

Sat. Mar 26, 2022

B302

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

[B302-4am] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-4am-01] Creation, characteristics and functions of metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet"

○Hiroshi Nishihara¹ (1. Tokyo University of Science)

9:05 AM - 10:05 AM

[B302-4am-02] Development of semiconductive PCP/MOFs

○Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-4am-03] Latest Trends in Commercialisation of Metal-Organic Frameworks

○Akihiro Hori¹ (1. SyncMOF Inc.)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-4am-04] Polymer Recognition and Separation by Metal-Organic Frameworks

○Nobuhiko Hosono¹ (1. The University of Tokyo)

11:10 AM - 11:40 AM

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

[B302-4pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-4pm-01] Electrically conductive MOFs

○Hiroshi Kitagawa¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-4pm-02] Design of Nanospace Materials and Their Appeal

○Hironobu Nanbu¹ (1. TAIYOKAGAKU

CO.,LTD.)

2:05 PM - 2:35 PM

[B302-4pm-03] High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability

○Hideki Tanaka¹ (1. Shinshu University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B302-4pm-04] Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs

○Yoshiaki Kawajiri¹ (1. Nagoya University)

3:05 PM - 3:35 PM

B301

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4am] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-4am-01] Innovations Brought about by Heat

Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

○Shimpei Saito¹, Soumei Baba¹, Naoki Takada¹, Satoshi Someya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-4am-02] Development and application of

microencapsulated phase change material for utilization of unused thermal energy

○Takahiro Nomura¹ (1. Hokkaido Univ.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-4am-03] Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

10:10 AM - 11:10 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4pm] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for

the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

1:00 PM - 3:10 PM B301 (Online Meeting)

- [B301-4pm-01] Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-
 ○Katsushi Fukuda¹ (1. KELK Ltd.)
 1:00 PM - 2:00 PM
- [B301-4pm-02] Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials
 ○Takao Ishida¹ (1. AIST)
 2:00 PM - 2:30 PM
- [B301-4pm-03] Expectation and challenges for thermoelectric generation
 ○Hiroyasu Kojima¹ (1. AISIN CORPORATION)
 2:30 PM - 3:00 PM

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

[B303-4am] Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi Yunomura

9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

- [B303-4am-01] Development of acute ischemic therapeutics TMS-007
 ○Takuro Wakabayashi¹ (1. TMS Co., Ltd.)
 9:00 AM - 9:40 AM
- [B303-4am-02] Introducing Co-creation Innovation promoted by the Axcelead Group
 ○TOMOYUKI FUJISAWA¹ (1. Axcelead, Inc.)
 9:40 AM - 10:20 AM
- [B303-4am-03] Novel cell culture technologies by the utilization of Laminin-E8 fragment protein
 ○Takuji Yamamoto¹ (1. MATRIXOME, Inc.)
 10:20 AM - 11:00 AM
- [B303-4am-04] Curative treatment for genetic diseases utilizing a genome editing technology
 ○Akimitsu Hirai¹ (1. C4U Corporation)
 11:00 AM - 11:40 AM

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

[B303-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

Chair, Symposium organizer: Tomoaki Miura, Taro Uematsu, Kazuki Nakamura, Katsumi Tokumaru, Naoki Umeda, Shuzo Hirata, Takashi Tachikawa

1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

- [B303-4pm-01] Luminescent properties of lanthanide complexes with phosphine oxide ligands containing polyaromatic frameworks.
 ○Yuichi Kitagawa¹ (1. Hokkaido Univ.)
 1:05 PM - 1:35 PM
- [B303-4pm-02] Spin-correlated luminescence of organic radicals and radical-based metal complexes
 ○Tetsuro Kusamoto^{1,2} (1. Institute for Molecular Science, 2. PRESTO, JST)
 1:35 PM - 2:05 PM
- [B303-4pm-03] Spontaneous dissociation of charge-transfer type excitons in organic solid-state films
 ○Hajime Nakanotani¹ (1. Kyushu University)
 2:05 PM - 2:35 PM
- [B303-4pm-04] Post-synthetic surface modification of perovskite nanocrystals for LED applications
 ○Takayuki Chiba¹ (1. Yamagata University)
 2:35 PM - 3:05 PM
- [B303-4pm-05] Synthesis strategy of Ag-based multinary quantum dots from the perspective of controlling emission properties
 ○Tatsuya Kameyama^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2. JST-PRESTO)
 3:05 PM - 3:35 PM

B204

Symposium | Special Program | Messages from Society & Nature to Chemists

[B204-4pm] Messages from Society & Nature to Chemists

Chair, Symposium organizer: Masaharu Nakamura, Kenji Kitayama

1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

- [B204-4pm-01] Carbon Neutrality --- Toward the realization of Regional Circular and Ecological Sphere

○Tokutaro Nakai¹ (1. Ministry of the Environment)

1:10 PM - 2:10 PM

[B204-4pm-02] Can science or chemistry contribute the Mori-wa-Umi-no-Koibito activity?

○Masaru Tanaka¹ (1. Moune Institute for Forest-Sato-Sea Studies)

2:20 PM - 3:20 PM

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

[B302-4am] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-4am-01] Creation, characteristics and functions of metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet"

○Hiroshi Nishihara¹ (1. Tokyo University of Science)

9:05 AM - 10:05 AM

[B302-4am-02] Development of semiconductive PCP/MOFs

○Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-4am-03] Latest Trends in Commercialisation of Metal-Organic Frameworks

○Akihiro Hori¹ (1. SyncMOF Inc.)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-4am-04] Polymer Recognition and Separation by Metal-Organic Frameworks

○Nobuhiko Hosono¹ (1. The University of Tokyo)

11:10 AM - 11:40 AM

金属錯体二次元物質「配位ナノシート」の創製と特性・機能

(東理大総研) ○西原 寛

Creation, characteristics and functions of the metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet" (*Research Center for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Hiroshi Nishihara

The coordination nanosheet (CONASH) refers to a ultra- thin film of a two-dimensional (2D) conjugated polymer composed of metal ions and planar bridging organic π -ligands. Contrarily to inorganic nanosheets such as graphene and transition metal dichalcogenide (TMDC), CONASH can be synthesized at the liquid-liquid and gas-liquid interface. There are numerous combinations of metals and ligands, such that various chemical structures can be obtained. Also, most coordination reactions proceed under ambient conditions, such that easy and cheap bottom-up synthetic method can be employed. In fact, by using a coordination reaction at a two-phase interface such as a liquid-liquid interface or a gas-liquid interface, it is possible to synthesize nanosheets from multiple layers to single-layer or atomic layer nanosheets.

In this presentation, synthesis and structures of several examples of coordination nanosheets and their physical and chemical properties and functions such as electrical conductivity, redox activity, electrocatalytic properties for hydrogen evolution reactions (HER), energy storage capacities, electrochromic properties, photo-electron conversion abilities will be reported.

Keywords : Metal complex; Two-dimensional material; Nanosheet; Conductivity, Metalladitholene

近年、グラフェンや二硫化モリブデンを始めとする TMDC など、薄さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が、特異な物理的、化学的性質を有することから、基礎科学および応用技術の両面から注目されている。ナノシートの一つに、金属錯体モチーフから構成される配位ナノシート(coordination nanosheet), “CONASH” がある。二次元物質に金属錯体を用いる優位性として、1) 錯体を構成する金属と配位子の組合せが豊富で、化学構造、幾何構造が自在に設計できること、2) 温和な条件下で進行する錯形成反応を用いて容易に合成できること、3) 錯体の持つ多彩でユニークな特性・機能を組み込んだナノシートが構築できること、が挙げられる。実際に、液液界面や気液界面のような二相界面での錯形成反応を用いることによって、多層から単層・数層のナノシートまで合成できる¹⁾。

ヘキサベンゼンチオール (BHT) と金属イオンとの反応では空孔をもつ $M_{1.5}$ BHT 構造と空孔のない Ni_3 BHT 構造が生成する。ニッケルの場合には、ナトリウムイオンの共存の有無によって、両構造を作り分けることができる。パラジウムや白金では $M_{1.5}$ BHT 構造、銅や鉄では Ni_3 BHT 構造をとる。これらのメタラジチオレンナノシートは金属の種類に依存して、金属的な性質から半導体的な性質まで電子物性が大きく変化する。

$M_{1.5}$ BHT と同様な幾何構造のビス (アミノチオラト) ニッケル(NiAT), ビス (イミノチオラト) ニッケル (NiIT), ビス (ジイミノ) 金属 (MDI, $M = \text{Ni, Co, Cu}$) ナノシートも二相界面で合成できる。MDI の場合には、酸化的な条件で生成するので、酸素や酸化剤を用いる化学合成に加えて、電気化学的な酸化反応で電極薄膜として得ることができる。またトリステルピリジン配位子やトリスジピリナト配位子を用いることによって、ビス (テルピリジン) 金属 (MTPY, $M = \text{Fe, Co, Zn}$) ナノシートやビス (ジピリナト) 亜鉛 (ZnDP) ナノシートが得られる。

上記の配位ナノシートは、物理的、化学的に興味深い特性を示す。例えば、 $\text{Ni}_{1.5}\text{BHT}$, $\text{Pd}_{1.5}\text{BHT}$, $\text{Pt}_{1.5}\text{BHT}$, NiAT, NiDI, CoDI, CuDI はいずれも水素発生反応 (HER) の良好な電気化学触媒能を示し、とくに電気化学的に数分で合成できる NiDI 電極薄膜は、高耐久性の高活性な触媒となる²⁾。また、NiDI、CuDI は多電子レドックス特性に基づいて二次電池の正極材料として機能する³⁾。さらに、FeTPY, CoTPY は良好なエレクトロクロミック特性, ZnTPY は発光特性を示し、ZnDP は光電変換機能を示す。Fe₃BHT の紫外光吸収能を利用して作製したセルフパワー光検出器は、大気下で非常に高い長期安定性をもつ⁴⁾。

上記のように、配位ナノシートは電子材料、光学材料、エネルギー貯蔵材料や触媒として興味深い物質群である。

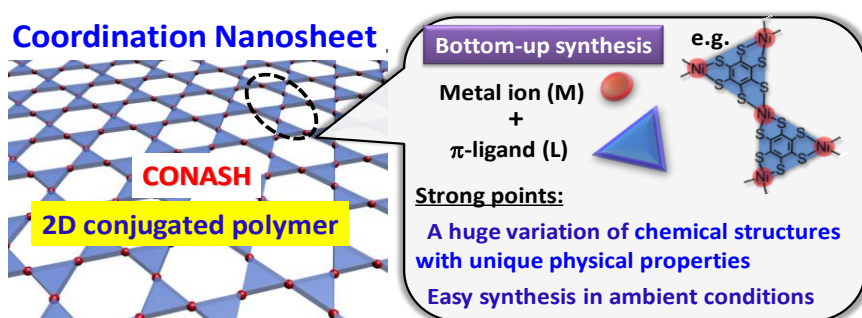


Fig. 1. Concept of “coordination nanosheet”.

- 1) H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 139-149, R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun* **2017**, 53, 5781-5801, and the references therein.
- 3) K.-H. Wu, J. Cao, T. Pal, H. Yang, H. Nishihara, *ACS Appl. Energ. Mater.* **2021**, 4, 5403-5407.
- 4) K. Sakaushi, H. Nishihara, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3003-3015, and the references therein.
- 5) Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.* **2021**, 2100564.

半導体特性を有する PCP/MOF 材料の開発と展開

(関西学院大理¹) ○田中 大輔¹

Development of semiconductive PCP/MOFs (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*)
○Daisuke Tanaka,¹

Metal-organic frameworks (MOFs) and porous coordination polymers (CPs) with infinite metal-sulfur bond ($(-M-S-)_n$) networks have unique electrical conductivities and optical properties. However, CPs and MOFs with metal-thiolate bonds often exhibit poor crystallinities, mainly because of the strong M-S bonds and the rapid precipitation of low-crystalline solids, and are therefore difficult to obtain as single crystals. In this presentation, a new method allowing one to explore the synthetic conditions of novel MOFs and CPs based on two machine learning techniques will be reported, namely, i) the cluster analysis of powder X-ray diffraction (PXRD) patterns and ii) random forest and decision tree analysis. This method is applied to the syntheses of novel Ag-S CPs. We will also report various CPs and MOFs with $(-M-S-)_n$ networks arranged in one-dimensional chains, two-dimensional layers, and three dimensionally extended structures. Such materials exhibit high electrical conductivities and structural stabilities, thus finding numerous applications in electronic devices.

Keywords : MOFs, Coordination Polymers, Machine Learning, Semiconductor

金属-有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) 及び配位高分子 (Coordination Polymer: CP) の構造中の節は複核金属クラスターやクラスターがさらに連結した低次元無機構造からなり、これが有機配位子で連結されてフレームワークを形成している (図 1)。そのため、もし MOF の節の無機ネットワーク構造を自在に制御できれば、低次元無機半導体と有機分子の周期構造による特異な電子状態を実現できる。さらに MOF の構造中には細孔が存在し、フレームワーク中の活性部位に分子やイオンは自由にアクセス可能である。そのような材料は、二次電池電極活物質、触媒、量子材料などへの応用が期待できる。

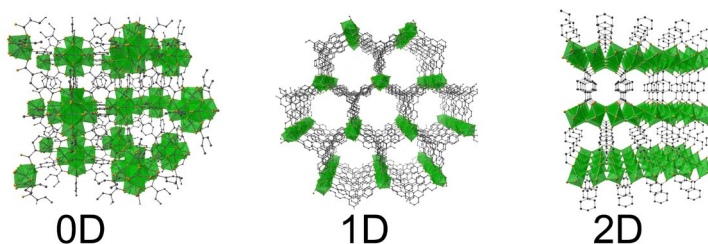


図 1. 様々な次元性の無機構造を節に持つ MOF の例

一方、これまでに合成法が確立されている MOF の多くは電気を全く流さない絶縁体であった。その理由の一つとして、一般的な MOF の配位元素は酸素に限定されていたことがあげられる。このことは、MOF の電子物性を設計する際の大きな制約となっていた。もし、硫黄を配位元素とする MOF を自在に合成できれば、従来の MOF では実現が困難であった高いキャリア移動度や可視光吸収などの物性発現が期待できる¹⁾。しかし、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、合成化学上多くの課題が存在し、その物性を実験的に評価した研究例は限定的であった。

本発表では様々な次元性の金属-硫黄(-M-S-)_n ネットワークを構造中に有する新規 MOF 及び CP の合成と半導体物性を報告する。さらに、機械学習に基づく手法を活用し、難結晶性半導体 CP の結晶形成機構解明に基づいた新規合成法の開発について報告する。

1. 構造中に(-M-S-)_n ネットワークを有する半導体 MOF 及び CP の合成と物性評価

上述の通り、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、世界中で含硫黄 MOF の合成が試みられていた。本研究では、世界で初めて鉛 (Pb) と硫黄 (S) が 3 次元的に PbS ネットワークを形成する MOF の合成と結晶構造の決定に成功し、光照射によるキャリア生成を利用した水素発生触媒機能などの半導体特性を明らかにした²⁾。また、主に第 5 周期以降の重元素と硫黄からなる種々の新規 CP の合成に成功し、様々な次元性の(-M-S-)_n ネットワークが周期的に配列した新規半導体材料の光伝導度特性を評価して、触媒や二次電池電極材料への応用を検討した³⁻⁴⁾。

2. 機械学習を活用した結晶化の支配因子抽出による、新規 Ag-S 配位高分子の合成

一般に、新規 MOF の結晶化条件を探索するには、複雑な合成条件パラメータの組み合わせを最適化する必要がある。現在、材料開発に機械学習に基づく手法を導入したマテリアルズインフォマティクス (MI) が注目を集めているが、合成条件の探索での MI の活用は現在発展途上の課題であり、汎用性の高い手法が求められている。本研究では、失敗した新規 Ag-S 配位高分子の合成実験をクラスタリング解析及び決定木学習により解析し、結晶化を支配している因子を抽出して、新規半導体配位高分子の合成条件の最適化に成功した⁵⁾。さらに、ここで開発した手法は、様々な新規 MOF の合成条件探索に応用可能であることを実証した⁶⁾。

- 1) "Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-Based Nodes"
Y. Kamakura, D. Tanaka* *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523-533. (Review)
- 2) "Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units" Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimoto, D. Tanaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 27-32.
- 3) "Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure" Y. Kamakura, C. Sakura, A. Saeki, S. Masaoka, A. Fukui, D. Kiriya, K. Ogasawara, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 5436-5441.
- 4) "Redox-Active Tin Metal-Organic Framework with a Thiolate-Based Ligand"
Y. Kamakura, S. Fujisawa, K. Takahashi, H. Toshima, Y. Nakatani, H. Yoshikawa, A. Saeki, K. Ogasawara, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 12691-12695.
- 5) "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, 23217-23224.
- 6) "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, 16347-16353.

MOF の商用化最新傾向

(SyncMOF 株式会社¹) ○堀 彰宏¹

Latest Trends in Commercialization of Metal-Organic Frameworks (¹*SyncMOF Inc.*)

○Akihiro Hori,¹

As populations grow and living standards improve in developing countries, humanity faces unprecedented food and resource shortages. In addition, increasing industrial activity has led to ever-increasing energy consumption, and there are concerns about climate change caused by global warming. Several initiatives have emerged to decarbonize and move towards a circular economy in response to these global issues. With 120 countries, including Japan, committing to "zero CO₂ emissions by 2050", the race to decarbonize industries has begun. The financial and insurance industries, which at first glance seem to be unrelated to decarbonization, are also part of this competition. In this context, researchers have devoted a significant amount of effort to developing Metal-Organic Frameworks (MOFs), porous crystals that enable the easy handling of gases to address this problem. MOFs have now moved beyond research at universities and are being industrialized by start-ups around the world. Atomis Inc. and SyncMOF Inc. have been established to commercialize MOFs in Japan. In particular, SyncMOF has successfully developed its business without any external funding by putting MOFs into practical use. This presentation will discuss the overview of industrial use of MOFs and their role in addressing the "gas-related problems."

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Gas; Zero Emission; Industrialization

人口増加や生活レベルの向上に伴い、人類は未曾有の食糧問題、資源問題に直面している。また、産業活動の活発化によってエネルギー消費が拡大の一途を辿り、地球温暖化による気候変動が懸念されている。これらの地球規模の諸問題に対して、脱炭素化やサーキュラーエコノミーへの移行に向けた様々な取り組みが生まれている。日本を含む諸外国で「2050年二酸化炭素（CO₂）排出実質ゼロ」を掲げる国は120カ国に上り、経済政策と脱炭素化施策が結びつく脱炭素競争とも言えるレースが始まっている。一見すると脱炭素とは無縁の業界とも思える金融・保険業界も巻き込み脱炭素社会に向けたビジネスの潮流が加速している。このような中、ガスを自在に制御できるMOF（Metal-Organic Frameworks）の開発が精力的に行われている。大学や研究機関での研究の枠を脱し、世界各国で設立されたMOF関連スタートアップを中心にMOFの産業利用が進められており、日本には、株式会社AtomisとSyncMOF株式会社が設立された。SyncMOF株式会社は、VC（ベンチャーキャピタル）等による外部資本を入れることなく、MOFの実用化による大きな収益を生み出すことに成功している。本公演では、世界中のスタートアップが現在取り組んでいるMOFの産業利用を目指した動向を概観するとともに、人類が直面している「ガス関連の問題」を解決するMOFの役割について述べる。

MOF による高分子化合物の認識と分離

(東大院工) ○細野 暢彦

Polymer Recognition and Separation by Metal–Organic Frameworks

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Nobuhiko Hosono

The technology to precisely recognize polymer structures has remain a difficult task even today, more than 100 years after the discovery of polymer compounds. Recently, we have discovered that polymers can be inserted into the nano-sized pores of metal–organic frameworks (MOFs).^{1,2} Exploiting this principle, we have succeeded in developing a new polymer recognition and separation technique that allows for precise recognition of polymers with minute structural differences which cannot be identified by conventional polymer separation methods. In this talk, the potential and prospects of the polymer recognition and separation technologies using MOFs as a recognition field will be discussed.

Keywords : Polymer, Metal–Organic Framework, Porous Coordination Polymer, Recognition, Separation

高機能・高性能化が求められる昨今の高分子素材開発においては、構造が精密に制御された高分子を高純度を得る手法の開発が必要とされている。一方で、高分子化合物は小分子化合物とは異なり、完全に分子構造を制御して合成することは極めて難しい。そのため、高分子の構造を精密に認識し分離する技術が不可欠となる。しかし、高分子の局所的な構造の違いが高分子全体のサイズや諸性質へもたらす影響は極めて小さいため、体積排除クロマトグラフィーや再沈殿法に代表される従来の高分子分離法では高分子構造に存在するわずかな違いを認識し、その認識に基づいて高分子を分離させることは困難であった。したがって、従来の認識原理とは一線を画した新しい高分子認識・分離法の開発が求められている。

我々は、多孔性金属錯体 (Metal–Organic Framework: MOF) が有するナノサイズの細孔内へ高分子が取り込まれる現象を発見し、その原理を利用することで新しい高分子の認識および分離技術の開発に成功した^{1,2}。本講演では、MOF を認識場として利用した様々な高分子認識と分離技術について述べ、その可能性と展望について議論する (Figure 1)。

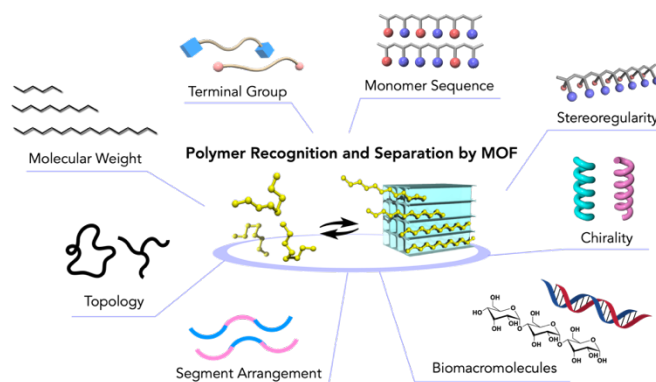


Figure 1. Potentials of polymer recognition and separation by MOF.

References

- 1) N. Hosono, T. Uemura, *Matter* **2020**, 3, 652–663.
- 2) N. Hosono, T. Uemura, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3593–3603.

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

[B302-4pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-4pm-01] Electrically conductive MOFs

○Hiroshi Kitagawa¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-4pm-02] Design of Nanospace Materials and Their Appeal

○Hironobu Nanbu¹ (1. TAIYOKAGAKU CO.,LTD.)

2:05 PM - 2:35 PM

[B302-4pm-03] High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability

○Hideki Tanaka¹ (1. Shinshu University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B302-4pm-04] Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs

○Yoshiaki Kawajiri¹ (1. Nagoya University)

3:05 PM - 3:35 PM

電気伝導性 MOF の基礎と応用展開

(京大院理) ○北川 宏

Electrically Conductive MOFs (*Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Hiroshi Kitagawa

The fundamentals and applications of the study of porous metal-organic frameworks (MOFs) frameworks and restricted nanopores as platforms for electron and ion conducting media.

Keywords : MOFs; Electrical Conduction; Proton Conduction; Electron Conduction; Proton-Coupled Redox System

プロトン伝導は、プロトンが担体（キャリア）である電気伝導であり、固体電解質や電池、センサーなどの電気化学的なデバイスにおいて本質的な役割を果たしている。電子伝導が波動関数の重なり起因する量子的な現象であるのに対し、イオン伝導は電界の効果によるキャリアイオンの拡散現象である。そのため、質量が小さく動きやすいリチウムイオンは一般に高いイオン伝導を示す。他方、銀イオンのようにイオン半径が大きく柔らかい（共有結合性の）イオンでは、クーロンポテンシャルの底に沈み込まないために格子欠陥や二重占有サイトにトラップされずに、比較的高いイオン伝導が観測される。

水素は、電気陰性度が中程度のために、プロトン (H^+) からプロチウム (H^\bullet)、ヒドリドイオン (H^-) まで様々な電荷をとり、その状態に応じてイオン半径が大きく変化することが知られている。ヒドリドイオンでは半径が大きいのにに対して、核子のプロトンではイオン半径は極端に小さくなる。そのためプロトンでは、結晶中の安定なサイトから隣接サイトへのホッピング伝導は起こりにくい。むしろ、水素結合を媒介として分子の回転・伸縮運動と連動して伝導する Grotthuss 機構や、プロトンが水やアンモニアに「乗り」移り、オキソニウムイオン H_3O^+ やアンモニウムイオン NH_4^+ として移動する Vehicle 機構による伝導が提唱されている。このように、プロトン伝導体中のプロトンは、裸の陽子（完全な陽イオン）として存在するのではなく、少なからず電子の衣を羽織っている陽子であり、波動関数の広がり（共有結合性）を有するプロトンとして理解される。この共有結合性が強すぎても弱すぎてもプロトンは局在化してしまい、中程度の場合にしばしば高い伝導性が観測される。このことは、オキソ酸の O-H の共有結合が容易に切れてプロトンが拡散すること、共有結合性を有するヨウ化銀の超イオン伝導性、金属中水素の高い拡散係数などに如実に現れている。固体中における水素の共有結合性の制御が高いプロトン伝導体の開発の鍵を握っていると言っても過言ではない。

本講演では、多孔性金属錯体（MOF）の骨格や制限ナノ空間を電子やイオンの伝導媒体のプラットフォームする研究の基礎と応用について解説する¹⁾。

1) Proton Transport in Metal-Organic Frameworks, D. Lim and H. Kitagawa, *Chemical Reviews*, **2020**, 120, 8416-8467.

ナノ空間材料のデザインとその魅力

(太陽化学株式会社) 南部 宏暢

Design of Nano-space Materials and Their Appeal (R&D section of Taiyokagaku Co. Ltd.) Hironobu Nanbu

Having succeeded in the first industrial production of mesoporous silica in Japan, we have been developing applications of mesoporous silica not only as an adsorbent with high specific surface area but also as a catalyst carrier and a tool for creating new nanomaterials. Some of the results have already been implemented in society, and I would like to talk about the appeal of "nano-tools" by introducing their achievements and looking at the possibility of integrating them with MOF and other technologies.

Keywords: Mesoporous-silica, Nano-porous carbon, Metal catalyst

1. TMPS (Taiyokagaku Mesoporous Silica) とは

メソポーラスシリカ TMPS は均一な直径 1.5~10nm の細孔が、ハニカム状に規則的に配列しているシリカ多孔体で、1,000 m²/g 近傍の高比表面積を呈し、上記範囲内で細孔直径を制御できる。TMPS の代表的製造方法は、ケイ酸塩に存在するアルカリ金属イオンとカチオン性界面活性剤をイオン交換させ、層間拡張させると共に層構造自体を折り曲げて構造を三次元化する工程と、水洗で Na⁺イオンを除去した後、焼成によりミセル鑄型を除去する工程からなる(図 1)。この時、構造を三次元化する工程において、反応液の精密な pH 調整でシラノール基の脱水縮合を進め、シリカの三次元構造が部分的に結合した強固なミセル/シリカ複合体を形成させ、ハニカム状に細孔径が揃った規則構造型のメソポーラスシリカを合成する事ができる(写真 1)。また、この製造技術を用い、界面活性剤の分子鎖長や極性、合成温度等を変える事によって 1.5~10nm の範囲で細孔径を制御し、膨大な吸着面積を構築する技術も確立できている。更に量産化の試みを実施し、年産約 20 トンの実証プラントを設立した。(2007 年)

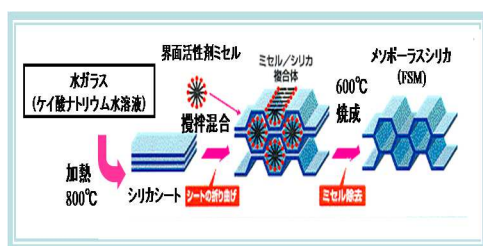


図 1. TMPS の製造方法

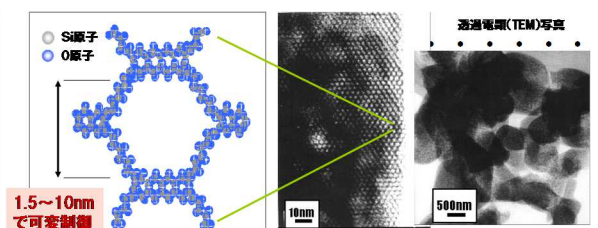


写真 1. TMPS の TEM 像

2. 機能性有機物ナノハイブリッド材料の開発

クロロフィルは、葉緑体内でポルフィリン環の対構造をとることで、光触媒反応への耐久性を有するが、単体分子では安定性が著しく低下する。4nm 孔の TMPS をクロロフィル抽出液中に投入すると急速吸着し、特にナノ空間内では自己組織的に安定な対構造を形成し、光耐性が極端に向上する事を見出し、天然色素が光触媒や顔

料としての利用の可能性を追求している。また、酵素蛋白分子をナノ孔内に吸着固定して熱や化学変性に対する物理的耐久性を向上させる事ができ、バイオセンサー等へのデバイスとしての応用が期待される。

3. ナノポアを鋳型とする触媒金属ナノ粒子の形成

TMPS を鋳型としてメソ孔内に Pt や Au 源を塩として導入し、還元再生にて金属ナノ粒子を構築する事ができ、還元条件によって粒状やワイヤー形に調製できる(図2)。TMPS-Pt 触媒の活性を PROX 反応系やエチレンの空気酸化分解系で評価すると、通常 Pt が 150℃以上の加熱下で発揮する転化率が、-20～0℃の低温域で発現した。この技術は、ナノ粒子化による有効比表面積を向上させただけでなく、シリカ分子壁と Pt 粒子の界面で新たな活性原子点を創出しているとも予測される。また、本技術は家庭用冷蔵庫等の鮮度保持目的に 2015 年度から既に社会実装されている。

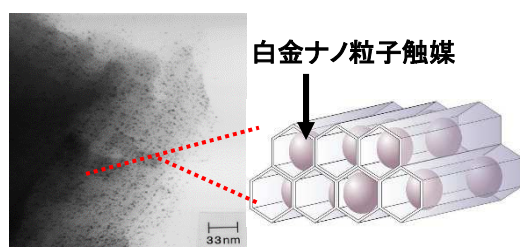


図 2. ナノメタルの調製

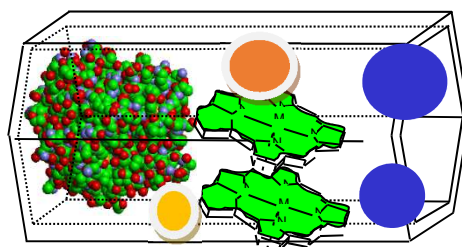


図 3. ナノアッセンブルのイメージ

4. TMPS を鋳型としたナノポーラスカーボンの作成

TMPS にショ糖等の炭素源を含浸させ、乾燥後に炭化処理を行い、完了後に鋳型となった TMPS をアルカリにて溶解除去すると、レプリカントとして数 nm 径のカーボンロッド複合体(ナノポーラスカーボン)が得られる。その比表面積は、電極材に一般的に用いられるカーボンの数倍になる事から、このナノ空間に電極触媒を担持する手法を開発したので紹介する。(NEDO 燃料電池プロジェクト、2008～2014)

5. 終わりに

我々は、2008 年に開催された「ナノテック 2008 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」にて「メソポーラスシリカ量産化とその応用」をテーマとして上述の技術成果を出展し、『ナノテック大賞(材料・素材部門)』を受賞する栄誉を受けた。

これは、素材の持つ大きな可能性と世界初となる量産規模のプラント構築を高く評価されたものであり、我々が考える本素材及びナノ空間材料の大きな可能性と将来性を裏付けるものと言える。

ナノ空間材料は、高性能の吸着剤としてだけでなく、各種の触媒素材とのハイブリッド化材料となる『ナノツール』としての応用可能性を秘めている。先に述べたハイブリッド技術を複数集積すると図3の様なナノアッセンブルを組み上げ事も不可能ではないだろう。SDGs を目指す国際的潮流に準じて、MOF 技術を導入する事でナノ空間材料のデザインと多様性を更に展開していきたい。

自己熱補償能を備えた柔軟 PCP/MOF による高スループットガス分離

(信州大) ○田中 秀樹

High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability
(Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University) ○Hideki Tanaka

We have focused on flexible PCP/MOF (gate-type adsorbent), which can suppress the heat generation during CO₂ uptake by endothermic deforming of its framework structure, and clarified its excellent CO₂ separation performance. At the same time, we have proposed a high throughput gas separation system utilizing the characteristics of the gate-type adsorbent, and found that its CO₂ separation efficiency was much higher than that of the conventional system. In other words, we have demonstrated for the first time that the gate-type adsorbent is useful for improving the efficiency and energy saving of CO₂ separation systems, and provided a guideline for the search and development of novel gate-type adsorbents.^{1),2)}

Keywords : CO₂ separation, gate-type adsorbent

自身が吸熱的に構造変形することで CO₂ を取り込む際の吸着熱の発生を抑えることが可能な柔軟 PCP/MOF (ゲート型吸着剤) に着目し、その優れた CO₂ 分離性能を明らかにした。同時に、このゲート型吸着剤の特性を活かした高速度吸着分離システムを考案し、その CO₂ 分離効率が従来方式と比較して極めて高くなることを見出した。本研究は、ゲート型吸着剤が CO₂ の吸着分離回収システムの高効率化・省エネルギー化に有用であることを初めて明らかにしたものであり、さらに高性能なゲート型吸着剤の探索・開発のための指針となることが期待される。

- 1) Intrinsic Thermal Management Capabilities of Flexible Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Separation and Capture, S. Hiraide, H. Tanaka, N. Ishikawa and M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interface* **2017**, *9*, 41066.
- 2) High-throughput gas separation by flexible metal–organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities, S. Hiraide, Y. Sakanaka, H. Kajiro, S. Kawaguchi, M. T. Miyahara, H. Tanaka, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3867.

MOF を用いた連続吸着分離プロセスの応用と経済性評価

(名大院工) 川尻 喜章

Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) Yoshiaki Kawajiri

Many MOFs have been reported to show unique properties for separation, but evaluating them in large-scale separation processes would require careful analysis. Experimental investigations to reveal properties of isotherm and kinetics must be performed, which must be analyzed to obtain information for process design and economic evaluations¹⁾. In this presentation, some case studies of utilizing MOFs for CO₂ separations are presented including carbon capture from flue gas, as well as direct air capture²⁾.

Keywords : MOF; separation process; adsorption; CO₂

数々の MOF について分離に関する物性が報告されてるが、大規模な分離プロセスに利用するために評価するためには慎重な解析が必要となる。吸着等温線に加えて速度を明らかにする実験を行った後、プロセス設計と経済性評価に必要な情報を得なければならない¹⁾。本発表では、MOF を CO₂ 分離に利用する複数の事例を紹介する。特に排ガスからの二酸化炭素回収、及び direct air capture についての紹介を行う²⁾。

1) Optimization and techno-economic analysis of rapid temperature swing adsorption (RTSA) process for carbon capture from coal-fired power plant. S. Swernath, K. Searcy, F. Rezaei, Y. Labreche, R. P. Lively, M. J. Realff, Y. Kawajiri, *Comput. Aided Chem. Eng.*, **2015**, 36, 253.

2) Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents. A. Sinha, L. A. Darunte, C. W. Jones, M. J. Realff, Y. Kawajiri, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 56, 750.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4am] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-4am-01] Innovations Brought about by Heat Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

○Shimpei Saito¹, Soumei Baba¹, Naoki Takada¹, Satoshi Someya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-4am-02] Development and application of microencapsulated phase change material for utilization of unused thermal energy

○Takahiro Nomura¹ (1. Hokkaido Univ.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-4am-03] Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

10:10 AM - 11:10 AM

省エネだけじゃない！熱交換促進がブレイクする革新技术

(産総研¹⁾ ○齋藤 慎平¹・馬場 宗明¹・高田 尚樹¹・染矢 聡¹

Innovations Brought about by Heat Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

(¹Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) ○Shimpei Saito,¹ Soumei Baba,¹ Naoki Takada,¹ Satoshi Someya¹

In October 2020, the Japanese government declared a roadmap to carbon neutrality by 2050 raising the greenhouse gas (GHG) reduction target for 2030 to 46%. GHG reduction through energy conservation is inevitable in the fields of, e.g., chemical processes and electronic devices. Innovative *heat exchange technology* has the potential; there are high expectations for the *phase-change heat transfer* due to its outstanding performances. In this talk, we will first explain the issues that could be solved by such technologies. In addition, we will introduce several fundamental but key technologies, including temperature measurement of heat-transfer surfaces using phosphor particles¹⁾, droplet condensation and jumping on nano-fabricated solid surfaces²⁾, and meso-scale simulations of droplet motion on solid surfaces with heterogeneous wettability and textured structures³⁾ and boiling on a high-temperature body⁴⁾.

Keywords: Heat Transfer, Phase Change, Energy Conservation

2020年10月、日本政府は「2050年にカーボンニュートラルを目指す」というビジョンを宣言し、その10年後にあたる2030年度の温室効果ガス (GHG) 削減目標を、2013年度比で (26%から) 46%に引き上げた。従来より大量のCO₂を排出する化学プロセスや、EVシフト等による大幅な排出拡大が予想される電子デバイス分野では、省エネ化によるGHG削減は避けて通れない。これを達成する可能性を有するのが、革新的「熱交換技術」であり、気体⇄液体の相変化に伴う大量の潜熱輸送—相変化伝熱—に対する期待は大きい。本講演では、まず、上述のような相変化を用いた革新的な熱交換促進がブレイクし得る諸問題について、省エネの観点を中心として述べる。また、相変化伝熱の能動制御や現象理解深化のための基盤的要素技術として、燐光粒子¹⁾を用いた伝熱面の温度計測、微細加工固体面上の滴状凝縮や液滴跳躍²⁾、均一な濡れ性や凹凸構造を含む固体面状の液滴運動³⁾や高温体周りの沸騰⁴⁾に関するメソスケール数値流体解析といった、著者らの所属グループでの取り組みを中心に紹介する。

1) A comprehensive review of particle-based temperature (and velocity) measurement methods, including ones using phosphor particles, was presented. S. Someya *Meas. Sci. Technol.* **2021**, 32, 042001.

2) Solid surfaces were nano-processed to control wettability, resulting in dropwise condensation and jumping droplets. S. Baba, K. Sawada, K. Tanaka, A. Okamoto, *Langmuir*, **2020**, 36, 10033.

3) Droplet behavior on solid surface with heterogeneous wettability and textured structure was simulated with the phase-field model-based method. N. Takada, J. Matsumoto, S. Matsumoto, K. Kurihara, *J. Comput. Sci.* **2016**, 17, 315.

4) Direct numerical simulations of boiling heat-transfer on a cylindrical body was performed using the lattice Boltzmann method. S. Saito, A. De Rosis, L.L. Fei, K.H. Luo, K. Ebihara, A. Kaneko, Y. Abe, *Phys. Fluids* **2021**, 33, 023307.

未利用熱エネルギー活用のための相変化マイクロカプセルの開発と応用

(北大¹⁾) ○能村貴宏¹

Development and Application of Microencapsulated Phase Change Material for Utilization of Unused Thermal Energy (¹*Hokkaido University*) ○Takahiro Nomura,¹

Expectations for thermal energy storage technology are “re”rising toward the mass installing variable renewable energy and the further progress of energy-saving technology. Latent heat storage, which utilizes the solid-liquid phase change latent heat of a phase change material (PCM), is attracting attention due to its high heat storage density and a constant phase change temperature. Our research group is studying core-shell type microencapsulated PCM (MEPCM) which is composed of metallic PCM with middle-high temperature melting point as the core and Al₂O₃ as the shell. MEPCM using Al based alloy as a raw material has better thermal energy storage performance than that of molten salt PCM which is typical PCM for middle-high temperature applications, and over 3000 cycles durability¹⁾. In addition, MEPCM can be expected to have the similar versatility as solid sensible heat storage materials widely used in industry. In this presentation, the development status of medium-high temperature MEPCMs and its application development.

Keywords : *Thermal Energy Storage; Latent Heat; Industrial Waste Heat; Renewable Energy; Microcapsule*

変動性再生可能エネルギーの大量導入や更なる省エネルギー技術の進展に向けて、蓄熱技術への期待が改めて高まっている。相変化物質 (Phase Change Material : PCM) の固液相変化潜熱を利用する潜熱蓄熱技術は、高い蓄熱密度と一定温度での熱供給、熱制御が可能な点で有望視されている。筆者らは、中高温領域で作動する金属系 PCM をコア、主に Al₂O₃ をシェルとするコア-シェル型の相変化マイクロカプセル (MicroEncapsulated PCM: PCM) の開発を検討してきた。Al 系合金を原料として作製した MEPCM は、中高温用 PCM として典型的な熔融塩系 PCM よりも優れた蓄熱性能を持ち、かつ 3000 cycle 以上の耐久性が確認されている¹⁾。また、MEPCM はセラミックス粒子同様に取り扱えるため、産業において広く使われている固体顕熱蓄熱材同様の汎用性が期待できる。本発表では、中高温領域の熱利用をターゲットとした MEPCM の開発状況とその応用展開について報告する。

1) N. Sheng, C. Zhu, G. Saito, T. Hiraki, M. Haga, Y. Hasegawa, H. Sakai, T. Akiyama, T. Nomura. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 18143-18153.

1次元・2次元ナノ材料を活用したエネルギー変換デバイス

(東大院工) ○丸山 茂夫

Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Shigeo Maruyama

One-dimensional nanomaterials, such as single-walled carbon nanotubes¹, and two-dimensional nanomaterials, such as graphene and transition-metal dichalcogenides, are being used in innovative energy conversion devices, such as next-generation solar cells² and thermoelectric conversion devices³. We will discuss the potential of low-dimensional nanomaterials for next-generation energy conversion devices.

Keywords : Carbon Nanotubes; 2D Materials; Solar Cells; Thermoelectric Materials

単層カーボンナノチューブ¹などの1次元ナノ材料やグラフェン・遷移金属ダイカルコゲナイドなどの2次元ナノ材料が次世代の太陽電池²や熱電変換デバイス³などのエネルギー変換デバイスにおいて独創的な活用をされるようになってきている。低次元のナノ材料ならではの次世代エネルギー変換デバイスの可能性について議論する。1990年代から今世紀にかけて、フラーレン、カーボンナノチューブとグラフェンが炭素のナノ構造として盛んに研究されてきた (Fig. 1)。 π 電子系は、フラーレンで0次元、カーボンナノチューブで1次元、グラフェンでは2次元となる。さらに、2次元物質については、グラフェンに続いて窒化ホウ素(hBN)や遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)などの原子層物質の探求が進んできている。これらの低次元材料に特有な集合構造、電子状態、熱電特性や輸送特性に着目して、革新的な太陽電池²や熱電変換デバイス³の提案が進んでいる。

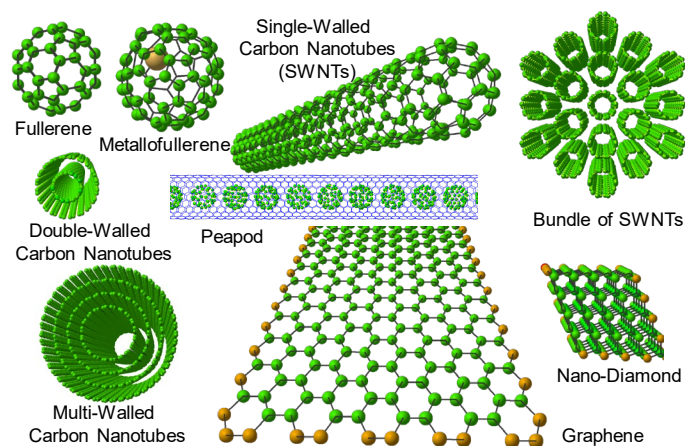


Fig. 1: Structure of nano-carbon materials

- 1) Y. Li, S. Maruyama (ed.), *Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Property and Application*, Topics in Current Chemistry Collections, Springer **2019**.
- 2) I. Jeon, R. Xiang, A. Shawky, Y. Matsuo, S. Maruyama, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1801312.
- 3) J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, C. Cho, J. C. Grunlan, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704386.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4pm] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:10 PM B301 (Online Meeting)

[B301-4pm-01] Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-

○Katsushi Fukuda¹ (1. KELK Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM

[B301-4pm-02] Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials

○Takao Ishida¹ (1. AIST)

2:00 PM - 2:30 PM

[B301-4pm-03] Expectation and challenges for thermoelectric generation

○Hiroyasu Kojima¹ (1. AISIN CORPORATION)

2:30 PM - 3:00 PM

ゼーベック効果 201 周年—熱電変換・これまでとこれから—

(株式会社 KELK) ○福田 克史

Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-
(KELK Ltd.) ○Katsushi Fukuda

2022 is the 201st anniversary of the discovery of the Seebeck effect, a phenomenon in which the temperature difference of an object is directly converted into voltage, and the name of the Seebeck effect comes from Thomas Seebeck, the discoverer of this phenomenon. However, Seebeck himself argued for the rest of his life that this phenomenon was directly generated by applying a temperature difference between two substances in a closed circuit. Recently, before the discovery of Seebeck, a letter was found suggesting that Volta, famous for Voltaic batteries, discovered the Seebeck effect, and Seebeck was not the first discoverer of this phenomenon, nor was he able to understand it correctly. However, Seebeck's experiment was a very detailed experiment, and it is his credit to spread this phenomenon to the world.

In this lecture, I would like to look back on the "past" of thermoelectric conversion including the Seebeck effect and the Perche effect 200 years after the discovery and look at the "future".
Keywords : Seebeck effect, thermoelectric generation, thermoelectric cooling

2022 年は物体の温度差が電圧に直接変換される現象であるゼーベック効果発見 201 周年であり、ゼーベック効果の名の由来はこの現象の発見者である Thomas Seebeck に由来する。しかしながら Seebeck 自身はこの現象を二つの物質から閉回路で二つの物質に温度差を与えることにより直接的に磁場が発生すると終生主張していた。最近ではゼーベックの発見以前にボルタの電池で有名な Volta がゼーベック効果の発見を示唆する手紙も見つかっており、Seebeck はこの現象の最初の発見者でもなく、また正しく理解もできなかった人物ということになる。しかしながら Seebeck の実験は大変綿密な実験でこの現象を世に広めたのは、彼の功績であろう。

本講演では、発見から 201 年のゼーベック効果およびペルチェ効果を含めた熱電変換のこれまで”を振り返り、”これから”について展望したい。

- 1) Seebeck T. J.: Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, **265** (1822).
- 2) Alessandro Volta: Annali di Chimica e Storia Naturale , 5 **132** (1794)
- 3) 福田克史: 日本熱電学会誌 **18**, 1, 12 (2021)

有機系熱電材料の現状と今後の展開

(産総研ゼロエミッション国際共同研究センター) ○石田 敬雄

Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials (Global Zero-emission Research Center-AIST) ○Takao Ishida

Keywords : Thermoelectric Conversion; Conducting Polymer; Unused Heat

1. はじめに

導電性高分子やカーボンナノチューブ (CNT) が新規な熱電材料として注目を浴びてから 10 年ほどの時間が経過した。無機の熱電材料と比較して炭素など軽元素主体でかつ焼結を使わず、低温プロセスで塗るだけで素子形成まで可能となるところに有機系材料の利点がある。今回の講演では特に導電性高分子を中心にした有機系熱電材料の現状について話をしたい。

2. 有機熱電材料の性能向上の歴史

熱電材料の性能は、温度差 1 K 当たりの熱起電力であるゼーベック係数(S)、材料の導電率(σ)、熱伝導率(κ)を組み合わせた次の式で表される。

$$PF=S^2\sigma \quad (1)$$

$$ZT=S^2\sigma T/\kappa \quad (2)$$

(1)はパワーファクター(PF) と呼ばれ、温度差 1 K あたりの発電量であり、(2)は無次元性能指数 (ZT) と呼ぶ。ZT もしくは Z が大きくなるほど熱電変換性能は大きくなる。2007 年に戸嶋らが導電性高分子 poly(phenylene vinylene) で $ZT \sim 0.1$ を報告したのが[1]導電性高分子が室温近傍での熱電材料として使える可能性を示した最初のデータといえよう。それ以降、徐々に導電性高分子熱電に多くの研究者が参入してきた。有機高分子の中でも比較的高い熱電性能が報告されているのは poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) などの PEDOT 系材料である。2011 年にスウェーデンから PEDOT:(トルエンスルホン酸塩 tos と略す)で、 $324 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という高い PF が報告された[2]。筆者らは PEDOT/PSS が高い吸湿性を持つことに着眼し、膜中に十分な水分を供給した場合に PEDOT/PSS の導電性を損なうことなくゼーベック係数が高くなることを確認した[3]。90%以上の高湿度環境ではゼーベック係数が最大 $65 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $PF \sim 355 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という当時としては有機系材料としては高い熱電性能となった。

PEDOT 系材料に関してはさらに材料性能が向上し、2021 年にはダイコートによって得られた高結晶化・高導電性の PEDOT/PSS で $7000 \text{ S}/\text{cm}$ の高導電率によって $PF \sim 800 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超えるレベルまで来ている[4]。さらに導電性が高い poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (PBTTT) 系ではダイコート法と適

切なキャリアドーピングによって、導電性高分子単独としては驚異的な $2000 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超える PF が報告された[5]。

3. 導電性高分子による熱電モジュール作製

有機系材料による熱電モジュールの作製・評価も進んできた。10 年前に比べて性能もかなり上がってきており、大規模発電用途にはまだ難しいものの、熱流センサーや IoT センサー用電源には十分なりえる可能性が示されつつある。例えば産総研では小型フィン型モジュールで 50K の温度差で $24 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($0.24 \text{ W}/\text{m}^2$) の出力密度を達成した[6]。現在その性能はさらに向上しており、無線発信も可能なレベルに達し、IoT センサー用電源としての可能性は示せた[7]。しかし現段階では有機系材料のモジュールの発電能力を考えると無機熱電モジュールにはまだはるかに及ばない。例えばビスマステルル系材料を使った無機熱電モジュールで 100°C 以下の熱を使い、温度差 91°C という条件で発電させた場合には $820 \text{ W}/\text{m}^2$ の発電能力が得られている[8]。有機系熱電モジュールの性能が無機系に比べて低い理由として、材料性能でなく、有機系材料と電極材料との界面抵抗が無機材料のそれに比べて非常に高いことが考えられる。よって有機系熱電変換の研究においてもモジュール化を目指した上での電極材料の選択や界面抵抗を下げる研究が進むことが必要であろう。

参考文献

1. Y. Hiroshige, M. Ookawa and N. Toshima Synth. Met. 157 467(2007).
2. O. Bubnova et al., Nat. Mater. **10** (2011) 429.
3. Q. Wei, et al., Appl. Phys. Exp **7**, 031601 (2014)
4. A. C. Hinckley et al., Adv. Electron. Mat. **7** 2001190(2021).
5. V. Vijayakumar et al., Adv. Energy. Mat. **9** 1900266 (2019).
6. M. Mukaida, Q. Wei and T. Ishida Synthetic Metals **225**, 64 (2017).
7. M. Mukaida, K. Kirihaara, Q. Wei ACS Appl. Energy Mater. **2**, 6973 (2019).
8. パナソニック社プレスリリース
<https://news.panasonic.com/jp/press/data/2014/04/jn140415-5/jn140415-5.html>

熱電発電の展望と課題

(株式会社アイシン) 小島宏康

Expectation and challenges for thermoelectric generation
(AISIN CORPORATION) ○Hiroyasu Kojima

Thermoelectric generation is a physical phenomenon (Seebeck effect) discovered 200 years ago, and has been developed with repeated ups and downs in history. In the old days, it was used as a power source for munitions communication equipment (1940s). For the space industry, it was installed in Pioneer 10,11 (1972) and Voyager (1977) and continues to communicate even now. Since then, no new needs have been proposed, but in recent years, with the spread of AI and IoT, thermoelectric generation has been attracting attention as an energy harvesting method for sensor power sources, and as a means of effectively utilizing waste heat for carbon neutral, which is an international trend. It is regaining attention as a means of effectively utilizing waste heat. However, there are many problems in practical application such as low power generation efficiency, toxicity and rarity of materials, and it cannot be said that a large market has been formed.

In the presentation, we will introduce the expectation and challenges for thermoelectric generation

Keywords : Thermoelectric generator

熱電発電は 200 年前に発見された物理現象（ゼーベック効果）であり、歴史上盛衰を繰り返しながら開発されてきた。古くは軍需向け通信機用電源として活用され（1940 年代）、宇宙産業向けではパイオニア 10 号,11 号（1972）やボイジャー（1977）に搭載され現在までも通信を継続している。その後は新たなニーズの提案はされてこなかったが、近年は AI・IoT の普及の中で、熱電発電はエナジーハーベストとしてセンサ向け電源に、また、国際的な大きな流れであるカーボンニュートラルへの取り組みの中で排熱の有効活用の手段として再注目されている。しかしながら、実用化には低い発電効率、使用材料に毒性や希少性を有するなど課題も多く、大きな市場形成を担っているとは言い難い。

本講演では熱電発電の展望と課題について紹介する。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

[B303-4am] Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi Yunomura

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-4am-01] Development of acute ischemic therapeutics TMS-007

○Takuro Wakabayashi¹ (1. TMS Co., Ltd.)

9:00 AM - 9:40 AM

[B303-4am-02] Introducing Co-creation Innovation promoted by the Axcelead Group

○TOMOYUKI FUJISAWA¹ (1. Axcelead, Inc.)

9:40 AM - 10:20 AM

[B303-4am-03] Novel cell culture technologies by the utilization of Laminin-E8 fragment protein

○Takuji Yamamoto¹ (1. MATRIXOME, Inc.)

10:20 AM - 11:00 AM

[B303-4am-04] Curative treatment for genetic diseases utilizing a genome editing technology

○Akimitsu Hirai¹ (1. C4U Corporation)

11:00 AM - 11:40 AM

急性期脳梗塞治療薬 TMS-007 の開発

(株式会社ティムス) 若林 拓朗

Development of acute ischemic therapeutics TMS-007 (TMS Co., Ltd.) Takuro Wakabayashi

TMS-007, identified at Tokyo University of Agriculture and Technology, belongs to SMTP compound family produced by *Stachybotrys Microspora*, with thrombolytic and anti-inflammatory activities. The compound is being developed for acute ischemic stroke therapeutics and demonstrated excellent safety and efficacy profile in its Phase I and Phase IIa clinical studies. TMS Co., Ltd. entered into an Option Agreement with Biogen in 2018 and then Biogen executed its option right based on the Phase IIa clinical study outcomes. Thus, further development of TMS-007 was succeeded by Biogen.

Keywords : TMS-007; SMTP; Stroke

東京農工大学発酵学研究室で同定された TMS-007 は、スタキボトリス・ミクロスポラが産生する化合物ファミリーSMTP の一つであり、血栓溶解と抗炎症の 2 つの作用機序を有する。急性期脳梗塞患者治療薬として開発中であり、第 I 相及び前期第 II 相臨床試験を終了し、安全性及び有効性において優れた結果が得られている。また、2018 年に米国 Biogen 社とオプション契約を締結し、2021 年には前期第 II 相臨床試験中の結果に基づき Biogen 社がオプション権を行使した。これにより、今後の開発は Biogen 社に引き継がれることとなった。

アクセリード・グループで推進する Co-creation Innovation についての紹介

(アクセリード株式会社) ○藤澤朋行

Introduction of Co-creation Innovation promoted by Axcelead Group.
(Axcelead, Inc.) ○Tomoyuki Fujisawa

Axcelead Group¹⁾ consists of 3 subsidiaries: "Axcelead Drug Discovery Partners²⁾", a spun-off company from Takeda Pharmaceutical Company, providing the world's highest level one-stop drug discovery services; "ARCALIS" which will be the first one-stop mRNA vaccine/therapeutics CDMO in Japan; and "PassPort Technologies" a drug-device combination product development company based on its unique next-generation transdermal drug delivery technology. In this talk, we will introduce the Co-creation Innovation initiatives that Axcelead is currently working on. In particular, we will dig deeper into details of following topics: the "A-Digital" project, which aims to realize the industrialization of the drug discovery process, and the collaboration scheme with "IP Generator", where promising drug seeds, obtained from academia and pharmaceutical companies, will be grown up until determining compounds as clinical development candidates and be out-licensed them to pharmaceutical companies at the non-clinical stage.

Keywords : Axcelead Drug Discovery Partners; ARCALIS; PassPort Technologies; A-Digital; IP Generator

アクセリード¹⁾は、武田薬品工業株式会社の創薬プラットフォーム事業をスピンアウトして設立し世界最高水準の非臨床創薬サービスを提供する「Axcelead Drug Discovery Partners²⁾」、日本で唯一となるワンストップ型 mRNA 医薬品 CDMO 事業の展開を計画する「ARCALIS」、独自の次世代経皮医薬品投与技術を基盤とする創薬ベンチャー「PassPort Technologies」を傘下にします。本講演では、現在アクセリードで手掛けている Co-creation Innovation の取組について紹介します。なかでも、創薬プロセス工業化の実現を目標とした A-Digital プロジェクト、アカデミアや製薬会社から有望な創薬シーズを取り込み臨床候補化合物決定まで自社で実施し非臨床ステージで製薬会社への導出を主たる事業とする IP ジェネレーターとの業務提携の内容について深掘りする予定です。

Promotion videos of 1) Axcelead Group and 2) Axcelead Drug Discovery Partners ("Axcelead DDP") are available below.

1) Axcelead Group および 2) Axcelead Drug Discovery Partners のプロモーションビデオを以下からご覧いただけます。

<Axcelead Group>



<Axcelead DDP>



ラミニン E8 断片タンパク質を活用した新たな細胞培養技術

(株式会社マトリクソーム) 山本 卓司

Novel cell culture technologies by the utilization of Laminin-E8 fragment protein (*Matrixome, Inc.*) ○Takuji Yamamoto

Matrixome, Inc. was established based on the research about Laminin-E8 fragment protein by Prof. Sekiguchi in the Institute for Protein Research in Osaka University in 2015. Matrixome, Inc. is an academic start-up venture company invested by Osaka univ. and Nippi Inc. Our core technology of Laminin-E8 fragment protein is 1/5 of full-length laminin protein including C-terminal integrin binding region. Laminin-E8 fragment protein has better binding activity than the full-length Laminin protein against integrin on the cell surface, therefore it's not necessary to pre-coat on the cell culture plate. We also have the information about the binding combination between laminin isoform and integrin isoform by Matrixome research. This information provides the researchers and industry the right cell culture substrate as best niche for culture cell. We are trying to perform our business to develop both of the academic research and company's activities.

Keywords : Laminin-E8 Fragment; Cell Culture Substrate; Extracellular Matrix; Regenerative Medicine; Pluripotent Stem Cell

株式会社マトリクソームは、関口ら（大阪大学蛋白質研究所）が行ったラミニン E8 断片タンパク質の研究成果をもとに、2015 年に設立された大学発スタートアップバイオベンチャー会社です。我々の中核技術であるラミニン E8 断片タンパク質は、全長のラミニンタンパク質の C 末端側を含む約 5 分の 1 の大きさのタンパク質です。この E8 断片タンパク質は、細胞表面タンパク質であるインテグリンと結合する部位を含むタンパク質です。このラミニン E8 断片タンパク質は、全長のラミニンタンパク質よりも、インテグリンに対して強い結合活性を示します。この高い結合活性を利用することによって、従来の細胞培養では必須であった、細胞培養基材を細胞培養基質で事前にコーティングする工程を省略することが可能になりました。また、我々は、細胞外マトリックスタンパク質の局在を詳細に検証することによって、細胞毎のインテグリンアイソフォームと、どのラミニンアイソフォームが結合するかを特定しました¹⁾。この基質情報は、細胞培養を行う際の最適な培養基質をするための非常に有効な情報源となっており、細胞を用いた研究のみならず産業化においても重要な情報であると考えられます。我々は、これらの研究成果を産業化することで、アカデミックな研究と産業を橋渡しし、両者の発展に寄与したいと考えております。

1) Molecular profiling of the basement membrane of pluripotent epiblast cells in post-implantation stage mouse embryos S. Futaki, I Nakano, M Kawasaki, N Sanzen, K Sekiguchi, *Regen. Ther.* **2019**, *12*, 55.

ゲノム編集技術を用いた遺伝子疾患の根治治療

(C4U 株式会社) ○平井 昭光

Curative treatment for genetic diseases utilizing a genome editing technology (C4U Corporation) ○Akimitsu Hirai

Currently, CRISPR technology is widely used as a genome editing technology following the long experience of ZFN and TALEN technologies. Especially, Nobel prize winner CRISPR-Cas9 is well-known and has been utilized in research and development in academia as well as industries. In Japan, CRISPR-Cas3 technology was invented by Prof. Tomoji Mashimo of the University of Tokyo, et al. and have been utilized in the fields of medical care, agriculture and fishery, and industry. Due to longer guide RNA (crRNA), CRISPR-Cas3 has no off-target editing that might cause a side effect. In addition, CRISPR-Cas3 could make a large deletion comparing to Cas9 and it would be suitable to knock out a specific exon of a gene.

Therefore, by using CRISPR-Cas3, it is possible to cure genetic diseases, for instance, pediatric genetic diseases to which there is no curative treatment. To save a life of a child and/or make QOL of such child better has a great value. I would like to explain how CRISPR-Cas3 works in the medical field and the activities of a venture company that works on a gene treatment and/or a cell treatment to genetic diseases.

Once we could obtain proof of concept by treatment of such pediatric genetic diseases, we will expand this technology to cure other diseases of which the number of patients is huge, such as ophthalmic disease, myogenic disease, rheumatoid arthritis, infectious disease and so on. Gene therapy and cell therapy together with CRISPR-Cas3 will dramatically change the health care field of the world and certainly provide us with promising future.

Keywords : Gene editing; CRISPR-Cas3; Gene therapy; Cell therapy; Genetic diseases;

ZFN 及び TALEN 技術からの更なる研究成果をベースに、現在、ゲノム編集技術として CRISPR 技術が広く用いられている。特にノーベル賞を受賞した CRISPR-Cas9 は有名で、アカデミアではもとより産業界でも研究及び開発に使われている。日本でも真下知士東大教授らにより CRISPR-Cas3 技術が発明され、医療、農業・漁業、産業応用等の分野で使われている。より長いガイド RNA (crRNA) を有するため、CRISPR-Cas3 はターゲット DNA 上の対象でない部位を切断するというオフターゲットがなく、副作用のないより安全なものとなっている。また、CRISPR-Cas3 は Cas9 よりも広くターゲット DNA を切断することが可能で、これにより遺伝子の特定のエクソンをノックアウトすることに優れている。

この CRISPR-Cas3 を用いれば、これまで根治治療が存在しなかった遺伝子疾患、例えば小児の遺伝子疾患を治療することができ、命を救い、QOL を高めるという意味で大きな意義を有している。本講演では、CRISPR-Cas3 技術が医療の世界でどのように活用されているかを説明し、ベンチャー企業による遺伝子疾患に対する遺伝子治療及び細胞治療への取り組みを紹介する。

このように、まず、小児の遺伝子疾患の治療において proof of concept を確立するこ

とができれば、その後、この技術を患者数の多い他の疾患へと応用を拡げることができる。例えば、眼科疾患、筋原性疾患、関節リウマチ、感染症等である。そして、このような CRISPR-Cas3 を用いた遺伝子治療及び細胞治療は、世界のヘルスケアの状況を劇的に転換し、より素晴らしい未来を提供することとなると、私達は強く信じている。

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

[B303-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

Chair, Symposium organizer: Tomoaki Miura, Taro Uematsu, Kazuki Nakamura, Katsumi Tokumaru, Naoki Umeda, Shuzo Hirata, Takashi Tachikawa

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-4pm-01] Luminescent properties of lanthanide complexes with phosphine oxide ligands containing polyaromatic frameworks.

○Yuichi Kitagawa¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

[B303-4pm-02] Spin-correlated luminescence of organic radicals and radical-based metal complexes

○Tetsuro Kusamoto^{1,2} (1. Institute for Molecular Science, 2. PRESTO, JST)

1:35 PM - 2:05 PM

[B303-4pm-03] Spontaneous dissociation of charge-transfer type excitons in organic solid-state films

○Hajime Nakanotani¹ (1. Kyushu University)

2:05 PM - 2:35 PM

[B303-4pm-04] Post-synthetic surface modification of perovskite nanocrystals for LED applications

○Takayuki Chiba¹ (1. Yamagata University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B303-4pm-05] Synthesis strategy of Ag-based multinary quantum dots from the perspective of controlling emission properties

○Tatsuya Kameyama^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2. JST-PRESTO)

3:05 PM - 3:35 PM

Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Phosphine Oxide Ligands Containing Polyaromatic Frameworks

(Faculty of Engineering, Hokkaido University) ○Yuichi Kitagawa

Keywords: Lanthanide complex; Luminescence; Europium; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Sensor

Lanthanides include 15 elements (Figure 1a, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu), which form stable trivalent ions. The lanthanide ions are characterized by an incompletely filled 4f shell (with the exception of Lu(III)). The 4f orbitals are shielded from the surrounding by the filled 5s and 5p orbitals. Therefore, 4f–4f electronic transitions produce sharp emission lines

(full width at half-maximum, (fwhm) < 10 nm).¹⁻² Lanthanide(III) complexes, composed of lanthanide(III) ions (with a luminescent center) and organic ligands (strong light absorbers), provide strong luminescence (Figure 1b–c). Organic ligand design is a key factor for the enhancement of brightness. Recently, I have built some model systems of strongly luminescent lanthanide complexes with phosphine oxide ligands based on polycyclic aromatic hydrocarbons.³⁻⁷ These complexes displayed both bright emission³⁻⁴ and physical sensing properties.⁵⁻⁷ In this presentation, I will showcase a novel molecular design strategy for bright luminescent lanthanide complexes with polyaromatic-based ligands.

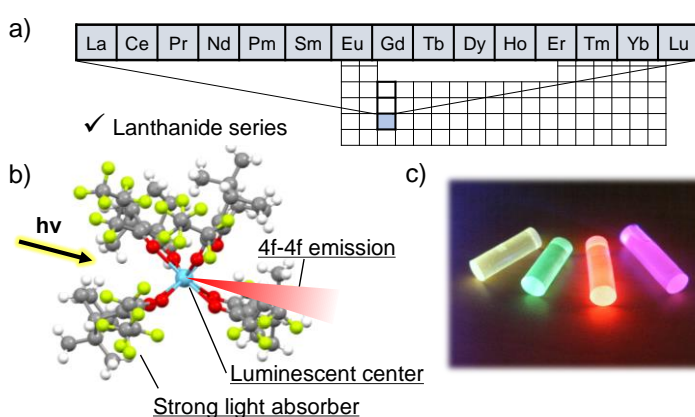


Fig. 1 (a) Lanthanides in the periodic table, (b) Structure of the luminescent lanthanide complex (c) Luminescent photograph based on lanthanide complexes.

- 1) J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **293**, 19-47 (2015).
- 2) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2729–2755.
- 3) Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Dalton Trans.* **47**, 7327-7332 (2020).
- 4) Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Commun. Chem.* **3**, 1–7 (2020).
- 5) Y. Kitagawa, M. Kumagai, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **59**, 5865–5871 (2020).
- 6) Y. Kitagawa, M. Kumagai, P. P. Ferreira da Rosa, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur.-J.* **27**, 264-269 (2021).
- 7) Y. Kitagawa, A. Naito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur.-J.* **27**, 2279-2283 (2021).

Spin-correlated Luminescence of Organic Radicals and Radical-based Metal Complexes

(¹*Institute for Molecular Science*, ²*JST-PRESTO*) ○Tetsuro Kusamoto

Keywords: Radicals; Luminescence; Spin; Magnetic field effect

Introduction

Stable organic radicals have long been considered as non-emissive or highly light-sensitive species. Recent developments of luminescent radicals have revealed their unique emission characteristics based on the doublet states, such as efficient exciton generation in electroluminescent devices and the absence of heavy atom effect.¹ We have developed a highly photostable luminescent radical PyBTM (Figure 1a).² The photofunctions of PyBTM can be enhanced by coordination to metal ions; for example, the photoluminescence quantum yield, fluorescence wavelength, and the stability in the photoexcited state all increases upon coordination to Au¹.³

One of the important challenges that remains unexplored in the studies of luminescent radicals is to develop photofunctions based on the interplay between luminescence and spin, which are difficult (or impossible) for conventional closed-shell photoemissive molecules to achieve. To tackle this challenge, I focus on magnetic-field-controlled photofunctions of radicals as their novel spin-correlated luminescence properties. Here I show recent progress on magnetic-field-responsive luminescence (i.e., magnetoluminescence) of radicals.

Magnetoluminescence of radicals doped into solid matrix

We investigated the emission properties of PyBTM that was doped into host molecular crystals.⁴ The 0.05 wt%-doped crystals displayed luminescence attributed to a radical monomer with a room-temperature emission quantum yield of 89%, which is exceptionally high among organic radicals. A new broad emission band assignable to an excimer emerged at longer wavelength region as the doping concentration increased. The 10 wt%-doped crystals displayed both PyBTM monomer-like and excimer-centered emission bands, and the intensity ratio of the two bands changed drastically by applying a magnetic field of up to 18 T at 4.2 K (Figure 1b). This is the first observation of magnetoluminescence of organic

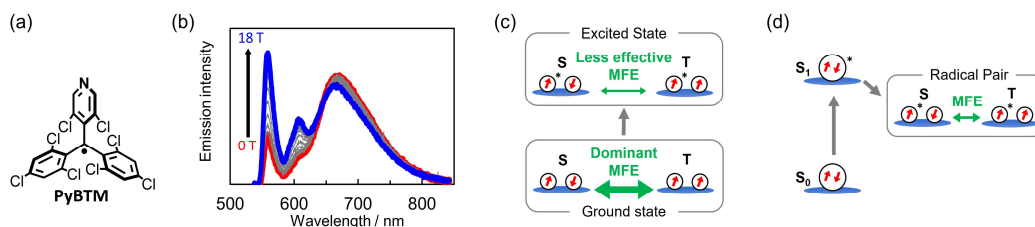


Figure 1. (a) Chemical structure of PyBTM. (b) Magnetic field dependence of emission spectra of 10 wt%-doped crystals at 4.2 K. (c,d) Scheme of magnetic field effects on (c) radicals in the present system and (d) conventional ground-state closed-shell molecules.

radicals. Detailed investigations on time-resolved emission and quantum mechanical simulations allowed to establish a plausible mechanism for the magnetoluminescence, then disclosed the role of the magnetic field; it dominantly affects the spin sublevel population of radical dimers in the ground states.⁵ This situation is distinctly different from that in conventional closed-shell molecules, where the magnetic field modulate their excited-state spin multiplicity (Figures 1c,d). Namely, the spin degree of freedom of ground-state open-shell molecules is a new key for achieving magnetic-field-controlled molecular photofunctions. The magnetoluminescence could also be observed in the other radical or radical-Zn complex doping systems,^{6,7} suggesting the generality of magnetic field effects on the luminescence of radicals.

Magnetoluminescence of radical-based 1D and 2D coordination polymers

Magnetoluminescence was shown to be achieved not only by radicals doped in host matrices but also by radicals periodically arranged in crystal lattices.⁸ The luminescence properties of bisPyTM and trisPyM radicals and their 1D and 2D Zn^{II} coordination polymers (CPs) were investigated (Figure 2). Although solid-state emissions of bisPyTM and trisPyM were not affected significantly by external magnetic field at 4.2 K, those of CPs were greatly modulated. We propose that the reduction of radical–radical interactions in CPs is a key for achieving magnetoluminescence. Because CPs have advantages in the molecular designability and property tunability, including inter-/intramolecular electronic and magnetic interactions, over randomly dispersed doping systems, the methodology developed here would contribute to molecular designs for developing spin-luminescence correlated phenomena.

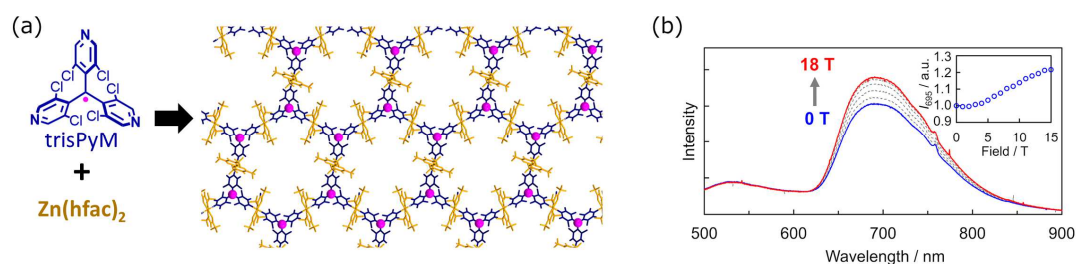


Figure 2. (a) Crystal structure of trisPyM-based 2D CP and chemical structures of its components (b) Magnetic field dependence of emission spectra of the 2D CP at 4.2 K.

1) T. Kusamoto and S. Kimura, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 1445. 2) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11845. 3) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2015, **54**, 3731. 4) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 12711. 5) S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 2025. 6) S. Kimura, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 11195. 7) R. Matsuoka, S. Kimura and T. Kusamoto, *ChemPhotoChem*, 2021, **5**, 669. 8) S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 5610.

Spontaneous dissociation of charge-transfer type excitons in organic solid-state films

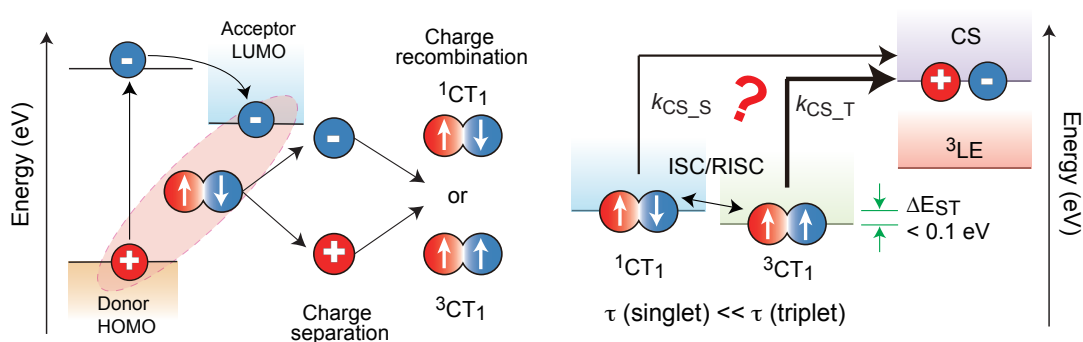
(Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University)

○Hajime Nakanotani

Keywords: charge-transfer type exciton; exciton dissociation; thermally-activated delayed fluorescence; spontaneous orientation polarization

Clarification of the role of the spin-state that initiates exciton dissociation is critical to attaining a fundamental understanding of the mechanism of organic optoelectronics devices. For example, the formation of low-energy triplet excitons *via* recombination of photogenerated carriers is generally considered a major energy-loss pathway in donor–acceptor (D–A) blend-type organic photovoltaics (1), leading to a low carrier extraction yield. Indeed, an excited spin-triplet state with an energy lower than that of excited spin-singlet state is disadvantageous in exciton dissociation. However, a small electron exchange integral results in small singlet-triplet energy splitting in some material systems (2). Therefore, if the energy level of an excited spin-triplet is nearly isoenergetically aligned with that of an excited spin-singlet, the question arises as to which excited spin state is advantageous for the dissociation events following the formation of the exciton (**Fig. 1**).

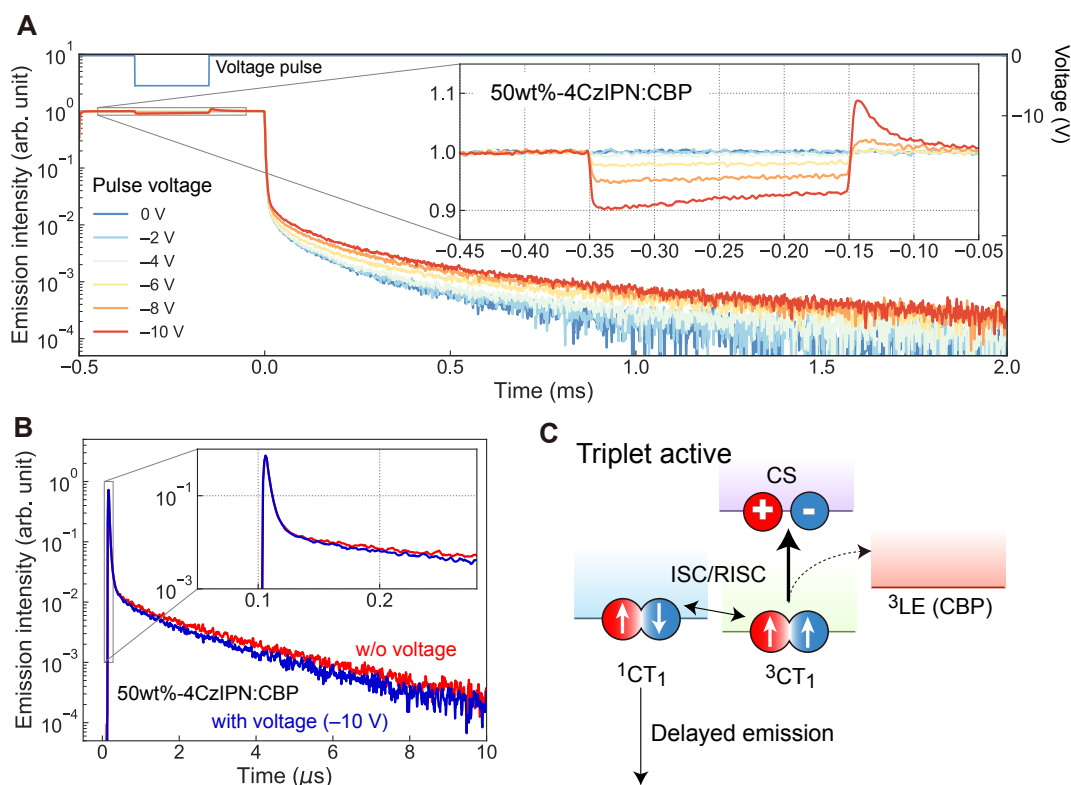
In this work, we therefore focused on the exciton dissociation dynamics of a highly-doped polar organic molecules exhibiting thermally-activated delayed fluorescence (TADF) in host molecules, *i.e.*, 2,4,5,6-tetra(9H-carbazol-9-yl)iso-phthalonitrile (4CzIPN) doped CBP film, because the excited spin-triplet is nearly isoenergetically aligned with that of an excited spin-singlet. **Figure 2a** shows the transient photoluminescence (TRPL) profiles for 4CzIPN:CBP film. After the photoexcitation light was turned off, two components in the emission decay were observed in the measurement time range of ~ 2 ms: an inherent radiative decay due to 4CzIPN and a long-lived emission decay arising from slow recombination of charge carriers dissociated from the 4CzIPN excitons (3). Notably, the excitons of 4CzIPN can also dissociate upon application of an external voltage to the films, and the long-lived emission intensity become stronger with increasing of the voltage,



indicating that the charge carriers generated by the dissociation of excitons can essentially maintain a stable state at least on the millisecond time scale in the film.

We then evaluated the electrical-field-modulated TRPL in the 50-wt%-4CzIPN:CBP film to directly confirm the spin-selective exciton dissociation. The delayed component (intrinsic delayed fluorescence lifetime *via* $^3\text{CT}_1$) in the 50-wt%-4CzIPN:CBP film with a negative voltage was appreciably attenuated compared with that of the device without an electric field, whereas the prompt decay component was unchanged (**Fig. 2b**). These results clearly suggest that the charge separation event after the formation of the excitonic states occurs selectively *via* the excited spin-triplet state and that the dissociation probability of the singlet excitons, contributing to the rapid radiative relaxation, is negligibly low (**Fig. 2c**). In fact, the relaxation time of the PL quenching after applying the external electric field is over several microseconds in the 4CzIPN:CBP film, indicating that the charge carriers are formed slowly (**Fig. 2a**).

We believe that our observations highlight that the charge separation following the exciton dissociation from the triplet CT states rather than the singlet CT states is inherently critical (4). In this presentation, we will discuss the experimental results in more detail.



1) T. M. Clarke, et al., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6736. 2) H. Nakanotani, et al., *Chem. Lett.* **2021**, 50, 938. 3) T. Yamanaka, et al., *Nat. Comm.* **2019**, 10, 5748. 4) T. Yamanaka, et al., (in press)

ペロブスカイトナノ結晶の表面処理と発光デバイスへの応用

(山形大院有機) ○千葉 貴之¹

Post-synthetic surface modification of perovskite nanocrystals for LED applications

(¹Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University,) ○Takayuki Chiba¹

Cesium lead halide perovskites nanocrystals (NCs), CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), have attracted much attention for apply in light-emitting devices (LEDs), owing to their high color purity and narrow full width at half maximum over the entire visible-wavelength range as well as their low-cost solution processing¹⁻³). Recently, metal halide treatment of perovskite nanocrystals (NCs) have explored to improve photoluminescence quantum efficiency (PLQY), colloidal stability, and performance of light-emitting devices (LEDs)⁴⁻⁵). In this work, we demonstrate the lead(II) bromide (PbBr_2) doping CsPbBr_3 NCs by post-synthetic treatment⁵). In general, PbBr_2 is insoluble in non-polar solvent such as toluene. The use of quaternary ammonium salt, didodecyldimethylammonium bromide (DDAB), enabled the complete dissolution of PbBr_2 in toluene. The PbBr_2 -DDAB doping treatment facilitated surface crystal growth and simultaneously enhanced the colloidal stability (more than 6 months). The PbBr_2 doped NCs exhibited a high PLQY (83.9% solution, 66.6% for film), excellent thermal stability, and enhancement of LED performances.

Keywords : perovskite nanocrystal, post-synthetic treatment, light-emitting devices

メタルハライドペロブスカイトナノ結晶 (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は、高い発光量子収率と半値幅の狭い発光スペクトルを示し、塗布成膜が可能であることから、発光ダイオード (LED) 材料として期待されている¹⁻³)。近年、ハロゲンアニオン欠陥の補填や結晶構造の安定化を企図したナノ結晶の表面処理が検討されている⁴)。

本講演では、ペロブスカイトナノ結晶の高い分散安定性と LED 特性の向上を指向した金属ハライド塩のドーピング手法を紹介する⁵)。一般的に、臭化鉛は無極性溶媒であるトルエンに不溶であるが、四級アンモニウム塩を相間移動触媒として添加することで、トルエン中で臭化鉛が溶解することを見出した。合成した CsPbBr_3 と臭化鉛溶液を 80°C にて加熱攪拌し、二次的に結晶成長することで、発光量子収率や分散安定性が向上するとともに、ペロブスカイトナノ結晶 LED の高性能化に成功した。

- 1) T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.-J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, *Nat. Photon.* 12, 681–687 (2018).
- 2) T. Chiba, S. Ishikawa, J. Sato, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Ohisa, J. Kido, *Adv. Opt. Mater.* 2000289 (2020).
- 3) W.-C. Chen, Y.-H. Fang, L.-G. Chen, F.-C. Liang, Z.-L. Yan, H. Ebe, Y. Takahashi, T. Chiba, J. Kido, C.-C. Kuo, *Chem. Eng. J.* 414, 128866 (2021).
- 4) T. Chiba, J. Sato, S. Ishikawa, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Sumikoshi, S. Ohisa, J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 53891 (2020).
- 5) T. Chiba, Y. Takahashi, J. Sato, S. Ishikawa, H. Ebe, K. Tamura, S. Ohisa, J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 45574 (2020).

Synthesis Strategy of Ag-Based Multinary Quantum Dots from the Perspective of Controlling Emission Properties

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST-PRESTO)

○Tatsuya Kameyama^{1,2}

Keywords: Quantum Dots; Semiconductor Nanoparticles; Colloidal Synthesis, Photoluminescence; Band-edge Emission; I-III-VI Semiconductor

The synthesis and application of semiconductor quantum dots (QDs) have recently become one of the main topics of nano-colloidal chemistry. Conventional QDs such as CdSe, CdTe and PbSe have (1) a wide absorption band, (2) a high photoluminescence quantum yield (PL QY), and (3) a controllable energy gap (E_g) due to the quantum size effect. Because of these attractive optical properties, QDs have become key materials for optical and optoelectronic applications such as biological markers, light emitting devices, and solar cells. However, one of the biggest problems of CdSe and PbSe were that they contain highly toxic elements and therefore have limitations for commercial QD-based applications.

To overcome this disadvantage, efforts have been focused on the preparation of multinary semiconductor QDs consisting of a group I-III-VI semiconductor, such as CuInS₂ and AgInS₂. These low-toxic semiconductor QDs having a direct band gap and a large absorption coefficient have been extensively studied as luminescent and absorbing materials. Due to many efforts, these multinary QDs have been developed to show sufficiently strong emission (PL QY > 80%) in visible and the near-infrared (NIR) light regions. Unlike conventional binary QDs, the E_g of I-III-VI-based multinary QDs can be conveniently altered by changing the particle size as well as their chemical composition. Group I-III-VI semiconductors can easily form a solid solution with a group II-VI semiconductor having a similar crystal structure, and the particle composition greatly influences the E_g of QDs.

So far, we have developed I-III-VI-based semiconductor QDs of ZnS-AgInS₂ (ZAIS) solid solution with good PL properties and have been working on the control of their PL wavelength in the visible wavelength region by tuning in their size and chemical composition of the solid solution.¹⁻³ Furthermore, we have found that ZAIS QDs precisely synthesized in this manner are useful not only as light-emitting materials but also as energy conversion materials such as photocatalysts and sensitizers in solar cells. However, further improvements in the optical and photoelectrochemical properties are needed to replace high-quality conventional QDs with these multinary QDs. Recent advances in I-III-VI-based semiconductor QDs and their solid solutions for photoluminescence and photoelectrochemical applications will be present in this presentation.

1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 336. 2) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, 119, 24740. 3) T. Kameyama, *et al.*, *Electrochemistry*, **2018**, 6, 291.

Symposium | Special Program | Messages from Society & Nature to Chemists

[B204-4pm] Messages from Society & Nature to Chemists

Chair, Symposium organizer: Masaharu Nakamura, Kenji Kitayama

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-4pm-01] Carbon Neutrality --- Toward the realization of Regional Circular and Ecological Sphere

○Tokutaro Nakai¹ (1. Ministry of the Environment)

1:10 PM - 2:10 PM

[B204-4pm-02] Can science or chemistry contribute the Mori-wa-Umi-no-Koibito activity?

○Masaru Tanaka¹ (1. Mounse Institute for Forest-Sato-Sea Studies)

2:20 PM - 3:20 PM

カーボンニュートラル 地域循環共生圏社会へ向かって

(環境省) 中井徳太郎○

Carbon Neutrality---Toward the Circular and Ecological Economy
(*Ministry of the Environment*) Tokutaro NAKAI

We are now at a major turning point to a new era, as the world faces the two global crises of the coronavirus pandemic and climate change. With the global move toward climate action. Japan has also declared that it will aim to achieve net-zero emissions and a decarbonized society by 2050. It is now essential to go beyond environmental protection, and to engage into the transition to a new civilization characterized by a sustainable socio-economic system. The Ministry of the Environment, Japan promotes a socio-economic redesign through the three transitions: the transition to a decarbonized society, the transition to a circular economy, and the transition to a self-reliant and decentralized society. In a "Circular and Ecological Economy," different resources are circulated within each region, leading to symbiosis and exchange with neighboring regions according to the unique characteristics of each region .

Keywords : Carbon Neutrality; the Circular and Ecological Economy

我々はコロナと気候危機という二つの危機に直面しており、大きな時代の転換点にいる。気候危機への対応は世界的も大きな動きとなっており、日本でも、2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを宣言している。これからは環境を守ることを大きく超えて、サステナブルな経済社会という新たな文明社会への転換が必要となる。環境省では「脱炭素社会への移行」、「循環経済への移行」、「分散型自然共生社会への移行」という3つの移行を通じた経済社会のリデザインを一層進め、各地域が美しい自然景観等の地域資源を最大限活用しながら自立・分散型の社会を形成しつつ、地域の特性に応じて資源を補完し支え合うことにより、地域の活力が最大限に発揮する「地域循環共生圏」を具現化していくこととしている。

「森は海の恋人」に科学（化学）は応え得るか？**（舞根森里海研究所）田中 克****Could science or chemistry contribute the social movement “The sea is longing for the forest” ? (Moune Institute for Forest-Sato-Sea Studies)**

【Introduction】 We are now in the Anthropocene characterized by climate change. Our world has lost its morality and continues to destroy the environment in a war that human being cannot win. Could science, particularly chemistry, stop the world from spinning out of control? We must relearn the knowledge of our ancestors. It is ordinary citizens, rather than scientists, that normally spearhead these shifts. Could science and chemistry corroborate such a wholistic outlook and contribute to our survival in the Anthropocene era?

【Development】 Japan is an ocean-forest rich country surrounded by many distinct seas and almost completely covered by forests. It can be seen as a primeval earth-life system. There is the ancient knowledge of the fish-breeding forest, a concept that well preserved near-shore forests provide plentiful fish stocks. This has been popularized by “The sea is longing for the forest”, a movement attracting global interest since 1989 and headed by an oyster-culture fisherman, S.Hatakeyama, which asserts that extensive forests can enhance brackish-water biological production along the entire coast.

Specialization in science has rapidly advanced in recent years, resulting in large gaps to our integrated understanding of complex problems, such as global environmental issues. In 2003, a new integrated scientific field of study was created at Kyoto University to expound on the inter-connectedness of forest and sea with the purpose of promoting the restoration of nature and society, called the Connectivity of Hills, Humans and Oceans (CoHHO) Studies.

【Turn】 Two notable studies were conducted relating to the fish-breeding forest concept. One is the “Giant fish-breeding forest” study, which revealed that forests and wetlands along the Amur River unquestionably contribute to enhancing primary production in the *Oyashio* in the northwestern Pacific Ocean, a world rich fishing ground (Shiraiwa, 2011). Another was conducted by Yamashita *et.al* (2021) who investigated estuarine fish fauna using e-DNA and conducted big-data analysis of all environmental and social data in 22 selected rivers all over Japan, finding a direct relationship between forest-cover and number of endangered species. These scientifically support the “The sea is longing for the forest” concept.

【Conclusion】 The author asks, “Can science resolve real environmental issues?” One serious global issue is the division of ecosystems by humans resulting in social discord, such as the construction of huge seawalls in the Isahaya bay and the Sanriku region. To reach a resolution we should conduct trans-disciplinary research combining “The sea is

longing for the forest” and CoHHO Studies, with life, water and circulation as keywords. The author is hopeful that chemistry can contribute to bridging time and space to relearn the forgotten knowledge of ecosystem inter-connectedness of the past to benefit future generations.

Keywords : The Sea is longing for the forest, Connectivity of Hills, Humans and Ocean (CoHHO) studies

【起】“気象危機”に象徴される「人新世」。哲学/理念を見失い、環境破壊という地球生命系に勝ち目のない“戦争”へと突っ走る時代。科学（化学）はこの“暴走”に歯止めをかけ得るか。いまこそ、“先人の知恵”に学び直すことが不可欠と思われる。先人の知恵に基づく価値観は、科学よりは、社会（市民）が先導するのが通例である。包括的であり普遍的な価値観を科学（化学）は実証し、人新世を生き抜くことに貢献できるであろうか？

【承】 我が国は四面を海に囲まれ、森に覆われた脊梁山脈が中軸を走る海洋/森林大国であり、地球生命系の原型とみなせる。千年以上も前から、海辺の森を保全すると水際には生き物が居続け、漁業が存続できるという「魚付き林」思想が根付いて来た。この“先人の知恵”を、川の流域全体の森に広げ、三万本以上の河川を通じて海につながる、すなわち、日本列島全体の森が日本周辺の汽水域を育むと普遍化したのが、気仙沼のカキ養殖漁師畠山重篤の「森は海の恋人」運動（1989年）である。今では世界から注目を集めている。

一方、科学の分野では個別専門分化が進み、地球環境問題のような複合的な問題との間にギャップが拡大した。2003年に京都大学に生まれたのが森から海までの多様なつながりを解きほぐし、壊した自然や社会の再生を目指した統合学「森里海連環学」である。両者は、東日本大震災で破壊された三陸沿岸の生態系と社会の復興に協働を進めつつある。

【転】 この間、“魚付き林”に関わる二つの重要な研究が展開された。一つは北海道大学の白岩孝行らによる「巨大魚付き林研究」であり、極東の大河アムール川流域の湿地や森林が北太平洋北西部、世界三大漁場の親潮海域の生物生産を支えることを実証した。他の一つは、京都大学の山下洋らが、全国22の1級河川を選び、その河口域に生息する魚類を環境DNAにより詳細に分析すると共に、流域の環境、人口、土地利用など可能な限りの情報のビッグデータ解析を行い、森林面積率と河口域の絶滅危惧種数との間に相関を見出し、森林の保全が海の生物多様性につながることを普遍化した。

【結】 科学（化学）は深刻な現実問題の解決に貢献し得るのか？ 筆者の結論は、陸と海の分断の象徴である有明海問題や震災復興の名のもとに陸と海の上に築かれた巨大な防潮堤問題の解決に貢献し得る、社会運動「森は海の恋人」と新たな統合学「森里海連環学」の協働による“超学際研究”の立ち上げと展開である。キーワードは、“命”、水、循環である。時間と空間を超えたつながりの価値観の“再生”に科学（化学）はどのように応え得るかが大きく問われる時代にある。未来世代の幸せとのために叡智を！