

Fri. Mar 24, 2023

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3am] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
9:00 AM - 11:30 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3am-01] CO₂ reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts

○Susumu Saito¹ (1. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University)

9:10 AM - 9:40 AM

[K405-3am-02] Catalytic active site and reaction mechanism of methanol synthesis from carbon dioxide

○Junji Nakamura¹ (1. Kyushu University)

9:40 AM - 10:10 AM

[3K40501-03-4add] Incubation Time

10:10 AM - 10:20 AM

[K405-3am-03] Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain

○Yoshimi Okada¹ (1. Chiyoda Corporation)

10:20 AM - 11:20 AM

[3K40501-03-6add] Incubation Time

11:20 AM - 11:30 AM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

[K402-3am] Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

Chair, Symposium organizer: Junichi Sugiyama, Kaori Sakurai, Takeaki Ozawa
9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3am-01] Chemical biology aiming at the development of anti-infectious agents

○HIROYUKI OSADA¹ (1. RIKEN)

9:05 AM - 9:55 AM

[K402-3am-02] Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology

baring both rapidity and high sensitivity

○Takashi Fukuda¹, Masato Yasuura¹, Yukichi

Horiguchi¹, Hiroki Ashiba¹, Zheng Lin Tan¹ (1.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:55 AM - 10:18 AM

[3K40201-05-4add] Incubation Time

10:18 AM - 10:26 AM

[K402-3am-03] Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis

○Rikiya Watanabe¹ (1. RIKEN)

10:26 AM - 10:49 AM

[K402-3am-04] A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests.

○Shintaro Yagi¹ (1. FUJIREBIO Inc.)

10:49 AM - 11:12 AM

[3K40201-05-7add] Incubation Time

11:12 AM - 11:17 AM

[K402-3am-05] Development of the technology to visualize viruses by luminescence using antibody and aptamer

○Kazunori Ikebukuro¹, Ryutaro Asano¹, Daimei Miura¹, Wakana Hayashi¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

11:17 AM - 11:40 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3pm] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
1:00 PM - 3:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3pm-01] Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent

○Ken Motokura¹ (1. Yokohama National University)

1:00 PM - 1:30 PM

[K405-3pm-02] Toward carbon neutral society - Catalytic CO₂ conversion to fuel and chemicals

○Hiroyuki Kamata¹ (1. IHI Corporation)

1:30 PM - 2:00 PM

[3K40504-07-3add] Incubation Time

2:00 PM - 2:10 PM

[K405-3pm-03] Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology

○Satoshi Terai¹ (1. Toyo Engineering Corporation)

2:10 PM - 2:40 PM

[K405-3pm-04] Catalysis for negative-emission

○Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)

2:40 PM - 3:10 PM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3pm] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto

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

[K402-3pm-01] Drug development to address

underserved diseases: Development of bendamustine and pipelines

○Masatoshi Hazama¹ (1. SymBio Pharmaceuticals Limited)

1:10 PM - 1:50 PM

[K402-3pm-02] Mechanism of Action and Advantages of "Regeneration-Inducing Medicine"

○Masatsune Okajima¹ (1. StemRIM Inc.)

1:50 PM - 2:30 PM

[3K40206-08-4add] Incubation Time

2:30 PM - 3:00 PM

[K402-3pm-03] Antibody Drug Discovery in the future

○Takuya Yokokawa¹ (1. Perseus Proteomics Inc.)

3:00 PM - 3:40 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals"

[K401-3pm] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals"

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura

1:30 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3pm-01] Environmental Response and Functionalization of Luminescent Smart Soft Crystals

○Masako Kato¹ (1. Kwansei Gakuin University)

1:40 PM - 2:40 PM

[K401-3pm-02] Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Science

○Kei Watanabe¹, Osamu Ohsawa¹ (1. Nafias Inc.)

2:40 PM - 3:10 PM

[K401-3pm-03] Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals

○Toshihiro Okamoto¹ (1. The University of Tokyo)

3:10 PM - 3:40 PM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3vn] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto

4:10 PM - 5:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3vn-01] Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy

○Koki Uehara¹ (1. STELLA PHARMA CORPORATION)

4:10 PM - 4:50 PM

[K402-3vn-02] Model Drug Development

○Kiyoshi Eshima¹ (1. Delta-Fly Pharma, Inc.)

4:50 PM - 5:30 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals"

[K401-3vn] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, "Soft Crystals"

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa,

Nagatoshi Koumura

4:10 PM - 6:15 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3vn-01] Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices

○Norihisa KOBAYASHI¹ (1. Chiba University)

4:10 PM - 5:10 PM

[K401-3vn-02] Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals

○Yoshihiko Hotta¹ (1. Hotta Technical Consulting firm)

5:10 PM - 5:40 PM

[K401-3vn-03] Gold Complex Soft Crystals and Beyond

○Hajime Ito¹ (1. Hokkaido University)

5:40 PM - 6:10 PM

K102

Symposium | Medium and Long-Term Program | An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

[K102-3pm] An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

Chair, Symposium organizer: Daisuke Tanaka, Shinya Hayami
1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-3pm-01] Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks

○Daisuke Tanaka¹ (1. School of Science, Kwansei Gakuin University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K102-3pm-02] Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning

○Miho Hatanaka¹ (1. Keio University)

1:35 PM - 2:15 PM

[K102-3pm-03] Materials development for all-solid-state lithium battery using machine learning methods

○Kota Suzuki¹, Ryoji Kanno¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:15 PM - 2:55 PM

[K102-3pm-04] Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning

○Akinori Saeki¹ (1. Osaka University)

2:55 PM - 3:35 PM

K403

Symposium | Special Program | New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

[K403-3am] New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

Chair, Symposium organizer: Yoshiyuki Kuroda, Yusuke Ide
9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3am-01] Progress in Nanosheet-based Supercapacitors

○Wataru Sugimoto¹ (1. Shinshu University)

9:05 AM - 9:35 AM

[K403-3am-02] Cooperation of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals

○Sayaka Uchida¹ (1. The University of Tokyo)

9:35 AM - 10:05 AM

[K403-3am-03] Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications

○Masayuki Suda^{1,2} (1. Kyoto Univ., 2. JST-PRESTO)

10:05 AM - 10:35 AM

[K403-3am-04] Game-changing electrode processes emerged from 2D π -conjugated frameworks

○Ken Sakaushi¹ (1. National Institute for Materials Science)

10:35 AM - 11:05 AM

[K403-3am-05] Advances in nanosheet synthesis and electronic functions

○Shintaro Ida¹ (1. Kumamoto Univ.)

11:05 AM - 11:35 AM

Symposium | Special Program | Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

[K403-3pm] Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

Chair, Symposium organizer: Shinich Takeda, Tetsu Yonezawa
1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3pm-01] Powder-film-formation Process

Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters

○Keisuke Nagato¹ (1. The University of Tokyo)

1:05 PM - 1:35 PM

[K403-3pm-02] High-resolution printed electronics for

high-throughput and large-area devices

○Yasuyuki Kusaka¹ (1. AIST)

1:35 PM - 2:05 PM

[K403-3pm-03] Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying

○Rei Tatsumi¹ (1. UTokyo)

2:05 PM - 2:35 PM

[K403-3pm-04] Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery

○Maiko Kawakubo¹ (1. PRIMIX Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

[K403-3pm-05] Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance

○Hideya Kawasaki¹ (1. Kansai University)

3:05 PM - 3:35 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3am] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K405-3am-01] CO₂ reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts
○Susumu Saito¹ (1. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University)
9:10 AM - 9:40 AM
- [K405-3am-02] Catalytic active site and reaction mechanism of methanol synthesis from carbon dioxide
○Junji Nakamura¹ (1. Kyushu University)
9:40 AM - 10:10 AM
- [3K40501-03-4add] Incubation Time
10:10 AM - 10:20 AM
- [K405-3am-03] Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain
○Yoshimi Okada¹ (1. Chiyoda Corporation)
10:20 AM - 11:20 AM
- [3K40501-03-6add] Incubation Time
11:20 AM - 11:30 AM

多エネルギー応答型精密分子触媒が拓く CO₂ 還元反応

(名大 IRCCS¹・名大院理²) 斎藤 進^{1,2}

CO₂ reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts

(¹*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University;*

²*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Susumu Saito^{1,2}

Exploration to diversify carbon resources including renewables and CO₂ in the carbon recycling society is one of the most urgent missions for human beings since the increasing resources/energy demand is in drastic conflict with the limited global fossil fuels storage. In particular, an effective catalytic system for converting thermodynamically highly stable CO₂ to energy-rich carbon feedstock would be the key to realizing a carbon-neutral society; for its effective reduction, the generation of a chemically highly potential hydrogen atom and electron is required. This lecture will present the development of designer molecular catalysts (metal complex catalysts) that are responsive to different energies including light, thermal and electric energies for effective CO₂ reduction.

Keywords : *molecular catalyst; CO₂ reduction; photon energy; thermal energy; electric energy*

我々はこれまでに、様々な分子性の触媒を編み出すことで多彩な化学反応を実現し、現代有機合成化学の発展に貢献するとともに、未来型の物資変換科学へと移行するための布石を投じてきた。現在、新しい触媒プロセスの創出を通じて持続可能な社会の基軸となる合成化学のみならず分解化学の開拓にも挑戦している。エネルギー、資源、環境、ヘルスケアなどで人類が直面する課題の解決に資する基盤的学術とその応用技術を生み出すことが、その先の SDGs への本質的な貢献へと繋がると信ずる我々の主たる目標と使命である。炭素資源を多様化し資源循環する社会システムの必要性が顕在化しているなか、SDGs への道筋に大きな影を落としている二酸化炭素 (CO₂) は炭素ニュートラルな社会の鍵を握る物質だが、熱力学的に極安定なため、CO₂ の触媒的還元によるエネルギー豊富な炭素原料への変換には高エネルギーの「水素」や「電子」を必要とする。本講演では、熱、光、そして電気のエネルギーすべてに応答する精密分子触媒 (金属錯体触媒) の開拓、ならびにそれらを用いる高活性な「水素」や「電子」の発生法と CO₂ 還元法の新展開について最新の成果を中心に紹介したい。多様なエネルギーに応答する金属錯体触媒として注目しているのは、PNNP 型四座配位子を有する一連の遷移金属錯体 ((PNNP)M 錯体) である (図1a)。

熱エネルギーと水素 H₂(電子源)を用いる CO₂ 還元. 触媒前駆体(PNNP)Ir 錯体¹⁾のビピリジン (bpy) 部位は自己水素化によって環還元され大きな構造変化を伴うが、その結果生じる触媒の構造自体は高温・高 H₂ 圧下にあっても頑健なため、CO₂ からの CH₃OH 形成を促進する分子触媒として従来にない高い触媒回転数 (TON)を示した。

光エネルギーと有機物(電子源)を用いる CO₂ 還元. 単核・単独で働く触媒前駆体 (PNNP)Ir 錯体を自己光増感型 CO₂ 還元触媒として用いる系を開発した。そのビピリジン部位は可視光の効果的な吸収に必須であるため、H₂ を用いる CO₂ 還元系とは大

大きく異なり，如何にして $M(bpy)$ 構造を長時間の光照射下においても維持できるかが第一の成功の鍵を握る．これまで Re や Ir, Ru などの貴金属錯体を中心に自己光増感型の単核光触媒が開発されてきたが，一酸化炭素 (CO) 選択的な還元系がほとんどであり，ギ酸 (HCO_2H) 選択的な還元系を実現したわずか数例のみにおいては，低い TON_{HCO_2H} (~ 20) にとどまり²⁾触媒の頑健性や光量子効率・収率，スケーラビリティにも多くの改善の余地があった．その中で「光に対しても頑健な (PNNP)Ir 錯体の $M(bpy)$ 構造」を CO_2 還元の高 TON_{HCO_2H+CO} ($> 10,000$) で証明する (図1b) とともに，ギ酸選択性を得るための合理的な触媒設計指針を提案した³⁾．その後の検討の結果，6 族から 9 族かつ 3d から 5d ブロックに属するいずれの遷移元素 M であっても同様に「(PNNP)M 錯体の構造的頑健さ」が比較的保証され，光増感剤の種類と有無をうまく選べば CO_2 の光還元にも有効に活用できることも見出し，一部を報告した⁴⁾．

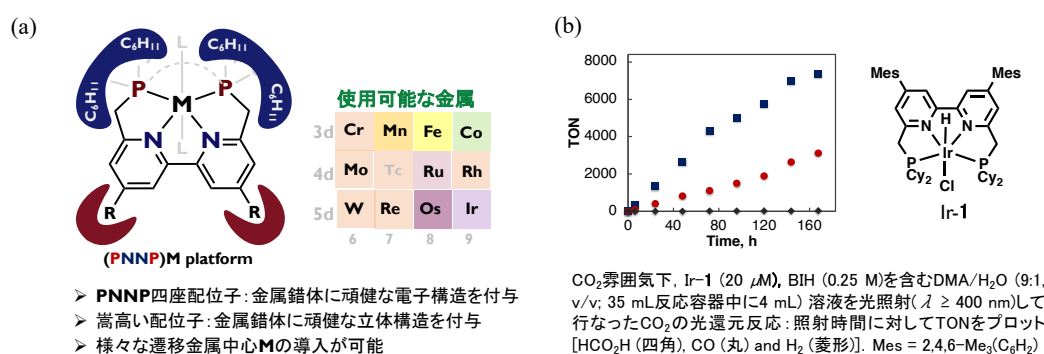


図1 (a) 多彩な(PNNP)M 錯体. (b) Ir-1 を用いる CO_2 の光還元反応における生成物 TON の経時変化.

電気エネルギーと水(電子源)を用いる CO_2 還元. Pt 電極(アノード)と(PNNP)Ir 錯体を担持した炭素電極(カソード)および弱塩基性水溶液で構成される電解セルを構築した．両電極を銅線で繋ぎ電圧を印加したところアノードで水が酸化され水から取り出された電子が銅線を伝わりカソードの(PNNP)Ir 錯体に注入された．その結果 CO_2 電気還元が効果的に進行し，低過電圧と高 Faraday 効率で HCO_2H が選択的に形成された⁵⁾．電気エネルギー供給源として太陽電池を装着した電解セルを用いたところ，高い太陽光-化学物質変換効率 ($\sim 10\%$) で CO_2 還元が進行することも証明した．

- 1) B. Grömer, S. Yoshioka, S. Saito, *ACS Catal.*, **12**, 1957 (2022); S. Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, *Sci. Adv.*, **6**, eabc0274 (2020); CO_2 hydrogenation: B. Grömer, S. Saito, *manuscript submitted*.
 2) R. Cauwenbergh, S. Das, *Green Chem.*, **23**, 2553 (2021). 3) K. Kamada, J. Jung, Y. Kametani, T. Wakabayashi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S.-H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito, *Chem. Commun. (Invited in Pioneering Investigators Collection 2022)*, **52**, 9218 (2022); K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 10261 (2020). 4) T. Wakabayashi, K. Kamada, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, *Organometallics (Invited in a Special Issue on "Sustainable Organometallic Chemistry")*, **41**, 1865 (2022); K. Kamada, H. Okuwa, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, *Synlett (Invited for a Cluster to honor Prof. Shunichi Fukuzumi on the occasion of his 70th birthday)*, **33**, 1137 (2022). 5) *manuscript in preparation*.

二酸化炭素からのメタノール合成における触媒活性点と反応機構

(九大 MCI-CNRC, I²CNER¹) 中村 潤児¹

Catalytic Active Site and Reaction Mechanism of Methanol Synthesis from CO₂ (¹Mitsui Chemicals, Inc. – Carbon Neutral Energy Research Center; International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University) ○Junji Nakamura¹

Methanol synthesis from CO₂ ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) is attracting attention not only as a chemical use of CO₂ but also as a central reaction in a hydrogen society that utilizes renewable energy. Cu/ZnO catalyst is widely known to show high activity. However, despite more than 30 years of research regarding the active site and the reaction mechanism, they are still controversial. We have claimed that CuZn alloy site is the active site, but there are also claims that the interface between Cu and ZnO is the active site¹⁾. In my presentation, I will first introduce the controversy. Next, as a method for activating CO₂, I will talk about a surface reaction mechanism that is driven by the excitation of bending vibrations of CO₂²⁾. When the linear molecular axis of CO₂ is bent, the LUMO energy level is lowered and it readily reacts with hydride-like adsorbed hydrogen on the Cu surface via an Eley-Rideal type mechanism. Finally, I will talk about the reaction mechanism via dioxymethylene (HCHOO_a) adsorbed species³⁾.

Keywords : Methanol Synthesis; CO₂; Cu/ZnO Catalyst; Active Site; Reaction Mechanism

CO₂からのメタノール合成 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) は、CO₂の有効利用のみならず、再生可能エネルギーを活用する水素社会において中心となる反応として注目されている。Cu/ZnO 系触媒が高活性を示す。しかし、活性点や反応メカニズムに関する研究が30年以上にわたり行われてきたが、今なお論争となっている。演者は、CuZn合金サイトが活性であると主張してきたが、CuとZnOの界面が活性点であるという主張もある¹⁾。本講演では、まずその論争について紹介する。次に、CO₂を活性化する方法として、CO₂を「折り曲げる」、すなわち、変角振動の励起で駆動する表面反応メカニズムを紹介する²⁾。CO₂は、その直線的分子軸が折れ曲がると、LUMOのエネルギー準位が低下し、Cu表面上のヒドリド的な吸着水素とEley-Rideal型機構で容易に反応する。最後に、反応機構として、ジオキシメチレン (HCHOO_a) 吸着種を経由するメカニズムについて述べる³⁾。

1) Comment on “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, J. Nakamura, T. Fujitani, S. Kuld, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science*, **2017**, 357, 6534.

2) Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism, J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura, *Nature Chem.* **2019**, 11, 722.

3) Hydrogenation of Formate Species Using Atomic Hydrogen on a Cu(111) Model Catalyst, K. Takeyasu, Y. Sawaki, T. Imabayashi, S. E. M. Putra, H. H. Halim, J. Quan, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, T. Kondo, T. Fujitani, and J. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 12158.

10:10 AM - 10:20 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405)

[3K40501-03-4add] Incubation Time

千代田化工建設の大規模水素サプライチェーン実用化への取組み

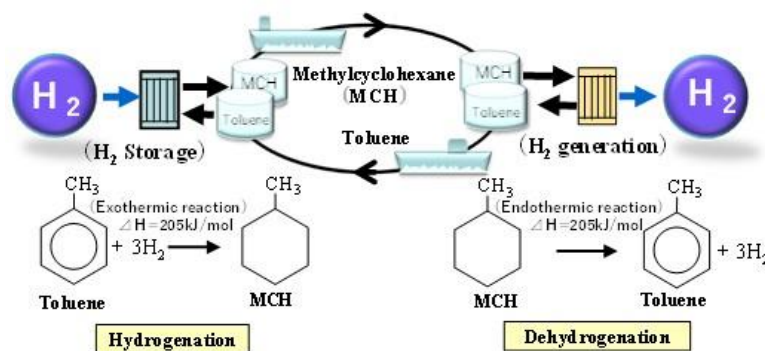
(千代田化工) ○岡田佳巳

Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain
(Chiyoda Corporation)

Expanding the hydrogen energy utilization is essential for decarbonization, and the commercialization of hydrogen energy carrier systems that can "store" and "transport" hydrogen on a large scale is necessary. The organic chemical hydride method incorporates hydrogen atoms into the molecular structure of methylcyclohexane (MCH) a liquid organic hydrogen carrier (MCH-LOHC) to store and transport hydrogen in a liquid state under normal temperature and pressure, and is a highly safe method with low business risk. Chiyoda has been developing the technology since 2002, completed a pilot demonstration in 2014 and named it the "SPERA Hydrogen™ System," and successfully completed an international supply chain demonstration that transport hydrogen from Brunei to Japan on a large scale in 2020, moving to the commercialization stage. Currently, Chiyoda is conducting feasibility studies with a number of domestic and foreign companies with the aim of commercializing the system as soon as possible.

Keywords : Hydrogen; Storage; Transportation; Methylcyclohexane; Toluene

脱炭素化には水素エネルギーの利用拡大が不可欠であり、大規模に水素を「貯める」「運ぶ」が行える水素エネルギーキャリアシステムの実用化は必須である。有機ケミカルハイドライド法は、液体有機水素キャリアーとして利用するメチルシクロヘキサン (MCH-LOHC) の分子構造に水素原子を取り込むことで、常温常圧の液体として水素を貯蔵・輸送できる方法であり、安全性が非常に高く事業リスクが少ない方法である。千代田化工では、2002 年から技術開発を行い、2014 年にパイロット実証を完了して「SPERA Hydrogen™ システム」と命名した。2020 年にブルネイから日本に水素を大規模に輸送する国際間サプライチェーン実証を成功裡に完了して商業化段階に移行している。現在は早期の実用化を目指した実用化検討を内外の多くの企業と実施している。



- 1) 液体有機化合物を用いる水素サプライチェーンの安全性, 岡田佳巳, 安全工学誌 **2022**, 61,

396. “Safety of Hydrogen Supply Chain using LOHC, Y. Okada, Safety Engineering, **2022**, *61*, 396.

11:20 AM - 11:30 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405)

[3K40501-03-6add] Incubation Time

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

[K402-3am] Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

Chair, Symposium organizer: Junichi Sugiyama, Kaori Sakurai, Takeaki Ozawa

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

-
- | | |
|-------------------|--|
| [K402-3am-01] | <p>Chemical biology aiming at the development of anti-infectious agents</p> <p>○HIROYUKI OSADA¹ (1. RIKEN)</p> <p>9:05 AM - 9:55 AM</p> |
| [K402-3am-02] | <p>Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology baring both rapidity and high sensitivity</p> <p>○Takashi Fukuda¹, Masato Yasuura¹, Yukichi Horiguchi¹, Hiroki Ashiba¹, Zheng Lin Tan¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))</p> <p>9:55 AM - 10:18 AM</p> |
| [3K40201-05-4add] | <p>Incubation Time</p> <p>10:18 AM - 10:26 AM</p> |
| [K402-3am-03] | <p>Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis</p> <p>○Rikiya Watanabe¹ (1. RIKEN)</p> <p>10:26 AM - 10:49 AM</p> |
| [K402-3am-04] | <p>A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests.</p> <p>○Shintaro Yagi¹ (1. FUJIREBIO Inc.)</p> <p>10:49 AM - 11:12 AM</p> |
| [3K40201-05-7add] | <p>Incubation Time</p> <p>11:12 AM - 11:17 AM</p> |
| [K402-3am-05] | <p>Development of the technology to visualize viruses by luminescence using antibody and aptamer</p> <p>○Kazunori Ikebukuro¹, Ryutaro Asano¹, Daimei Miura¹, Wakana Hayashi¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)</p> <p>11:17 AM - 11:40 AM</p> |

感染症治療薬探索のためのケミカルバイオロジー

(理研¹・静岡県大²) ○長田 裕之^{1,2}

Chemical Biology for Exploring Anti-infective Agents

(¹RIKEN CSRS, ²Dept Pharm Sci, Univ Shizuoka) ○Hiroyuki Osada,^{1,2}

In this presentation, I will introduce our chemical biology research aiming at the development of antiviral and antifungal agents. 1) Search for antiviral agents by chemical array: The chemical array in which several thousand compounds were spotted in duplicate on one chip was used to search for substances that bind to the Vpr protein of the AIDS virus. Hit compounds were evaluated as anti-AIDS virus agents. 2) Search for antifungal agents by image analysis: Using the chemical library held by the RIKEN Natural Products Depository (NPDepo), we searched for compounds that induce morphological changes in filamentous fungi (*Pyricularia oryzae*) and yeast (*Candida albicans*).

Keywords : Antifungal Antifungal; Chemical Array; NPDepo; Screening

本講演では、我々が行っている抗ウイルス剤と抗真菌剤の開発を志向したケミカルバイオロジー研究を紹介する。1) 化合物アレイによる抗ウイルス剤の探索：1枚のチップに約3000化合物を2連でスポットした化合物アレイを用いて、エイズウイルスのVprタンパク質と結合する物質を探索した。ヒット化合物は、抗エイズウイルス剤としての評価を行った。2) 画像解析による抗真菌剤の探索：理研天然化合物バンク(NPDepo)が保有する化合物ライブラリーを用いて、糸状菌(イモチ病菌)および酵母(カンジダ菌)の形態変化を誘導する化合物を探索した。

1) Osada H. 2010. Introduction of new tools for chemical biology research on microbial metabolites. *Biosci Biotechnol Biochem* 74:1135-1140.

2) Revie NM, et al. 2022. Targeting fungal membrane homeostasis with imidazopyrazoindoles impairs azole resistance and biofilm formation. *Nature Commun* 13:3634.

迅速性・高感度の両立に向けた多粒子格納型デジタル免疫アッセイ技術の開発

(産総研¹) ○福田 隆史¹・安浦 雅人¹・堀口 諭吉¹・芦葉 裕樹¹・陳 政霖¹

Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology baring both rapidity and high sensitivity (¹ *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Takashi Fukuda¹, Masato Yasuura¹, Yukichi Horiguchi¹, Hiroki Ashiba¹, Zheng Lin Tan¹

To exit from the COVID-19 pandemic without compromising social security, it is important to develop a reliable virus detection system with high sensitivity and fast detection time. While the PCR method has been established as the gold standard for virus detection, it takes more than 2 hours through nucleic acid extraction, reaction, and quantification, which is not enough as a rapid detection system. The case of rapid PCR detection devices, false negatives for samples of Ct > 30 has been reported¹⁾. Therefore, a development of rapid and highly sensitive virus detection system is attractive theme. Here, we report a novel, highly efficient, and sensitive virus detection method based on surface-modified magnetic particles: multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA). Influenza A virus (IAV) particles in a specimen were captured by a high concentration of antibody-modified magnetic particles. Magnetic particles with IAV were enclosed in a well array for digital detection based on the signal intensity from a fluorogenic substrate, 2'-(4-methylumbelliferyl)- α -D-N-acetylneuraminic acid (MUNANA) released by enzymatic hydrolysis by neuraminidase, an IAV surface protein. Our developed method is characterized by the volume of each well at sub-pL, thus a large number of magnetic particles could be trapped in each well. As a result, we have successfully achieved the limit of detection of 100 copies/mL of IAV within 20 minutes of a reaction time²⁾. Furthermore, we have improved the MCDIA protocol and succeeded in developing a sandwich assay that functions without virus-specific proteins-reacting fluorescent substrate. SARS-CoV-2 is trapped by antibody-modified magnetic particles and labeled with a β -galactosidase-labeled antibody, which releases resorufin, a fluorophore from resorufin β -D-galactopyranoside. We have achieved > 100 times higher sensitivity (100 TCID₅₀/mL) within a shorter reaction time (3 minutes) compared to existing antigen test kits.

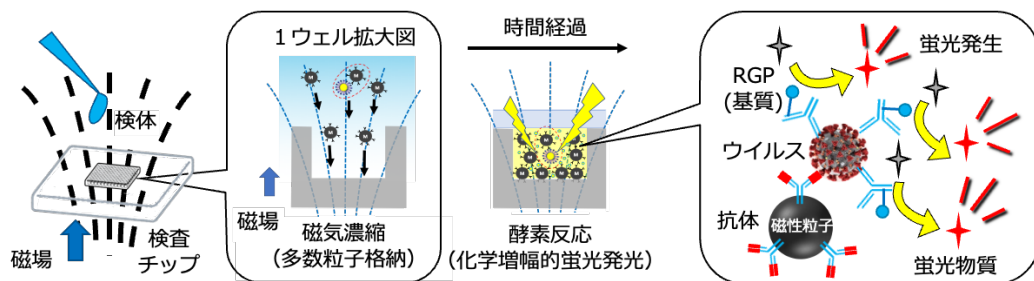
Our developed method could facilitate rapid detection with a low false negative rate, which could be an effective tool for on-site testing and help to control viral infection.

Keywords : *new coronavirus (SARS-CoV-2); virus testing method; antibody modified magnetic particle; sub-pL well; multiparticle-concentrated digital immunoassay*

コロナ禍からの脱却に向け、安心・安全を犠牲にすることなく活発な社会・経済活動の再始動を図るには、高感度・迅速性を兼ね備えた信頼性の高いウイルス検査法の普及が必須である。新型コロナウイルス検出に多く用いられた PCR 検査は、高感度で信頼性の高いウイルス検査法ではあるが核酸抽出～検出・定量に 2 時間程度と迅速性に欠ける。迅速化した PCR 検査装置も複数の医療機器メーカーから販売されているが、Ct>30 の低濃度検体に対しては偽陰性による見落としが多くなる¹⁾との報告も

あり、高感度・迅速性の両立には至っていない。そこで、我々は、高性能抗体で表面修飾された磁性粒子を用いた独自の多粒子格納型デジタルイムノアッセイ (Multiparticle-concentrated digital immunoassay, MCDIA)を開発し、高感度と迅速性の両立を図った。検体中のインフルエンザ A ウイルス (IAV) を高濃度の抗体修飾磁性粒子により捕捉し、ノイラミニダーゼ (IAV の表面タンパク質) によって高効率に酵素分解される蛍光基質 MUNANA (2'-(4-Methylumbelliferyl)- α -D-N-acetylneuraminic acid) と共にウェルアレイに封じてデジタル検出を行うものであるが、(一般的なデジタル ELISA では数十 fL なことに比して) 我々の系では各ウェル体積がサブ pL オーダーであり、各ウェルに多数の磁性粒子を格納している (実質的な濃縮を施している) 点が特徴である。これにより、IAV 100 copies/mL の最小検出感度を反応時間 20 分で達成することに成功している²⁾。さらに、MCDIA のプロトコル改良を進め、ウイルス固有のタンパク質に反応する蛍光基質が無くとも適用可能なサンドイッチアッセイタイプの検出系の開発にも成功した。抗体修飾磁性粒子と酵素(β -galactosidase, β -Gal)標識抗体で新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)を挟み込み、 β -Gal で分解される蛍光基質 RGP (Resorufin β -D-Galactopyranoside)と共にウェルアレイに封入することで、既存の迅速検査キットよりも短い反応時間 (3 分) で 100 倍以上の高感度 (100 TCID₅₀/mL) の達成に成功した。

この方法によれば、見逃しのない迅速検査が可能となり、さまざまな施設に対するウイルスの持ち込みの防止など、その場検査の有効なツールとなるものと期待できる。



多粒子格納方式の採用により、実効的な濃縮が実現、**+** ウイルスを多数の標識が取り巻き、
マイクロウェルアレイ採用によるデジタル計測 (**高感度化**) 多数の蛍光物質を産生 (**迅速化**)

提案する多粒子格納型デジタルイムノアッセイの特徴とその概念図

- 1) Comparison of Cepheid Xpert Xpress and Abbott ID Now to Roche cobas for the Rapid Detection of SARS-CoV-2. M. C. Smithgall, I. Scherbergkova, S. Whittier, D. A. Green, *J. Clin. Virol.* **2020**, *128*, 104428.
- 2) Quick and ultra-sensitive digital assay of influenza virus using sub-picoliter microwells. H. Ashiba, M. Yasuura, T. Fukuda, K. Hatano, M. Fujimaki, *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1213*, 339926.

【謝辞】本研究の成果の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP19005)、および、JSPS 科研費 JP21H01466, TIA 連携プログラム探索推進事業かけはしの支援によるものです。また、研究遂行にあたり、筑波大学 川口敦史 先生、東京大学 中木戸誠 先生には貴重なご指導とご協力を賜りました。ここに感謝申し上げます。

10:18 AM - 10:26 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[3K40201-05-4add] Incubation Time

新型コロナウイルスの超高感度・全自動迅速検出装置の開発

(理研 CPR¹) ○ 渡邊力也¹

Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis

(¹CPR, RIKEN) ○ Rikiya Watanabe¹

In the ongoing COVID-19 pandemic, rapid and sensitive diagnosis of viral infection is a critical deterrent to the spread of SARS-CoV-2. To this end, we developed an automated amplification-free digital RNA detection platform using CRISPR-Cas13a and microchamber device (SATORI), which automatically completes a detection process from sample mixing to RNA quantification in clinical specimens within ~9 min [1,2,3]. SATORI detected SARS-CoV-2 genomic RNA with a LoD of <6.5 aM, comparable to RT-qPCR. Additionally, SATORI discriminated between SARS-CoV-2 variants of concern with 98% accuracy. In this presentation, we would like to introduce future prospects of SATORI as a rapid and convenient diagnostic platform for viral infections, including our latest research results.

Keywords : *Single molecule analysis; bioMEMS; CRISPR-Cas; SARS-CoV-2*

昨今、新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の世界的な流行に伴い、迅速で感度の高い汎用的なウイルス感染診断法の確立が急務とされている。そこで、私たちは、「マイクロチップを用いた生体分子の1分子定量法」と「CRISPR-Casを用いた核酸検出技術」を融合させることで、SARS-CoV-2などのRNAウイルスを1分子単位で高感度かつ世界最速の迅速性(9分以内)をもって全自動検出できる独自技術(SATORI法)の開発に成功した[1,2,3]。また、SATORI法では、SARS-CoV-2のRNA遺伝子をRT-qPCRと同等の感度(LoD <6.5 aM)で検出できるだけでなく、1塩基単位の変異解析から変異株を判定することも可能であり、COVID-19の臨床検体を用いた実証実験では、陽性判定、および、罹患している変異株の判定において98%の正解率を達成した。本演題ではそれらの技術開発の詳細を紹介するとともに、ウイルス検出技術としての近未来像を提示したい。

1. Amplification-free RNA detection with CRISPR-Cas13. Shinoda, H., Taguchi, Y., Nakagawa, R., Makino, A., Okazaki, S., Nakano, M., Muramoto, Y., Takahashi, C., Takahashi, I., Ando, J., Noda, T., Nureki, O., Nishimasu, H., & Watanabe, R. *Commun. Biol.* **2021**, 4, 476
2. Automated amplification-free digital RNA detection platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis. Shinoda, H., Iida, T., Makino, A., Yoshimura, M., Ishikawa, J., Ando, J., Murai, K., Sugiyama, K., Muramoto, Y., Nakano, M., Kiga, K., Cui, L., Nureki, O., Takauchi, H., Noda, T., Nishimasu, H., & Watanabe, R., *Commun. Biol.* **2022**, 5, 473.
3. Compact wide-field femtoliter-chamber imaging system for high-speed and accurate digital bioanalysis. Iida, T., Ando, J., Shinoda, H., Makino, A., Yoshimura, M., Murai, K., Mori, M., Takauchi, H., Noda, T., Nishimasu, H., & Watanabe, R., *Lab Chip* **2022**

日本初の新型コロナウイルス抗原検査診断薬の開発から社会実装の道程

(富士レビオ株式会社) 八木 慎太郎

A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests (*FUJIREBIO/INC.*) Shintaro Yagi

In December 2019, SARS-CoV-2 was reported to be the pathogen of severe acute respiratory syndrome (COVID-19) in China. In January 2020, the reported increasing number of COVID-19 cases in China prompted us to start research and development of a SARS-CoV-2 antigen test reagent. Owing to the materials, as native virus, provided among the AMED project members, that we participated in February 2020, we succeeded to develop the SARS-CoV-2 antigen kit that was approved as the Japan first in-vitro diagnostics (IVD) for SARS-CoV-2 antigen test in May 2020. In June of the year, a high-sensitivity quantitative antigen kit was approved as the first quantitative antigen IVD kit in the world, which has been used at airport quarantine since August 2020. The use of qualitative antigen kits has been expanding from healthcare settings to nursing homes. Now the kit is available as an over-the-counter (OTC) kit. Quantitative antigen kits have also been used not only in healthcare settings but also in large-scale events. In this presentation I will summarize the development of antigen kits, and the utilization of the antigen kits in Japan. I hope that our experience might help to practical implementation of scientific and technological developments.

Keywords : SARS-COV-2 antigen test, COVID-19

2019 年 12 月に中国で報告された重症急性呼吸器症候群（新型コロナ感染症：COVID-19）の原因病原体が新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）であることが報告された。2020 年 1 月、日々拡大する中国での感染者の状況を鑑み、我々は SARS-CoV-2 の抗原検査薬の研究開発を開始した。同年 2 月、AMED 課題*に参加し、評価試料、実ウイルスでの検証を行う事ができ、国内での感染者がまだ限られていた同年 5 月に、本邦初の抗原定性検査薬の臨床検査薬としての製造承認を受け上市した。翌 6 月には世界初となる高感度抗原定量検査薬も承認され、8 月から空港検疫における新型コロナウイルス検査へ適用された。抗原定性検査薬は、医療機関での活用から高齢者施設等での活用、そして現在では OTC 薬として一般薬局での販売と活用の場を広げてきた。抗原定量検査も、空港検疫での活用に加え、医療機関、大規模イベントで活用されてきた。開発した抗原検査薬の社会実装の経過、活用状況を振り返ると共に、今後の科学技術開発の一助となることを期待し、その間に経験してきたことを報告する。*「新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の診断法開発に資する研究」(研究開発代表者：国立感染症研究所ウイルス病理部部長、鈴木忠樹)

11:12 AM - 11:17 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[3K40201-05-7add] Incubation Time

アプタマーと抗体によるウイルスを光らせて直接見る技術の開発

(東京農工大院工) ○池袋 一典・浅野 竜太郎・三浦 大明・林 和佳奈

Development of the technology to visualize viruses by luminescence using antibody and aptamer (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)

○Kazunori Ikebukuro, Ryutaro Asano, Daimei Miura, Wakana Hayashi

Visualization of the viruses in our surroundings should greatly make it easy for us to control SARS-CoV-2 infection and identify its route of infection. However, such a method does not exist.

For visualization, we developed a detection method based on chemiluminescence using the antibody against SARS-CoV-2 (AbCoV) modified with Enzyme A and the aptamer against SARS-CoV-2 (ApCoV) fused with the aptamer which binds to Enzyme B and enhances its activity to generate chemiluminescence¹⁾. In the presence of SARS-CoV-2, both AbCoV and ApCoV bind to the surface of virus and Enzyme A and Enzyme B will be located in proximity in the range of several nanometers to several tens of nanometers when both of them are added to the sample solution. The substrate of Enzyme B is the product of the Enzyme A and therefore, by the addition of the substrate of Enzyme A, a series of reactions occurs and those result in chemiluminescence efficiently.

The detection of 10 dC (digital copies) of SARS-CoV-2 was achieved with the camera of the smartphone. This detection system enables us to perform on-site visualization of many kinds of viruses by exchanging antibody and aptamer against target virus since what we need is just adding the reagent to the viruses. We can expect its wide range of applications.

Keywords : Virus detection; Chemiluminescence; Antibody modified with Enzyme; Aptamer; Proximity

SARS-CoV-2 の感染対策において、ウイルスをその場で高感度検出できれば、感染対策は極めて容易になり、感染経路の同定も大変容易になる。特に感染対策に携わる人々の精神的ストレスは大きく軽減されるはずである。しかし、そのような手法は未だに存在しない。

そこで我々は、酵素 A で標識した抗ウイルス抗体と、酵素 B と結合した抗ウイルスアプタマー（核酸リガンド）とを、ウイルスに添加し、両方がウイルスに結合した場合だけ、化学発光が生じる試薬を開発した。酵素 A と酵素 B が数 nm から数十 nm 程度の距離で近接するので、酵素 A の触媒反応により生じた過酸化水素を、酵素 B がもう一つの基質と反応させる連続反応が効率よく起こり、化学発光が生じる。なお酵素 B は単独では弱い化学発光しか示さないが、アプタマーと結合した時だけ数百倍の発光を示すものを我々が見出して報告したものを用いた。

酵素 A 修飾抗ウイルス抗体、抗ウイルスアプタマー-酵素 B 活性増強アプタマー連結体の二つを、異なる濃度のウイルスを含んだ水溶液に添加し、室温で 15 分間インキュベートした後、両方の酵素の基質を含んだ試薬を添加すると、濃度依存的な化学発光を得ることができた。100 dC (digital copies)/mL から 500 dC/mL のウイルスを検

出することが可能であり、同じ濃度のインフルエンザウイルスに添加してもほとんど化学発光は観察されず、特異的な検出が可能であった。

添加するだけで検出できるので、分離等の作業なしでその場での高感度検出が可能であり、広範な応用が期待できる。

1) G-quadruplex-forming aptamer enhances the peroxidase activity of myoglobin against luminol.

K. Tsukakoshi, Y. Yamagishi, M. Kanazashi, K. Nakama, D. Oshikawa, N. Savory, A. Matsugami, F. Hayashi, J. Lee, T. Saito, K. Sode, K. Khunathai, H. Kuno, K. Ikebukuro, *Nucleic Acids Res.* **2021**, 49(11), 6069-6081.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3pm] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

- [K405-3pm-01] Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent
○Ken Motokura¹ (1. Yokohama National University)
1:00 PM - 1:30 PM
- [K405-3pm-02] Toward carbon neutral society - Catalytic CO₂ conversion to fuel and chemicals
○Hiroyuki Kamata¹ (1. IHI Corporation)
1:30 PM - 2:00 PM
- [3K40504-07-3add] Incubation Time
2:00 PM - 2:10 PM
- [K405-3pm-03] Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology
○Satoshi Terai¹ (1. Toyo Engineering Corporation)
2:10 PM - 2:40 PM
- [K405-3pm-04] Catalysis for negative-emission
○Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ.)
2:40 PM - 3:10 PM

シリコン粉末を還元剤とする二酸化炭素の還元的変換反応

(横国大理工) ○本倉 健

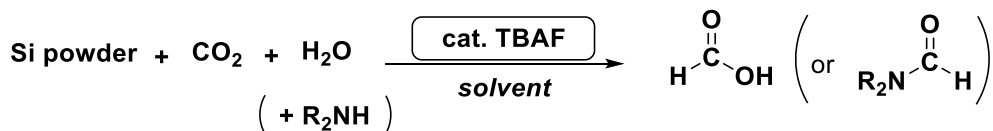
Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent
(Yokohama National Kyoto University) ○Ken Motokura

Fluoride-catalyzed reductive reactions of CO₂ using hydrosilanes¹⁾ and disilanes²⁾ have been reported by our group. In the reaction of disilane (R₃Si-SiR₃), the in-situ formation of Si-H species from Si-Si bond, F⁻ ion, and H₂O was demonstrated. The Si-H species reduces CO₂ to formic acid derivatives. These results suggest that metallic silicon containing Si-Si bond may act as a reducing agent of CO₂ in the presence of fluoride catalyst. Metallic silicon is possibly recoverable from waste solar panel. Herein, catalysis of fluoride for reductive transformation of CO₂ using silicon powder is investigated.³⁾

The reaction of powdered silicon, CO₂, and H₂O proceeded with catalytic amount of TBAF, affording formic acid. In the presence of an amine, the corresponding formamide was formed.
Keywords : Carbon Dioxide; Fluoride Salt; Silicon; Formic Acid; Formamide

ケイ素系還元剤を用いると二酸化炭素 (CO₂) の還元反応が熱力学的に有利に進行する。当研究室ではヒドロシラン (R₃Si-H)¹⁾ やジシラン (R₃Si-SiR₃)²⁾ を還元剤とする CO₂ の還元反応に、フッ化物塩が有効な触媒として機能することを報告している。ジシランの反応では、F⁻ によって Si-Si 結合が活性されて水分子と反応し、系内で Si-H 種が生成し、これが CO₂ と反応することでギ酸の誘導体が得られる。この反応機構に基づけば、ジシランと同様に Si-Si 結合で形成されるシリコン (金属ケイ素) も還元剤として有効に機能すると予想される。一方で、多くの太陽光パネルはシリコン型であるため、廃棄される太陽光パネルから回収されるシリコンを還元剤として活用できる可能性がある。そこで本研究では、シリコン粉末を還元剤とする CO₂ の還元的変換反応における、フッ化物塩の触媒としての有効性を検討した³⁾。

シリコンウエハを粉砕して得られたシリコン粉末と、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) および水を DMSO 溶媒中、1 atm の CO₂ 雰囲気下で 95℃ にて混合したところ、溶液中にギ酸の生成が確認された。投入した CO₂ 基準のギ酸収率は最高で 68% に達した。安定同位体で置換した ¹³CO₂ を用いた反応では、生成したギ酸が ¹³C で置換されており、ギ酸は CO₂ 由来であることが確認された。また、この反応系にアミンを共存させることでホルムアミドが主生成物として得られた。



1) K. Motokura et al. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1217.

2) K. Motokura et al. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1464.

3) K. Motokura et al. *Energy Adv.* **2022**, 1, 385; *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202200230; *Commun. Chem.* **2022**, 5, 150.

カーボンニュートラルに向けた二酸化炭素の燃料および化学原料化への取り組み

(株式会社 I H I ¹⁾ 鎌田 博之 ¹

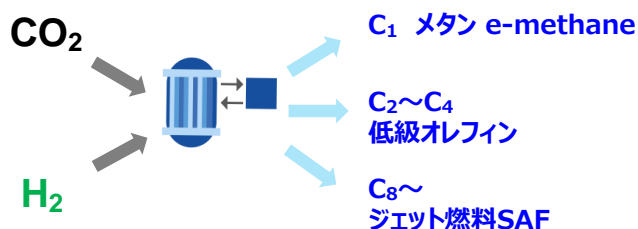
Toward carbon neutral society - Catalytic CO₂ conversion to fuel and chemicals (¹IHI Corporation) Hiroyuki Kamata¹

In order to reduce the increase in the concentration of CO₂ in the atmosphere, which is the main cause of global warming, there is an urgent need to transition to so-called carbon neutral society where the emission of CO₂ and its absorption and utilization are balanced. In addition to the suppression of CO₂ emissions from fossil fuels, the introduction of renewable energy and the use of hydrogen and ammonia fuels must be greatly expanded. On top of these efforts, the introduction of carbon recycling, which converts CO₂ as a carbon source into useful materials, is inevitably necessary as well. In this presentation, we will introduce our efforts to establish CO₂ conversion technology such as methanation to produce e-methane, lower olefins synthesis and sustainable aviation fuels (SAF) as carbon recycling solutions.

Keywords : CO₂; Carbon recycling; Methanation; Lower Olefins, SAF

地球温暖化の最大の原因である大気中 CO₂ 濃度の上昇を止めるためには、排出を抑制するだけでなく、排出と固定・利用がバランスするいわゆるカーボンニュートラルな社会に速やかに移行することが望まれている。最大の CO₂ 排出源は化石燃料によるエネルギー利用であるため、再生可能エネルギーや水素・燃料アンモニアの大量導入によるエネルギーの脱化石燃料化が必要である。その上で CO₂ を炭素源として捉え、CO₂ を有価物に変換して活用するカーボンリサイクルの導入が不可欠である。

IHI では触媒を用いて CO₂ を水素により還元することで、従来は化石資源を原料としている燃料や化学原料を合成することに取り組んでいる。都市ガスとしての導入が期待される CO₂ のメタネーションによる合成メタンの製造技術の他、フィッシャートロプシュ反応 (FT 反応) を介して樹脂・プラスチックの原料である低級オレフィン類や持続可能な航空燃料 (SAF) と呼ばれるジェット燃料の製造技術の開発を進めている ^{1,2)}。本公演では IHI にて取り組んでいるカーボンリサイクル技術開発および実用化に向けた取り組みを紹介する。



1) 鎌田博之, 二酸化炭素(CO₂)の再資源化に向けた触媒技術, IHI 技報, 2019, 59(1), 17.

2) 鎌田博之, 二酸化炭素の燃料および化学原料化技術の開発, 化学と教育, 2022, 70(10), 468.

2:00 PM - 2:10 PM (Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:20 PM K405)

[3K40504-07-3add] Incubation Time

FT 合成技術を用いた持続可能な航空燃料 SAF 製造プロセス開発の取り組み

(東洋エンジニアリング) ○寺井 聡

Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology (*Toyo Engineering Corporation*) ○Satoshi Terai

Efforts to reduce GHG emissions are being carried out in various fields as a countermeasure against global warming, and the aviation industry is no exception. International aviation is not a framework of the Paris Agreement since it is difficult to identify origins of CO₂ emissions, and International Civil Aviation Organization (ICAO) has been working on policy making for GHG emission reductions in aviation sector. Aviation sector currently emits approx. 2% of global GHG emissions, and about 1.3% are attributable to international aviation. It is predicted that aviation sector will emit GHG of 2.5 times level of 2020 by 2050 if no measures are taken. In order to address GHG emission reductions from international aviation, ICAO established objectives in 2010 to improve CO₂ efficiency by an average of 2% per annum, to achieve carbon neutral growth from 2020 (CNG2020). In addition, it was agreed to introduce a GHG reduction system using a market mechanism called CORSIA, which has been implemented in stages from 2021. Most recently, the 2022 ICAO General Assembly adopted a long-term global aspirational goal (LTAG) of achieving carbon neutrality by 2050. In such circumstances, technological R&Ds are advancing and new commercial projects are being created in various places of the world to develop and/or produce sustainable aviation fuels (SAF), “drop-in fuel” which does not require any modifications in current aircraft and aviation infrastructures, and therefore vital for fast-track achievement of ICAO’s goal.

In SAF production using Fischer Tropsch (FT) synthesis technology, synthesis gas from such as biomass gasification are converted to mainly straight-chain paraffins by FT synthesis reaction, and then the FT product is hydrocracked/isomerized to upgrade into synthetic crude oil. A jet fuel fraction obtained by distilling this synthetic crude oil becomes a synthetic jet fuel (FT-SPK). Under the current regulations, FT-SPK can be mixed with conventional jet fuel up to 50% and can be treated like conventional jet fuel if certain criteria are met.

Since 2007, TOYO has been developing small-to-medium scale Gas-to-Liquid (GTL) plant technology collaborating with Velocys Inc.¹⁾ For SAF production from biomass gasification, plant location adjacent to biomass resource would be desirable from LCA point of view, avoiding extra CO₂ emissions attributable to collection and transportation of bulky biomass, and therefore FT technology suitable to small-to-medium scale plant is preferred. Velocys’ FT synthesis technology, which uses a highly active catalyst and a microchannel reactor with excellent heat removal performance, reduces reaction volume to 1/10 compared with conventional technology. Therefore, FT island can be significantly downsized, easily

modularized, and construction period can be shortened.

In this presentation, TOYO's current efforts on SAF manufacturing technology development based on FT synthesis which TOYO has been working on in NEDO project will be introduced.

Keywords : Fischer Tropsch synthesis, Sustainable Aviation Fuels, SAF, microchannel reactor

地球温暖化対策として GHG 削減の取り組みは各分野で行われているが、航空業界も例外ではない。国際航空分野の場合は、CO₂ 排出地域の特定が難しいことから、いわゆるパリ協定の枠組みでは無く、国連の専門機関である国際民間航空機関 ICAO を中心に、GHG 排出削減に向けた取り組みが行われている。航空分野の CO₂ 換算排出量は、世界の CO₂ 排出量の約 2% に相当すると言われており、この内、約 1.3% が国際航空による排出とされ、何も対策を取らないと 2050 年には 2020 年比 2.5 倍の排出量となると予測された。そのため ICAO の 2010 年の総会で、2050 年までに年平均 2% の燃費効率改善と、2020 年以降 CO₂ 排出量を増加させない目標 (CNG2020) が合意された。加えて CORSIA と呼ばれる市場メカニズムを活用した温室効果ガス削減制度の導入により CNG2020 を 2035 年に達成することも合意され、2021 年以降、段階的に開始されている。更には 2022 年の ICAO 総会で、2050 年までのカーボンニュートラル達成とする長期目標 (LTAG) が採択された。これらの目標を達成するためには、既存航空機にそのまま利用可能な、持続可能な航空燃料 SAF の導入が必須とされており、各所で取り組みが行われている。

FT 技術を用いた SAF 製造は、原料となるバイオマスのガス化等から得られる合成ガスを、FT 合成反応にて ASF 分布に従った主として直鎖パラフィンを経て、水素化分解・異性化反応で FT 合成原油を得る。この合成原油を蒸留分離したジェット燃料留分が合成ジェット燃料 (FT-SPK) となる。現状の規格では FT-SPK を既存ジェット燃料と最大 50% まで混合し、所定基準を満たすことで、既存ジェット燃料と同等として扱う事が出来る。

東洋エンジニアリングでは、2007 年から米国 Velocys 社と協業して中小型の GTL プロセス開発を行ってきた¹⁾。バイオマス原料をガス化して SAF を得る場合、嵩高なバイオマス収集・輸送時の CO₂ 排出量を考慮した LCA 的な観点から原料立地が望ましく、中小型プラントに適した FT 技術が望ましい。Velocys 社の高活性触媒と熱除去性能に優れたマイクロチャンネル反応器を用いた FT 合成技術は従来技術に比べて反応器を約 1/10 に小型化できるため、モジュール化も容易となり建設期間も短縮できるなどのメリットがある。

本講演では、NEDO 事業などで取り組んできた、FT 合成技術を軸とする SAF 製造技術の取り組みについて紹介する。

1) "The Microchannel Process Technology Will Pioneer GTL for Stranded and Off-shore Gas Utilization", Kojima, Y., Gastech Conference & Exhibition, UK Excel London, 8-11 October 2012

ネガティブエミッションの動向とその実現のための触媒技術

(早大院理工) ○関根 泰

Recent trends in negative emissions and catalyst technologies (*Graduate School of Science and Engineering, Waseda University*) ○Yasushi Sekine

In the IPCC 6th report published in 2021/2022, it was shown that climate change is affecting all regions of the world and that this is attributable to anthropogenic CO₂ emissions at a very high reliability. On the Earth, which is a closed system in terms of elements, the concentration of CO₂ in the atmosphere has reached 413 ppm due to the continuous utilisation and burning of fossil resources, which are the legacy of prehistoric life. It is essential to break away from the use of fossil resources and expand the use of renewable energy sources in the future. At the same time, methods to capture and reduce the CO₂ in the atmosphere that has been emitted so far (negative emissions) will also be important. There are three major options for such methods: direct air capture and fixation, enhanced fixation by biomass, and CO₂ capture and fixation after biomass utilisation. As for CO₂ capture and fixation after biomass use, there are candidates such as carbonisation and CCS after absorption and separation by conventional physical and chemical methods. The carbonisation process is the main option when considering a catalytic process. Several methods are possible, such as catalytic dry reforming of biomethane to synthesis gas, followed by catalytic disproportionation and carbonisation of CO. The current status of such negative emissions and the role of catalytic processes for this purpose will be summarised and discussed.

Keywords : Negative emissions; Carbon dioxide capture; Catalytic processes

2021 年・2022 年に公開された IPCC 第 6 次報告において、気候変動が世界のあらゆる地域に影響を及ぼしていること、これが人為的な CO₂ 排出などに非常に高い確率で起因していることが示された。物質としてみると閉鎖系である地球において、太古の生命の遺産である化石資源を掘削して利用・燃焼し続けることで、大気中の CO₂ 濃度は 413ppm に到達している。今後、化石資源利用からの脱却、再生可能エネルギー利用拡大が必須であることは論を俟たない。同時に、これまで排出してしまった大気中の CO₂ を回収して削減する手法（ネガティブエミッション）も重要となる。このような方法として、大気からの直接 CO₂ 回収固定(DAC)、バイオマスによる固定促進、バイオマス利用後の CO₂ 回収固定の 3 つが大きな選択肢としてあり得る¹⁾。バイオマス利用後の CO₂ 回収と固定としては、従来の物理・化学法による吸収分離を経た後に炭化・CCS などの候補がある。触媒プロセスとして考えると主に炭化プロセスが重要な選択肢となる。バイオメタンを触媒によりドライリフォーミングして合成ガスとした上で、CO のみを触媒により不均化して炭化するなど、いくつかの手法が考えられる。このようなネガティブエミッションの現状とそのための触媒プロセスの果たす役割について整理して今後を共に考えてみたい。

1) 関根 泰, 太陽エネルギー, 48(3), 6-10, 2022.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3pm] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

- | | |
|-------------------|---|
| [K402-3pm-01] | Drug development to address underserved diseases:
Development of bendamustine and pipelines
○Masatoshi Hazama ¹ (1. SymBio Pharmaceuticals Limited)
1:10 PM - 1:50 PM |
| [K402-3pm-02] | Mechanism of Action and Advantages of "Regeneration-Inducing Medicine"
○Masatsune Okajima ¹ (1. StemRIM Inc.)
1:50 PM - 2:30 PM |
| [3K40206-08-4add] | Incubation Time
2:30 PM - 3:00 PM |
| [K402-3pm-03] | Antibody Drug Discovery in the future
○Takuya Yokokawa ¹ (1. Perseus Proteomics Inc.)
3:00 PM - 3:40 PM |

空白の治療領域に挑む医薬品開発：ベンダムスチン塩酸塩の開発とパイプライン

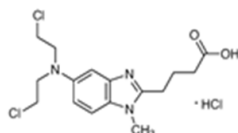
(シンバイオ製薬株式会社グローバル開発本部) 波佐間正聡

Drug development to address underserved diseases: Development of bendamustine HCl and pipelines (SymBio Pharmaceuticals Limited, Global Research & Development Division)
Masatoshi Hazama

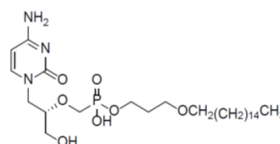
The fundamental corporate goal of SymBio Pharmaceuticals is to deliver long-awaited new therapeutic options to patients and medical providers in the "underserved diseases". Through rapid development, bendamustine hydrochloride was approved for relapsed-refractory indolent non-Hodgkin lymphomas, mantle cell lymphoma, and then for chronic lymphocytic lymphoma, and finally it has become the standard treatment as including combination with antibodies, and furthermore it was recently approved for the first time to treat relapsed/refractory DLBCL. Liquid formulation enabling easier handling has been now broadly used. In other disease areas, we are also developing new drugs, particularly brincidofovir (BCV), a unique lipid-conjugated antiviral, is under development for post-transplant adenovirus infection which is often fatal but there is no established treatment. We are also pursuing new treatment methods with BCV through approaches including joint researches with academia.

Keywords : Bendamustine; lymphoma; brincidofovir

シンバイオ製薬の根本的な企業目標は、「空白の治療領域」で待ち望まれている新しい治療法を患者様・医療関係者に届けることです。これまでプリンアナログ様の骨格を持ちユニークな作用を示すアルキル化薬であるベンダムスチン塩酸塩は、迅速な開発により再発難治の低悪性度非ホジキンリンパ腫（NHL）、マントル細胞リンパ腫（MCL）に対する承認を得て以来、慢性リンパ性白血病、未治療 NHL・MCL に対して今では抗体医薬との併用も含め標準治療法となった他、再発難治のびまん性大細胞型 B 細胞リンパ腫に対する初めての承認薬となりました¹⁾。また、取り扱いがより簡便となった液剤も現在広く使われています。一方、異なる疾患領域においては、新規な薬剤開発を進めており、中でもユニークな脂肪鎖結合体である布林シドフォビルは、しばしば致死性となる一方で確立した治療法が無い移植後アデノウイルス感染症に対する治療薬として現在開発中で、他にもアカデミア共同研究等も含めた取り組みにより他の疾患に対する新たな治療法としての可能性を追求しています。



Bendamustine HCl



Brincidofovir

1) Murayama K., et al. Annals of Hematology 2022, 101, 979–989,

「再生誘導医薬[®]」の作用機序・優位性

(株式会社ステムリム) 岡島正恒

Mechanism of action and advantages of “Regeneration-Inducing Medicine” (*StemRIM Inc.*)
Masatsune Okajima

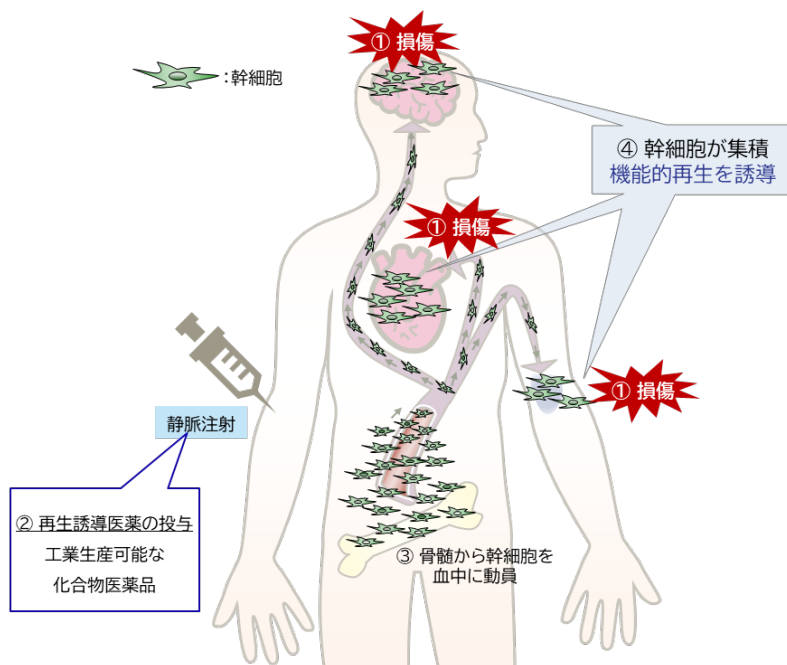
“Regeneration-Inducing Medicine” is a next-generation medicine that aims to overcome intractable diseases through an entirely new mechanism. In collaboration with Prof. Tamai in Osaka University, we have eliminated the innate immune activation domain, which induces inflammatory responses, from the HMGB1 protein and created a highly safe HMGB1 peptide with only mesenchymal stem cell mobilization activity. Because ectodermal mesenchymal stem cells are induced to the site of tissue damage without culturing externally, functional regeneration of damaged tissue can be promoted without the loss of cell migration ability, fibrosis regulation ability, and tissue regeneration ability that mesenchymal stem cells inherently possess. In addition, unlike cell therapy, Regeneration-Inducing Medicine can be produced in an industrially planned manner, thus reducing manufacturing costs.

Keywords : Peptide; Regeneration Medicine; Cell therapy; Orphan disease

「再生誘導医薬[®]」とは今までにない全く新しいメカニズムで難治性疾患の克服を目指す次世代の医薬品である。大阪大学・玉井教授との研究により HMGB1 タンパクより炎症反応を誘導する自然免疫活性化ドメインを除外し、間葉系幹細胞動員活性のみをもつ安全性の高い HMGB1 ペプチドを創製した。外胚葉性間葉系幹細胞を対外培養することなく組織損傷部位に誘導するため、間葉系幹細胞が本来保有する細胞遊走能力、繊維化調節能力、組織再生能力を喪失することなく損傷組織の機能的再生を促すことが可能である。また細胞治療と異なり再生誘導医薬[®]は工業的な計画生産が可能であるため製造コストを抑えることが可能である。

現在、栄養障害型表皮水疱症、急性期脳梗塞、変形性膝関節症、慢性肝疾患において臨床試験が進捗しており、そのほか肺線維症、筋萎縮性側索硬化症（ALS）など、外胚葉性間葉系幹細胞で治療効果が見込める疾患領域での適応拡大が期待される。

●再生誘導医薬[®]コンセプト図



2:30 PM - 3:00 PM (Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[3K40206-08-4add] Incubation Time

これからの抗体創薬、ペルセウスプロテオミクスの挑戦

(株会社ペルセウスプロテオミクス¹⁾ ○横川 拓哉¹
(¹Perseus Proteomics Inc.) ○ Takuya Yokokawa,¹

Perseus Proteomics was established in 2001 based on protein expression and antibody production technologies developed at the Laboratory for Systems Biomedicine, Institute for Advanced Study, University of Tokyo, with the goal of medical applications of antibodies for diagnostic and drug targets. We are constantly incorporating new and practical antibody technologies. We have licensed three anti-cancer drug pipelines to pharmaceutical companies through our technology for acquiring antibodies to target proteins that were previously difficult to create (Budded Virus). We have also discovered the antibody against transferrin receptor, that inhibit transferrin uptake through the use of our phage antibody library with highly diversified repertoires and proprietary screening technologies. We are currently conducting clinical trial by this result.

We are seeking to provide solutions through collaborative research with many academic professors. In parallel with our own pipeline development, we also sell antibody reagents and conduct various antibody-related contract research in order to support academia and companies involved in the research and development of therapeutic antibodies. In this presentation, we will introduce some of our examples including transferrin receptor (PPMX-T003).

Keywords : Perseus Proteomics, Antibody, Phage display, Transferrin Receptor, PPMX-T003

ペルセウスプロテオミクスは、2001年に東大先端研・システム生物医学ラボラトリーで開発された蛋白質発現・抗体作製技術を基盤として、診断・創薬標的に対応する抗体の医療応用を目指して設立されました。実用的で新しい抗体技術を常に取り入れています。従来は作成することが困難だった標的蛋白質に対する抗体の取得技術(Budded Virus)によって3つの抗がん剤パイプラインを製薬企業に導出しました。また、多様性に富むファージ抗体ラブラリと独自のスクリーニング技術等により、トランスフェリンの取込み阻害を実現するトランスフェリン受容体抗体を見出し、現在、臨床開発を進めています。

当社は、多くのアカデミアの先生との共同研究を通して新たな課題の解決を目指しています。自社でのパイプライン開発と並行して、抗体医薬品の研究開発に関係するアカデミアや企業様をご支援するべく、抗体試薬の販売やさまざまな抗体関連の受託研究も行っております。本講演では、当社の抗体技術の一部や現在開発中の抗TFR抗体(PPMX-T003)についてご紹介いたします。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3pm] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura

Fri. Mar 24, 2023 1:30 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3pm-01] Environmental Response and Functionalization of Luminescent Smart Soft Crystals

○Masako Kato¹ (1. Kwansei Gakuin University)

1:40 PM - 2:40 PM

[K401-3pm-02] Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Science

○Kei Watanabe¹, Osamu Ohsawa¹ (1. NafiaS Inc.)

2:40 PM - 3:10 PM

[K401-3pm-03] Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals

○Toshihiro Okamoto¹ (1. The University of Tokyo)

3:10 PM - 3:40 PM

発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化

(関学大生命環境) 加藤 昌子

Control of Stimulus Response and Functionalization of Smart Soft Crystals (*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*) Masako Kato

While polymers and liquid crystals are well known as stimulus-responsive materials, higher ordered materials called soft crystals attract much attention recently. Soft crystals respond to environmental small changes such as atmosphere and temperature, or mechanical stimuli, maintaining the structural order, resulting in visible and distinct changes in luminescence and color. Therefore, soft crystals are promising as sensing materials and also expected to construct systems that exhibit changes in properties such as magnetism and conductivity. In this talk, luminescent smart soft crystals that show sensitive and selective response will be introduced focusing on platinum(II) complex crystals that have been developed in our group.

Keywords : *Soft Crystal; Luminescence; Chromism; Pt(II) Complex; Structural Transformation*

刺激応答性材料といえば高分子や液晶がよく知られているが、近年、雰囲気や温度などの環境変化や機械的刺激に鋭敏に応答する結晶、ソフトクリスタルの発展が著しい^{1,2)}。ソフトクリスタルは、わずかな刺激に鋭敏に応答し、結晶の秩序性を維持したまま構造変化して、発光や色変化などの目に見える明瞭な変化を示す。このため、センシング材料として有望であるとともに、磁性や伝導性などの物性変化を示す系の構築も期待できる。本講演では、演者らが開発してきた発光性白金(II)錯体結晶を中心に、鋭敏かつ選択的な環境応答性を示す発光性スマートソフトクリスタルを紹介する。例えば、積層構造を精密に制御することにより、赤から青まで強発光を自在に発現させることができる集積発光性白金(II)錯体³⁾、単結晶性を保持したままで水やメタノールの蒸気を選択的に応答する可逆的発光色変化(バイポクロミズム)⁴⁾、機械的刺激で非発光性の過冷却液体から強発光性結晶への相転移が誘起される刺激応答性白金(II)錯体⁵⁾などが見いだされた。

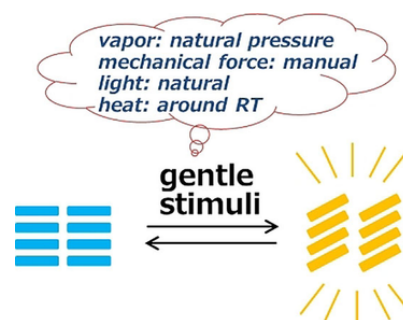


Figure 1. Soft crystals: Flexible response systems with high structural order.¹⁾

- 1) Concept of Soft Crystals. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5105.
- 2) Special Issue on Soft Crystals. M. Kato *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. C.* **2022**, 51, 100476–100486.
- 3) D. Saito, T. Ogawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18723.
- 4) D. Saito, T. Galica *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202200703.
- 5) M. Yoshida, V. Sääsk *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10, 2102614.

ナノファイバー技術とソフトクリスタル科学の複合化

(ナフィアス¹⁾) ○渡邊圭¹・大澤道¹

Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Science (¹NafiaS Inc.) ○ Kei Watanabe,¹ Osamu Ohsawa¹

Nanofiber-based thin films (pore size of 10^{-6} ~ 10^{-7} m) have been practically used as highly efficient filter materials. On the other hand, porphyrin-based thin films with molecular nanopores are also expected to play a crucial role in the field of filters, however, low strength of the films highly limits their easy-handling. Therefore, we have attempted to develop a filter material with high filtration efficiency and low-pressure loss by hybridizing the nanofiber thin film with the porphyrin thin film. The cm-ordered porphyrin thin films were successfully prepared by controlling the interfacial complexation reactions. To investigate filtering abilities, the large area (4cm×4cm) of nanoporous porphyrin-based 2D frameworks was hybridized with the nanofiber-based mesoporous thin film. In addition, fine particles were collected by the resultant porphyrin thin film, suggesting the development of filters based on molecular thin films can be expected.

Keywords : Nanofiber; Soft crystals; Porphyrin; Electrospinning;

ナノファイバー製薄膜(細孔径 10^{-6} ~ 10^{-7} m)は、高機能性フィルタの材料として既に実用されている。一方で、ポルフィリン薄膜は分子性ナノ細孔を有しており、超高性能フィルタ分野での応用が期待できるが、膜強度が低く単体で扱うことが困難であった。そこで、ナノファイバー製薄膜とポルフィリン薄膜とを複合化させることによって、分子性ナノ細孔を生かした高い捕集能力と低圧力損失を有するフィルタ素材の開発を試みた。

液-液界面における錯形成反応を制御することで cm オーダーのポルフィリン薄膜の形成に成功した。フィルタ性能を調査するため、メソ細孔を有するナノファイバー製薄膜にナノ細孔を有するポルフィリン二次元構造体を複合化することで、大面積(4cm×4cm)の複合体を作製した。さらにフィルタ捕集効率試験の結果、ポルフィリン薄膜部分による微粒子捕集が観測された。これより、分子性薄膜に基づくフィルタとしての発展が期待できる。

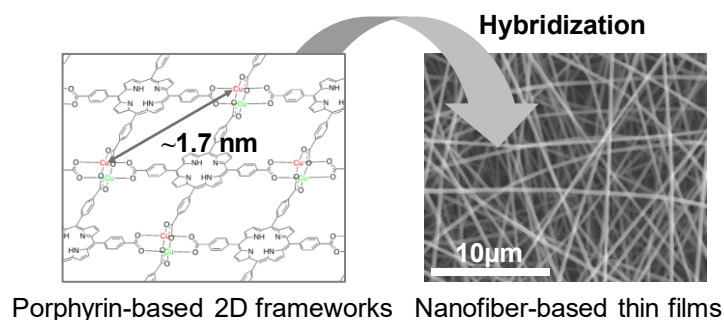


Fig. 1 Hybridization of porphyrin-based 2D frameworks with nanofiber-based thin films.

1) R. Makiura, et al., *Nature Mater.*, **2010**, 9, 565. 2) R. Makiura, et al., *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2506. 3) 青木佑奈, 修士論文, 2022, 東京大学.

高性能な塗布型有機半導体単結晶が切り拓く 次世代ソフトエレクトロニクス

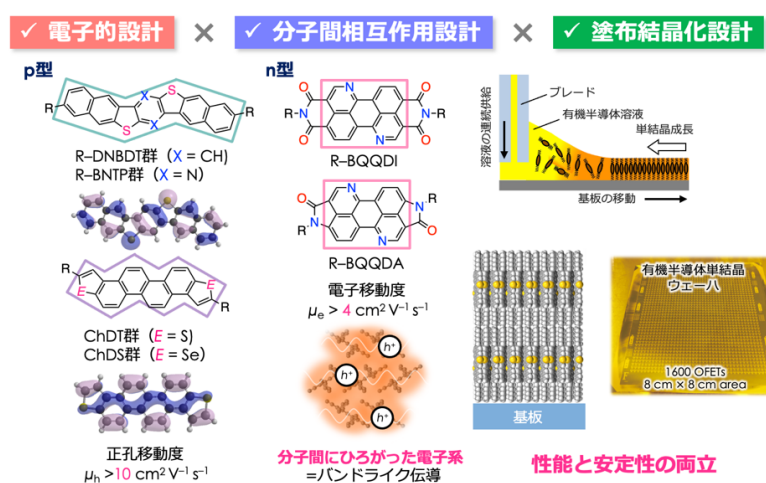
(東大院新領域¹・JST CREST²) ○岡本敏宏^{1,2}

Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals (¹*Material Innovation Research Center (MIRC)* and *Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo*, ²*CREST, JST*) ○Toshihiro Okamoto^{1,2}

The development of practical organic semiconductors (OSCs) paves the way to next-generation organic-based soft electronics. Our group has demonstrated a unique and innovative molecular design strategy for p-type and n-type OSCs. For example, conceptually new bent-shaped π -cores introduce effective intermolecular orbital overlaps and suppression of molecular vibrations by their shape, leading high carrier mobility. Furthermore, suppressing intermolecular vibrations should also contribute to the thermal stability of the aggregated form and high thermal durability of the device. Thus, high performance p-type and n-type OSCs could realize high-end organic electronics such as CMOS logic circuits.

Keywords : Organic Semiconductors; High Carrier Mobility; Single Crystalline Thin-Film; Solution-Process; Band-like Transporting Materials

π 電子系分子の集合体である有機半導体を用いたソフトエレクトロニクスは、従来のシリコンベースの半導体技術では実現困難な新しい価値の創造が大いに期待される。講演者は、有機半導体の開発において、半導体性能のみならず、熱や大気などの環境ストレスに対する安定性などの付加価値を創出している。本講演では、高性能な塗布型有機半導体単結晶が切り拓く次世代ソフトエレクトロニクスについて発表する。



1) a) *Adv. Mater.* **25**, 6392 (2013). b) *Adv. Mater.* **26**, 4546 (2014). c) *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 14974 (2020). d) *Adv. Sci.* **5**, 1700317 (2018). e) *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 11159 (2022). 3) a) *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020). b) *Chem. Mater.* **32**, 9115 (2020). c) *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 2095 (2021). d) *Commun. Chem.* **4**, 155 (2021). e) *Acc. Chem. Res.* **55**, 660 (2022). f) *Angew. Chem. Int. Ed.* e202206417 (2023).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3vn] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3vn-01] Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy

○Koki Uehara¹ (1. STELLA PHARMA CORPORATION)

4:10 PM - 4:50 PM

[K402-3vn-02] Modele Drug Development

○Kiyoshi Eshima¹ (1. Delta-Fly Pharma, Inc.)

4:50 PM - 5:30 PM

ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) に用いるホウ素医薬品の開発

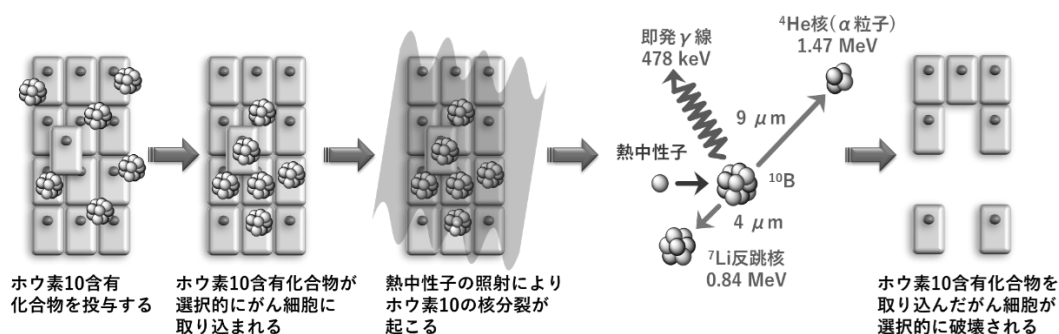
(ステラファーマ株式会社) ○上原 幸樹

Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy (*STELLA PHARMA CORPORATION*) ○Koki Uehara

Boron neutron capture therapy (BNCT) is a new radiotherapy that utilizes the strong energy generated locally by the nuclear fission reaction between boron-10, a stable isotope of boron, and weak-energy thermal neutrons. BNCT can provide cell-selective therapy by using boron-10 drugs that accumulate in cancer cells. In this presentation, we will introduce the development of our world's first BNCT drug, which was approved in Japan in 2020.

Keywords : BNCT

ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) は、ホウ素の安定同位体であるホウ素 10 と、エネルギーの弱い熱中性子との核分裂反応によって局所的に発生する強いエネルギーを利用した、新しいがんの放射線治療であり、2020 年に日本で承認された。BNCT は、ホウ素 10 をがん細胞に選択的に輸送する薬剤を用いることで、細胞選択的な治療を行うことができる。本講演では、当社が行ってきた BNCT 用ホウ素薬剤の開発について紹介する。



モジュール創薬

(Delta-Fly Pharma 株式会社 代表取締役社長) ○江島 清

Module Drug Development (*Delta-Fly Pharma, Inc. President & Founder*) ○Kiyoshi Eshima

With our Module Drug Development concept, we develop new anticancer drugs that have improved balance of safety and efficacy by using existing drugs, compounds and molecules with anticancer properties as components in our products. Our mission is to develop “gentle” anticancer drugs with reduced side effects that can be provided at a reasonable price and benefit cancer patients and society worldwide.

Module Drug Development enables us to shorten an initial research period of time only for 1-2 years by using already known active substances. We use our innovative approach to create anticancer drugs with reduced side effects that improve quality of life.

We have held 6 pipelines and 4 of 6 are on-going clinical stage in the US and Japan and we are expecting a new drug approval in the near future.

当社はモジュール創薬というコンセプトで、既に承認されている医薬品、既知の化合物や分子を用いて、有効性と安全性に優れた抗がん剤の新薬開発を進めています。私たちは、モジュール創薬によって抗がん剤に特有な副作用を軽減し、経済的にも優れた抗がん剤を世界のがん患者に提供することを使命としています。

モジュール創薬は、既に知られている活性物質の組み合わせであることから、抗がん剤の新薬開発における基礎研究期間を、1～2年程度と大幅に短縮することを可能にしました。私たちはこの革新的な手法を用いて、抗がん剤の副作用を抑えることにより、がん患者の QOL を改善する新薬の開発を目指しています。

当社は既に 6 つの開発品目を保有し、その内 4 品目は米国と日本で臨床試験を実施しています。近い将来、患者に優しいがん治療薬を届けること目指して、日々努力を重ねています。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3vn] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 6:15 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3vn-01] Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices

○Norihisa KOBAYASHI¹ (1. Chiba University)

4:10 PM - 5:10 PM

[K401-3vn-02] Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals

○Yoshihiko Hotta¹ (1. Hotta Technical Consulting firm)

5:10 PM - 5:40 PM

[K401-3vn-03] Gold Complex Soft Crystals and Beyond

○Hajime Ito¹ (1. Hokkaido University)

5:40 PM - 6:10 PM

らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの電子・光機能デバイス展開

(千葉大院工¹) ○小林 範久¹

Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices (¹Graduate School of Engineering, Chiba University)○Norihisa KOBAYASHI¹

Biopolymers have been investigated extensively from the standpoint of the application as the environmental-friendly materials and/or novel functional optical and electronic materials. Biopolymer is a soft matter but exhibits soft crystal structure by hybridizing with functional molecules. For a functional application of these soft crystals, we extended the concept of softcrystal to highly ordered biopolymer such as DNA and polypeptide hybrid.

In this paper, we focused on the application of biopolymer soft crystal to electrochemiluminescent cell and organic TFT memory.

Keywords : *Softcrystal, Helical Biopolymer, Electrochemiluminescent Cell, OTFT memory*

DNA やポリペプチド等のらせん高分子は特徴的な構造を持ち、様々な機能性分子を分子内に規則配列できると共に、ソフトマターでありながら棒状分子の特性を生かし高分子間の相互作用に立脚した”ソフト”なクリスタル状態を形成できる。我々はソフトクリスタル¹⁾のデバイス応用を展開する上で、ソフトクリスタルを【1】刺激による極性基等の反転を可能とするソフトな結晶相、および【2】構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結晶相と位置付け、【1】では OTFT メモリー、【2】では電気化学発光(ECL)素子について検討を行った。本発表では【1, 2】両者に関し近年得られた成果をまとめて報告する。

【1】ポリペプチド Poly(γ -methyl-L-glutamate) (Fig. 1 上: PMLG) はらせん状の α -ヘリックス構造をとることができ、主鎖方向に大きな双極子が誘起されるため、一軸配列した固体膜は強誘電材料として知られている。しかしながら、適当な溶液法より製膜した薄膜もコレステリック液晶状の配列を固体薄膜状態で取らせることができ、配向処理等を行わなくとも強誘電性を発現できる。この特性に着目し Fig. 1 下に示すような、ITO 電極上に PMLG 誘電層、Pentacene 活性層、一対の Source-Drain 金電極を持つ Top Contact 型素子を作製、素子特性を評価した。素子の伝達特性(Fig. 1 下)に明瞭なヒステリシス挙動が観測され、OTFT メモリーとして機能することが明らかとなった。PMLG 膜の結晶性を上げることでこの機能は失われることから、as-cast 膜におけるソフトクリスタルとも言える特異的な PMLG 集合状態が OTFT メモリー特性発現に有効であることを示唆している²⁾。

【2】DNA は種々発光性金属錯体を構造中に規則的に取り込むことができ、発光強度増強と高円偏光発光性の実現、さらには電気化学発光(ECL)素子が構築できる。橙色発光 Ru(bpy)₃²⁺錯体を電気泳動的に ITO 上の DNA 膜に導入した DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜電極で電解質溶液を挟んだ ECL 素子に交流電圧(± 4.0 V)を印加することで簡単に橙色発光が得られる。この発光は 40 kHz(半周期:13 μ s)でも観測され(Fig. 2)、電気

二重層の充電を伴う電気化学系では驚くべき高速駆動を達成した³⁾。さらに電解液に青色発光分子ジフェニルアントラセン(DPA)を導入することで、DPA 単独駆動よりも低い Ru 錯体の発光駆動電圧で青色発光が可能となる ECL アップコンバージョンを ECL 素子として初めて実現した(Fig. 2)^{4, 5)}。当日は両デバイスの材料的な特徴と機能について報告する。

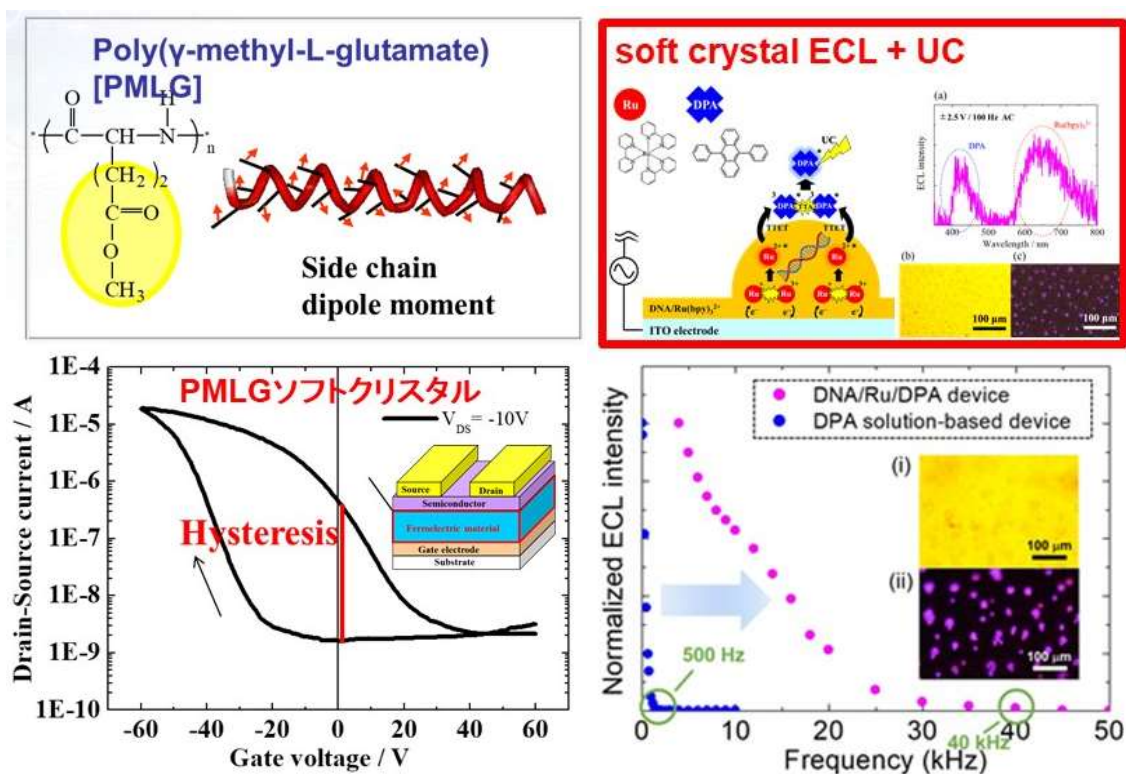


Fig. 1. PMLG OTFT memory.

Fig.2 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid ECL device for photon-upconversion.

- 1) Soft Crystals – Flexible Response Systems with High Structural Order. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5105.
- 2) Non-Volatile Transistor Memory with a Polypeptide Dielectric. L. Liang, W. He, R. Cao, X. Wei, S. Uemura, T. Kamata, K. Nakamura, C. Ding, X. Liu, N. Kobayashi, *Molecules*, **2020**, 25, 499.
- 3) Ultrafast Response in AC-Driven Electrochemiluminescent Cell Using Electrochemically Active DNA/Ru(bpy)₃²⁺ Hybrid Film with Mesoscopic Structures. S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Sci. Report*, **2017**, 7, 8525.
- 4) Electrochemically Triggered Upconverted Luminescence for Light-Emitting Devices. H. Minami, T. Ichikawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12611.
- 5) Upconverted blue ECL of 9,10-DPA with ultrafast response on DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid electrode. R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 2252.

ソフトクリスタルを活用したレーザーリライタブルマーキングの研究開発

(堀田技術コンサルティング) ○堀田 吉彦

Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals (*Hotta Technical Consulting Firm*) ○Yoshihiko Hotta

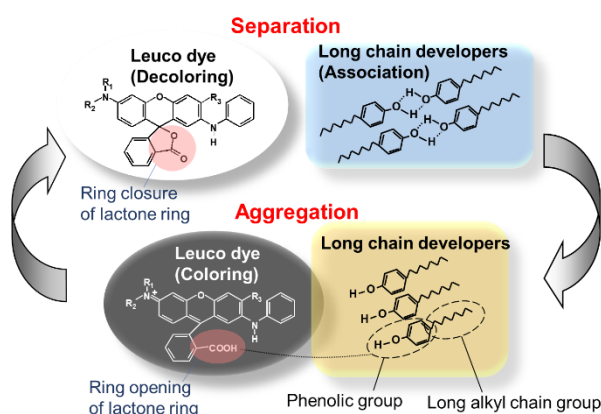
Various rewritable recording technologies have been proposed as a technical field that has attracted much attention for its convenience and reduction of environmental impact. In particular, thermal rewritable recording was first put to practical use.

Rewritable marking utilizing a leuco dye and a developer having a long-chain alkyl group can be colored black, blue, red, etc., depending on the choice of dye, and has the feature that the coloring state and the decoloring state can be controlled by aggregating/separating the leuco dye and the developer using the crystallizing power of the developer itself. These have been conventionally used for card displays, but the authors have made it possible to apply them to logistics applications by means of non-contact heating control using a laser.

Keywords : Rewritable Marking; Leuco Dye; Developer; Long-chain Alkyl Group; Laser

リライタブル記録技術は、その利便性や環境負荷低減の点から注目度の高い技術分野として、各種方式が提案されてきた。特に、熱を利用したサーマルリライタブル記録はいち早く実用化され、ポイントカード、IC カードなどに数字や期限を表示するカード表示用途に使われてきた。その中でも、ロイコ染料と長鎖アルキル基を持つ顕色剤を組み合わせたリライタブル記録は、染料の選択により黒、青、赤などの色に発色可能という特徴を持つため広く使われてきた¹⁾。

この方式は、顕色剤自身の結晶化する力を利用して、ロイコ染料と顕色剤を結合／分離させることにより、発色状態と消色状態を制御するものである。すなわち、顕色剤の融点以上に加熱することで染料と顕色剤が結合し発色状態となり常温に冷却しても発色状態が維持され、顕色剤の融点直下に加熱すると顕色剤同士が会合し染料と分離して消色状態となり冷却しても消色状態が維持される。筆者等はレーザーを用いた非接触での加熱制御によって、リライタブル記録の物流用途への応用を可能とした²⁾。



1) 堀田吉彦、リライタブル作像技術、日本画像学会誌 **2012**, 51, 2, 213.

2) Y. Hotta, T. Ishimi, K. Yamamoto, T. Furukawa: Development of Rewritable Laser System, *Proceeding of 30th International Conference on Digital Printing Technologies (NIP30)*, **2014**, 292.

金錯体のソフトクリスタルとその先へ

(北大院工¹・WPI-ICReDD²) ○伊藤 肇^{1,2}

Synthesis of Boron-Containing Cyclic Compounds via Oxyboration of Arynes (¹*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)

○Hajime Ito^{1,2}

The mechanical behavior of organic and organometallic compounds have attracted the attention of many researchers. Since 2008, our laboratory has focused on the mechanical behavior of gold(I) isocyanide complexes and the structure changes with luminescence properties. Furthermore, we have developed a number of mechanochemical organic synthetic reactions utilizing our knowledge of these "structural changes in solids". In this talk, I will review our research in recent years and discuss the aromaticity of these solids.

Keywords : *Au(I)-Isocyanide Complex, Soft Crystals, Mechanochemical Organic Synthesis*

有機・有機金属化合物の力学的挙動とそれに伴う光学特性の変化や形状変化が多くの研究者の注目を集めています。当研究室では、2008 年より金(I)イソシアニド錯体の力学的挙動とそれに伴う発光特性の変化に着目して研究を行ってきました¹⁻⁵。その結果、金(I)イソシアニド錯体の結晶が発光メカノクロミズム、微少な力や固体状へのシーディングによって誘起される単結晶－単結晶相転移、赤外発光メカノクロミズム、キラル結晶のメカノ相転移、微少な力と溶媒による可逆的単結晶－単結晶相転移、発光性強弾性結晶とその熱相転移など多くの機能結晶を見いだしました。さらにこれらの「固体の構造変化」に関する知見を活用して、メカノケミカル有機合成反応を多数開発しました^{6,7}。本講演では、最近数年間の我々の研究を振り返って、これからの研究の方向性についても議論します。

References

1. Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044–10045.
2. Ito, H.; Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2009.
3. Seki, T.; Takamatsu, Y.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252–6260.
4. Seki, T.; Tokodai, N.; Omagari, S.; Nakanishi, T.; Hasegawa, Y.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6514–6517.
5. Jin, M.; Sumitani, T.; Sato, H.; Seki, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2875–2879.
6. Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H.* *Science* **2019**, *366*, 1500–1504.
7. Takahashi, R.; Hu, A.; Gao, P.; Gao, Y.; Pang, Y.; Seo, T.; Maeda, S.; Jiang, J.; Takaya, H.; Kubota, K.; Ito, H. *Nature Commun.* **2021**, *12*, 6691.

Symposium | Medium and Long-Term Program | An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

[K102-3pm] An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

Chair, Symposium organizer: Daisuke Tanaka, Shinya Hayami

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-3pm-01] Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks

○Daisuke Tanaka¹ (1. School of Science, Kwansei Gakuin University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K102-3pm-02] Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning

○Miho Hatanaka¹ (1. Keio University)

1:35 PM - 2:15 PM

[K102-3pm-03] Materials development for all-solid-state lithium battery using machine learning methods

○Kota Suzuki¹, Ryoji Kanno¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:15 PM - 2:55 PM

[K102-3pm-04] Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning

○Akinori Saeki¹ (1. Osaka University)

2:55 PM - 3:35 PM

機械学習を活用した新規 MOF の合成研究

(関西学院大理) ○田中 大輔¹

Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Daisuke Tanaka¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs) exhibit promising functionalities by utilizing the framework structures. Because MOFs can form many crystal polymorphisms, it is difficult to predict synthesis condition to realize desired structures. Mechanism of crystallization process of MOFs is not fully understood, and time-consuming exploration has been required to optimize the synthesis conditions. Here, we focus on machine learning techniques to improve the accuracy of the prediction for the synthesis conditions. In this work, we explored the synthesis conditions of novel MOFs using high throughput screening systems and machine learning technique.

Keywords : *Metal-Organic Frameworks, Machine Learning High throughput Screening Synthesis*

金属イオンと架橋配位子が結晶性のフレームワークを形成する物質は、金属-有機構造体 (MOF) の名前で広く認知され、新しい吸着材料として世界中で近年活発に研究がなされている。MOF の特徴の一つに、金属イオンと架橋配位子の組み合わせを変えることで、多様な新材料を自在に設計可能になる点があげられる。しかしながら、これまでに報告が無い金属と配位子の組み合わせで、全く新規の MOF を合成する実際の研究で、望み通りの結晶構造を有する MOF が得られる可能性は、一般的に高くはない。MOF の合成では、様々な分子間相互作用の組み合わせの微妙なバランスで勝手に分子の配列が決まり、研究者が当初予想した構造とは全く異なる結晶構造が形成されてしまうことがしばしば起こる。全く新規の MOF の結晶構造をデザインして、目的とするフレームワークを合成するには、依然として地道な結晶化条件の探索が必要である。ここで言う結晶化条件の探索とは、溶媒の種類や溶液の濃度、反応時間や反応温度などの各種パラメータを地道にスクリーニングしていくことを意味しており、研究者の勘と経験だけに基づいた作業の積み重ねに他ならない。一方で、合成が難しいと考えられている金属イオンや配位子の組み合わせでは、まだまだ未開拓の MOF が手つかずの状態で存在しており、さらなる合成手法の革新が望まれる。

以上のような背景から、新規 MOF の合成条件探索を効率化するための新たなツールの開発は強いインパクトが期待できる。機械学習はこのような現状を打破する優れた手法になりうると期待できるが、残念ながら全く新規の MOF の合成に機械学習を利用した研究例は限定的であった。この理由の一つとして、機械学習は一般に内挿を得意とするが、新規 MOF の合成条件探索では、これまでとは異なる全く新しい合成条件を試す必要があるため、本質的に外挿を伴うという点があげられる。また、新規 MOF の合成を数値化することが難しいので、合成条件探索の問題を回帰の問題として取り扱うことが難しい点も、理由に挙げることができる。機械学習を新規 MOF の

合成条件探索に活用するには、本質的な「相性の悪さ」をどのように克服するかが課題となっている。

我々は新規 MOF の合成条件探索を分類の問題として取り扱い、これまで目の目を見なかった失敗実験から有用な情報を抽出するためのツールとして機械学習を活用することを提案した¹⁻³⁾。例えば、図 1(a)に示す金属イオンと配位子の組み合わせで MOF の合成を試みた際、得られた粉末の回折パターンを決定着学習により分類し、選択的な合成の支配因子を抽出することに成功した (図 2(b))。発表では、これらの解析の詳細と、機械学習に基づく解析の有用性について講演する予定である。

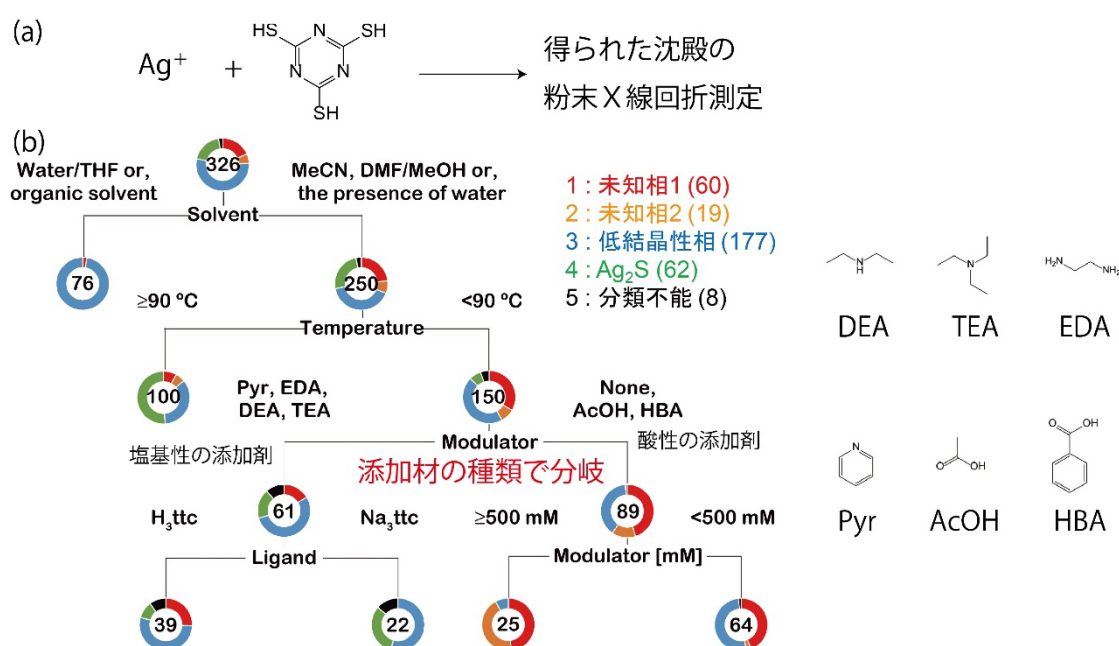


図 1. (a) 用いた金属と配位子の組み合わせ。(b) 326 の合成条件データベースの決定木による解析結果。

- Machine-Learning-Assisted Selective Synthesis of Semiconductive Silver Thiolate Coordination Polymer with Segregated Paths for Holes and Electrons, T. Wakiya, Y. Kamakura, H. Shibahara, K. Ogasawara, A. Saeki, R. Nishikubo, A. Inokuchi, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 23217.
- Failure-Experiment-Supported Optimization of Poorly Reproducible Synthetic Conditions for Novel Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Two-Dimensional Secondary Building Units, Y. Kitamura, E. Terado, Z. Zhang, H. Yoshikawa, T. Inose, H. Uji-i, M. Tanimizu, A. Inokuchi, Y. Kamakura, D. Tanaka*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16347.
- Data-Driven Efficient Synthetic Exploration of Anionic Lanthanide-Based Metal-Organic Frameworks, Y. Kitamura, Y. Nakamura, K. Sugimoto, H. Yoshikawa D. Tanaka *, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11426-11429.

計算化学と機械学習を駆使した機能性材料の理解と設計

(慶大理工¹) ○畑中 美穂¹

Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning (¹*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Miho Hatanaka¹

Machine learning models that calculate the physical properties from information about the materials can be used to predict the physical properties of untested materials, *i.e.* in silico high-throughput screening. However, due to the small data set of metal complex materials, it is necessary to develop reasonable data collection systems and numerical representations. In this talk, I will introduce our recent works in two functional metal complex materials: the palladium complex catalysts and the cerium photofunctional complexes.

Keywords : *Metal Complexes, Feature Engineering, Global Reaction Route Mapping*

材料の情報から物性を計算する機械学習モデルは、量子化学計算よりも高速に未実験の材料の物性を予測できるため、*in silico* ハイスループットスクリーニングを可能にし、材料開発加速に貢献できると期待されている。高速、高効率にスクリーニングを行うためには、候補材料の列挙と物性の計算を自動で行うシステムが不可欠である。有機化合物のスクリーニングを行う場合、候補分子を列挙できれば、分子の文字列表現 (SMILES) から立体構造を生成する手法が確立されているため、スクリーニングの報告例は多い。これに対し、金属錯体の場合、(A)文字列表現から立体構造を生成することも、(B)量子化学計算を用いて高精度に物性を予測することも難しいために、報告例は非常に少ない。我々は、この問題(A)を解決するために、ケンブリッジ結晶構造データベース(CSD)¹を元に金属錯体の立体構造のデータベースを構築し、機械学習による物性予測モデルの構築や、より良い機能性材料の発掘に取り組んでいる。本講演では、セリウム錯体のフォトレドックス触媒とホスフィン配位子を持つパラジウム錯体触媒に関する我々の研究を紹介する。

【セリウム-フォトレドックス触媒】

近年、希土類の1つであるセリウム三価陽イオン(Ce^{3+})の錯体が、既存のフォトレドックス触媒よりも高い還元力を持ち、活性化が困難な基質の反応にも適用できることが報告されている。²⁾ そのため、 Ce^{3+} 錯体の光物性の理解の深化や、励起エネルギー・寿命の高速な計算によるスクリーニングが求められている。 Ce^{3+} の電子配置は $[\text{Kr}]4d^{10}4f^15s^25p^6$ であり、基底状態を含む7個の状態(2F)が擬縮退するため、第7励起状態がフォトレドックス触媒能に関わる。そこで、 Ce^{3+} 錯体の第7励起状態の励起エネルギーを、基底状態計算で得られる情報から予測する機械学習モデルを構築し、励起エネルギーに寄与する因子の抽出を目指した。

まず、CSDの中から684種のランタノイド単核錯体の結晶データを集め、錯体部分のみを抽出し、ランタノイドをCeに置換した。得られた錯体構造をPM6-D3/Sparkle

レベルで構造最適化し、TD-DFT 法を用いて励起エネルギーを計算した。この時、Ce には 4s4p4d4f5s5p5d6s 電子のみ露わに計算する small-core RECP を用いた。次に、Ce の 5s5p5d6s 電子のみを露わに計算する large-core RECP を用いた基底状態計算(DFT 計算)を行い、得られたパラメタを予測モデルの説明変数に用いた。

Ce³⁺の第7励起状態は、4f-5d 遷移の性質をもつため、Ce³⁺錯体も同様の性質をもつと予測していた。しかし、実際には図 1 に示すように、Ce 錯体の第7励起状態の性質は、錯体に大きく依存しており、4f-5d 励起、 π - π^* 励起、電荷移動型励起など様々な性質をもつ錯体が混在していた。このことから、励起の種類に応じて重要な因子が異なると予想できる。そこで、データの分類と、分類されたデータ内の線形回帰を行う LinearTree 法³⁾を用いた機械学習モデルを構築した。類似したモデルであるランダムフォレストモデルでは分岐先のデータの目的変数の平均値を出力するが、LinearTree モデルは分岐内で線形回帰モデルを作成する。LinearTree モデルの精度は検証データに対して相関係数 R^2 は 0.81、RMSE は 0.33 eV と頑健であり、ランダムフォレストモデルより優れていた。

【パラジウム-ホスフィン触媒】

パラジウム-ホスフィン触媒は、有機金属錯体触媒の中でも幅広く用いられている触媒の一つであるが、反応や基質の種類に応じて適切なホスフィン配位子が変わるため、高速なスクリーニングが求められている。しかし、異なる分子骨格を持つ触媒に対して共通して利用可能な特徴量が少ないため、類似構造を持つ触媒にのみ適用可能なモデルしか作れていない。そこで、遷移金属錯体触媒を用いる反応が、数種類の素反応の組み合わせで表されることに着目し、特徴量の一つとして素反応の活性化障壁を用いることを提案する。実際に、反応経路自動探索(GRRM)⁴⁾の一つである人工力誘起反応(AFIR)法を用いることで、モデル反応物の酸化的付加、1,1-挿入、1,2-挿入、トランスメタル化、配位などの反応エネルギーと活性化障壁のデータを収集するシステムを構築した。発表では、これらの特徴量を用いて、フッ化アシルの還元的分子変換反応の触媒能（収率・選択率）を予測するモデルについて議論する。

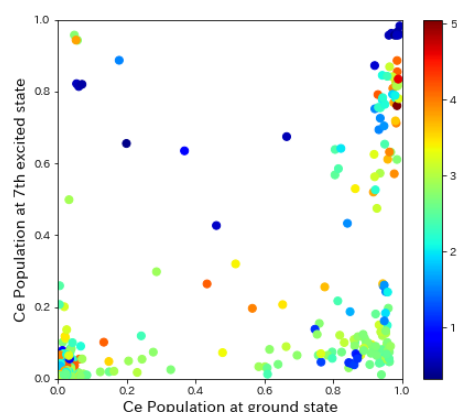


図 1：基底状態と第 7 励起状態における Ce のポピュレーション。色は励起エネルギー[eV]を表す。

1) C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, B72, 171. 2) Y. Qiao, E. J. Schelter, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 2926. 3) H. Zhang, D. Nettleton, and Z. Zhu, **2019**, <https://arxiv.org/abs/1904.10416>. 4) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.

機械学習手法を活用した全固体リチウム電池材料開発の実際

(東工大科学技術創成研究院) ○鈴木耕太・菅野了次

Material Search of Solid Electrolytes Using Machine Learning Methods for All-Solid-State Lithium Battery (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*) ○Kota Suzuki, Ryoji Kanno

Searching for new materials is essential for improving the performance of all-solid-state lithium batteries. However, it requires extensive experimentation and a long-term research period. The use of machine learning is expected to accelerate material development¹⁾. In this study, a machine learning method was developed, which predicts ionic conductivity based on chemical composition²⁾. Under the obtained guideline, the material search was focused on the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ pseudo-ternary phase diagram, which is predicted to have high ionic conductivity ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). We investigated the formation range and ionic conductivity of the lithium superionic conductor (LISICON) solid solution on the $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ tie line. Relatively high ionic conductivities ($\sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) were confirmed between $x = 0.2$ and 0.4 compared to the end members. In this region, a formation of pure LISICON phase was confirmed. This conductivity trend, which depends on the composition, was consistent with the predicted conductivity. However, the experimental values were two or three orders of magnitude lower than the predicted values. Further training data augmentation, rational design of descriptors, and the use of various machine learning algorithms could reduce this deviation shortly. Other examples of the material search will also be introduced in the presentation.

Keywords : Machine learning; Solid Electrolyte; Material Search; Solid State Battery

全固体リチウム電池の性能向上に向け、新材料の探索が進められている。しかし、新物質の発見には膨大な実験量と長期の研究期間が求められる。そのため、機械学習手法の活用による材料開発の加速が期待されている¹⁾。本研究では、化学組成からイオン導電率を予測する機械学習手法を開発した²⁾。得られた指針に沿い、高イオン導電率 ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) が予測される $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 擬三元系相図に着目して材料探索を行った。具体的には、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 連結線上のリチウム超イオン導電体 (LISICON) 相の生成領域と、イオン導電率を調べた。 $x=0.2\sim0.4$ の領域では、端組成と比較して高いイオン導電率 ($\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) が確認された。この領域では、LISICON 単相の生成が確認された。この組成に依存したイオン導電率の変化は、予測された導電率と傾向が一致した。しかし、実験値は予測値より 2~3 桁低い値であった。今後、学習データ数の増強、説明変数の設計や、種々の機械学習アルゴリズムの適用により、この乖離の低減を目指す。講演では、その他の研究例も含めて紹介する予定である。

1) J. Mater. Chem. A 2020, 8, 11582, 2) 粉体および粉末冶金 2022, 69, 108.

高速スクリーニングと機械学習による非鉛ペロブスカイト太陽電池材料の探索

(阪大院工¹) ○佐伯 昭紀¹

Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Akinori Saeki¹

Connecting data science (machine learning) with experimental methods is critical for accelerating material science research. Herein, we report a multivariate analysis for exploring A-site organic cation mixing in tin iodide perovskite (ASnI_3) solar cells (PSC), which are the most suitable Pb-free PSC candidates. To address the common drawbacks of Sn perovskites (facile oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} and large degree of mixing), we proposed an efficient experimental screening method to predict the power conversion efficiency (PCE) of ASn(II)I_3 , in which A is a ternary or quaternary mixed organic cations. The high correlation coefficient of our model (0.953) and experimental validation (0.982) allowed us to identify a new $(\text{FA}_{0.92}\text{IM}_{0.08})_{0.9}\text{PEA}_{0.1}\text{SnI}_3$ Sn-PSC with a PCE of 7.22%. Our results provide a basis for exploring A-site cation mixing in Sn-PSCs for improving their performance.

Keywords : Non-lead Perovskite Solar Cells; Machine Learning; Microwave Conductivity; Bismuth and Antimony

鉛ペロブスカイト太陽電池の実用化が近づいている一方、非鉛太陽電池材料の探索はまだ未踏の領域である。Sn、Bi、Sb、Cu、Si、Ga、Agといったものが候補として考えられ^{1,2)}、特にPbと同族のSnは非鉛ペロブスカイト太陽電池の中で比較的高い効率が達成されている。しかし、Snは酸素や水に対して非常に不安定である点が大きな問題であり、他の元素太陽電池はその組み合わせ種類や多岐にわたる溶液プロセスの自由度に加え、太陽電池の作製・評価に関わる労力・時間のため未だ研究は進んでいない。時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity: TRMC) は電極レスで高速・安定に太陽電池性能に相關する過渡伝導度信号を得ることできる³⁾。本講演では、本手法と多変量解析を組み合わせた独自の探索法とその結果について議論する。特に不安定なSnペロブスカイト太陽電池のAサイトカチオン混合について、安定な4価Snの実験データを基にした2価Snペロブスカイト太陽電池性能の予測に関する最近の成果を紹介する^{4,5)}。

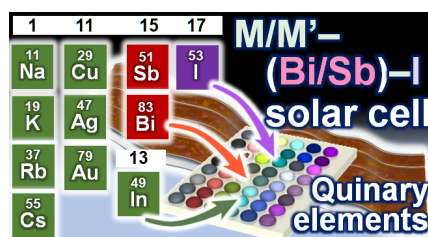


Fig. 1. Exploration of multi-element solar cell materials

1) F. Iyoda, R. Nishikubo, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 8224. 2) C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 6291. 3) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. 4) E. Nakanishi, R. Nishikubo, A. Wakamiya, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4043. 5) E. Nakanishi, R. Nishikubo, F. Ishiwari, T. Nakamura, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Materials Lett.* **2022**, *4*, 1124.

Symposium | Special Program | New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

[K403-3am] New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

Chair, Symposium organizer: Yoshiyuki Kuroda, Yusuke Ide

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3am-01] Progress in Nanosheet-based Supercapacitors

○Wataru Sugimoto¹ (1. Shinshu University)

9:05 AM - 9:35 AM

[K403-3am-02] Cooperation of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals

○Sayaka Uchida¹ (1. The University of Tokyo)

9:35 AM - 10:05 AM

[K403-3am-03] Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications

○Masayuki Suda^{1,2} (1. Kyoto Univ., 2. JST-PRESTO)

10:05 AM - 10:35 AM

[K403-3am-04] Game-changing electrode processes emerged from 2D π -conjugated frameworks

○Ken Sakaushi¹ (1. National Institute for Materials Science)

10:35 AM - 11:05 AM

[K403-3am-05] Advances in nanosheet synthesis and electronic functions

○Shintaro Ida¹ (1. Kumamoto Univ.)

11:05 AM - 11:35 AM

ナノシートを用いたスーパーキャパシタの現状と課題

(信州大繊維) ○杉本 渉

Progress in Nanosheet-based Supercapacitors (*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*) ○Wataru Sugimoto

There is a strong demand for high surface area nanosized electrode materials for application in surface confined redox chemistry and electrocatalysis.¹ High electronic conductivity is an important factor for choice of electrode materials for applications that require rapid charge/discharge performance such as supercapacitors. Hence, electrodes based on conductive nanosheets such as noble metal oxides (RuO_2 and IrO_2) nanosheets, graphene, MXene, and transition metal dichalcogenides are attracting increased attention.

While these nanosheet materials have appreciable electronic conductivity, the extended two-dimensional morphology of nanosheets can inhibit migration of ions resulting in low power performance. Therefore, the orientation and stacking configuration of the nanosheets has a strong effect on the charge storage capability. For example, vertically aligned nanosheets exhibit several times higher power performance than horizontally aligned nanosheets.^{2,3} The lateral size of nanosheets also affects the specific capacitance and rate performance.⁴ In this talk, recent advances in the synthesis of conductive nanosheets, the orientational control of nanosheets, and methods to enhance the conductivity of electrodes with conductive nanosheets as binders will be briefly summarized and approaches to improve charge storage capabilities will be discussed.

Keywords : Nanosheet; Supercapacitor; Vertical alignment; Size effect

二次元ナノ材料のひとつであるナノシートの各種デバイスへの利用が検討されている¹。我々は、各種導電性ナノシートの合成に取り組み、固液界面設計が材料特性やデバイス性能を大きく左右する電気化学キャパシタ（スーパーキャパシタ）や電極触媒などへの応用を展開してきた。

急速充放電性能が求められるスーパーキャパシタの場合、電子伝導性が高いことが重要となる。そこで貴金属酸化物、グラフェン、MXene や遷移金属カルコゲナイドなどの導電性ナノシートが注目される。一方で、ナノシートの二次元的な拡がりはいオンの移動を阻害する因子になり得る。そのため、ナノシートの配向や積層様式が性能を左右することがわかってきた。例えば、垂直配向ナノシートは水平配向ナノシートに比べて数倍の出力特性を示す^{2,3}。また、ナノシートのサイズは容量にもレート特性にも影響することがわかってきた⁴。本講演では、これらの事例をもとに、理想的なナノシート電極構造について論じる。

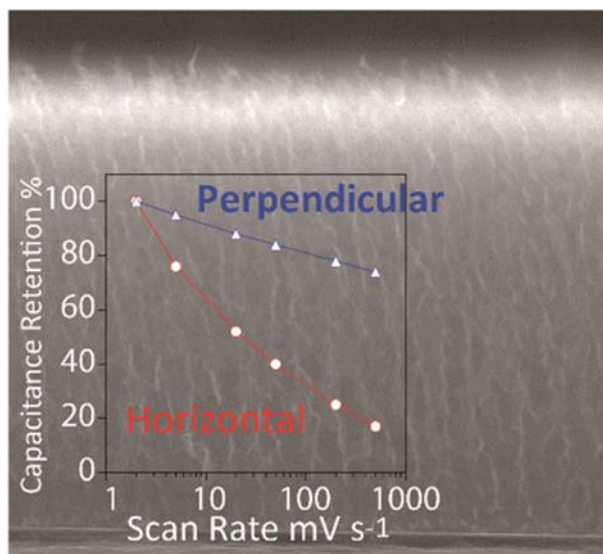


Figure. Vertically aligned graphene and its power performance compared to horizontally aligned nanosheets (inset). [2]

- 1) W. Sugimoto and D. Takimoto, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1304.
- 2) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato, and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2(2), 1033.
- 3) T. Yoshida, D. Takimoto, D. Mochizuki, and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **2020**, 88(4), 305.
- 4) J. Sato, Y. Takasu, K. Fukuda, and W. Sugimoto, *Chem. Lett.*, **2011**, 40(1), 44.

電子とイオンの協奏による多孔性イオン結晶の機能創成

(東大院総合文化) 内田さやか

Cooperative Effects of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals (*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Sayaka Uchida

Considerable efforts have been devoted to developing oxygen evolution reaction (OER) catalysts based on transition metal oxides. Polyoxometalates (POMs) can be regarded as model compounds of transition metal oxides, and cobalt-containing POMs (Co-POMs) have received significant interest as candidates. Herein, we utilize porous ionic crystals (PICs)¹⁾ based on Co-POMs, which enable the establishment of a composition–structure–function relationship to understand the origin of the synergistic catalysis. Specifically, a Keggin-type POM [α -CoW₁₂O₄₀]⁶⁻ and a Cr-complex [Cr₃O(OOCCH₂CN)₆(H₂O)₃]⁺ are implemented as building blocks of PIC for OER under non-basic conditions. The PIC exhibits efficient and sustained OER catalytic activity while each building block is inactive. Electrochemical and spectroscopic studies clearly show that the synergistic catalysis originates from the charge transfer from the Cr-complex to [α -CoW₁₂O₄₀]⁶⁻; the increased electron density of [α -CoW₁₂O₄₀]⁶⁻ may increase its basicity and accelerate proton abstraction as well as enhance electron transfer to stabilize reaction intermediates adsorbed on [α -CoW₁₂O₄₀]⁶⁻.

Keywords : *electron; proton; metal-oxo clusters*

環境・エネルギー問題を解決する方策として、水素をエネルギーキャリアとする水素社会への移行が注目されている。なかでも地球に豊富に存在する水の電気分解（水電解： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 1.23 V）により水素を製造する技術の確立は、水素社会の実現において急務な課題である。しかし、水電解の酸化側の半反応である酸素生成反応（Oxygen Evolution Reaction (OER)： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$ ）は、反応速度が遅く活性化過電圧が大きい。OERは、貴金属酸化物触媒によって促進されることが知られ、持続可能性・低コスト化の観点からコバルト（Co）等の貴金属フリー触媒の探索が進められている。2010年にCoを含有するポリオキソメタレート（POM）触媒がOER活性を示すとの報告を発端として、様々なCo含有POMが合成されてきたが、分子表面に露出するCo種の分解による活性低下という問題がある。我々は、Co内包POM [$\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$]⁶⁻とカチオン性金属錯体[Cr₃O(OOCCH₂CN)₆(H₂O)₃]⁺を構成ブロックとする多孔性イオン結晶 K₂[Cr₃O(OOCCH₂CN)₆(H₂O)₃]₄[Co^{II}W₁₂O₄₀]₄·32H₂O (Cr-CN-CoW) を合成した²⁾。Cr-CN-CoWは、酸性から弱酸性条件において、構成ブロック単体の40倍以上のOER活性を示した。この特異な活性の起源を明らかにするため、赤外分光、X線光電子分光等の分光学的手法により多角的に検討を行ったところ、Cr錯体からPOMへの電荷移動が活性の起源であることがわかった。電荷移動に伴うPOMのフェルミレベルの上昇とPOMの骨格酸素原子の塩基性向上が、OERの素反応として重要なプロトンの引き抜きを促進したと考えられる。

1) Y. Shimoyama, S. Uchida, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 21 (Highlight Review). 2) Y. Shimoyama, N. Ogiwara, Z. Weng, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 2980.

キラルファンデルワールス超格子の創製とスピン機能の開拓

(京大院工・JST さきがけ) ○須田 理行

Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications (Graduate School of Engineering, Kyoto University, JST-PRESTO)○Masayuki Suda

In this work, novel van der Waals superlattices were designed by introducing molecular chirality into the van der Waals gaps of layered transition metal dichalcogenides. In this presentation, two kinds of their applications will be introduced. One is for the effective oxygen evolution reaction and the other is for the superconducting diodes..

Keywords : Chirality; Transition Metal Dichalcogenide; Spintronics; Superconductivity; Water electrolysis

本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの層間にキラル分子をインターカレーションすることで、新たなキラルファンデルワールス超格子を創製し、キラリティ誘起スピン選択性に基づくスピン機能の開拓を行っている。本講演では、キラルファンデルワールス超格子を①スピン偏極電流による効率的酸素発生触媒、および②超伝導ダイオード効果を示すキラル超伝導体、へと応用した研究例について紹介する。



1) Z. Bian, M. Suda et al., *Adv. Sci.* **2022**, 9, 2201063.

二次元 π 共役高分子構造体が創発する革新的電極過程

(¹ Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science) ○Ken Sakaushi,¹

Keywords: π -conjugated Frameworks; Multielectron Transfer; Electrode Process

High-performance yet cost-effective advanced rechargeable battery is a game-changing device for effective use of electricity supplied from wind and sun and achieve “carbon neutrality”. The criteria of advanced battery are extraordinarily challenging: (1) Energy density of 500 Wh/kg in a battery pack form; (2) Price with < 100 \$/KWh; (3) Duration with > 10 years.¹ In addition, because enormous number of devices are necessary, this battery should be constituted of sustainable elements. However, so far, there is no such battery system to satisfy whole these criteria. Here two-dimensional π -conjugated coordination frameworks (2DpCFs) are shown to be one of possible candidate electrode materials for such advanced batteries.²⁻⁵ A key property in 2DpCFs is the designer electronic structure: we can tune their electronic properties by selection of metal cation and linkers;⁶ therefore, we can also control the electrochemical properties of 2DpCFs. As the result, the bis(diimino)copper framework was found to show electron-transfer-number of 3.5 with cation/anion co-redox mechanism together with a dual-ion mechanism. In this talk, the role of the cation–anion interactions for this property will be shown by using an experiment/theory collaboration applied to a series of the model electrode systems based on different metal–nitrogen bonds. These models provide designer multielectron-transfer due to the tunable π -d conjugated electronic structures. In this work, we show that, in addition to tunable electronic structures, it is found that the specific cation-anion bonds in 2DpCFs show a unique reversible rearrangement upon electrochemical Li-intercalation. This dynamic structural change can be seen as an analogue to the well-known flexibility to host-guest interactions of this type of materials, for example, upon uptaking various small molecules,⁷ and this dynamic process is also an essential for a significant reversible multielectron-transfer property.

1) M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 1937. 2) K. Sakaushi, H. Nishihara, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 54, 3003. 3) K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 8886. 4) M. Amores, K. Wada, K. Sakaushi, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 9215. 5) D. Xia, K. Sakaushi, A. Lyalin, K. Wada, S. Kumar, M. Amores, H. Maeda, S. Sasaki, T. Taketsugu, H. Nishihara, *Small*, **2022**, 18, 2202861. 6) K. Sakaushi, In *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications*, Li, Q. (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 419-444 (2018). 7) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 109.

ナノシート合成の進展と電子機能

(熊本大学¹) ○伊田 進太郎¹

Advances in Nanosheet Synthesis and Electronic Functions (¹*Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University*)○Shintaro Ida¹

Two-dimensional materials are known to exhibit different physical properties compared with the bulk materials, such as quantum size effects originating from dimensionality reduction. The 2D-materials have attracted attention in the research on electrode materials for batteries, capacitors and fuel cells, and nanosheet materials with electronic conductivity, ionic conductivity and catalytic functions are being investigated. For example, the conductivity of graphene oxide changes from proton conductivity to electronic conductivity depending on the type and amount of surface oxygen functional groups, making it possible to create carbon devices such as all-carbon capacitors where the electrode and electrolyte are entirely made of graphene oxide by controlling the surface oxygen functional groups. In addition, new 2D materials such as metal oxynitride nanosheets, metal nitride nanosheets and metal nanosheets has also attracted attention. In this presentation, the synthesis of such graphene oxide and oxynitride nanosheets and their characteristics will be introduced, as well as research on their application to fuel cells, capacitors and electrocatalysts as related to their electronic functions.

Keywords : Nanosheet; graphene oxide; oxynitride; fuel cell

二次元構造を持つ物質は次元性の低下に由来する量子サイズ効果のようなバルク材料とは異なる物性を示すことが知られており、多方面で研究が発展している。電池、キャパシタ、燃料電池の電極材料の研究においても二次元材料は注目されており、電子伝導性、イオン伝導性、触媒機能などを有するナノシート材料の研究が進んでいる。例えば、酸化グラフェンは表面酸素官能基の種類や量によって、伝導性がプロトン伝導性から電子伝導へと変化するため、表面酸素官能基を制御することによって、電極と電解質がすべて酸化グラフェンからなるオールカーボンキャパシタなどのカーボンデバイスを開発することが可能となっている。また、金属酸窒化物ナノシート、金属窒化物ナノシート、金属ナノシートなどの新しい二次元物質の研究も盛んになりつつある。

本発表では、このような酸化グラフェンや酸窒化物ナノシートなどの合成やその特徴について紹介するとともに、その電子機能関連として、燃料電池、キャパシタ、電極触媒等への応用研究を紹介する。

Symposium | Special Program | Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

[K403-3pm] Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

Chair, Symposium organizer: Shinich Takeda, Tetsu Yonezawa

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3pm-01] Powder-film-formation Process Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters

○Keisuke Nagato¹ (1. The University of Tokyo)

1:05 PM - 1:35 PM

[K403-3pm-02] High-resolution printed electronics for high-throughput and large-area devices

○Yasuyuki Kusaka¹ (1. AIST)

1:35 PM - 2:05 PM

[K403-3pm-03] Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying

○Rei Tatsumi¹ (1. UTokyo)

2:05 PM - 2:35 PM

[K403-3pm-04] Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery

○Maiko Kawakubo¹ (1. PRIMIX Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

[K403-3pm-05] Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance

○Hideya Kawasaki¹ (1. Kansai University)

3:05 PM - 3:35 PM

多次元プロセスパラメータの自律探索のための粉体成膜プロセスインフォマティクス

(東大工) ○長藤 圭介

Powder-film-formation Process Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Keisuke Nagato

The final performance of both new materials developed through Materials Informatics and conventional materials changes greatly depending on the cooking method, that is, the process. Process development, which is one of Japan's strengths, is required to have high throughput in the DX era. "Process Informatics" is expected as one of the solutions. I introduce the case of autonomous exploration of powder-film-formation process, whose phenomena is complexed and have combinatorial explosion while is essential for manufacturing of fuel cells or batteries realizing for the next-generation carbon-neutral society.

Keywords : *Process Informatics; Powder-film-formation; autonomous exploration; Bayesian Optimization*

マテリアルズインフォマティクスで開発された新材料も、従来の材料も、その料理方法、すなわちプロセス次第で、最終性能が大きく変わります。日本の強みであるプロセス開発は、DXの時代でハイスループット化が求められています。その一つの解決策としてプロセスインフォマティクスが注目されています。複雑現象でかつプロセス組み合わせ爆発が起きつつあるものの、今後カーボンニュートラル社会に欠かせない燃料電池・蓄電池のものづくりに必須な粉体成膜プロセスの自律探索を紹介します。

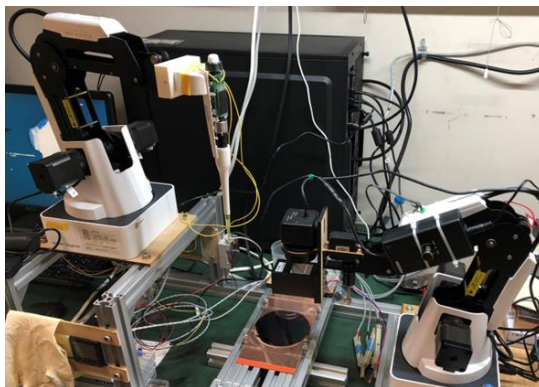


図 自律プロセス探索実験装置の概要 (左が滴下ロボット, 右が撮影ロボット)

- 1) 長藤圭介ほか「粉体成膜プロセス研究のハイスループット化のためのデータ駆動型粉体プロセス・インフォマティクス」機械の研究, 2020年7月号, 511-516.
- 2) K. Nagai, T. Osa, G. Inoue, T. Tsujiguchi, T. Araki, Y. Kuroda, M. Tomizawa, K. Nagato, "Sample-efficient parameter exploration of the powder film drying process using experiment-based Bayesian optimization", *Sci. Rep.* **2022**, 12, 1615. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05784-w>
- 3) YouTube video; https://youtu.be/z1pIU1X_jW8

超微細回路を簡便・高速・大面積に印刷できる新原理の印刷技術

(産総研センシングシステム研究センター) ○日下 靖之

High-resolution printed electronics for high-throughput and large-area devices (¹*Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Science and Technology*) ○Yasuyuki Kusaka

Printed electronics gathers attention as it realizes a facile, large-area, cost-effective patterning of nanomaterials for electronic device fabrications. By selectively transferring an applied ink layer that has dried on a silicone sheet to exhibit an elastoplastic behavior, single-micrometer level patterns can easily be patterned¹⁾. We have revealed that an optimal solid content at the dried state to this printing is around 45 vol% and higher content reduced the adhesiveness of the ink layers, implying an upper limit for successful patterning²⁾. By using ionic liquids as the drying state controller, a fine patterning of semi-solid electrolytes is also enabled³⁾. By formulating nano-colloid inks, various devices are demonstrated such as thin-film thermistors, thin-film transistors and micro-supercapacitors.

Keywords : *Printed electronics; Colloid; Drying; Rheology*

各種機能性ナノコロイド材料をインク化し、印刷法によってパターンニングすることで様々な電子デバイスを大面積かつ簡便に製造可能になる。しかしスクリーン印刷やインクジェット印刷は、フォトリソと比べて解像性及び膜厚安定性が劣り、応用先が限定される。一方、シリコーンゴムの溶媒吸収選択性を利用してナノ分散液を弾塑性が発現するまで乾燥させたのちに、付着力と膜破断によってパターンニングすると、膜厚一定かつ一桁ミクロン解像度の微細回路が容易に形成できる¹⁾。

モデルインクによる検討から、半乾燥時固形分率が 45 vol%程度で最適な印刷が可能であることが明らかになった²⁾。この考え方にに基づき、残存溶媒としてイオン液体を用いることで半固体電解質の微細パターンニングに成功した³⁾。また各種ナノコロイドインクを開発することで温度センサ、マイクロスーパーキャパシタ、薄膜トランジスタなどの応用デバイス開発をおこなった。



- 1) Recent advances in reverse offset printing: an emerging process for high-resolution printed electronics, Y. Kusaka et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, 59, SG0802.
- 2) Micro-transfer patterning of dense nanoparticle layers: roles of rheology, adhesion and fracture in transfer dynamics, Y. Kusaka et. al., *Soft Matter* **2020**, 16, 3276-3284.
- 3) High-resolution patterning of silica nanoparticle-based ionogels by reverse-offset printing and its characterization, Y. Kusaka et. al., *Flex. Print. Elec.* **2020**, 7, 035013.

コロイド系の動的構造形成・応答シミュレーション：分散から塗布・乾燥まで

(東大環安セ¹⁾) ○辰巳 怜¹

Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying (¹*Environmental Science Center, The University of Tokyo*) ○Rei Tatsumi¹

Various functional materials such as battery electrodes and electronic materials are produced from colloidal suspensions. In the fabrication of these materials, the non-equilibrium structure formation of colloidal particles is induced during the operations: dispersing, coating, and drying. Since the formed colloidal structures affect operational efficiency and material performance, we have developed a numerical simulator to understand the relationship between the structure formation and the operational conditions. We will discuss the results that have been obtained by the numerical simulations.

Keywords : Colloid; Direct numerical simulation; Langevin dynamics; Rheology

コロイド系の塗布・乾燥プロセスにより電池電極や電子材料などの様々な機能材料が作製される(図1)。材料性能は粒子が形成する高次構造により決定付けられるため、その制御が課題となる。また、構造形成はレオロジー特性や乾燥特性にも反映され、塗布・乾燥プロセスそのものにも影響を及ぼす。

コロイド系の構造形成については、DLVO 理論などの粒子間ポテンシャルに基づく平衡論・速度論を用いて分散・凝集がこれまで議論されてきた。しかし、塗布・乾燥プロセスでは、流動場や乾燥場(気液界面の作用)という外場が駆動する動的な構造形成を考える必要がある。そのための方法として、流動場・乾燥場の下での粒子の微視的運動から構造形成過程を解析・可視化する数値シミュレータ SNAP (Structure of NAno Particles) を開発し、考察を進めてきた¹⁻³⁾。本講演では、SNAP を通じてこれまでに得てきた知見を紹介する。

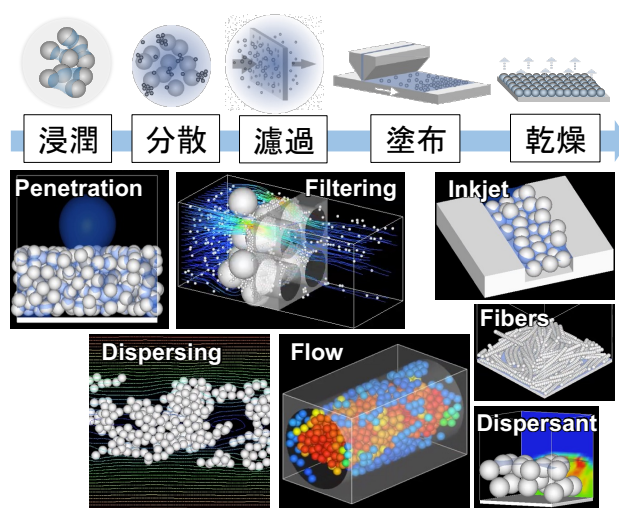


図1. コロイド系からの材料作製プロセスと各単位操作の SNAP による数値計算例。

1) SNAP 研究会, https://www.product-innovation.or.jp/snap/index_snap2019.html.

2) 辰巳怜, 色材協会誌 **94**(2), 52 (2021).

3) 辰巳怜, 小池修, 山口由岐夫, 化学工学 **80**(3), 179 (2016).

リチウムイオン二次電池用電極スラリーの調整方法とスラリー分散性に関する検討

(プライミクス株式会社) ○川久保 舞子

Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery (PRIMIX Corporation) ○Maiko Kawakubo

The electrode of lithium-ion battery is manufactured through the steps: mixing of electrode materials, coating on the current collector foil, and solvent drying and pressing. Especially, electrode slurry manufacturing process is important to produce high-performance and high-quality electrodes. We have developed a continuous slurry manufacturing process using a high-speed thin-film mixer. The viscosity of the cathode slurries prepared by a conventional batch-type mixer and the high-speed mixer are showed in Table. The slurry viscosity is affected by mixing equipment and manufacturing process even if the slurry combination is the same. In this presentation, I would like to report on verification of the slurry properties and dispersibilities of the prepared slurries through preparing electrode slurries under several mixing conditions using the high-speed mixer.

Keywords : *Lithium-ion battery; Dispersion; Electrode Slurry; High-speed Mixer*

リチウムイオン二次電池の電極は材料混合（スラリー製造）、集電箔への塗工、溶媒の乾燥、プレスといった過程を経て製造されるが、中でも電極スラリーの製造工程は電極性能や品質を左右する重要な工程の一つである。電極スラリーは一般的にバッチ式の混練装置で製造されるが、当社では薄膜旋回式の高速ミキサーを使用した連続式でのスラリー製造方法に関する技術開発を行っている¹⁾。表にバッチ式ミキサーと高速ミキサーで作製した正極スラリーの粘度を示す。バッチ式ミキサーでは5分または20分間の固練り混練（固形分 85%）を行った後に所定の固形分（固形分 63%）まで希釈してスラリーを得た。高速ミキサーでは固形分 63%で予備混合を行い、0.5、1、3 分間の分散処理を実施した。同一配合でも使用する装置や製造工程が異なるとスラリー粘度に影響を及ぼす。スラリー粘度は次工程の塗工プロセスにおいて重要な指標であるが、一方でスラリー中の微細な分散状態を評価するには不十分であり、当社ではスラリーの分散性評価手法に関する検討を行っている。本講演では高速ミキサーを用いて種々の条件にて電極スラリーを調整し、そのスラリー性状や分散性について検証した事例を報告する。

Table Electrode slurries prepared under various dispersion conditions

Mixer	Dispersion condition			Total Mixing Time [min]	Slurry Viscosity [mPa·s]
	Solid content [%]	Mixing Speed	Time [min]		
Batch Mixer	85	60 rpm	5	69	9453
	85	60 rpm	20	86	6200
High-speed Mixer	63	25 m/s	0.5	5.5	9000
	63	25 m/s	1	6	8467
	63	25 m/s	3	8	5433

- 1) 冨栴, 川久保, 森安, 和仁, 神野, 第 62 回電池討論会要旨集, 3B21(2021)

電子部品電極用銅ペーストの粒子設計指針：低温焼成と耐酸化性の両立

(関西大化学生命工) ○川崎 英也

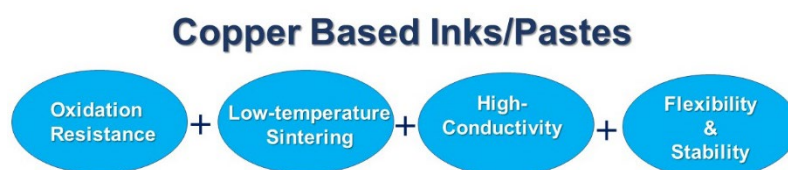
Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance (*Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials, and Bioengineering, Kansai University*)
Hideya Kawasaki

Copper (Cu) has been utilized as metal for fabricating metal-based inks/pastes for printed/flexible electronics. However, the disadvantages of Cu-based inks/pastes are their instability against oxidation under ambient conditions and the tendency to form insulating layers of Cu oxide. In this presentation, we summarize the surface and interface designs for Cu-based conductive inks/pastes, in which the strategies for the oxidation resistance of Cu and low-temperature sintering are applied to produce highly conductive Cu patterns/electrodes on flexible substrates.

Keywords : Copper-based inks/pastes, Oxidation resistance, Low-temperature sintering

金属ナノインク・ペーストをインクジェットやスクリーン印刷などで印刷・塗布し、低温焼成で金属ナノ粒子が融合して配線を形成する印刷配線形成技術(プリンテッドエレクトロニクス)は、低コスト・配線形成の簡便性・環境保全・フレキシブルな高分子フィルムへの配線形成が可能など多くの利点がある。パワーエレクトロニクスの接合用導電性材料としても、金属ナノインク・ペーストは需要が高まっている。パワー半導体チップと絶縁体基板を接合する接合部には、高い熱伝導と電気伝導の特性を併せ持つ金属ナノインク・ペーストが適しているからである。これらの用途では低温プロセスが好ましいため、低温焼結可能な金属ナノインク・ペーストの開発が求められている。金属ナノインク・ペーストには銀系粒子が多く利用されているが、高コストやマイグレーションによる配線の欠落が課題となっている。これに対し、銅は導電性に優れ、価格も安く、マイグレーション傾向が小さいなど、導電性インク・ペースト材料として有用である。しかし、銅の酸化による電気抵抗率の上昇が大きな課題となっている。本章では、銅系ナノインク・ペーストを中心に、低温焼結と耐酸化性の両立に向けた粒子表面及び界面設計として、(1) 自己還元能を有する低温焼結性銅ナノインク、及び

(2) 耐酸化性付与した低温焼結性銅ナノインクを中心に紹介する[1-5]。



[1]Hokita et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19382 (2015);[2] Akiyama et al. *Adv. Eng. Mater.* 19, 170025(2017);[3] Kanzaki et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 20852 (2017);[4] Tomotoshi et al. *Nanomaterials* 10, 1689 (2020);[5] Tomotoshi et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 20906(2021)