2019**, 31, 8432; *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11837; *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1901204; *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 4072; *Chem. Commun.* **2018**, 54, 11244 (Review Article); *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 14553; *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 5746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4607; *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 1382; *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 25743; *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 5395; *Nano Lett.* **2015**, 15, 6665; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7982.

3:30 PM - 3:40 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405)

[2K40505-08-6add] Incubation Time

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2pm] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Kozo Tamura

Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K401-2pm-01] From Materials Informatics to Process Informatics
○Mikiya Fujii¹ (1. Nara Institute of Science and Technology)
1:20 PM - 1:50 PM
- [K401-2pm-02] Implementation of Neural Network Potential
○Satomichi Nishihara¹ (1. AdvanceSoft Corp.)
1:50 PM - 2:20 PM
- [2K40105-08-3add] Incubation Time
2:20 PM - 2:30 PM
- [K401-2pm-03] Interdisciplinary utilization of scientific principles for materials R&D: Materials Curation®
○Michiko Yoshitake¹ (1. National Institute for Materials Science)
2:30 PM - 3:00 PM
- [K401-2pm-04] Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning
○HISATSUGU YAMASAKI¹ (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION)
3:00 PM - 3:30 PM
- [2K40105-08-6add] Incubation Time
3:30 PM - 3:40 PM

マテリアルズ・インフォマティクスからプロセス・インフォマティクスへ

(奈良先端大・物質¹) ○藤井 幹也¹

From Materials Informatics to Process Informatics (¹*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, Grad*) ○Mikiya Fujii¹

Digital technologies such as simulation and machine learning in materials development has been attracting attention, and is known as materials informatics. The objectives of this field can be categorized as discovering natural scientific formulas, accelerating materials development, and advancing measurement. Furthermore, since process is also important in materials development, there are some studies of the use of machine learning for process control, which is called process informatics.

In this talk, I will give an overview of materials informatics and process informatics, and introduce our studies of surrogate models for quantum chemical calculations and generation models for materials with desired properties. We have recently been working on the precise synthesis of copolymer copolymerization by flow synthesis and product prediction. In particular, we have demonstrated that the combination of machine learning and quantum chemical calculations can be used to predict the products of new molecules. Furthermore, we have demonstrated that Bayesian optimization can be used to optimize process variables for a desired copolymer. The results will be presented at the symposium.

Keywords : Materials Informatics, Process Informatics, Quantum chemistry, Flow polymerization, Generative Models

近年、材料開発においてシミュレーションや機械学習などのデジタル技術の活用が注目されており、マテリアルズ・インフォマティクスやケモインフォマティクスと呼ばれている。特に機械学習を用いた手法は北米を中心に発展しており、GAFAM といった IT 企業までもが材料の研究開発を着手している。この分野の目的は、自然科学的な関係式の発見、材料開発の加速、計測の高度化に大別される。さらに、材料開発においてはプロセスも重要であることから、プロセス制御に機械学習を用いたプロセス・インフォマティクスとして取り組みが始まり、研究者・技術者が暗黙知として行ってきた最適化や効率化を機械的に実現することが可能になっている。

本講演ではマテリアルズ・インフォマティクスやプロセス・インフォマティクスについて概観すると共に、講演者が取り組んできた量子化学計算に対するサロゲートモデルや所望の物性を示す材料の生成モデルの例を紹介する。また、最近のコポリマーの共重合反応にたいしてフロー合成法による精密合成の実施、および生成物予測に取り組んでおり、機械学習手法と量子化学計算を併せて用いることで、新規分子に対しても生成物予測が可能なことを実証した。さらに、機械学習の1つであるベイズ最適化により所望のコポリマーに対してプロセス変数の最適化が可能であることも実証した。当日はこれらの結果についても紹介する。

Neural Network 力場の実用化

(アドバンスソフト株式会社¹) ○西原 慧径¹

Implementation of Neural Network Potential (¹AdvanceSoft Corp.) ○Satomichi Nishihara¹

We introduce our software product and some examples of Neural Network Potential, which interests researchers as an alternative method of first principles calculation or classical molecular force field. Also, we explain the advantage of this method and the limit of its performance.

Keywords : Neural Network Potential, Molecular Dynamics, First Principles, Density Functional Theory

第一原理計算や既存の古典分子力場法に代わる新しいシミュレーション手法として注目されている Neural Network 力場について、当社での取り組みや適用事例について紹介します。具体的には、古典力場との併用により効率的な力場生成を可能とする Δ -NNP 法¹、自己学習ハイブリッドモンテカルロ法²を利用した Neural Network 力場の自動生成方法などの当社ソフトウェア製品に実装されたアルゴリズムを紹介しつつ、これらをリチウムイオン伝導体やイオン液体などの材料に適用した事例を示します。その他に、M3GNet³などの汎用 Graph Neural Network 力場を活用した簡単な事例についても紹介します。また、現在 Neural Network 力場のアルゴリズムは発展途上にあり、様々な手法が考案されています。各々の手法の特徴や優位性および適用限界についても、既存の第一原理計算や分子力場法などと比較しつつ解説します。

[1] <http://case.advancesoft.jp/NeuralMD/LGPS-conductivity/index.html>

[2] Y.Nagai et al., Phys. Rev. B, 2020, 102, 041124

[3] <https://github.com/materialsvirtuallab/m3gnet>

2:20 PM - 2:30 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401)

[2K40105-08-3add] Incubation Time

科学原理を分野横断的に活用して材料開発：マテリアルキュレーション®

(物材機構) ○吉武 道子

Interdisciplinary Utilization of Scientific Principles for Materials R&D: Materials Curation®
(National Institute for Materials Science) ○Michiko Yoshitake

Materials science field is divided into many specific regions, and knowledge out of one's specialty is not utilized fully, which prevents efficient R&D of materials. We have proposed a method of interdisciplinary utilization of scientific principles in materials science (solid state physics, polymer science, materials mechanics, chemical thermodynamics, etc.). To support the interdisciplinary utilization of scientific principles, a prototype of database and its search tool of materials property relationship has been developed by a collaboration with a company. This system (database + search tool) makes the users notice relations among various materials properties and help to discover break-through materials and helps machine learning by suggesting descriptors and giving hints for analyzing the results.

Keywords : Material Property; Relationship; Scientific Principles; Database; Search System

材料科学分野では専門分野の細分化が進んで、ある分野で常識的な知識もちょっと専門分野が異なると全く知られず、そのために不要な実験を行っている場合が散見される。また、画期的な発見（金属を全く使わないカーボンアロイ触媒のような）は、異分野の知見を組み合わせることで実現することが多い。さらに、最近のサステナブルな製品開発においては、従来用いていた材料の大胆な置き換えが必要になる場合も多い。このように異分野の知見を組み合わせることの重要性は高まっている。また昨今、実験・計算による数値データの機械学習による材料開発、及び機械学習とロボット実験を組み合わせた自律実験による開発加速が盛んになっている（図1の青色ループ）が、その際にどのような材料のどのようなデータ（記述子）を入力すればよいか、見つかった最適な材料がどうしてよいかの理解については、人の知識と経験が必要である（図1の赤線）。

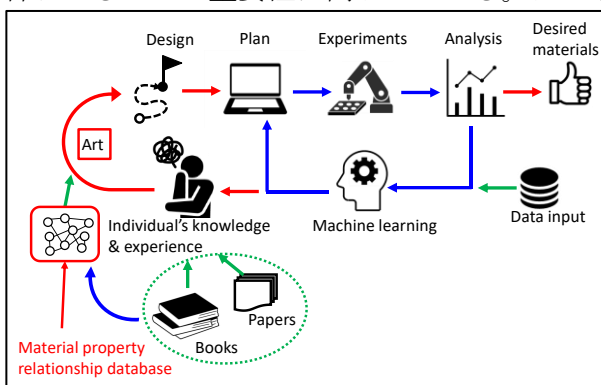


図1 機械学習も組み合わせた材料研究開発のプロセス概念図

そこで、材料関係の専門分野の教科書などから、ある物性がどのような要因によって決定づけられるかという関係性を分野横断的に利用する手法、「マテリアルキュレーション®」を提案し、著者自身、様々な材料開発や特性予測に用いてきた¹⁾。関係性の簡単な一例を図2に示す。この例では、電池特性の指標である酸化還元電位が光学特性（色）から推測できることが示されている（発色のメカニズムに依存するが）。

このような関係性を、広い分野から集めてデータベース化し、ある物性と別の物性との関係性が検索できるシステムを考案し(図3)特許化した。この特許群を実装するために企業と共同研究を行い、異なる分野の専門書十数冊を用いた物性間関係性の探索システムのプロトタイプ版を開発した。図4に示したのはプロトタイプ版の画面の一例で、**surface tension** と繋がっている物性として **solubility parameter** を見つけ、さらに繋がっている

solubility、**density** と関係性を見つけた例である。実際に NIMS の PoLyInfo という高分子データベースで **surface tension** と **density** の数値の相関プロットを調べると、良い相関があることが分かった。

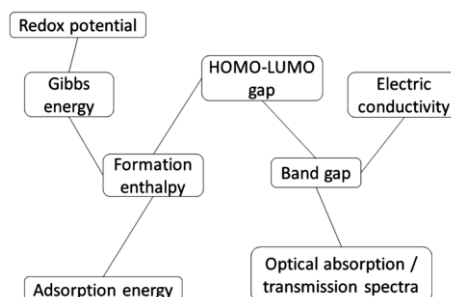


図2 物性間の関係性の一例

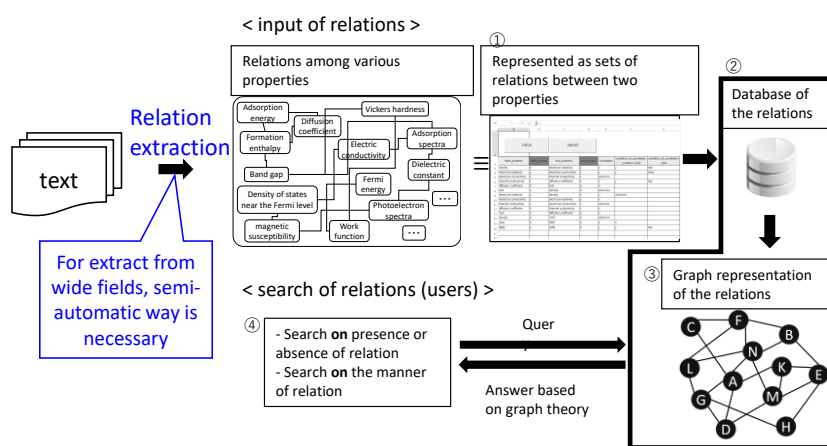


図3 物性間の関係性のデータベースとその探索システムの概念図

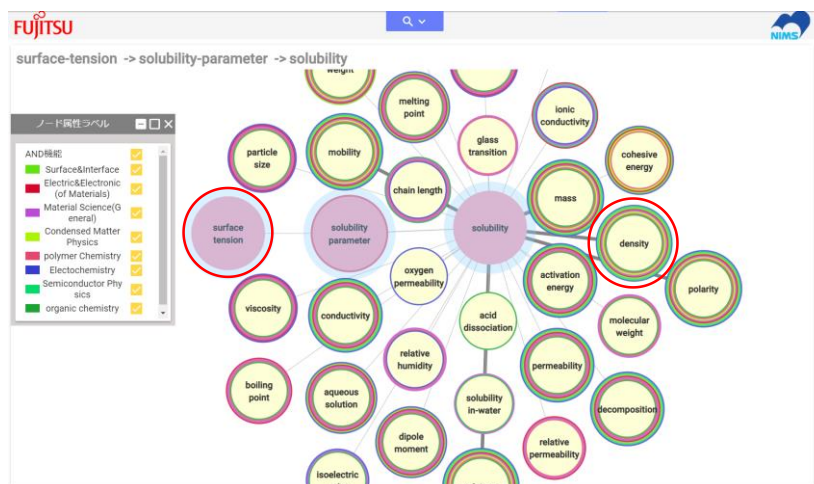


図4 物性間関係性を探索するシステムのプロトタイプ画面の一例

1) M. Yoshitake, *Materials* **2021**, *14*, 6946.

全機械学習によるハイスループット第一原理計算の代替の可能性

(トヨタ自動車) 山崎久嗣

Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning
(TOYOTA MOTOR CORPORATION) Hisatsugu Yamasaki

In recent years, due to the development of deep learning, the environment of material search using computers is about to change. In the normal material search flow, there are parts that require a relatively high calculation load, so-called calculation time. An example of this is the part that optimizes the structure by relaxation calculation when the structure of the material is input. At that time, first-principles calculations were used, but since continuous calculations have been developed and high-throughput calculations have been made, it has become possible to calculate all existing structures. In the background, with the discovery of the crystal graph neural network in 2018, a new trend was born to learn the results accumulated by high-throughput computation. One example is machine learning potential. It has been found that the results of first-principles calculations, which used to take a long time, can be predicted instantaneously. We aim to commercialize an all-solid-state lithium-ion battery for the purpose of making it practical. The purpose was to search for promising materials with high ion transport ability from among a huge number of candidate materials. We verified whether it can be an alternative to the first-principles calculation.

KEY WORDS: EV and HV systems, All solid-state Li ion battery, Materials exploration, Materials simulation, Crystal Graph Neural Network, Machine Learning potential

近年、深層学習の発展により、計算機を用いた材料探索の環境が変わろうとしている。通常、材料探索のフローには、比較的計算負荷の高い、いわゆる計算時間がかかる部分が存在する。その一例が、材料の構造を入力したときの緩和計算による構造の最適化の部分である。その時、用いるのが第一原理計算になるが、この計算も連続計算が発展し、ハイスループット化がされてきたため、既存の構造については、すべて計算してしまうということが可能になった。そういう背景の中、2018年の結晶グラフニューラルネットワークの発見に伴い、ハイスループット計算で蓄積した結果を学習させるという新たな潮流が生まれた。その一例が、機械学習ポテンシャルになる。この機械学習ポテンシャル^{1,2)}を用いることにより、従来の時間がかかっていた第一原理計算の結果を瞬時に予測できることがわかってきた。今回、我々はハイブリッド(HEV)、電気自動車(EV)の航続距離向上と安全化、長寿命化のために、全固体型リチウムイオン電池の実用化を目指しており、非常に膨大な材料候補の中からイオン輸送能の高い有望な材料を探索^{3,4)}しなければならない。この目的のために、機械学習ポテンシャルが第一原理計算の代替となるのかを検証した。

- 1) So Takamoto, Chikashi Shinagawa, Daisuke Motoki, Kosuke Nakago, Wenwen Li, Iori Kurata, Taku Watanabe, Yoshihiro Yayama, Hiroki Iriguchi, Yusuke Asano, Tasuku Onodera, Takafumi Ishii, Takao Kudo, Hideki Ono, Ryohto Sawada, Ryuichiro Ishitani, Marc Ong, Taiki Yamaguchi, Toshiki Kataoka, Akihide Hayashi, Nontawat Charoenphakdee, and Takeshi Ibuka, "Towards universal neural network potential for

- material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements,” Nature Communications 13, 2991 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30687-9>*
- 2) *Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.*
 - 3) *R. Jalem, T. Aoyama, M. Nakayama, M. Nogami, Multivariate Method-Assisted Ab Initio Study of Olivine-Type LiMXO₄ (Main Group M²⁺-X⁵⁺ and M³⁺-X⁴⁺) Compositions as Potential Solid Electrolytes Chem. Mater. 24, p.1357-1364 (2012).*
 - 4) *R. Jalem, K. Kanamori, I. Takeuchi, M. Nakayama, H. Yamasaki, T. Saito, Bayesian Driven First Principles Calculation for Accelerating Exploration of Fast Ion Conductors for Rechargeable Battery Application, Sci. Rep. 8, p.5845 (2018).*

3:30 PM - 3:40 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401)

[2K40105-08-6add] Incubation Time

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2vn] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Nobuyuki Zettsu

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:00 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2vn-01] MI Software System and Applications for Finding
Physicochemical Features that Improve Material Properties

○Shiori Nagai¹ (1. SHIMADZU CORPORATION)

4:10 PM - 4:40 PM

[2K40109-09-2add] Discussion

4:40 PM - 5:00 PM

材料性能に寄与する物理化学的特徴を見出すための MI ソフトウェアシステムとその応用

○永井詩織（株式会社島津製作所）

MI Software System and Applications for Finding Physicochemical Features that Improve Material Properties (*Shimadzu Corporation*) ○Shiori Nagai

Shimadzu Corporation is developing software systems and data processing algorithms to promote materials informatics (MI) which focuses on utilization of analytical instrument data generated by gas chromatography, infrared spectroscopy and other instruments. In general, MI analysis using the composition of material and synthesis conditions is able to find the optimal combination of parameters to achieve the target performance, although it is difficult to explain why. On the other hand, if we perform a regression analysis using the feature quantities obtained from the analytical instrument data of the material as explanatory variables, the performance of the material as objective variables, we can obtain clues to find out the physical features and chemical components that contributing to the performance of the material. We believe that combining the information obtained through such analysis with expertise and experiential knowledge from researchers and developers in material field, it would be easier to form hypothesis and lead to speeding up development.

In order to utilize analytical instrument data smoothly for MI analysis, two functions are required: (1) function to collect and organize dataset used for machine learning, and (2) function of data processing for feature extraction and data standardization. In this talk, we will introduce our efforts to realize the function (1) and the software systems under development. For function (2), we will explain the data processing that corrects the retention time misalignment of a group of chromatogram data with an illustrative case.

島津製作所は、ガスクロマトグラフィーや赤外分光法などに代表される分析機器データの活用に重点を置いたマテリアルズ・インフォマティクス(MI)を推進するためのソフトウェアシステムおよびデータ処理アルゴリズムの開発を進めている。一般に、材料の組成や合成条件を用いた MI 解析では目標性能の達成のために最適なパラメータの組み合わせを見つけることが出来ても、その根拠を説明するのが難しかった。それに対して、例えば、材料の分析機器データから得られる特徴量を説明変数とし材料性能を目的変数とする回帰分析を行えば、その性能に寄与する物理的特徴や化学的成分の手掛かりを得ることができる。このような解析で得られた情報を材料開発に従事する研究開発者の専門知や経験知と結びつけることで、仮説形成が容易になり開発のスピードアップにつながると考えている。

MI 解析で分析機器データをスムーズに利用するためには、(1)機械学習に利用したいデータ群を集めて整理できる機能、(2)特徴量抽出や規格化のためのデータ処理機能の 2 つが必要になる。本講演では、(1)の機能実現に向けた取り組みと開発中のソフトウェアシステムを紹介し、(2)の機能についてはクロマトグラムデータ群の保持時間ずれを補正するデータ処理を例示的なケースで説明する。

4:40 PM - 5:00 PM (Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:00 PM K401)

[2K40109-09-2add] Discussion

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2vn] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2vn-01] Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy

○Akinori Saeki¹ (1. Osaka University)

4:10 PM - 4:40 PM

[K405-2vn-02] Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics

○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

4:40 PM - 5:10 PM

機械学習とマイクロ波分光による有機太陽電池材料の探索

(阪大院工¹) ○佐伯 昭紀¹

Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Akinori Saeki¹

Non-fullerene, a small molecular electron acceptor, has substantially improved the power conversion efficiency of organic photovoltaics (OPVs). However, the large structural freedom of π -conjugated polymers and molecules makes it difficult to be explored with limited resources. Machine learning, which is based on the rapidly growing artificial intelligence technology, is a high-throughput method to accelerate the speed of material design and process optimization; however, it suffers from limitations in terms of prediction accuracy, interpretability, data collection, and available data. This presentation discusses the trends in ML-OPV publications, the NFA category, and the effects of data size and explanatory variables on the prediction accuracy and explainability, which broadens the scope of ML and would be useful for the development of next-generation solar cell materials.

Keywords : Machine Learning; Organic Solar Cells; Microwave Conductivity

近年、人工知能 (AI) 技術に基づく機械学習 (ML) が注目を集めている^{1,2)}。ML は大量の数値データの入力・出力の関係を学習することで、量子化学計算や分子動力学シミュレーションと比べて非常に高速なデータ処理を可能とする。しかし、有機太陽電池 (OPV) 素子の光電変換効率 (PCE) は、電子状態と化学構造およびバルクヘテロ接合 (BHJ) のドメインのサイズと純度、結晶性、および界面など多くの複雑因子が影響するため、ML の利用はまだ限定的である³⁻⁵⁾。したがって、OPV 材料の開発は、主に研究者の経験や試行錯誤によって主導されてきた。しかし、この通常のアプローチでは広い化学空間での迅速な探索は不可能である。一方で、ML は複雑な OPV システムの設計を非常に高速に処理でき、確立された因果関係や理論がない場合でも何らかの出力を与える。さらに、コンビナトリアル自動合成や実験的特性スクリーニングは、ML と互換性が高い。本講演では、ML を利用した OPV の開発の現状、ML-OPV 開発に適用する際の一般的な問題、すなわち必要なデータ数、および計測や直観との連携を議論する^{6,7)}。

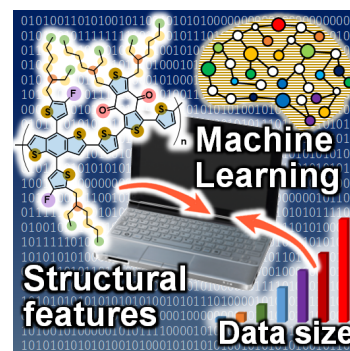


Fig. 1. Graphic abstract of ML-OPV research.

- 1) A. Saeki, K. Kranthiraja, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, 59, SD0801. 2) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, 52, 1307. 3) S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2639. 4) K. Kranthiraja, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2011168. 5) K. Kranthiraja, A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 28936. 6) Y. Miyake, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 12391. 7) Y. Miyake, K. Kranthiraja, F. Ishiwari, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 6912.

有機薄膜太陽電池の現状と今後の展望

(広大院先進理工) 尾坂 格

Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Itaru Osaka

In recent years, the power conversion efficiency of organic photovoltaics has been significantly improved. However, there still remains some important issues such as the reduction of voltage loss, more specifically the trade-off between voltage loss and photocurrent generation for the further improvement of the efficiency. In parallel, it is also important to discuss what are unique applications for organic photovoltaics. In this presentation, I will show and discuss the current status and future prospects for organic photovoltaics from these viewpoints. I will also show our recent results on the development of new π -conjugated polymers and molecules that are used for semiconductors for organic photovoltaics.

Keywords : Organic Photovoltaics; π -Conjugated Polymers; Organic Semiconductors; Fullerene; Nonfullerene

近年、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は飛躍的に向上している。しかし依然として、電圧損失の改善や、電圧損失と電荷生成のトレードオフ解消という課題は残っている¹⁾。一方、同じ塗布型であるペロブスカイト太陽電池の開発が進む中、有機薄膜太陽電池ならではの用途開発も、性能向上とは別の観点で重要な課題である。本講演ではこれらの点を中心に、有機薄膜太陽電池の現状について、当グループでの最近の研究成果を含めて紹介し、今後の展望について議論したい。

1) M. Saito, H. Ohkita, I. Osaka, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 20213–20237.

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

[K403-2pm] Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiko Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2pm-01] Coherent vibrations and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies

○Munetaka Iwamura¹ (1. Toyama University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K403-2pm-02] Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants

○Yoshiyuki Kageyama¹ (1. Hokkaido University)

1:35 PM - 2:05 PM

[K403-2pm-03] Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope

○Noriyuki Kodera¹ (1. Kanazawa Univ.)

2:05 PM - 2:35 PM

[K403-2pm-04] Neuronal cargo transport by multiple motor proteins

○Kumiko Hayashi¹ (1. Tohoku University)

2:35 PM - 3:05 PM

[K403-2pm-05] Autonomous Disassembly of Circadian Clock System at Dawn

○Shuji Akiyama^{1,2} (1. IMS, 2. SOKENDAI)

3:05 PM - 3:35 PM

発光性分子集合体のコヒーレント振動と構造変形ダイナミクス

(富山大院理工) ○岩村 宗高

Coherent vibration and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies
(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Munetaka Iwamura

Femtosecond time-resolved absorption spectra of solutions of transition metal complexes of gold and platinum forming oligomers were observed with strong beat signals in the temporal profiles. The wavelength dependence of the beat intensity revealed the peak wavelength of the excited-state absorption bands giving the oscillations. The beat signals are due to the stretching vibration between metal atoms in the oligomers. The vibrations are initiated by bond formations between metal atoms generated by photoexcitation. By examining the concentration dependence of these beat signals, we determined the assignment of the absorption bands of some excited-state oligomers coexisting in the solutions.

Keywords: Metallophilic interaction; Nuclear wavepacket motion; Ultrafast spectroscopy, Exciplex tuning; Aggregation induced emission

分子の自己集合における機能発現に着目し、これらを対象とした超高速ダイナミクスの研究を行っている。様々な種類の会合種が混在するとき、時間領域の分光信号に現れる集合体の振動の情報に基づき会合種の同定を行う手法について解説する。いくつかの金や白金の錯体は、金属原子間相互作用により溶液中で会合体を形成し、これらの多くが発光を示す。最も基本的な $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ をはじめとするこれらの金属錯体の会合体の溶液のフェムト秒時間分解吸収スペクトルを計測した¹⁻³ところ、吸収帯のピーク波長がこの振動に伴い振動していることが見出された(Fig.1)。ビート信号に強度および振動の位相を解析することで、振動している吸収帯のピーク波長を決定した。吸収帯のビート信号は、光励起で生成した金属原子間の結合形成に伴う金属原子間の伸縮振動に対応する。これらのビート信号の濃度依存性を調べ、また量子科学計算の結果と比較することで、励起直後に混在するいくつかの励起会合種の吸収帯のピーク波長を決定した。スペクトルの時間発展を解析することにより、これらの会合体の構造変化、項間交差などの緩和過程を決定した。金属錯体の会合体は興味深い光物性を示すものが多く知られている。これらの励起状態の解析にはこうした手法が極めて有効であると考えられる。

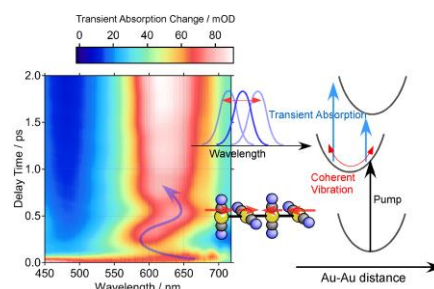


Fig.1. Time-resolved absorption data of $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ aqueous solution.

- 1) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 538-541.
- 2) M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23154-23161.
- 3) M. Iwamura, R. Urayama, A. Fukui, K. Nozaki, L. Liu, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, in press.

光駆動自励振動結晶

－ 速度定数が変化する反応系が生み出す協奏的力学機能 －

(北大院理) ○景山義之

Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants (¹*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Yoshiyuki Kageyama

Macroscopic functions of multimolecular systems of molecular machines under non-equilibrium conditions attract increasing attention, with the aim of constructing life-like autonomous objects and realizing autonomous molecular robots. Such research will take advantage only when the composition of the system continuously changes and consequently continues to perform mechanical work, even when the energy supply is constant without any information. Such a system is known as far-away-from-equilibrium, which is the *antonym* of steady state.¹ The composition of a multi-molecular object under a steady condition is generally determined by the reaction kinetic coefficients in the object. It means that concerted mechanisms to oscillate or fluctuate the kinetic coefficients are required for far-from-equilibrium dynamics. In our light-driven self-oscillatory crystal,² reversible photoisomerization-induced phase-transition of the crystal acts as a bifurcation for switching the kinetic coefficients of the photoisomerization. The oscillation in the component and the repetitive morphological change causes the oscillation in the free energy of the object to realize mechanical work. The physical background of the light-powered behavior will be discussed.

Keywords : *Dissipative Self-organization, Autonomous Chemical System, Molecular System for Energy Conversion, Systems Chemistry, Supramolecular Motor*

生命体の化学的模倣や、自律分子ロボットの実現などを目指し、機能性分子を集めた多分子系の、非平衡環境での力学的挙動がにわかに関心を集めるようになってきた。このような研究は、エネルギーの供給方向やタイミングなどの指図が付随しなくても、一定のエネルギー供給下で対象物の組成が継続的に変化し、結果として実効的な力学挙動を継続できるようになることで、初めて意義を持つようになる。このような「平衡から離れる振る舞い」は、対象物の組成が一定になる定常状態と対義の関係にある（が、現状では同義のものと捉えた論文が席卷している）¹。一定環境に置かれた系の分子組成は、揺らぎなどの効果を除けば、系内に介在する反応速度係数の比によって決まる。すなわち、「平衡から遠く離れる振る舞い」の実現には、反応速度係数がシステムレベルで適宜変化することが必須である。演者らの光駆動自励振動結晶²では、光異性化が誘起する結晶相転移が分岐現象となって、光異性化の反応速度係数を変化させることで実現している。加えて、結晶の自由エネルギーが自律変動することと、それにより力学的な仕事の実現できるようになることを、併せて議論する。

1) Discussion about the terminologies is written in Y. Kageyama and G. Maruta, *arXiv*:2211.06147.

2) Light-driven self-oscillatory crystal was firstly reported in T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, and S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8239.

高速原子間力顕微鏡による柔軟な生体分子の一分子動態観察

(金沢大 NanoLSI) ○古寺哲幸

Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope
(*NanoLSI, Kanazawa University*)○Noriyuki Kodera

高速原子間力顕微鏡（高速 AFM）は、機能中の生体分子の動態を直接観察できるユニークな顕微鏡である。従来の構造学的手法では可視化が難しい柔軟な構造を持った生体分子の観察をも得意とする。そのため、天然変性タンパク質（特定の立体構造を持たないタンパク質群）の観察にも有用である。本発表では、高速 AFM の原理とその性能を簡単に紹介したあと、生体分子の動態を捉えた映像を紹介したい。

High-speed atomic force microscopy (HS-AFM) is a unique microscope that allows direct observation of biomolecules in action. Particularly, flexible regions of proteins, which are usually difficult to characterize by conventional structural methods can be directly visualized. The performance of HS-AFM was demonstrated to characterize the dynamic structural features of intrinsically disordered proteins, a protein group with flexible disordered regions. In this presentation, after overviewing the principle and performance of HS-AFM, the movies showing dynamic behaviors of biological molecules with flexible features will be shown.

複数のタンパク質分子モーターによる神経細胞軸索輸送

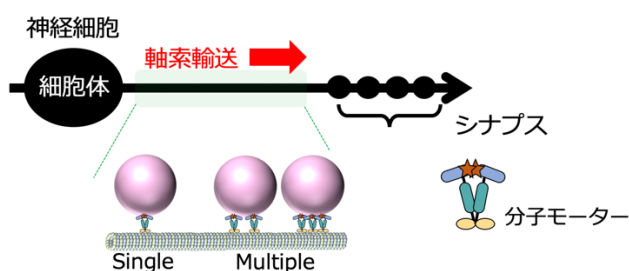
(東北大院工¹⁾) ○林 久美子¹

Neuronal cargo transport by multiple motor proteins (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Kumiko Hayashi¹

Synaptic materials are synthesized in the cell body of a neuron, and are delivered by motor proteins to the synaptic terminal region by way of a long axon. Motor proteins obtain energy to transport the materials by hydrolyzing adenosine triphosphate molecules. Here, multiple motor proteins work together to transport the materials. It is known that the persistence length of transport is a significant physical parameter, and it is deeply dependent on the number of motor proteins in charge of the transport. Then the increase and decrease of the number cause abnormal synapse formations.

Keywords : Neuronal cargo transport; Motor protein

神経細胞では細胞体で合成された物質は、長い軸索を経由して、末端のシナプス領域までタンパク質分子モーターに輸送される。分子モーターはアデノシン三リン酸加水分解からエネルギーを得て、微小管上を移動する。シナプスを合成する材料も細胞体で合成され、分子モーターに輸送されている。ここで、分子モーターは単独ではたらく訳でなく、複数の分子モーター集合体を形成し、物質を共同輸送している¹⁾³⁾。これまでの研究から物質輸送の持続長がシナプス形成に重要であることが知られており⁴⁾、輸送持続長は分子モーターの微小管への脱着に起因するため、共同輸送する分子モーター数に大きく依存する。神経細胞内の分子モーター数の増加・減少は、異常シナプス形成を引き起こす⁴⁾。つまり、生物では、複数分子モーターの集合体輸送で適切なシナプス形成（機能発現）を行っている。本講演では複数分子モーターの集合体輸送としての軸索輸送を紹介し、シナプス形成という協奏的機能発現を議論する。



- 1) Application of the fluctuation theorem for non-invasive force measurement in living neuronal axons. K. Hayashi *et al.*, *Mol. Biol. Cell* **2018**, 29, 3017.
- 2) Non-invasive force measurement reveals the number of active kinesins on a synaptic vesicle precursor in axonal transport regulated by ARL-8. K. Hayashi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 3403.
- 3) Investigation of multiple-dynein transport of melanosomes by non-invasive force measurement using fluctuation unit. S. Hasegawa, *et al.*, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 5099.
- 4) De novo disease-associated mutations in KIF1A dominant negatively inhibit axonal transport of synaptic vesicle precursors Y. Anazawa, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2022**, 119, 2113795119.

概日時計システムに夜明けを告げる時計タンパク質の自律的な複合体解離

(分子研¹・総研大²) ○秋山 修志^{1,2}

Aziridination of Styrene Derivatives Using Iminoiodinane Catalyzed by Iodine and Ammonium Iodide (¹CIMoS, Institute for Molecular Science, NINS, ²SOKENDAI) ○Shuji Akiyama,^{1,2}

In general, when a biomolecular complex that is deeply involved in a biological phenomenon is discovered, research on the formation and structure of the complex tends to progress, while research on the dissociation of the complex lags behind. The same is true for the circadian clock system of cyanobacteria. The disassembly process of a ternary complex accumulated at night, in which three Kai proteins (KaiA, KaiB, and KaiC) are bound, has not received much attention from researchers. In this presentation, we will discuss how the "three physiological properties of the circadian clock" emerge in the dawn phase when KaiC ATPase is conjugated with an autocatalytic disassembly reaction¹⁻⁵⁾, and its relevance to other circadian clock systems, which also dissociates at dawn.

Keywords : *Circadian Clock; Cyanobacteria; ATPase; Autocatalytic Reaction;*

生体分子複合体の形成や構造に関する研究が進む一方で、その解離過程については研究が遅れがちである。シアノバクテリアの概日時計についても同じことが言える。夜間に蓄積する Kai タンパク質複合体の解離は注目されてこなかった。本発表では、KaiC の ATPase 活性が夜明けの位相で自己触媒的な離散反応と共役し、それによって「概日時計の 3 つの生理学的性質」が分子システム全体に顕在化することを議論する¹⁻⁵⁾。

- 1) Highly sensitive tryptophan fluorescence probe for detecting rhythmic conformational changes of KaiC in the cyanobacterial circadian clock system. A. Mukaiyama *et al. Biochem. J.* **2022**, 479, 1505-1515.
- 2) Regulation Mechanisms of the Dual ATPase in KaiC, Y. Furuie *et al. PNAS* **2022**, 119, e2119627119.
- 3) Elucidation of Master Allosteric Essential for Circadian Clock Oscillation in Cyanobacteria. Y. Furuie *et al. Sci. Adv.* **2022**, 8, eabm8990.
- 4) Cross-scale Analysis of Temperature Compensation in the Cyanobacterial Circadian Clock System. Y. Furuie, *Commun. Physics*, **2022**, 5, 75.
- 5) Slow and Temperature-compensated Autonomous Disassembly of KaiB–KaiC Complex. D. Simon *et al. Biophys. Physicobiol.*, **2022**, 19, e190008.

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[C1311-2am] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Aiko Fukazawa, Hisako Hashimoto, Shigeyuki Masaoka, Shintaro Ida, Takahiko Kojima

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2am-01] A new strategy for gas purification using Ni/PoxIm complexes or frustrated Lewis pairs

○Yoichi Hoshimoto¹ (1. Faculty of Engineering, Osaka University)

9:00 AM - 9:20 AM

[C1311-2am-02] Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry

○Wonwoo Nam¹ (1. Ewha Womans University)

9:20 AM - 9:50 AM

[C1311-2am-03] Bond cleavage and catalysis based on nucleophilic activation via metal → Z-type ligand interaction

○Hajime Kameo¹ (1. Osaka Metropolitan University)

9:50 AM - 10:10 AM

[C1311-2am-04] Catalytic Reduction of CO₂ based on molecular Fe, Co and Cu complexes

○TAI CHU LAU¹ (1. City University of Hong Kong)

10:20 AM - 10:50 AM

[C1311-2am-05] Electrosynthesis-coupled CO₂ reduction and hydrogen evolution reactions

○Jianlin Shi¹ (1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

10:50 AM - 11:20 AM

[C1311-2am-06] Exploring spin functions in metal-organic frameworks

○Nobuhiro Yanai¹ (1. Kyushu University)

11:20 AM - 11:40 AM

A New Strategy for Gas Purification using Ni/PoxIm Complexes or Frustrated Lewis Pairs

(Faculty of Engineering, Osaka University) ○Yoichi Hoshimoto

Keywords: Hydrogen; Frustrated Lewis Pairs; Triarylboranes; *N*-Heterocyclic Carbenes; Nickel

Gas separation/purification processes are especially important in the modern/future industries, and thus the development of environmentally harmless and efficient separation/purification procedures have been continuously awaited. Herein we report a nickel complex bearing *N*-phosphine-oxide-substituted imidazolylidenes, which can be applied for the reversible, reusable, and pressure-swing CO chemisorption at room temperature.¹ We also report the triarylborane-catalyzed hydrogenation of heteroaromatic compounds under the crude H₂ atmosphere including even excess CO and CO₂, i.e. the direct separation and simultaneous storage of H₂ from crude H₂ to liquid organic hydrogen carriers have been achieved (Figure 1).²

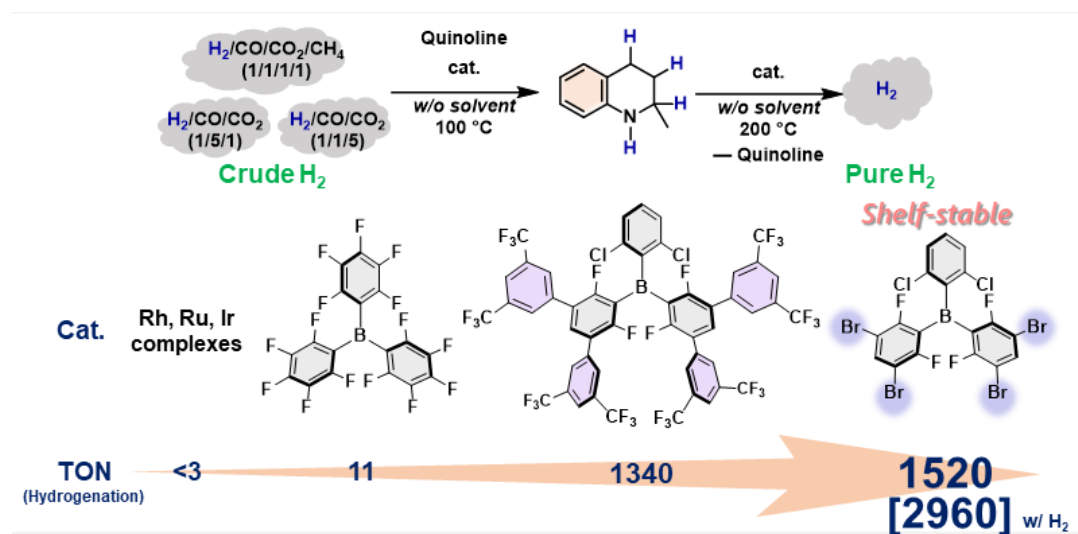


Figure 1. Molecular-based catalysis for H₂ purification beyond well-established H₂ storage.

1) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8818. 2) T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eade0189.

Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry

(¹*Department of Chemistry and Nano Science, Ewha Womans University*) ○ Wonwoo Nam¹

Keywords: Biomimetic Chemistry; Nonheme Iron Enzymes; Dioxygen Activation; Dioxygen Formation; Reactive Intermediates

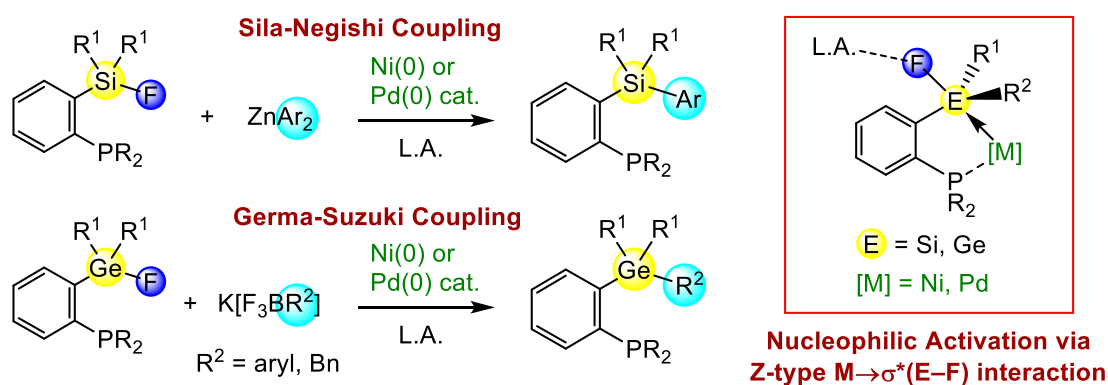
Dioxygen is essential in life processes, and enzymes activate dioxygen to carry out a variety of biological reactions. One primary goal in biomimetic research is to elucidate structures of reactive intermediates and mechanistic details of dioxygen activation and oxygenation reactions occurring at the active sites of enzymes, by utilizing synthetic metal-oxygen complexes. A growing class of metal-oxygen complexes, such as metal-superoxo, -peroxo, -hydroperoxo, and -oxo species, have been isolated, characterized spectroscopically, and investigated in various oxygenation reactions. During the past decade, we have been studying the chemical and physical properties of various reactive intermediates in oxygenation reactions, such as high-valent iron(IV)- and manganese(V)-oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxo-transfer and C-H activation reactions, non-heme metal-peroxo complexes in nucleophilic reactions, and non-heme metal-superoxo complexes in electrophilic reactions. The effects of supporting and axial ligands on structural and spectroscopic properties and reactivities of metal-oxygen adducts have been extensively investigated as well. In this presentation, I will present our recent results on the synthesis and structural and spectroscopic characterization of mononuclear nonheme metal-dioxygen intermediates as well as their reactivities in electrophilic and nucleophilic oxidation reactions.

Bond Cleavage and Catalysis Based on Nucleophilic Activation via Metal \rightarrow Z-type Ligand Interaction

(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Hajime Kameo¹

Keywords: Bond Activation; Z-type Ligands; Fluorosilanes; Coupling Reactions; Palladium Complexes

Lewis acidic (LA) ligands have attracted great interest over the last decade thanks to their unique properties. One of the most notable features is their ability to function as σ -electron acceptor (Z-type) ligands for transition metals (TMs). The presence of LA moiety around a TM strongly influences the reactivity of the TM complex and allows unconventional metal-ligand cooperation, leading to versatile applications in catalysis. In addition, the Z-type ligand itself has an interesting electronic state on account of the nucleophilic activation via σ -donation from TM. We recently developed the first cross-coupling reactions of the fluoro-silanes and -germanes as coupling partners.^{1,2} The coordination of the fluoro-silanes and -germanes with the TM as Z-type ligands presents a new approach to bond activation. In this case, the TM acts as a Lewis base and efficiently weakens the Si-F and Ge-F bonds via $\text{TM} \rightarrow \sigma^*(\text{E-F})$ interactions (E = Si and Ge). The synergistic action of an external LA allows for the cleavage of strong Si-F and Ge-F bonds. This could be employed in the Si-C and Ge-C cross-coupling reactions of fluoro-silanes and -germanes.



1) H. Kameo, H. Yamamoto, K. Ikeda, T. Isasa, S. Sakaki, H. Matsuzaka, Y. García-Rodeja, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14039.

2) Kameo, H.; Mushiake, A.; Isasa, T.; Matsuzaka, H.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5004..

Catalytic CO₂ reduction based on molecular Fe, Co and Cu complexes

(¹Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon Tong, Hong Kong, China) ○ Tai-Chu Lau¹

Keywords: CO₂ reduction; Metal Complexes; Electrocatalysis; Photocatalysis

The search for green and economical renewable energy sources is one of the most important challenges facing scientists in the 21st century. One of the most promising sources of carbon neutral and renewable energy comes from the reduction of CO₂ to generate various fuels, including CO, methanol or light hydrocarbons. Since CO₂ is a stable molecule, in order for this process to occur at reasonable rates with low over-potentials, an efficient catalyst is required. Ideally, the energy required for CO₂ reduction should be obtained from solar energy, since more solar energy strikes the earth in one hour than can be consumed by the whole planet in one year. Sunlight can also be first converted to electricity in photovoltaic cells, which can then be used for electrocatalytic CO₂ reduction in the presence of a catalyst.

In this presentation, we will describe our work on the design of highly active and robust homogeneous CO₂ reduction catalysts based on molecular transition metal complexes. In order to be economically viable, the complexes should be made from earth-abundant metals, such as Mn, Fe, Co, Ni and Cu. We are interested in molecular catalysts because their structures are more well-defined and in general they have higher catalytic activity which can be readily tuned by systematic variation of the ligands.

- [1] L. Chen, Z. Guo, X. G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabehere-Mallart, K. C. Lau, T. C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918-10921.
- [2] Z. Guo, S. Cheng, C. Cometto, E. Anxolabehere-Mallart, S. M. Ng, C. C. Ko, G. Liu, L. Chen, M. Robert, T. C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413-9416.
- [3] Z. Guo, F. Yu, Y. Yang, C. F. Leung, S. M. Ng, C. C. Ko, C. Cometto, T. C. Lau, M. Robert, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4009-4013.
- [4] M. Wang, L. Chen, T. C. Lau, M. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7769-7773.
- [5] C. Cometto, R. Kuriki, L. Chen, K. Maeda, T. C. Lau, O. Ishitani, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7437-7440.

Compounds Electrosynthesis-coupled CO₂ Reduction and Hydrogen Evolution Reactions

(¹G Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) ○Jianlin Shi ¹

Keywords: *Electrosynthesis, CO₂ reduction, hydrogen evolution*

The ever-increasing energy consumption and environment protection demands more and more clean energy supply, and the hydrogen energy instead of traditional fossil energy is currently one of the most promising ways for the clean energy generations. The electrochemical water splitting is one of the most important avenues of high-purity hydrogen productions, which, unfortunately, suffers from the over-high electricity consumption at the anode for oxygen evolution of low value. This presentation demonstrates that the small organic molecule oxidations substituting for the conventional water oxidation at the anode, in coupling with the cathode hydrogen production from water reduction, is currently the most attractive and effective way of greatly reducing the energy consumption of hydrogen production, and moreover, the production of valuable chemicals instead of oxygen. The small organic molecules candidates could be the alcohols, aldehyde, and so on.

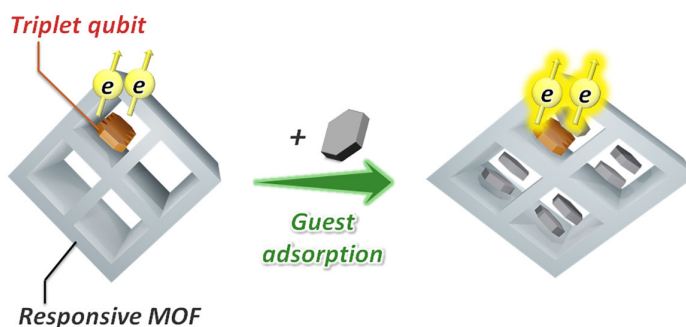
Exploring spin functions in metal–organic frameworks

(Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Nobuhiro Yanai

Keywords: Spin Functions, Metal–Organic Frameworks, Quantum Sensing

The second quantum revolution is underway and quantum technologies such as quantum computers and quantum sensing are attracting increasing attention. Molecular materials have great potential as quantum materials due to their high structural uniformity, controllability, and variety.¹⁾ Among them, we have focused on the use of photo-excited triplets as a spin source. Photo-excited triplets show high electron spin polarization even at room temperature, and have a relatively long electron polarization lifetime of about microseconds. To control the assembly structure of the excited triplet and to make it responsive to external stimuli, we used metal–organic frameworks (MOFs) as a platform. Triplet chromophores were introduced into the nanopores of MOFs as guest molecules or densely arranged in the MOF structures as ligands.

In this talk, I will present our recent studies on the creation of spin functions by such complexation of triplets and MOFs. For example, we propose a new quantum sensor design in which the coherence time changes in response to a variety of analytes at room temperature. We introduced the photoexcited triplet to a MOF that can flexibly change its pore structure in response to guest adsorption. By changing the local molecular density around the triplet qubits by adsorption of a specific analyte, the mobility of the triplet qubit can be changed, and the coherence time can be made responsive.²⁾ Furthermore, we



have succeeded in transferring the polarization from the electron spins of the triplet to the nuclear spins of the MOFs and guest molecules.^{3,4)} This is expected to lead to increased sensitivity in NMR and MRI of diverse biomolecules including drugs and cancer probes.

Modification of the chromophore units with metal coordination sites such as carboxylates or pyridines allows them to be densely arranged in MOFs. By photoexcitation of such MOFs, not only polarized triplet electron spins but also ultra-long-lived polarized radical electron spins have been successfully generated. Furthermore, we have succeeded in efficiently generating triplet pairs in the quintet state by inducing singlet fission in MOFs.

1) M. R. Wasielewski et al., *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, 4, 490-504.

2) A. Yamauchi et al., *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-4hnsj.

3) S. Fujiwara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 15606-15610.

4) S. Fujiwara et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202115792.

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[C1311-2pm] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisashi Shimakoshi, Jumpei Ueda, Ryotaro Matsuda, Teppei Yamada, Yoshiaki Nishibayashi, Yuichi Negishi

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2pm-01] Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

○Hai-Long Jiang¹ (1. University of Science and Technology of China)

1:00 PM - 1:30 PM

[C1311-2pm-02] Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

○SUJIT GHOSH¹ (1. IISER Pune, India)

1:30 PM - 2:00 PM

[C1311-2pm-03] Supramolecular framework catalyst: New strategy for small/organic molecule transformations

○Mio Kondo^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-2pm-04] Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

○YAN ZHU¹ (1. Nanjing University)

2:30 PM - 3:00 PM

[C1311-2pm-05] Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

○Takafumi Yamamoto¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-2pm-06] Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

○Toshikazu Ono^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University)

3:20 PM - 3:40 PM

Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, PR China) ○Hai-Long Jiang (江海龙)

Keywords: metal-organic frameworks; heterogeneous catalysis; microenvironment modulation

The fine design and regulation of catalysts play critical roles in the development of catalysis. The microenvironment, which gives rise to unique spatial structures and electronic properties around catalytic sites, has been proven to dramatically regulate catalytic behavior in enzymes and homogeneous catalysis. However, understanding the microenvironment modulation (MEM) of catalytic sites remains challenging and very limited in heterogeneous catalysis mainly due to the lack of structural precision and/or tailorability of traditional solid catalysts. Among diverse materials, metal-organic frameworks (MOFs), a class of porous crystalline solids, have been intensively studied as heterogeneous catalysts in recent years. The atomically precise and well tunable structures of MOFs make them an ideal platform for rationally regulating the microenvironment surrounding catalytic sites. Accordingly, their well-defined structures hold great promise for elucidating how the microenvironment modulation affects the resulting catalytic performance. In this talk, I will present our recent research results in the enhanced catalysis over MOF-based materials via microenvironment modulation.

- 1) H.-L. Jiang, D. Mei, C. Zhong, et al. *Nat. Catal.* 2021, 4, 719.
- 2) J.-D. Xiao, H.-L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 356-366.
- 3) L. Jiao, J. Wang, H.-L. Jiang, *Acc. Mater. Res.* 2021, 2: 327-339.
- 4) L. Li, Z. Li, W. Yang, Y. Huang, G. Huang, Q. Guan, Y. Dong, J. Lu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Chem* 2021, 7, 686-698.
- 5) L. Li, Y. Li, L. Jiao, X. Liu, Z. Ma, Y.-J. Zeng, X. Zheng, H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 17075-17085.

Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

Prof. Sujit K. Ghosh

Department of Chemistry, IISER Pune, Pashan, Pune-411008, India.

E-mail: sgghosh@iiserpune.ac.in

Webpage: <https://skg-lab.acads.iiserpune.ac.in/>

Recently, uranium extraction from seawater (UES) is considered one of the seven chemical separations, which have the potential to change the world, due to its huge potential as carbon free clean nuclear energy. However, UES is extremely challenging due to its ultra-low concentration (~3.3 ppb). On the other hand, Uranium (U) contamination of groundwater is another major concern due to its toxic nature. I will discuss about highly selective and efficient Uranium extraction from natural seawater and ground water by a functional metal-organic framework (MOF) for potential applications of Uranium as renewable, clean and green energy source and for safe drinking water.

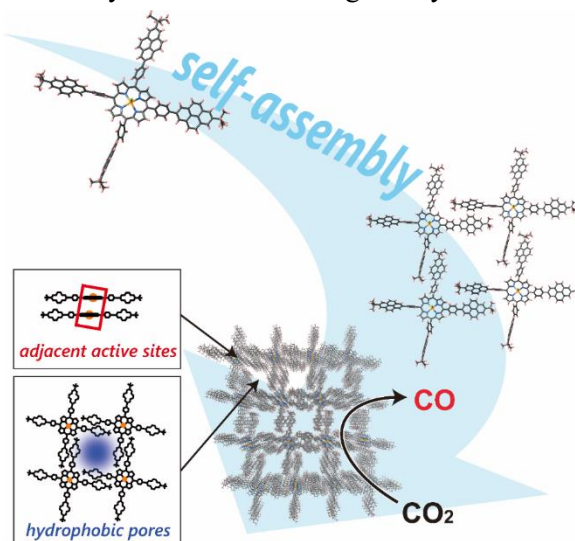
Supramolecular Framework Catalyst: New Strategy for Small/Organic Molecule Transformations

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST PRESTO) ○Mio Kondo^{1,2}

Keywords: Framework Catalyst; Small Molecule Transformation; CO₂ Reduction; Electrochemistry; Photochemistry

Development of catalysts for small-molecule transformation reactions has drawn tremendous attention recently as one of solution to energy and environmental problems. In particular, the catalysts that can produce sustainable fuels and chemicals from abundant sources are highly desirable. In nature, small molecular transformations are efficiently promoted by catalytic systems in which a catalytic center and surrounding reaction field are synergistically integrated. Therefore, the construction of reaction field suitable for the catalysis is expected to be essential to drive small molecule transformations efficiently in artificial catalytic systems. In this study, we aimed to construct novel catalytic systems for small molecule transformations by controlling reaction fields surrounding catalytic centers.

We recently introduced the concept of supramolecular framework catalyst, which are constructed by the self-assembly of discrete catalyst modules bearing catalytic site and intermolecular interaction sites via noncovalent interactions, as a novel strategy for controlling the reactions field surrounding catalytic centers. By using this concept, we have developed a novel supramolecular framework catalyst which possesses (a) catalytic center, (b) capturing sites for CO₂, and (c) accumulation sites for CO₂. As a result, CO₂ reduction reaction selectively promoted even in aqueous solutions.¹ We also revealed that the obtained material can function as a highly active catalyst for visible-light-driven CO₂ reduction.² The catalytic activity of our system for CO₂ to CO conversion was the highest among the relevant catalytic systems. The performance of our system is also excellent in terms of the apparent quantum yield for CO production (AQY_{CO}) and robustness. More recently, we have succeeded in the development of a supramolecular framework catalyst which can catalyze organic molecule transformations.



1) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150. 2) K. Kosugi, C. Akatsuka, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *submitted*.

Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

(¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University*) ○Yan Zhu¹

Keywords: *Cluster; Activity; Catalysis; CO₂*

Atomically monodisperse M_n nanoclusters are ideally composed of an *exact* number of metal atoms, e.g., n ranging from a dozen to hundreds (equivalent diameter from subnanometer to about 3 nm). These nanoclusters are unique and vastly different from their larger counterparts — metal nanocrystals (typically 3-100 nm). Small M_n nanoclusters (e.g., $n < 100$) behave like molecules and exhibit strong quantum confinement effects; relatively larger ones ($100 < n < 1000$) exhibit intermediate properties between molecular behavior and metallic properties. Overall, the *non-metallic* behavior of M_n in both size regimes is particularly important for nanocatalysis. More importantly, on the basis of their atom packing structures and unique electronic properties, these M_n nanoclusters will permit a precise correlation of particle structure with catalytic properties and also allow for identification of catalytically active sites on the metal nanoparticle. This has long been the number one important task in nanocatalysis. In this report, I will put particular emphasis on chemical fixation of CO₂ into organic molecules, such as alkyne, epoxide and amine, over metal cluster catalysts, and will also provide the perspectives on some issues for catalytic conversion of CO₂ over atomically precise metal clusters in future catalysis research.

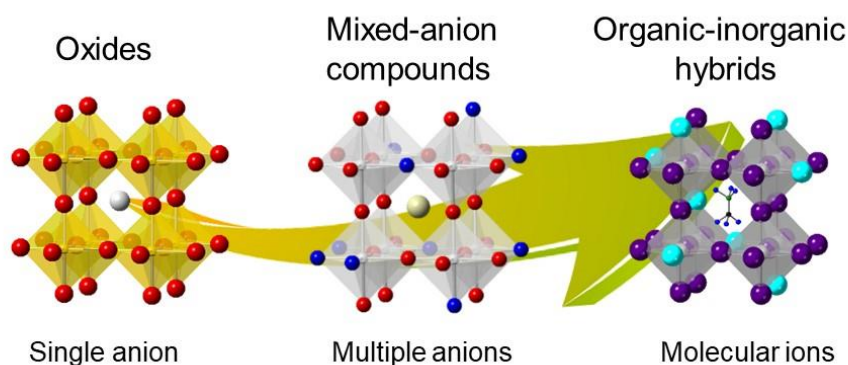
Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

(Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology) ○Takafumi Yamamoto

Keywords: Oxide; Organic-Inorganic halide; Perovskite

Oxide ceramics have a long time been studied in solid-state chemistry field due to their accessibility, stability, functionality, and so on. Chemists usually substitute metal ions for oxides in order to explore new compounds or tune their properties. Recently, mixed-anion or multiple-anion chemistry¹ has attracted attention due to their flexibility in composition, structures, and properties compared to single-anion chemistry. Furthermore, organic-inorganic hybrid halide perovskites, which contain molecular ions, have attracted considerable attention for photovoltaic materials due to their optical properties, low-cost fabrication, and long carrier lifetimes. When one compares molecular ions and elemental ions, molecular ions have numerous varieties of composition and much size flexibility. Furthermore, molecular ions have unique shapes away from spheres. Thus, the incorporation of molecular ions into ceramics would provide further diversity in conventional solid-state chemistry.

In this presentation, I would like to introduce my recent works for exploring new compounds. I have recently synthesized new oxyhydrides² and oxynitrides³ by using a high-pressure method or topochemical reaction. I will also introduce my recent contribution to organic-inorganic hybrid compounds containing thiocyanate ions (SCN^-).⁴



1) a) H. Kageyama et al. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 772. b) J. K. Harada et al. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805295. c) K. Maeda et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 26. 2) a) T. Yamamoto et al. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1217. b) T. Yamamoto et al. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 1566-1574. c) K. Miyazaki et al. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 15751. 3) T. Yamamoto et al. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 5923. 4) a) T. Yamamoto et al. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17379. b) T. Ohmi et al. *CrystEngComm* **2022**, 24, 5434.

Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

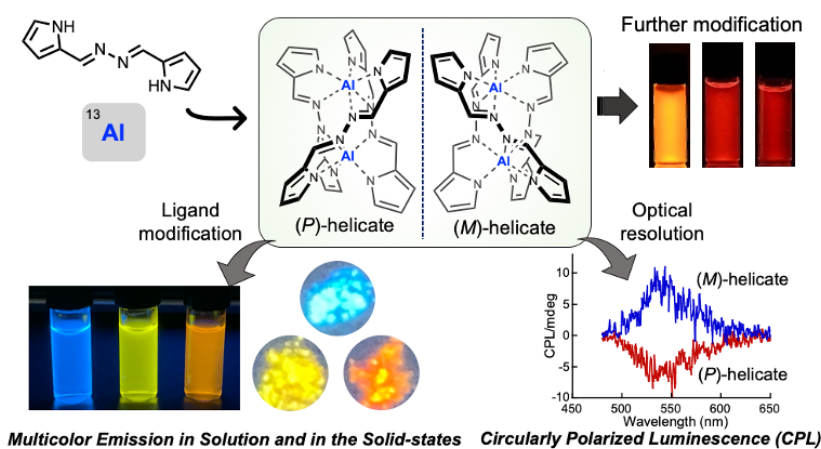
(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University) ○Toshikazu Ono^{1,2}

Keywords: Boron Complexes; Aluminum Complexes; Chirality; Multicolor Luminescence; Circularly Polarized Luminescence

In the research of functional dyes, materials showing strong fluorescence properties in solution or in the solid-states, especially those showing two types of left- and right-handed circularly polarized luminescence (CPL) are attracting much attention. Chiral luminescent materials based on binaphthyl, helicene, cyclophane, cyclic structures, metal complexes, and molecular assemblies have been reported as CPL materials. Among these, metal complexes are a suitable platform for the development of CPL materials because they form a variety of chiral structures depending on the coordination form between the ligand and the metal ion. However, the ease of the complex formation is a trade-off with stability, so that even if chiral complexes are obtained, racemization can lead to loss of CPL activity. Metal complexes that combine chiral stability and strong luminescence have been studied intensively in recent years. Against this background, we present here the development of functional dyes based on multinuclear typical-element complexes, and their chiroptical properties.

First, we hope to present the synthesis of dinuclear triple-stranded helicates composed of consisting of a ligand with two bidentate ligands and Al(III) ions (ALPHY).¹ These complexes were obtained as helical complexes by simply suspending a Schiff base composed of commercially available formyl pyrrole and hydrazine, aluminum chloride, and triethylamine as a base in toluene and refluxing. Depending on the substituents, the obtained complexes emit blue, yellow, and orange in solution and in the solid -states, and their absorption and emission colors correlate with the conjugation of the ligands and the twist angles. In other words, the aluminum metal ion was not involved in absorption or luminescence but showed a role as a

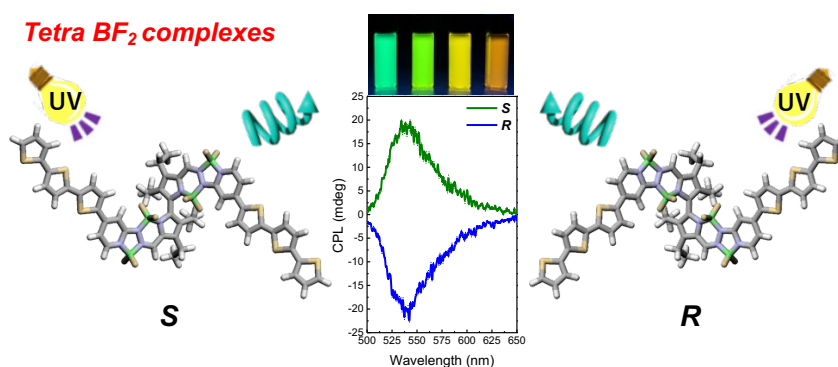
Dinuclear triple-stranded helicates



binder to construct the helical structure. Notably, the absorption and emission spectra showed a large Stokes shift with almost no overlap, suggesting that the complex exhibited a large structural relaxation in the excited state. Since the resulting complexes were suggested to be racemic by single crystal X-ray structure analysis, chiral column chromatography was used for optical resolution into right-handed (*P*-form) and left-handed (*M*-form) complexes. CPL measurements of each enantiomer revealed that the complexes are chiral luminescent materials with corresponding multi-colored CPLs in solution and in the solid-states. The obtained complexes are so stable that they do not decompose or racemize in heated toluene or DMSO, which was attributed to the chelating effect between aluminum ions and multidentate ligands as well as to the sterically surrounded structure of the aluminum ions by the ligands. It is also clear that such helical complexes can be synthesized with Ga(III) and In(III) ions.² Heteroleptic complexes have also been synthesized by mixing ligands.³

Then, we hope to present the synthesis of tetra BF₂ complexes consisting of four bidentate ligands with 2,2'-bipyrrole skeletons (BOPPY-dimer).^{4,5} They can be synthesized from the corresponding Schiff base ligands, resulting in a series of materials that exhibit a variety of emission colors, high quantum yields, and large Stokes shifts. Single crystal X-ray structure analysis and computer calculations revealed that all the complexes exhibit flag-hinge structures and are excellent dyes with up to 100% fluorescence quantum yields, depending on the molecular structure. In particular, the introduction of axial chirality at the 2,2'-bipyrrole moiety of the complexes allowed them to develop CPL properties by optical resolution into *R* and *S* isomers. Furthermore, the use of bromine-containing compounds as precursors enabled Suzuki-Miyaura coupling with various borate esters and the synthesis of a variety of derivatives.⁶ As a result, in addition to the luminescence color change, we were able to demonstrate the designability of CPL materials with a high dissymmetry factor (*g*) up to the order of

10⁻². In this presentation, we will present the synthesis and functions of functional complex dyes based on these steric structural designs.



1) T. Ono and K. Ishihama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2614. 2) K. Ishihama, T. Ono et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2021**, 94, 616. 3) Y. Konishi and T. Ono et al., *in preparation*. 4) L. Cui, H. Shinjo and T. Ono et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202204358. 5) L. Cui and T. Ono et al., *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 18152. 6) L. Cui and T. Ono et al., *J. Mater. Chem. C* **2023**, *in press*.

Symposium | Special Program | XAFS for Chemists—Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

[K403-2am] XAFS for Chemists— Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2am-01] Fundamentals of XAFS

○Tetsuya Shishido^{1,2,3} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. ReHES, Tokyo Metropolitan University)

9:05 AM - 9:55 AM

[K403-2am-02] Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS

○Seiji Yamazoe^{1,2} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. PRESTO)

9:55 AM - 10:25 AM

[K403-2am-03] XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts

○Yuta Hashiguchi^{1,2}, Isao Nakamura³, Tetsuo Honma⁴, Toshiyuki Matsushita¹, Haruno Murayama², Makoto Tokunaga², Tadahiro Fujitani³ (1. UBE Corporation, 2. Kyushu University, 3. AIST, 4. JASRI)

10:25 AM - 10:50 AM

[K403-2am-04] Application of XAFS in organometallic chemistry

○Yuta Uetake^{1,2,3} (1. Osaka University, 2. ICS-OTRI Osaka Univ., 3. RIKEN BDR)

10:50 AM - 11:15 AM

[K403-2am-05] Operando XAFS imaging analysis of real solid materials

○Hirosuke Matsui¹ (1. Nagoya University)

11:15 AM - 11:40 AM

XAFS の基礎の基礎 — XAFS の基礎と先端応用

(東京都立大学¹・ESICB²・ReHES²) 宍戸 哲也

Introduction to XAFS – Fundamentals and Advanced Applications of XAFS

(Tokyo Metropolitan University¹・ESICB²・ReHES²) ○Tetsuya Shishido

XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy is an element-selective analytical technique to identify the local structure and electronic state of target atoms in materials. It is an attractive technique with a wide range of applications for chemists, including the ability to obtain structural information on amorphous materials as well as crystals, to analyze samples of various shapes and states, and to change the environment (atmosphere, temperature, etc.) is performed. In fact, XAFS spectroscopy has been applied in a wide range of fields such as catalysts, batteries, environment, cultural assets, surfaces, complexes, etc. Linked to the development of synchrotron radiation, XAFS spectroscopy is further expanding its range of applications as the measurement methods become more sophisticated and diversified. In 2024, the next-generation synchrotron radiation facility "NanoTerrace" will be put into operation, and the range of applications is expected to expand with further advancement, including improvement of time and spatial resolution.

In this talk, I will give an introductory talk about the fundamentals of measurements and analysis of XAFS. In addition, advanced applications will be briefly introduced.

Keywords : X-ray absorption fine structure

XAFS(X-ray absorption fine structure)分光法は、物質中に含まれる対象原子の局所構造・電子状態を調べることができる元素選択的な分析手法である。結晶だけでなく非晶質物質の構造情報が得られる、様々な形状・状態の試料を分析できる、測定環境（雰囲気・温度など）を変化させることができるなど化学者にとって応用範囲が広い魅力的な手法である。実際、触媒、電池、環境、文化財、表面、錯体など幅広い分野で応用されている。XAFS 分光法は、放射光の進化とリンクし、測定法の高度化・多様化が進むとともに応用範囲もさらに広がりを見せている。2024 年には、次世代放射光施設「ナノテラス」の運営が開始されるなど、今後、さらに時間分解能・空間分解能の向上を含む高度化が進み、その利用範囲は拡大すると考えられる。

本講演では、XAFS の基礎として、一般的な測定法と解析法を解説し、参加者にごく一般的な XAFS 実験とデータ解析のイメージを掴んでいただきたいと考えている。さらに、先端的な応用事例を簡単に紹介する予定である。

1) 日本 XAFS 研究会編, “XAFS の基礎と応用” (2017) .

2) 東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター
<https://www.sris.tohoku.ac.jp/>

in-situ XAFS による金属酸化物クラスター触媒の解析

(都立大院理¹・さきがけ²) 山添 誠司^{1,2}

Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS ((¹Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, ²Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency) Seiji Yamazoe,^{1,2}

It is significant to elucidate the electronic and geometric structures of active sites on the metal oxide surface to understand their catalysis. X-ray absorption fine structure (XAFS) is a powerful tool that can elucidate the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions. Recently, time-resolved XAFS measurements by QXAFS and high-energy resolution measurements by HERFD-XANES have been developed and changes in the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions can be investigated. We have found that group V (Nb, Ta) metal oxide clusters (polyoxometalate, POM with uniform size and geometric structure worked as strong base catalysts with high activities for Knoevenagel condensation reactions and carbon dioxide fixation reactions. In this presentation, we report recent results on the elucidation of active catalysts and active species for catalytic reactions using POM by *in-situ* XAFS, QXAFS, and HERFD-XANES.

Keywords : X-ray absorption fine structure, *in-situ* XAFS, HERFD-XANES, metal oxide cluster, polyoxometalate

金属酸化物表面での触媒作用を理解する上で、触媒表面での分子活性化状態や反応中の活性サイト周辺の構造変化を明らかにすることが極めて重要である。放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)は、元素選択的に反応中における金属や金属酸化物触媒の電子状態や幾何構造を解明できる強力な測定手法である。最近では QXAFS による短時間計測（時間分解能 1 s 以下）や HERFD-XANES による高エネルギー分解計測が可能になり、反応中における触媒の電子状態や幾何構造の変化を追跡することが可能になってきている。我々は V 族 (Nb, Ta) の金属酸化物クラスター（ポリオキシメタレート、POM）が Knoevenagel 縮合反応や二酸化炭素固定化反応に高い活性を示す強塩基触媒であることを見出している^{1,2}。本講演では、上記の XAFS 測定法を駆使することで明らかにした、[Nb₆O₁₉]⁸⁻が示す耐水性超強塩基の起源、スチレンオキシドへの二酸化炭素固定化反応における二酸化炭素活性化機構、ニトロ基の水素化反応に高い活性を示す担持金属-POM 複合触媒の二元機能触媒作用³⁾について報告する。

1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29398.

2) S. Kikkawa, M. Tsukada, K. Shibata, Y. Fujiki, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Symmetry*, **2021**, *13*, 1267.

3) S. Kikkawa, S. Fukuda, J. Hirayama, N. Shirai, R. Takahata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Teranishi, S. Yamazoe, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 9018.

XAFS によるフロー合成コアシェル型ナノ粒子触媒の解析

(UBE¹・九州大²・産総研³・高輝度光科学研究セ⁴) ○橋口 雄太^{1,2}・中村 功³・本間 徹生⁴・松下 敏之¹・村山 美乃²・徳永 信²・藤谷 忠博³

XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts(¹UBE Corporation, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, ³Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute) ○Yuta Hashiguchi,^{1,2} Isao Nakamura,³ Tetsuo Honma,⁴ Toshiyuki Matsushita,¹ Haruno Murayama,² Makoto Tokunaga,² Tadahiro Fujitani³

Reducing the amount of Pt used as a cathode catalyst is essential for expanding the use of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), and core-shell catalysts are attracting attention as a solution. ¹⁾ However, existing methods (e.g. copper under potential deposition (Cu-UPD) method) for the synthesis of core-shell have low productivity due to the complexity of the process and the batch reaction system. Therefore, there is a need to establish a highly productive core-shell catalyst synthesis process. Recently, flow synthesis has been attracting attention as a highly productive process capable of continuous production. We have therefore developed a flow synthesis method for Pd core-Pt shell (Pd@Pt) catalysts, aiming to establish a synthetic process for core-shell type catalysts with both high productivity and a high degree of catalyst structure control.

After investigating various process parameters, Pd@Pt/C catalysts have been successfully synthesized in a flow reactor using K₂PdCl₄ as a Pd precursor, H₂PtCl₆ as a Pt precursor, and NaBH₄ as a reductant. ²⁾ However, the oxygen reduction reaction (ORR) activity of the resulting flow-synthesized Pd@Pt/C was lower than that of the Cu-UPD synthesis catalyst. The reason might be the non-uniformity of the Pt shell structure which was proved by XAFS analysis. Therefore, we investigated the precise control of the Pt shell structure by optimizing various process parameters. Because of the wide range of process conditions to be optimized, we developed a high-throughput flow system and used it to rapidly evaluate various conditions. It was found that the reduction rate of the Pt precursor has a significant effect on the structure of the Pt shell. After optimization of the above conditions, one-atomic layered Pd@Pt_{1ML}/C was successfully synthesized with a uniform structure of Pt shell by using 2-MePy·BH₃ as a reductant. Then the Pd@Pt_{1ML}/C was evaluated for the ORR reaction, and it resulted in about three times higher mass activity than that of commercial Pt/C, which suggests that this flow method is an alternative to the Cu-UPD method for the synthesis of core-shell catalysts.

Keywords : XAFS; Pd@Pt core-shell catalysts; Flow synthesis; Oxygen reduction reaction; Fuel cell catalysts

固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及拡大には、カソード触媒として用いられている Pt の使用量低減が必要不可欠であり、その解決策としてコアシェル触媒が注目されている¹⁾。しかし、銅-アンダーポテンシャル析出(Cu-UPD)法等の既存法は工程が複雑かつバッチ式であるため生産性が低いという課題があることから、生産性の高いコアシェル触媒の合成プロセスの確立が求められている。近年、フロー合成は、連続生

産が可能で生産性の高いプロセスとして注目されている。そこで我々は、高い生産性および高度な触媒構造制御を両立したコアシェル型触媒の合成法確立を目的として、Pd コア Pt シェル(Pd@Pt)触媒のフロー合成法の開発を行ってきた。

その結果、Pd 前駆体として K_2PdCl_4 、Pt 前駆体として H_2PtCl_6 、還元剤として $NaBH_4$ を用いることで、Pd@Pt/C 触媒のフロー合成に成功した²⁾。しかしながら、得られたフロー合成 Pd@Pt/C の酸素還元反応(ORR)活性を評価したところ、Cu-UPD 法合成触媒に比べて低活性であった。XAFS による構造解析の結果から、低活性の原因は Pt シェル構造の不均一さに起因することが明らかになったことから、Pt シェル構造制御を検討した。最適化すべきプロセス条件は多岐にわたることから、ハイスループットフロー合成装置を開発し、各種条件を迅速に評価した結果、Pt 前駆体の還元速度が Pt シェル構造に大きな影響を与えることを見出した。さらに、条件の最適化を行った結果、還元剤として 2-MePy \cdot BH_3 を用いることで、均一な 1 原子層の Pt シェルを有する Pd@Pt_{1ML}/C の合成に成功した。得られたフロー合成 Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の分析結果を図 1 に示す。TEM-EDS 画像 (図 A) より、この粒子が Pd コアと Pt シェル構造で構成されていることが確認された。また、XAFS 分析の結果、Pt-Pt 配位数が 5.6、Pt-Pd 配位数が 2.4 であることが示された。これらの配位数は Pd 上に 1 原子層の Pt シェルが形成された場合の理論値 (Pt-Pt 配位数は 6、Pt-Pd 配位数は 3) と一致することから、平均構造としても 1 原子層の Pt シェルを有することが確認された。

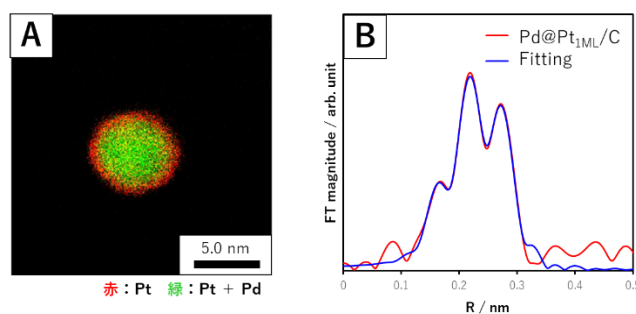


図 1. Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の TEM および XAFS 分析結果

最後に、Pd@Pt_{1ML}/C の ORR 活性評価を行ったところ、Pt/C の約 3 倍の重量活性を示した。これは Cu-UPD 合成触媒に匹敵する ORR 活性であることから、本フロー法は Cu-UPD 法の代替となりえるコアシェル触媒の合成法であることが確認された。

本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(P16010)の結果得られたものです。

1) R. Jiang, S.O. Tung, Z. Tang, L. Li, L. Ding, X. Xi, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Stor. Mater.*, **2018**, 12, 260

2) Y. Hashiguchi, F. Watanabe, T. Honma, I. Nakamura, S. S. Poly, T. Kawaguchi, T. Tsuji, H. Murayama, M. Tokunaga, T. Fujitani, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2021**, 620, 126607

有機金属触媒化学における XAFS の活用

(大阪大学¹・阪大 ICS-OTRI²・理研 BDR³) ○植竹 裕太^{1,2,3}

Application of XAFS in organometallic chemistry (¹Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³RIKEN BDR) ○Yuta Uetake^{1,2,3}

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful technique to analyze the electronic state and structure of molecules. However, its application to the mechanistic study on homogeneous catalytic reactions and the electronic structure analysis in organometallic complexes have been still limited. The speaker has developed measurement equipment and apparatus suitable for solution-phase XAS experiments, and has shown that this method is quite useful to understand the reaction mechanism and electronic nature of transition-metal complexes. In this presentation, I will show some examples from the previous studies that are considered to be useful for future XAS users in the field of organic chemistry.

Keywords : XAFS; homogeneous catalysts; electric structure analysis; local structure analysis

X線吸収分光法(XAS, XAFS)は、不均一系触媒や固体物性研究などの分野において、その局所構造や電子状態を明らかにする有用なツールであり、広く用いられている。一方で、有機溶媒を用いる均一系触媒反応においてはXASの活用はまだまだ一般的ではない。その理由として、XASからどのような物理情報が得られるかについてあまり知られていないことに加え、一般に不活性雰囲気が必要であることや、測定に必要な溶液セルについて情報公開・共有が行われて来なかったという背景がある。

本講演では、我々がこれまでに実施してきたXASを用いた均一系触媒反応のメカニズム研究や、有機金属錯体の電子状態解析の研究例を中心に、XASからどのような情報が得られ、どういった議論が可能なのかについて解説する¹⁻⁶。もともと有機合成化学が専門で、放射光分析を専門としていなかった研究者(講演者)がXASに取り組み、その過程で直面した問題や課題を共有することで、有機金属化学分野におけるXASの利活用を促進できたと思う。

- 1) K. Kasama, K. Kanomata, Y. Hinami, K. Mizuno, Y. Uetake, T. Amaya, M. Sako, S. Takizawa, H. Sasai, S. Akai, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 35342–35350.
- 2) Q.-F. Xu-Xu, Y. Nishii, Y. Uetake, H. Sakurai, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17952–17959.
- 3) T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, T. Hosoya, *Nature Catal.* **2021**, *4*, 1080–1088.
- 4) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8818–8826.
- 5) I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18508–18520.
- 6) I. M. DiMucci, C. J. Titus, D. Nordlund, J. R. Bour, E. Chong, M. D. Kosobokov, C. D. Martin, N. Nebra, D. A. Vicic, S. Yruegas, S. N. MacMillan, J. Shearer, K. M. Lancaster, *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-z7tc5-v2.

リアル固体材料のその場 XAFS イメージング解析

(名古屋大院理¹) ○松井 公佑¹

In-situ XAFS imaging of real solid materials

(¹Graduate School of Science, Nagoya University)○Hirosuke Matsui¹

X-ray absorption fine structure (XAFS) is one of the most powerful methods to reveal the local coordination structures of any materials without crystalline structures. Conventional XAFS measurement is performed by using mm-sized hard X-rays as a probe and averaged structural information in the beam spot can be obtained. Recently, the development of X-ray imaging enables the spectroimaging combining hard X-ray imaging and XAFS spectroscopy. We developed the novel computed tomography XAFS, called CT-XAFS. In this talk, I will introduce our recent results of the *operando* spectroimaging of functional materials such as solid catalysts, polymer electrolyte fuel cells, gas adsorbates, and adhesion properties of rubber-metal interfaces at work. Also, I will introduce our latest collaboration work with informatics, utilizing the huge data sets of 3D spectroimaging data.

Keywords: XAFS, X-ray spectroimaging, Operando, solid catalyst, PEFC,

X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、空間的な周期性を有さない非晶質試料においても、局所構造を解析できる強力な手法である。通常の XAFS 計測では、mm サイズの X 線ビームが用いられ、X 線照射域の平均構造が議論されるが、最近では、X 線イメージング分野の発展が目覚ましく、空間分解能を有する XAFS 分光イメージングが可能である。我々は、3 次元のコンピュータトモグラフィー (CT) イメージングと XAFS 分光法を組み合わせた CT-XAFS 法を開発し、様々な機能性固体材料が作用している条件下でのオペランド計測への応用を行っている。講演では、固体触媒や固体高分子形燃料電池、ガス吸着剤、ゴム-金属界面の接着反応など、我々が最近扱っている機能性材料を対象とした、オペランド分光イメージングの応用例について紹介させていただく。また、イメージングデータに含まれる膨大なデータ点に着目し、データ科学分野との連携も進めており、最新の研究成果についても紹介させていただく。

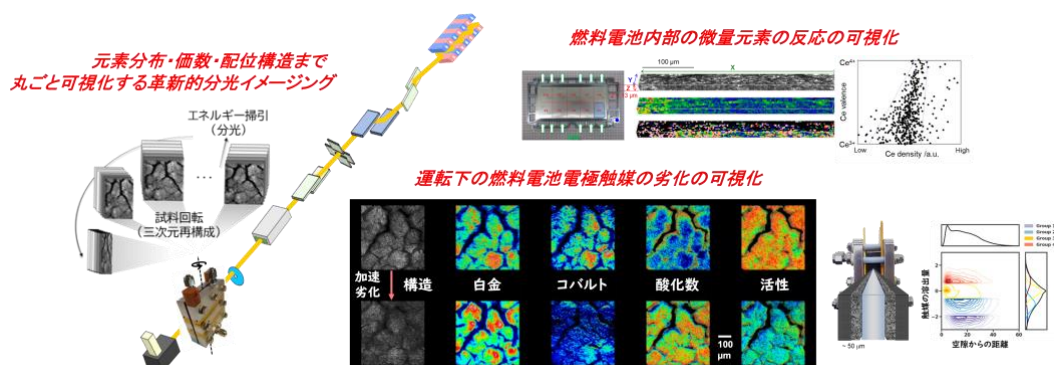


図 1. オペランド XAFS 分光イメージングによる固体材料の反応可視化。

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

[K102-2pm] Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

Chair, Symposium organizer: Akinori Saeki, Hiroko Yamada, Yutaka Ie

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-2pm-01] Synthesis and Properties of Perfluorocubane with Electron Affinity

○Midori Akiyama¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:20 PM

[K102-2pm-02] Light-Driven Radical Organocatalysis

○Hirohisa Ohmiya¹ (1. Kyoto University)

1:20 PM - 1:45 PM

[K102-2pm-03] Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System

○Harunobu MITSUNUMA^{1,2}, Hiromu FUSE¹, Yu IRIE¹, Masaaki Fuki³, Yasuhiro KOBORI³, Kosaku KATO⁴, Akira TAMAKATA⁴, Masahiro HIGASHI⁵, Motomu KANAI¹ (1. The Univ. of Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. Kobe Univ., 4. Toyota Technological Institute, 5. Kyoto Univ.)

1:45 PM - 2:05 PM

[K102-2pm-04] Photoregulation of the Membrane Potential of Living Cells with Ferrocene-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules

○Tatsuya Murakami^{1,2} (1. Toyama Pref. Univ., 2. Kyoto Univ.)

2:05 PM - 2:30 PM

[K102-2pm-05] Visible-to-UV photon upconversion

○Nobuhiro Yanai¹ (1. Kyushu University)

2:30 PM - 2:55 PM

[K102-2pm-06] Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes

○Susumu Oda¹, Bungo Kawakami¹, Yuki Yamasaki¹, Masaru Horiuchi^{1,2}, Takuji Hatakeyama² (1. Kwansei Gakuin University, 2. Kyoto University)

2:55 PM - 3:15 PM

[K102-2pm-07] Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices

○Keisuke Tajima¹, Kyohei Nakano¹ (1. RIKEN CEMS)

3:15 PM - 3:40 PM

電子受容性を有する全フッ素化キュバンの合成と物性評価

(京大院工) 秋山 みどり

Synthesis and Properties of Perfluorocubane Showing Electron Affinity (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Midori Akiyama

Fluorinated analogs of polyhedral hydrocarbons have been predicted to localize an electron within their cages upon reduction, which arises from a stabilized vacant orbital within the cage derived from multiple σ^* orbitals of C-F bonds (Figure a).^[1] This internal localization of electrons stands in stark contrast to common π -conjugated electron acceptors, which usually host electrons on their molecular surfaces. In the present study, we achieved the synthesis and characterization of perfluorocubane, a stable polyhedral fluorocarbon. The key to the successful synthesis was the efficient introduction of multiple fluorine atoms to cubane by liquid-phase reaction with fluorine gas. The solid-state structure of perfluorocubane was confirmed using x-ray crystallography, and its electron-accepting character was corroborated electrochemically and spectroscopically. The radical anion of perfluorocubane was examined by matrix-isolation electron spin resonance spectroscopy, which revealed that the unpaired electron accepted by perfluorocubane is located predominantly inside the cage (Figure b,c).^[2] In addition, some preliminary results on photo-induced electron transfer using perfluorocubane as an electron acceptor will be discussed in the presentation.

Keywords : Fluorine; Cubane; Electron-accepting molecules

多面体型分子の全ての頂点がフッ素化された分子は、還元するとその骨格内部に電子を内包することが予想されていた^[1]。これは、全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響で C-F 結合の σ^* 軌道が炭素側に大きく張り出しており、多面体の内部に σ^* 軌道の重なりが生じるためである (Figure a)。この電子受容の形式は分子表面での非局在化によって電子を受容する π 共役系電子受容性分子とは異なり、その性質に興味もたれるが、これまで全フッ素化多面体型分子が安定な形で単離されたことはなかった。

このような背景のもと、我々はフッ素ガスを用いた液相フッ素化法^[2]を用いて全フッ素化キュバンを合成した。合わせて、6つ/7つのフッ素が置換したヘキサフルオロキュバン/ヘプタフルオロキュバンも合成した。X 線構造解析により全フッ素化キュバンの構造を決定し、結合長が非フッ素化キュバンとほとんど変わらないこと、特異な分子間相互作用を示すことを見いだした。電気化学測定および光化学測定によって、全フッ素化キュバンおよびヘキサフルオロキュバン、ヘプタフルオロキュバンの電子受容性についての知見を得た。キュバン上の置換フッ素数が増えるに従って LUMO が下がり、電子親和性が増すことが確認された。さらに、マトリックス単離 ESR 法を用いることで、全フッ素化キュバンを還元したラジカルアニオン種の発生および観測に成功した。得られた ESR スペクトル (Figure c) より、ラジカルアニオ

ン種のスピン密度は主に分子骨格内部に存在する (Figure b) と分かり、全フッ素化キュバン内部に電子が内包されていると結論づけた。

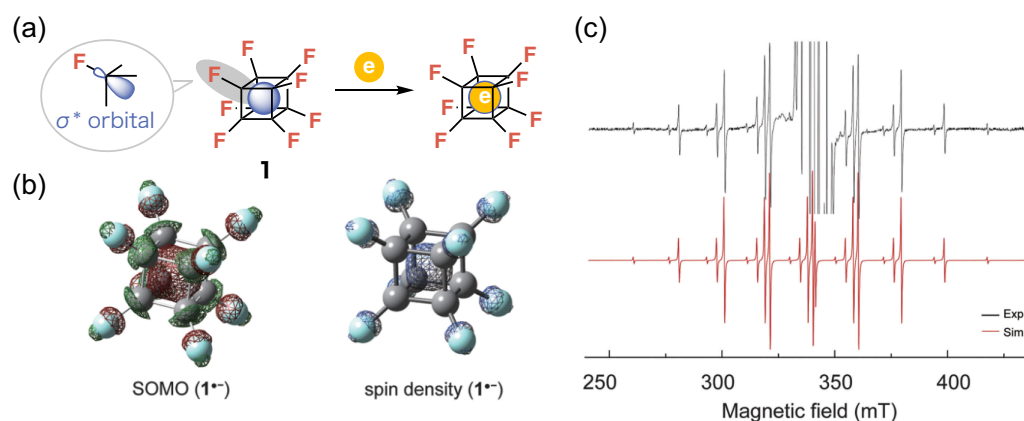


Figure (a) Electron accepting ability of **1**. (b) SOMO and spin density of **1**^{•-}. (c) ESR spectra of **1**^{•-}.

電子供与性分子と電子受容性分子の間で起こる光誘起電子移動および逆電子移動は、有機太陽電池や有機発光素子といった機能性材料の機能発現にとって重要な素過程である。我々が合成した全フッ素化キュバンは電子受容の仕組みが異なるだけでなく、サイズや分子間相互作用の点においても特徴的な電子受容性分子と言え、ドナーとの相互作用も特異なものとなると考えられる。そこで、全フッ素化キュバンを用いた分子間および分子内における光誘起電子移動について検討を進めている。発表では、この予備的な結果についても紹介する。

1) M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe *Science*, **2022**, 377, 756–759. 2) K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 983–988.

光で駆動するラジカル制御型有機触媒

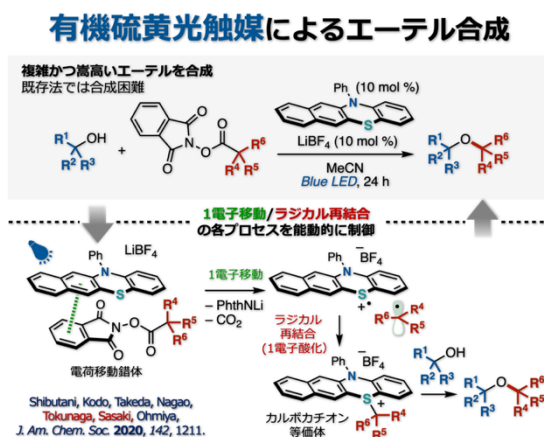
(京大化研) 大宮 寛久

Light-Driven Radical Organocatalysis (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
Hirohisa Ohmiya

The visible light-mediated organosulfur catalysis enabled the decarboxylative coupling between simple aliphatic alcohol, amine or thiol nucleophiles and tertiary or secondary alkyl carboxylic acid-derived redox active esters to construct $C(sp^3)-X-C(sp^3)$ (X = oxygen, nitrogen and sulfur) fragments. The organophotoredox catalysis involved the radical-polar crossover (RPC) process, which enables the generation of a carbocation from a carbon radical. The photochemically-generated carbocation under mild conditions can be regarded as a versatile and powerful alkylating reagent.

Keywords : *Organosulfur Catalysis; Photoredox Catalysis; Radical*

近年、 sp^3 炭素に富んだ分子が、創薬シードおよびリード化合物として注目されている。たとえば、 $C(sp^3)-X-C(sp^3)$ 骨格 (X = 酸素、窒素、硫黄など) は、医薬品もしくは医薬品候補化合物に不可欠である。我々は、可視光と有機硫黄触媒を活用した、嵩高い $C(sp^3)-X-C(sp^3)$ 骨格構築法の開発に成功した¹。具体的には、青色 LED 照射下、触媒量の *N*-アリールフェノチアジンをを用いることで、脂肪族アルコールと第2級および第3級脂肪族カルボン酸誘導体の脱炭酸型 $C(sp^3)-O$ 結合形成反応が進行し、目的とするジアルキルエーテルが得られた。可視光により高エネルギー（励起状態）の有機硫黄触媒を形成させ、1電子移動を伴うラジカル反応を能動的に制御した。アルコールの代わりに、アミド、アゾール、チオール、フッ素のようなヘテロ元素反応剤を用いることで、さまざまな $C(sp^3)-X$ 結合の形成も可能であった。開発された有機硫黄光触媒による $C(sp^3)-X-C(sp^3)$ 骨格構築法は、温和な条件で実施可能であり、幅広い基質一般性と官能基許容性を示した。本研究は、製薬企業と共同で実施され、創薬研究の加速に繋がった。



- 1) a) Shibutani, S.; Kodo, T.; Takeda, M.; Nagao, K.; Tokunaga, N.; Sasaki, Y.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1211–1216. b) Kodo, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2684. c) Nakagawa, M.; Matsuki, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7953–7959.

電荷移動錯体を利用した光駆動型有機水素原子移動触媒の開発

(東大院薬¹・JST さきがけ²・神戸大³・豊田工大⁴・京大院工⁵) ○三ツ沼 治信^{1,2}・布施 拓¹・入江 優¹・婦木 正明³・小堀 康博³・加藤 康作⁴・山方 啓⁴・東 雅大⁵・金井 求¹

Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System (¹The Univ. Tokyo, ²JST PRESTO, ³Kobe Univ., ⁴Toyota Technological Institute, ⁵Kyoto Univ.) Kensuke Kiyokawa,¹ ○Tomoki Kosaka,¹ Satoshi Minakata,¹ Teruyuki Kondo,² Harunobu Mitsunuma,^{1,2} Hiromu Fuse,¹ Yu Irie,¹ Masaaki Fuki,³ Yasuhiro Kobori,³ Kosaku Kato,⁴ Akira Yamakata,⁴ Masahiro Higashi,⁵ Motomu Kanai¹

The carbon-hydrogen (C-H) bond is the most abundant chemical bond, and its direct conversion leads to highly efficient molecular synthesis. In recent years, visible light promoted hydrogen atom transfer (HAT) catalysis has been attracting attention. However, existing methods require photoredox catalysts such as organic molecules with complex structures and expensive metal complexes. In this study, we developed an organocatalytic system that mimics the electron transfer process of enzymes in vivo and promotes functionalization of stable C-H bond without photoredox catalyst. We designed a thiophosphoric acid catalyst that contains both a redox active binaphthyl moiety and a sulfur atom. We found that this catalyst forms charge-transfer complexes with electron-deficient heteroaromatics and catalytically produces thiyl radical via multi-step electron transfer under visible light irradiation. Using this system, four types of transformations that previously required photoredox catalysts were successfully achieved using only simple organic molecules.

Keywords : Charge transfer complex; Hydrogen atom transfer catalyst; Thiyl radical

炭素－水素（C-H）結合は有機分子を構成する最も基本的な結合であり、直接的変換は高効率な分子合成につながる。近年、可視光のエネルギーを利用した水素原子移動（HAT）過程による方法が着目されているが、既存法では複雑な構造を有する有機

分子や高価な金属錯体などの光レドックス触媒が必要であった（Figure 1a）。¹⁾今回、生体内酵素の電子移動過程を模倣し、光レドックス触媒を用いない、安定な C-H 結合の活性化を進行させる有機触媒系を開発することとした。我々は酸化還元活性を有するビナフチル骨格と硫黄原子の双方を

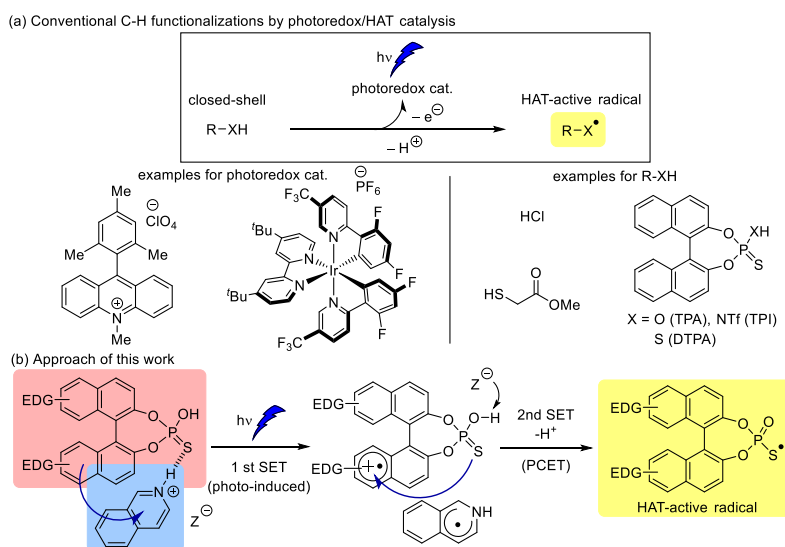


Figure 1. Generation of HAT-active radicals in C-H functionalization.

有するチオリン酸触媒を設計した。この触媒は電子不足なヘテロ芳香環と電荷移動錯体を形成し、可視光照射下、多段階の電子移動を経て硫黄ラジカルを触媒的に生成するものと想定した (Figure 1b)。

上記の設計に基づき、我々は光レドックス触媒非存在下で、活性 HAT 触媒種が生成するかを N-ヘテロ芳香環に対するアルデヒドの Minisci 型反応で検討した (Table 1)。²⁾

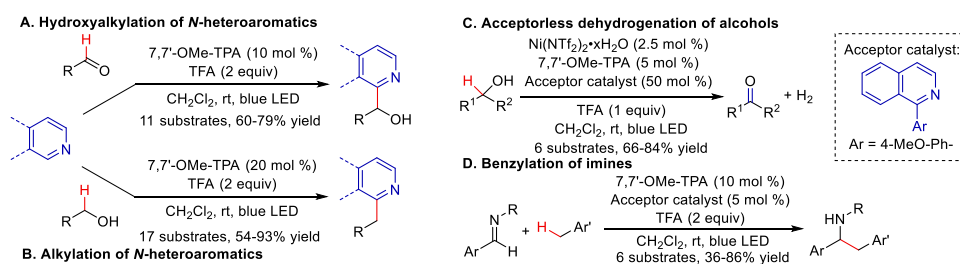
検討の結果、TPA 触媒を用いた際に想定通り、生成物が 29%得られることが確認された (entry 1)。ドナーアクセプター間の相互作用を強めるべく、ビナフチル骨格に電子供与基を導入したところ収率が改善した (entries 2,3)。

ハロゲンの導入や芳香環の飽和化は収率を著しく低下させた (entries 4,5)。また母骨格にナフチル基を持つ触媒や、脂肪族のチオリン酸、リン酸分子では顕著に反応性が低下したことから、剛直なビナフチル骨格に加え、硫黄原子の存在が反応の進行に必須であることが示された (entries 6-8)。この触媒を用い、C-H 結合活性化による N-ヘテロ芳香環のヒドロキシアルキル化やアルキル化が進行することが明らかになった (Scheme 1A,B)。またヘテロ芳香環分子を触媒化することでアルコールの脱水素反応やイミンのベンジル化にも成功した (Scheme 1C,D)。電子移動過程に関するメカニズムは分光学、計算化学による手法にて確認しており、講演にて詳細を発表する。³⁾

Chemical structures of various organocatalysts are shown: TPA, H₈-TPA, naphthyl TPA, aliphatic TPA, and PA.

entry	organocatalyst	R ¹	R ²	3a (%)
1	TPA	H	H	29
2	6,6'-OMe-TPA	OMe	H	54
3	7,7'-OMe-TPA	H	OMe	80
4	6,6'-Br-TPA	Br	H	8
5	H ₈ -TPA	—	—	ND
6	naphthyl TPA	—	—	26
7	aliphatic TPA	—	—	<5

Table 1. Optimization of the organocatalyst.



Scheme 1. Applications to four types of C-H functionalization.

- 1) Photoinduced intermolecular hydrogen atom transfer reactions in organic synthesis. H. Cao, X. Tang, H. Tang, Y. Yuan, J. Wu, *Chem. Cat.* **2021**, *1*, 523.
- 2) Photocatalytic redox-neutral hydroxyalkylation of N-heteroaromatics with aldehydes. H. Fuse, H. Nakao, Y. Saga, A. Fukatsu, M. Kondo, S. Masaoka, H. Mitsunuma, M. Kanai, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12206.
- 3) Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System. H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, H. Mitsunuma, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6566.

フェロセン-ポルフィリン-フラーレン連結分子による細胞膜電位の光制御

(富山県大院工・京大 iCeMS) 村上 達也

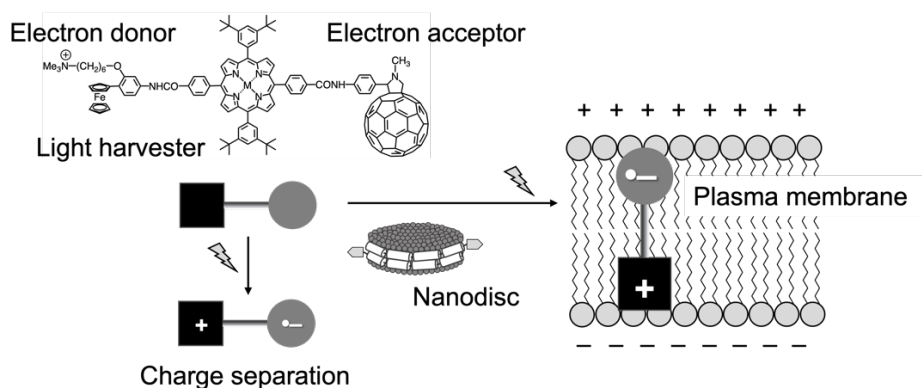
Photoregulation of the Membrane Potential of Living Cells with Ferrocene-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules (*Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University, Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*) ○Tatsuya Murakami

In living animal cells, there are a slight excess of cation and anion in the vicinity of the outer and inner surface of the cell membrane, respectively. Such a charge difference produces a membrane potential (V_m) across the plasma membrane. Neurotransmission is triggered by change in V_m . Ferrocene-porphyrin-fullerene-linked molecules are capable of generating an intramolecular long-lived charge-separated state under visible light irradiation, which can be regarded as a “nano-electric field”. We found that this state can be a novel tool to photocontrol V_m in neuronal cells.

Keywords : Photo-induced Charge Separation; Membrane Potential; Fullerene; Porphyrin; lipid nanoparticles

生きた動物細胞において、細胞膜の内外表層にはそれぞれアニオンとカチオンがわずかに過剰に存在している。この電荷の偏りは細胞膜に負の膜電位(V_m)を生じさせる。神経伝達はこの V_m の変化を起点としている。その際上記の偏りが解消され、 V_m は増加する (脱分極)。フェロセン-ポルフィリン-フラーレン連結分子は、電子ドナー部位、光捕集部位、電子アクセプター部位が線上に並んだ分子であり、可視光照射下、長寿命電荷分離状態を分子内で生成する¹⁾。われわれはこの状態をナノ電場と捉え、神経細胞に作用させると、 V_m を光制御できるのではないかと考えた (下図)。

この分子を可溶化して細胞膜に輸送するため、細胞膜親和性脂質ナノ粒子 (ナノディスク) に搭載させた。この複合体を培養神経細胞に作用させ可視光照射すると、 V_m が増加し、脱分極が誘導されることがわかった²⁾。さらにこの光誘導脱分極は、可逆であることもわかった³⁾。



- 1) Modulating charge separation and charge recombination dynamics in porphyrin-fullerene linked dyads and triads: Marcus-normal versus inverted region. H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607.
- 2) Utilization of photoinduced charge-separated state of donor-acceptor-linked molecules for regulation of cell membrane potential and ion transport. T. Numata, T. Murakami, F. Kawashima, N. Morone, J. E. Heuser, Y. Takano, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Y. Mori, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6092.
- 3) Elucidation of the mechanisms for the underlying depolarization and reversibility by photoactive molecule, T. Numata, R. Fukuda, M. Hirano, K. Yamaguchi, K. Sato-Numata, H. Imahori, T. Murakami, *Cell. Physiol. Biochem.* **2020**, *54*, 899.

可視光から紫外光へのフォトン・アップコンバージョン

(九大院工) ○楊井 伸浩

Visible-to-UV photon upconversion (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University)

○Nobuhiro Yanai

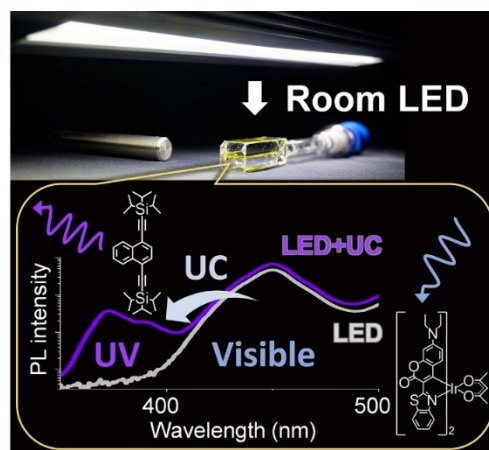
Ultraviolet (UV, $\lambda < 400$ nm) light is essential for various photochemical reactions, but is rarely found in sunlight, and light sources that generate UV light are inefficient and environmentally unfriendly. A solution to this problem is photon upconversion (UC) from visible (vis, $\lambda > 400$ nm) light to UV light. Among several mechanisms, UC based on triplet-triplet annihilation (TTA-UC) in particular has made remarkable progress in recent years, enabling efficient conversion of low-intensity visible light into UV light. In this talk, I will introduce the recent development of visible-to-UV TTA-UC, from the development of chromophores and their production into films to their application in photochemical reactions.

Keywords : Photon Upconversion, Photo-Excited Triplet State, UV Light

波長 400 nm 以下の紫外光は殺菌や排水処理、有用化合物の製造、人工光合成による水素製造など幅広い用途において重要である。しかし紫外光は太陽光にはほとんど含まれず、人工的に紫外光を生成する光源は効率や環境負荷の面に問題を抱えている。

その解決策の一つに、太陽光に多く含まれ、また人工的にも効率良く生成できる可視光を紫外光へと変換するフォトン・アップコンバージョンがある。中でも有機分子の三重項-三重項消滅に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) は、他の機構よりも弱い強度の光を変換可能であるという利点を有する。

可視光から紫外光への TTA-UC は 2006 年に初めて報告され¹⁾、その後も精力的に研究が行われたが、効率が 10%以下と低く、太陽光よりも 1000 倍ほど強い強度の励起光が必要であった。我々は最近新しい色素材料の開発により 20%を超える TTA-UC 効率を達成し、太陽光や室内 LED といった弱い強度の可視光を紫外光へと変換することに成功した(右図)²⁾。本講演では重金属を用いない高効率な可視-紫外 TTA-UC³⁾、波長 280~315 nm の UVB 光の発生と光化学反応への応用⁴⁾、フィルム状態での可視-紫外 TTA-UC、などの本分野の最近の進展を紹介したい。



1) W. Zhao, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11440.

2) N. Harada, Y. Sasaki, M. Hosoyamada, N. Kimizuka, N. Yanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 142.

3) M. Uji, N. Harada, N. Kimizuka, M. Saigo, K. Miyata, K. Onda, N. Yanai, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4558.

4) T. J. B. Zähringer, J. A. Moghtader, M.-S. Bertrams, B. Roy, M. Uji, N. Yanai, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.202215340.

高色純度 MR-TADF 材料を用いた高効率有機 EL 素子の開発

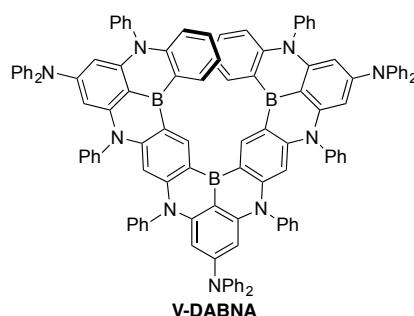
(関西学院大院理工¹・京大院理²) ○小田 晋¹・川上 文吾¹・山崎 雄暉¹・堀内 優^{1,2}・畠山 琢次²

Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes (¹*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Susumu Oda,¹ Bungo Kawakami,¹ Yuki Yamasaki,¹ Masaru Horiuchi,^{1,2} Takuji Hatakeyama²

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have attracted considerable attention since they have realized high internal quantum efficiency without employing any precious metals. However, the conventional TADF materials exhibit broad emission spectra, allowing poor color reproducibility and significant energy losses in the commercial displays. To overcome this problem, we developed an ultrapure blue TADF material (**DABNA**) using multiple resonance (MR) effect of boron and nitrogen atoms. However, the reported MR-TADF materials suffer from severe efficiency roll-off due to insufficient rate constants of reverse intersystem crossing process (k_{RISC}). Herein, we report a synthesis of novel MR-TADF material (**V-DABNA**) consisting of three **DABNA** subunits. The syntheses and properties of its analogs and the characteristics of OLED devices will be reported in this presentation.

Keywords : Organoboron Compounds; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Multiple Resonance Effect; Color Purity; Organic Light-Emitting Diodes

近年、貴金属を用いず、最大で 100% の内部量子効率を可能とする新たな発光材料として、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が注目されている。しかしながら、TADF 材料は既存の発光材料に比べ、幅広い発光スペクトルを示すため、色純度の向上が望まれている。これに対し当研究室では、ホウ素と窒素の多重共鳴 (MR) 効果を利用することで、世界最高レベルの色純度を持つ青色 MR-TADF 材料



(**DABNA**) の開発に成功している¹⁾。これにより色純度の問題は解決されたが、**DABNA** の逆項間交差速度定数 (k_{RISC}) は十分ではないために、有機 EL 素子を高輝度で駆動すると発光効率が大きく低下する (ロールオフ) という問題がある。そこで、今回、 k_{RISC} の向上を目指して、3 つの **DABNA** 構造からなる新たな MR-TADF 材料 (**V-DABNA**) の合成を行った²⁾。本講演では、類縁体の合成と物性、それを用いた有機 EL 素子の特性についても報告する予定である。

1) (a) Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. (b) Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, 13, 678.

2) (a) Oda, S.; Kawakami, B.; Yamasaki, Y.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Nakatsuka, S.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 106. (b) Oda, S.; Kawakami, B.; Horiuchi, M.; Yamasaki, Y.; Kawasumi, R.; Hatakeyama, T. *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2205070.

有機電子デバイスにおける分子配向と構造ディスオーダーの役割

(理研 CEMS) ○但馬 敬介・中野恭兵

Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices (RIKEN CEMS) ○Keisuke Tajima, Kyohei Nakano

Molecular shape of semiconducting polymers greatly affects the optical and electrical properties of the organic devices through crystallinity and orientation in thin films. In addition, although structural disorder is often incorporated into conduction models, there are few experimental examples showing a correlation with electronic device performance. In this study, we aim to control the orientation and the structural disorder in organic thin films and correlate them with the performances in organic devices such as solar cells. We designed semiconducting polymers with both planar and zigzag structures and showed that the π -plane is oriented parallel to the substrate in the thin films. When used in organic solar cells, the polymers showed improved performance due to light absorption and high conductivity in the direction perpendicular to the thin film. We also varied the density of states distribution by mixing the polymers to reproduce the structural disorder of organic thin films and explored the correlation with performance in organic transistors.

Keywords : *Semiconducting Polymers; Thin Films; Molecular Orientation; Structural Disorder; Organic Devices*

半導体ポリマーの分子形状は、薄膜中の結晶性や配向性を通じて有機デバイスの光学的・電気的特性に大きく影響することが知られている。また構造のディスオーダーは伝導モデルにはよく組み込まれているものの、電子デバイス性能との相関を実験的に示した例は少ない。本研究では、有機薄膜中の配向性や構造ディスオーダーを制御し、有機太陽電池などの電子デバイスの性能との相関を明らかにすることを目的とした。平面性とジグザグ構造を併せ持つ半導体ポリマーを設計し、薄膜中で π 平面が基板と平行に配向することを示した。有機太陽電池に用いることで、光吸収と薄膜に垂直な方向の高い伝導性による性能向上が見られた。また、有機薄膜の構造ディスオーダーを再現するためにポリマー混合によって状態密度分布を変化させ、有機トランジスタにおける性能との相関を探った。

- (1) Chen, F.; Nakano, K.; Kaji, Y.; Adachi, K.; Hashizume, D.; Tajima, K. Triphenyleno[1,2-c:7,8-c']Bis([1,2,5]Thiadiazole) as a V-Shaped Electron-Deficient Unit to Construct Wide-Bandgap Amorphous Polymers for Efficient Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (48), 57743–57749.
- (2) Nakano, K.; Chen, F.; Kaji, Y.; Tajima, K. Control of Molecular Orientations by Sequential Deposition to Enhance Organic Photovoltaic Performance. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *281*, 125849.
- (3) Chen, F.; Nakano, K.; Kaji, Y.; Tajima, K. Design of Planar-Zigzag Semiconducting Polymers to Control Chain Orientation and Electronic Structure for Organic Photovoltaics. *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6* (20), 3062–3069.
- (4) Nakano K.; Kaji Y.; Tajima K.; Impact of Narrowing Density of States in Semiconducting Polymers on Performance of Organic Field-Effect Transistors, *Small*, **2022**, DOI: 10.1002/sml.202205570.