

# 投稿論文要旨

2023年10月1日～2024年9月30日

## Autotaxin is a Potential Predictive Marker for the Development of Veno-occlusive Disease/Sinusoidal Obstruction Syndrome after Allogeneic Hematopoietic Cell Transplantation

K. Takemura\*, M. Nakamae\*, H. Okamura\*,  
K. Sakatoku\*, K. Ido\*, Y. Makuuchi\*, M. Kuno\*,  
T. Takakuwa\*, A. Hirose\*, M. Nishimoto\*,  
Y. Nakashima\*, H. Koh\*, K. Igarashi, H. Kubota\*,  
M. Hino\*, H. Nakamae\*

Annals of Hematology, 103, 1705-1715 (2024)

静脈閉塞性疾患/類洞閉塞症候群 (VOD/SOS) は同種造血細胞移植 (allo-HCT) 後の生命を脅かす合併症であり、移植前的高リスク群の層別化は重要である。血清オートタキシン (ATX) 値は、肝類洞内皮細胞からの代謝阻害によって引き起こされる肝線維症患者で上昇することが報告されている。VOD/SOS の病態生理が肝類洞内皮細胞の傷害から始まることを考慮すると、血清 ATX 値の上昇は VOD/SOS の発症に先行する可能性がある。allo-HCT を受けた VOD/SOS 患者 12 人を含む 252 人の患者を対象としたレトロスペクティブ研究が行われた。VOD/SOS の累積発生率は、コンディショニング前の血清 ATX 値 (ベースライン ATX 値) が基準上限値を超えていた群 (高 ATX 群、 $p < 0.001$ ) で高く、1 年累積発生率はそれぞれ 22.7% (95% 信頼区間 [95% CI]、3.1-42.4%) および 3.5% (95% CI、1.1-5.8%) であった。多変量解析において、ベースラインの ATX 上昇は VOD/SOS 発症の独立した危険因子として同定され、既知の危険因子の予測能力に相加効果を示した。さらに、VOD/SOS 関連死亡の発生率は ATX 高値群で高かった (16.7% vs 1.3%;  $p=0.005$ )。血清 ATX は VOD/SOS 発症の潜在的予測マーカーである。

## Serum Autotaxin is a Prognostic Indicator of Liver-Related Events in Patients with Non-alcoholic Fatty Liver Disease

T. Iwadare\*, T. Kimura\*, T. Okumura\*,  
S. Wakabayashi\*, T. Nakajima\*, S. Kondo\*,  
H. Kobayashi\*, Y. Yamashita\*, A. Sugiura\*,  
N. Fujimori\*, T. Yamazaki\*, H. Kunimoto\*,  
S. Shimamoto, K. Igarashi, S. Joshita\*, N. Tanaka\*,  
T. Umemura\*

Communications Medicine, 4, 73 (2024)

血中オートタキシン (ATX) 濃度は、非アルコール性脂肪性肝疾患 (NAFLD) 患者における肝炎活性および肝線維化重症度と相関することが報告されている。本研究の目的は、血清 ATX が NAFLD 患者における肝関連イベント (LRE) を予測できるかどうかを検討した。本研究は生検で証明された NAFLD 患者 309 例を対象としたレトロスペクティブ調査である。全患者を少なくとも 1 年間追跡し、その間に新たに発症した肝細胞癌、肝性脳症、腹水、食道胃静脈瘤などの LRE の有病率を肝生検時の ATX 値との関連で調査した。結果として追跡期間中央値 7.0 年の間に、20 例 (6.5%) に LRE が観察された。LRE を予測するための受信者動作特性曲線下面積および血清 ATX のカットオフ値は、それぞれ 0.81 および 1.227mg/L であった。LRE に関する多変量 Cox 比例ハザードモデルでは、ATX と進行線維症が独立した関連因子として決定された。さらに、非肝関連死を競合イベントとして考慮した競合リスク解析では、ATX (HR 2.29, 95% CI 1.22-4.30,  $p=0.010$ ) が、進行線維症 (HR 8.01, 95% CI 2.10-30.60,  $p=0.002$ ) と共に、LRE に関連する独立因子として同定され、血清 ATX は NAFLD 患者における LRE の予測マーカーとなりうる。

## サンドイッチ法を測定原理に用いたエストラジオール測定試薬の開発

岸 亮太、篠崎悠奈、武藤 悠、北岡憲二  
東ソー研究・技術報告、67、81-88 (2023)

エストラジオールは、主に卵巣機能を把握するためのマーカーであり、小児期や更年期、卵巣機能不全等の低濃度検体測定時には高感度な測定が必要とされている。免疫検査には、サンドイッチ法と競合法の 2 つの測定原理があり、一般的に高感度化にはサンドイッチ法の方が有利である。しかし、エストラジオールなどの低分子抗原の場合は抗体に対して抗原が微小であるため、サンドイッチ法で測定系を構築することが困難であり、従来のエストラジオール試薬では競合法を選択せざるを得なかった。そこで本開発では、磁性微粒子に固定化した抗体とエストラジオールが結合した免疫複合体を高分子抗原として認識する抗体を新規に取得することによって、エストラジオールとしては初となるサンドイッチ法を測定原理とした高感度測定試薬 A I A - パ ッ ク C L h s - E 2 (以下、本試薬) を開発した。本試薬は、当社の従来試薬と比較して優れ

た感度・基本性能を有しており、特に感度に関しては現市場で最も高感度である。競合他社と比較しても優れた感度を有する本試薬によって、不妊治療のモニタリング等に加え、小児や更年期の性腺機能の把握、がんなどの疾患の治療効果の早期判断など新たなエストラジオールの臨床的有用性についても期待される。

### Tissue Factor Pathway Inhibitor 2 as a Serum Biomarker for Endometrial Cancer : a Single-center Retrospective Study

M. Uomoto\*, Y. Ota\*, Y. Suzuki\*, A. Yumori\*,  
H. Narimatsu\*, S. Koizume\*, S. Sato\*, Y. Nakamura\*,  
S. Myoba, N. Ohtake, H. Saji\*, E. Miyagi\*,  
Y. Miyagi\*

*BMC Cancer.*, 24(1), 1058 (2024)

子宮体癌患者 328 例と健常者 65 例について TFPI2 及び既存の婦人科腫瘍マーカー (CA125、CA19-9、CEA) を測定し、子宮体癌の血液診断マーカーとしての有用性を評価した。血清中の TFPI2 値は、他の既存マーカーとは相関がなく独立した指標であることが示され、子宮体癌患者と健常者の間には有意な差が認められた。また、癌のステージ進行に伴い上昇傾向にあり、TFPI2 値が高い患者ほど予後不良となる傾向も確認された。

子宮体癌患者のうち 105 例については、摘出された癌組織検体の免疫染色によって TFPI2 の発現を確認した。血中 TFPI2 値が高い症例ほど組織検体における TFPI2 の陽性率が高くなり、血中 TFPI2 濃度の上昇は癌に由来するものであることが示唆された。

以上の結果から、血清中の TFPI2 測定は子宮体癌の診断・予後予測に有用となる可能性があると思見込まれた。

### Detectability of and Interference by Major and Minor Hemoglobin Variants Using a New-generation Ion-exchange HPLC System with two Switchable Analysis Modes

D. Manita, S. Ogino, S. Marivoet\*, M. Ogura\*

*Practical Laboratory Medicine*, 38, e00346 (2024)

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、ヘモグロビン A1c (HbA1c) の測定およびヘモグロビンバリエーション (Hb-Vars) の検出に臨床検査の分野で広く使用されている。HLC-723GR01 (GR01) は、2 つの切り替え可能な分析モード (Standard Short モード (30 秒/テスト) および Standard Long (Long) モード (50 秒/テスト)) を備える。本論文では、HbA1c の定量

および Hb-Vars の検出における GR01 の 2 つの分析モードの一般的な性能を評価した。

GR01 の 2 つのモードは、HbA1c 濃度が 32 ~ 86 mmol/mol (5.2 ~ 10.0 %) の 4 つのサンプルにおいて、室内変動係数が 1.0 % 以下であった。GR01 と前機種 HLC-723G11 の間には良好な相関性が認められた。主要な Hb-Vars の存在下における HbA1c 検出の結果から、GR01 の Long モードと AF-HPLC との間には強い相関関係 ( $r = 0.986 \sim 0.998$ ) があることが明らかになり、偏差は 0.1 ~ 1.9 mmol/mol の範囲であった。

### ガラス上シリサイド半導体を用いた高効率太陽電池の開発

末益 崇\*

*応用物理*, 92(11), 668-672 (2023)

半導体 BaSi<sub>2</sub> は資源が豊富な元素で構成される禁制帯幅が約 1.3eV の間接遷移型半導体である。光吸収係数が CuInSe<sub>2</sub> 系の薄膜太陽電池用半導体と同様に大きく、13 族および 15 族元素のドーピングにより、伝導型およびキャリア密度の制御が可能である。これまで培ってきた Si 基板上的エピタキシャル膜で得られた知見を活かし、ガラス基板上的薄膜太陽電池への取り組みを紹介する。

### 資源が豊富な元素で構成される薄膜太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 膜のスパッタ成膜

末益 崇\*, 幸田陽一朗, 召田雅実

*東ソー研究・技術報告*, 67, 3-10 (2023)

地球上に豊富に存在する元素で構成される半導体 BaSi<sub>2</sub> は、約 1.3eV のバンドギャップを持つ間接バンドギャップ半導体である。この値は単接合太陽電池に適している。この材料の特徴は、間接遷移半導体であるにもかかわらず、その光吸収係数が CuInSe<sub>2</sub> 系半導体と同程度に大きいことである。さらに、BaSi<sub>2</sub> 膜のキャリアタイプとキャリア濃度は、13 族および 15 族元素のドーピングによって制御可能である。我々は、Si 基板上的エピタキシャル膜から得た知見を活用し、ラジオ周波数スパッタリングによるガラス基板上的薄膜太陽電池へのアプローチを紹介する。

### High-temperature properties of oxide-based ceramic matrix composites fabricated with novel mullite fibers

Y. Nawata, I. Ohta, Y. Hirataka, I. Yamashita

*東ソー研究・技術報告*, 67, 73-80 (2023)

ムライト繊維を使用した酸化物系 CMC である、TCM

-01の耐熱性、高温中での機械的特性、耐熱衝撃性について調査した。1200°Cで1000時間保持した後、TCM-01は強度低下が起こらず、耐熱性は従来の酸化物系CMCよりも優れていた。また、1200°C中での引張強度とクリープ破断時間は、単結晶Ni基超合金および従来の酸化物系CMCより高い特性を示し、1200°Cからの大気クエンチでも強度低下しない優れた耐熱衝撃性を示した。開発した酸化物系CMCは高い耐熱性が要求される環境・エネルギー分野での利用が期待できる。

### High-Gas-Barrier Film for Organic Light-Emitting Diode Lighting

T. Furukawa\*, K. Taira\*, H. Chiba, S. Sugimoto, H. Itoh\*, T. Takahashi\*

ITE Trans. on MTA, 12(1), 133-142 (2024)

In this study, we fabricated high-quality water vapor barrier films using HMDSO, TG-41, or both as precursors. The barrier layer was deposited on polyethylene naphthalate or polyethylene terephthalate using roll-to-roll plasma-enhanced chemical vapor deposition. The barrier film fabricated using TG-41 as the precursor had high transparency.

### Enhancement of the hydrophobicity and oleophobicity of a polyurethane coating using a fluorine-free polyfarnesene-based polyol

Y. Shiraki

Journal of Applied Polymer Science, 141 (9), e55010, (2024)

フッ素やケイ素を含まない撥水/撥油性ポリウレタンを開発した。バイオベース原料から合成されるポリファルネセンポリオールを用いたポリウレタン(HHPF PU)は、代表的な撥液材料であるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)よりも高い撥液性を示す。HHPF PUの水およびn-ヘキサデカンの接触角はそれぞれ119°、68°であるのに対し、PTFEでは108°、46°である。X線反射率(XR)と原子間力顕微鏡(AFM)での解析から、HHPF PUの塗膜表面には低密度な層が存在し、この層が撥液性に寄与すると考えられる結果を得た。

### Formation of Aluminum Oxide Polycrystalline Layer inside Porous

#### Membrane by Spray Method and its Application

M. Imai\*, T. Kubota\*, A. Miyazawa, M. Aoki\*,

H. Mori\*, Y. Komaki\*, K. Yoshino\*

Crystals 2024, 14, 195 (2024)

本研究では、リチウムイオン電池で使用されるセパレータの耐熱性を向上させる検討を実施。従来はセパレータの表層に金属酸化物粉のコート層を設けることで、セパレータの耐熱性を向上させる技術が知られている。しかしながら、コート層の形成によって、電池の体積が増加し、体積エネルギー密度が低下することが課題であった。そこで、本研究ではメチルアルミノキサンをセパレータ内部に含浸・乾燥する検討を行い、膜内部にサブミクロンの酸化アルミ層を形成させることに成功した。その結果、高温環境でもセパレータの収縮が抑制され、耐熱性の向上が確認された。

### 資源が豊富な元素で構成される薄膜太陽電池材料 BaSi<sub>2</sub> 膜のスパッタ成膜

末益 崇\*, 幸田陽一朗, 召田雅実

月刊JETI, 4月号, 15-22 (2024)

地球上に豊富に存在する元素で構成される半導体 BaSi<sub>2</sub> は、約 1.3eV のバンドギャップを持つ間接バンドギャップ半導体である。この値は単接合太陽電池に適している。この材料の特徴は、間接遷移半導体であるにもかかわらず、その光吸収係数が CuInSe<sub>2</sub> 系半導体と同程度に大きいことである。さらに、BaSi<sub>2</sub> 膜のキャリアタイプとキャリア濃度は、13 族および 15 族元素のドーピングによって制御可能である。我々は、Si 基板上的エピタキシャル膜から得た知見を活用し、ラジオ周波数スパッタリングによるガラス基板上的薄膜太陽電池へのアプローチを紹介する。

### 新規組織制御技術を用いた高耐熱酸化物系 CMC の開発

太田郁也, 縄田祐志, 平高 遥, 山下 勲

FC レポート, 42(3), 117-120 (2024)

酸化物系 CMC は SiC 等の非酸化物系 CMC に比べ、材料コストが低く、製造プロセスもシンプルなことから、航空・宇宙用途のみならず汎用的な工業用耐熱部材への適用も期待されているが、酸化物系 CMC の最大の課題は、耐熱性が低いことであり実用化の大きな障壁となっていた。我々は粒成長を阻害する元素を繊維へ均質にドーピングする独自の組織制御による耐熱化技術(Uniform Doping Method: UDM)の開発に成功し、酸化物系 CMC の大幅な耐熱性向上を実現した。この技術を用いて開発した酸化物系 CMC は、大気中 1200°C で 1000 時間熱曝露しても強度が低下することなく、従来酸化物系 CMC に比べ大幅に高い耐熱性を

実現した。開発した高耐熱酸化物系 CMC は高い機械特性を有し、従来の酸化物系 CMC や耐熱合金では困難な高温部位への適用が可能であり、タービンエンジン部材のみならず汎用的な耐熱部材として、エネルギー削減や CO<sub>2</sub> 削減関連技術への貢献も期待できる。

#### Direct observation of the fracture mechanism at polyurethane/polyolefin adhesive interfaces involving needle-like polyolefin crystals

Y. Shiraki, K. Ito\*, H. Yokoyama\*

Polymer, 308, 127380 (2024)

ポリウレタン/ポリオレフィン接着界面を針状ポリオレフィン結晶を用いて釘を打った様に物理的に固定する「釘打ち接着」について、剥離時の破壊メカニズムを解析した。針状ポリエチレン結晶は分子鎖の伸びと切断を伴う延性破壊を起こし、比較的高い剥離強度を示す。これに対し、針状ポリプロピレン結晶はクレーズの形成とともに針状結晶が折れる脆性破壊を起こし、剥離強度は比較的低い。針状結晶を形成するポリオレフィンの物性が接着性能に影響することを明らかにした。

#### Nonplanar Nanographene: A Hydrocarbon Hole-Transporting Material That Competes with Triarylaminines

Y. Morinaka, H. Ito\*, K. J. Fujimoto\*, T. Yanai\*, Y. Ono, T. Tanaka, K. Itami\*

Angewandte Chemie International Edition,

DOI: 10.1002/anie.202409619 (2024)

ナノカーボン類の一つである非平面の炭化水素系材料 (HBT) を正孔輸送材料に用いた有機 EL デバイスが、代表的なトリアリールアミン類に匹敵する性能を示すことを発見した。その性能の根拠となる HBT の特徴を、量子化学計算や、固体膜の分析により解明した。本研究をきっかけに、これまでほとんど検証されていない分子ナノカーボン科学と有機電子デバイス分野の融合研究の発展が期待できる。

#### A materials informatics driven fine-tuning of triazine-based electron-transport layer for organic light-emitting devices

K. Sato\*, K. Hattori, F. Uehara, T. Kitaguni\*, T. Nishiura\*, T. Yamagata\*, K. Nomura, N. Matsumoto, T. Tanaka, H. Aihara\*

Scientific Reports, 14, Article number:4336 (2024)

マテリアルズインフォマティクス (MI) は、有機発

光ダイオード (OLED) 関連材料の開発において優れた特性を有する有望な化合物を見つけるために活用され、その有効性が示されてきた。

一方で、従来行われてきた分子構造の最適化は、依然として多くの試行錯誤を伴っている。これは、実用化のために必要なすべての特性を、単一の分子に付与することが困難なためである。

本研究では、機械学習 (ML) 技術を用いて、トリアジン系電子輸送材料のファインチューニングを試みた。電子移動度とガラス転移温度に関して、トリアジン誘導体に特化したデータセットを用いて予測モデルを作成し、これらのモデルが高い予測精度を示すことを確認した。さらに、密度汎関数計算からの記述子を加えることで、ガラス転移温度の予測精度が改善されることを確認した。本研究で示す多段階のスクリーニングによって、高い電子移動度とガラス転移温度を両立する有望なトリアジン誘導体の抽出に成功した。初期探索空間 3,670,000 化合物から抽出した 9 つのトリアジン化合物を合成し、各特性を確認したところ、予測特性と一致した。最も優れた電子移動度とガラス転移温度を示した T2-6970 を OLED の電子輸送層として適用し、素子評価を行ったところ、OLED の電流効率と寿命に優れることを確認した。

#### リチウムを用いたメカノケミカル脱水素環化反応：時間、コスト、溶媒を低減したナノグラフェンのスケラブルな合成手法

伊藤英人\*, 藤代葉奈\*, 森中裕太, 小野洋平, 田中 剛, L. T. Scott\*, 伊丹健一郎\*

東ソー研究・技術報告, 67, 21-33 (2023)

多環芳香族炭化水素、多環複素式芳香族化合物、ナノグラフェン類の合成に有用な脱水素環化反応を、メカノケミカル法によって達成した。本手法は有機溶媒を必要としないため、ユーザーフレンドリーかつエコフレンドリーな合成手法として期待できる。さらに、難溶性がネックとなり合成が未踏だった分子群へのアクセスも可能であり、例として、世界最長無置換リレンであるクインタリレン ([5] リレン) の合成にも本手法が効力を発揮することを明らかにした。

#### Adhesion to untreated polyethylene by diffusion: Effect of polyurethane adhesive molecular weight on polyethylene penetration

Y. Shiraki, N. L. Yamada\*, K. Ito\*, H. Yokoyama\*

Polymer, 302, 127073 (2024)

従来接着が困難であった未処理のポリエチレンに接

着できるポリウレタン接着剤を開発した。Miscibility window 理論に基づいて設計したポリウレタンは、熱処理によってポリエチレン中に拡散し、これらポリマー間で絡み合いを起こすことで接着する。ポリウレタンの分子量を小さくするとポリエチレンの融点よりも低い温度で十分な拡散が可能となるが、ポリウレタン接着層の機械強度低下を招く。そのため、拡散性と機械強度を両立できる最適な分子量を確認した。

### フッ素やケイ素を使わない撥水／撥油性ポリウレタンコーティングの開発

白木慶彦

ポリウレタンの材料設計、環境負荷低減と応用事例、160-164 (2024)

従来撥液性材料としてフッ素樹脂が多く使われてきたが、環境負荷への懸念から使用が難しくなりつつある。しかし、フッ素を含まない撥液性材料は限られている。本稿ではポリマーの高次構造を利用する新しい撥液材料の設計方法を紹介する。代表的な撥液材料であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) よりも高い撥液性を示す、バイオベース原料を用いたポリウレタンの評価結果とその撥液メカニズムを示す。

### 未処理ポリエチレン／ポリプロピレンへの接着技術

白木慶彦

ポリウレタンの材料設計、環境負荷低減と応用事例、165-169 (2024)

ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンには世界で最も消費されるプラスチックである。これら材料の課題として、難接着性である点が知られている。本稿では我々が開発した拡散を利用する接着方法について紹介する。Miscibility window 理論に基づいて設計したポリウレタン接着剤は、針状ポリオレフィン結晶の形成を伴う物理的な「釘打ち接着」、または拡散と絡み合いを利用する接着を起こし、従来困難であった未処理ポリオレフィンへの接着を可能とする。

### Control of hole concentration in sputter-deposited BaSi<sub>2</sub> films by B implantation and its application to p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si solar cells

T. Sato\*, S. Aonuki\*, H. Takenaka\*, D. Rui\*, K. Kido\*, H. Hasebe\*, S. Narita\*, Y. Koda, M. Mesuda, K. Toko\*, T. Suemasu\*

Materials Science in Semiconductor Processing, 175, 108296 (2024)

珪化バリウム (BaSi<sub>2</sub>) は薄膜太陽電池への応用が期

待されており、スパッタリングなどの大面積堆積技術で形成された BaSi<sub>2</sub> 膜のキャリアタイプとキャリア濃度の制御が重要である。しかし、n 型または p 型の不純物ドーブ BaSi<sub>2</sub> 膜は、スパッタリングでは実現されていない。本研究では、Si(111) 基板の上に 0.2 μm 厚の BaSi<sub>2</sub> 膜をスパッタリングで形成し、BF<sub>3</sub> を使用した B のイオン注入と、その後の Ar 雰囲気中 1000°C でのポストアニールによって正孔濃度の制御を実現した。10<sup>14</sup> および 10<sup>15</sup> のドーズ量では、アニール時間 (ta) の増加に伴い正孔濃度が継続的に増加し、ta > 4 分で約 10<sup>18</sup> および 10<sup>19</sup> に達した。これは、スパッタ堆積 BaSi<sub>2</sub> 膜における正孔濃度制御の初めての実証である。フォトルミネッセンスとラマンスペクトルの両方から、注入による損傷は ta ≈ 1 分でポストアニールによって回復したことが明らかになった。また、B 注入 p-BaSi<sub>2</sub>/n-Si ヘテロ接合太陽電池の動作も実証された。

### Film properties affecting the photoresponsivity of polycrystalline BaSi<sub>2</sub>

#### films formed by radio-frequency co-sputtering

K. Kido\*, H. Takenaka\*, H. Hasebe\*, D. Rui\*, M. Mesuda, K. Toko\*, T. Suemasu\*

Materials Science in Semiconductor Processing, 176, 108301 (2024)

珪化バリウム (BaSi<sub>2</sub>) は薄膜太陽電池への応用が期待されている。そのため、スパッタリングなどの大面積堆積技術によって高い光応答性を持つ BaSi<sub>2</sub> 膜を形成することが、太陽電池応用において非常に重要である。BaSi<sub>2</sub> および Ba ターゲットの高周波 (RF) 同時スパッタリングを行い、600°C で Si(111) 基板の上に厚さ 0.4 μm の多結晶 BaSi<sub>2</sub> 膜を形成した。BaSi<sub>2</sub> ターゲットの RF 電力を 70W、Ba ターゲットの RF 電力を 30W に設定した場合、バイアス電圧 0.5V の下で波長 800nm において光応答性は 1.4 A W<sup>-1</sup> の高値に達した。最も高い光応答性は、結晶粒が大きく、比較的小さい二乗平均平方根 (RMS) 電位変動を持つ試料で得られ、これによりキャリア移動度が高くなった。

### Thermoelectric properties of sintered Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> crystals and search for impurities to control conductivity type by firstprinciples calculation

K. Kajihara\*, Y. Koda, T. Ishiyama\*, S. Aonuki\*, K. Toko\*, S. Honda\*, M. Mesuda, T. Suemasu\*

J. Appl. Phys., 135, 075107 (2024)

本研究では、Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> の基本特性を実験的および計算的観点から詳細に調査した。アルゴン雰囲気下でアー

ク溶解装置により形成された多結晶  $\text{Ba}_2\text{AgSi}_3$  を粉末に粉碎し、その後、スパークプラズマ焼結法を用いて粉末試料を焼結した。n 型および p 型の両方の試料が得られたが、これは化学量論組成からのわずかな偏差による可能性がある。 $\text{Ba}_2\text{AgSi}_3$  のエネルギーバンドギャップは、電気伝導率の温度依存性から約 0.17 eV と測定され、第一原理計算による結果と一致した。焼結試料は、n 型試料で 307 K において  $-273 \mu\text{V K}^{-1}$  の高いゼーベック係数と  $0.38 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  の高いパワーファクターを示した。p 型試料では、320 K においてそれぞれ  $217 \mu\text{V K}^{-1}$  および  $0.23 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  であった。不純物ドーパ  $\text{Ba}_2\text{AgSi}_3$  の電子構造も、第一原理計算を用いて不純物原子の挿入位置を調査するために議論された。計算結果は、Si サイトにおける B (P) の置換がフェルミレベルをシフトさせ、p 型 (n 型) 半導体に変換することを示唆している。一方、Ba または Ag サイトへの B または P の置換は、形成エネルギーの観点から発生しにくいことが示唆された。

#### Specific peptide conjugation to a therapeutic antibody leads to enhanced therapeutic potency and thermal stability by reduced Fc dynamics

M. Kiyoshi\*, M. Nakakido\*, A. Rafique\*, M. Tada\*, M. Aoyama\*, Y. Terao, S. Nagatoishi\*, H. Shibata\*, T. Ide, K. Tsumoto\*, Y. Ito\*, A. Ishii-Watabe\*

Scientific Reports, 13, 16561 (2023)

抗体薬物複合体は、様々ながんを闘うための強力なツールです。治療用抗体への薬物複合体は、疎水性やエフェクター機能などの分子特性を変化させることが多く、品質の低下につながります。抗体の分子特性を維持する薬物複合体化方法論を開発するために、Fc 領域への複合体化のための特定のペプチドを設計しました。モデル抗体としてトラスツズマブ、ペイロードとしてキレート剤 (DOTA) を使用しました。興味深いことに、ペプチド/DOTA 複合体化トラスツズマブは、抗体依存性細胞傷害 (ADCC) の増強と熱安定性の増加を示しました。詳細な構造および熱力学的分析により、複合体化ペプチドが「くさび」のように Fc ダイナミクスをブロックすることが明らかになりました。(1) 分子エントロピーの減少が ADCC の増強をもたらし、(2) Fc 変性のブロックが熱安定性の増加をもたらすことを明らかにしました。したがって、私たちの方法論は、薬物結合だけでなく、ADCC と熱安定性を高めるための治療用抗体の強化にも優れていると考えています。

#### Quantitative analysis of antibody aggregates by combination of pinched-flow fractionation and coulter method

S. Nagatoishi\*, T. Toyoshima, K. Furukawa, K. Tsumoto\*

Analytical Biochemistry, 681, 115331 (2023)

タンパク質の医薬品開発においては、凝集を評価するために複数の分析方法が推奨されており、より定量的でより簡便なサブミクロン粒子の分析技術の開発が期待されています。本研究では、サブミクロンサイズの粒子の濃度を分析するために、ピンチフローフラクショネーション (PFF) 法とコールター (Coulter) 法を組み合わせたピンチフローフラクショネーション (PFF) -コールター法を紹介します。PFF 法は、粒子をサイズごとに分離します。分離された粒子は、コールター法を使用して個別に検出されます。私たちは、PFF-コールター法を利用して、標準粒子を使用して粒子濃度を定量的に分析し、検出限界、変動性、理論値と測定値の相関を評価し、異なる粒子サイズの混合物を分析しました。PFF-コールター法では、0.2~2.0  $\mu\text{m}$  の粒子サイズの定量分析が可能です。定量可能な重量濃度範囲は  $2.5 \times 10^{-2}$ –50  $\mu\text{g/mL}$ 、個数濃度範囲は  $10^4$ – $10^{10}$  粒子/mL でした。サンプル量は少量でした (<10  $\mu\text{L}$ )。PFF-Coulter 法は、従来の測定技術によるデータを補完する定量分析が可能であり、既存のサブミクロンサイズの粒子分析技術と組み合わせて使用すると、より正確な粒子分析が可能になります。

#### Engineering a highly durable adeno-associated virus receptor for analytical applications

K. Yoshida, Y. Tsunekawa\*, K. Kurihara, K. Watanabe, Y. Makino-Manabe, M. Wada\*, T. Tanaka, T. Ide, T. Okada\*

Molecular Therapy Methods & Clinical Development, 31, 101157 (2023)

Adeno-associated virus (AAV) is a major viral vector used in gene therapy, and the universal AAV receptor (AAVR) is an essential receptor for multiple AAV serotypes. The quantification of the vector-binding ability of AAV to AAVR could be an important quality check for therapeutic AAV vectors, thus, we created an affinity chromatography column with an engineered AAVR showing high durability against acid while retaining its AAV-binding activity. This affinity column can be used in process development for quality checks, quantitating capsid titers, and affinity purification of

AAV vectors.

### 抗体のアフィニティークロマトグラフィーと技術進展

田中 亨

化学工学, 87(12), 553-555 (2023)

アフィニティークロマトグラフィーは分離対象への特異的な親和性を有する捕捉基(リガンドと呼ばれる)を利用したクロマト分離技術である。今日では、His タグ(6個程度の連続したヒスチジンを含む構造)を導入したリコンビナントタンパク質をNiキレート樹脂でアフィニティ分離する方法が遺伝子工学分野で汎用されるなど、バイオ研究に欠かせないツールとなっている。また、産業利用の点から見ると、2000年頃から加速度的に実用化が進む抗体医薬品の精製にプロテインAなどをリガンドとしたゲルが広く利用されている。本稿では、抗体医薬品のアフィニティークロマトグラフィーにスポットを当て、特に、プロテインAクロマトやFc $\gamma$ RIIIaクロマトについて詳述する。また、さらなる効率的なクロマト分離を目的に近年注目される連続クロマト技術についても解説する。

### Impact of single-residue mutations on protein thermal stability: The case of threonine 83 of BC2L-CN lectin

M. Hoya\*, R. Matsunaga\*, S. Nagatoishi\*, T. Ide, D. Kuroda\*, K. Tsumoto\*

International Journal of Biological Macromolecules, 272(1), 132682 (2024)

三量体レクチン BC2L-CN の熱安定性を調べたところ、フコース結合ループに位置する残基 83 (元々はトレオニン) を変異させると、熱安定性が大幅に変化することがわかりました。変異体は示差走査熱量測定法と等温マイクロ熱量測定法を使用して分析されました。ほとんどの変異でオリゴ糖 H タイプ 1 に対するタンパク質の親和性が低下しましたが、6 つの変異では融解温度 ( $T_m$ ) が 5 °C 以上上昇しました。1 つの変異 (T83P) では、 $T_m$  値が 18.2 °C 上昇しました (T83P,  $T_m = 96.3$  °C)。分子動力学シミュレーションでは、調査した熱安定性変異体 T83P、T83A、および T83S では、残基 83 を含むループの変動が減少しました。T83S 変異では、セリンの側鎖ヒドロキシル基が近くの残基と水素結合を形成し、側鎖の動きが制限されたために変動が減少し、熱安定性が向上したことを示しています。残基 83 は、異なるプロトマーの同等のループの界面および上流端近くに位置しているため、この残基による変動はループ全体に伝播する可

能性があります。単一のアミノ酸変異による熱安定性の劇的な変化に関する研究は、タンパク質構造、特にオリゴマータンパク質の構造の合理的設計に有用な洞察を提供します。

### BTX プラントへの高度制御導入

嶋 孝晃

アロマティックス, 76(夏季号), 18-22 (2024)

BTX プラントでは、主原料である分解ガソリンを自社のエチレンプラントから受入れており、その流量や組成は常に変動している。そのため、オペレーターによって各運転条件を都度調整しているが、プラント全体の運転条件を木目細かく調整するまでに至っていない。そこで、2022 年度より常に運転条件を設備と品質の制約条件に近づけた省エネ運転を目指し、高度制御を BTX プラントの前蒸留工程と抽出工程に導入した。本稿では、高度制御の導入効果を報告する。

### Rheological Properties of poly (Lactic acid) modified by Cellulose Acetate Propionate

T. Kimura\*, T. Takeuchi\*, P. Phulcard\*, P. Pichaipanich\*, D. Kugimoto, S. Kouda, T. Kida\*, M. Yamaguchi\*

Journal of Polymers and the Environment, 32(4), 1849-1859 (2023)

The effect of the addition of cellulose acetate propionate (CAP) on the rheological properties of poly (lactic acid) (PLA) was studied. The blend of CAP and PLA had a phase separation structure, but a small amount of CAP was dissolved in PLA. NEET CAP showed significant strain hardening in transient elongation viscosity. This is due to the presence of CAP crystals at the processing temperature. The CAP chain dissolved in PLA also strain hardened the elongated viscosity of the blend, demonstrating that CAP, a biomass-derived plastic, is an excellent processing improver for PLA.

### EVA 系改質剤を用いた複合プラスチックリサイクル

釘本大資、福原由紀、菊地元三

プラスチックのリサイクルと再生材の改質技術, 352-357 (2024)

多層フィルムなどの複合プラスチックは、溶融混練すると異種素材同士の相溶性が悪いことから物性が著しく低下するため、ほとんどマテリアルリサイクルされていない。本稿では当社が開発した EVA 系相溶化剤を用い、複合プラスチックのマテリアルリサイクルを

検討した事例について紹介する。EVA系相溶化剤の添加により、PE/PAやPE/PETなどをリサイクルした樹脂の物性が向上し、フィルムのような薄膜用途への再利用も期待される。

### 「サスティール<sup>®</sup>」(PPS)の自動車用途展開

尾崎 想

ポリマー TECH、21、17-22 (2024)

近年、自動車の電動化に伴い、ポリフェニレンスルフィド(PPS)の自動車部品用途への適用が拡大している。東ソーでは、市場の要求に応えるべく、様々な新グレードを開発、上市してきた。本稿では、自動車用途での採用が始まり、適用部品の拡大が期待されるグレードとして、①射出成型により金属とPPSの複合化を可能とする「金属接合グレード」、②自動車の高電圧化に対応する「耐トラッキング性グレード」、③耐冷熱衝撃性に優れた「高韌性グレード」を紹介する。

### 二液硬化型接着剤用ウレタン樹脂

篠塚祐志、相澤考宏

東ソー研究・技術報告、67、89-92 (2023)

ウレタン樹脂の相構造制御により、高剛性と高韌性を達成。繰り返し荷重への体制も高い水準であった。本作用機構をAFM弾性率マッピングの詳細な解析からあきらかとした。

### 環境対応型ポリウレタン系地盤注入材の浸透性と改良固結体の特性評価

赤木寛一\*、戸谷哲大\*、齋藤拓未\*、岸本龍介、中島 智

東ソー研究・技術報告、67、11-20 (2023)

In the chemical injection method, the characteristics of polyurethane injection materials is as follows; short solidification time, exhibiting the high strength, and so on. However, the mechanism of penetration, foaming and solidification during injection into the ground is unclear, in addition, concerned about the impact on the surrounding environment. In this report, injection tests into simulated ground for evaluating the penetration performance, and aging degradation evaluation tests for confirming strength and elution are conducted.

### Sustainable Synthesis of Diethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Ethanol Featuring Acetals as Regenerable Dehydrating Agents

W. S. Putro\*, S. Ijima\*, S. Matsumoto, S. Hamura,

M. Yabushita\*, K. Tomishige\*, N. Fukaya\*, J. Choi\*

RSC Sustainability, 2, 1613-1620 (2024)

Diethyl carbonate (DEC) was sustainably synthesized from CO<sub>2</sub> and ethanol in the presence of acetals as regenerable organic dehydrating agents and dibutyltin (IV) oxide as a catalyst under optimized conditions. DEC yield increased in the presence of the Lewis-acidic acetal hydrolysis promoter. Acetal regenerability was strongly impacted by the ethanol/acetone ratio, molecular sieve amount, and the type of acetal regeneration catalyst, e.g., an acidic ion exchange catalyst showed high activity and stability for the regeneration of various acetals.

### Dialkyl Carbonate Synthesis Using Atmospheric Pressure of CO<sub>2</sub>

H. Koizumi\*, H. Nagae\*, K. Takeuchi\*, K. Matsumoto\*, N. Fukaya\*, Y. Inoue, S. Hamura, T. Masuda, J. Choi\*

ACS Omega, 9, 25879-25886 (2024)

We present an environmentally friendly method for producing dialkyl carbonate from low-concentration and low-pressure CO<sub>2</sub> via a dehydration condensation approach. This method involves the formation of monoalkyl carbonate using a strong organic base and alcohols, tetraalkyl orthosilicates as dehydrating agents, and CeO<sub>2</sub> as the catalyst. Using the method, 39 and 30% of diethyl carbonate yields were accomplished with only 100 and 15 vol % CO<sub>2</sub> gas bubbling at atmospheric pressure, even under reaction conditions with no large excess of either CO<sub>2</sub>, alcohol, or dehydration agent.

### 活性陰極の過電圧低減技術開発

鶴戸泰介、篠原彰太、坂本健二、末次和正

東ソー研究・技術報告、67、65-67 (2023)

食塩電解の省エネに貢献する活性陰極の過電圧低減技術を開発した。活性陰極は運転中の不純物付着により徐々に過電圧が上昇するため、電極表面に付着した不純物を除去する技術を開発し、運転中に上昇した過電圧を低減した。また、既存の活性陰極に比べ不純物の影響を抑え、初期過電圧もさらに低減した新型活性陰極を開発した。

### Production of Sustainable Aviation Fuel by hydrocracking of n-heptadecane using Pt-supported Y-zeolite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts



S. Mitsuoka\*, N. Matsuda\*, K. Murata\*,  
T. Hashimoto\*, N. Chen, Y. Jonoo, S. Kawabe,  
K. Nakao, A. Ishihara\*

ACS Omega 2024, 9, 3669-3674 (2024)

Hydrocracking of Fischer-Tropsch (FT) wax from biomass to produce the sustainable aviation fuel has been one of the key reactions. In the present study, a HY-zeolite based Pt (0.5 wt %) catalyst was tested for hydrocracking of n-heptadecane using a fixed-bed flow reactor at a H<sub>2</sub> pressure of 0.5 MPa, H<sub>2</sub> flow rate of 300 mL/min and WHSV of 2.3 h<sup>-1</sup>. Fine-tuning of the temperature to 295 °C achieved the highest selectivity of 74% for the jet fuel fraction C8-C15 with the high conversion of 99%. The jet fuel yield reached 73%, which was almost an ideal maximum yield of 75%.

#### Effect of Interfacial Oxide Layers on Self-Doped PEDOT/Si Hybrid Solar Cells

A. Saha\*, R. Oshima\*, D. Ohori\*, T. Sasaki\*,  
H. Yano, H. Okuzaki\*, T. Tokumasu\*, K. Endo\*,  
S. Samukawa\*

Energies 2023, 16(19), 6900 (2023)

PEDOT:PSS/Si hybrid photovoltaic cells have been attracting attention as a potential way to simplify the manufacturing process. Control of the PEDOT/Si interface is also one of the primary ways to ensure the improved performance and lifetimes of multijunction devices, such as perovskite/Si tandem solar cells. In this work, the effects of the interfacial silicon oxide layer were investigated by creating a novel and controllable neutral beam oxide interlayer with different thicknesses. A novel self-doped PEDOT (S-PEDOT) was used to improve interfacial contact.

#### Evaluation of Stability and Cytotoxicity of Self-Doped PEDOT Nanosheets in a Quasi-Biological Environment for Bioelectrodes

H. Taniguchi\*, M. Nagata\*, H. Yano, H. Okuzaki\*,  
S. Takeoka\*

ACS Applied Polymer Materials, 6(3), 1645-1652 (2024)

PEDOT:PSSはフレキシブルセンサーに最も多く使用される有機導電材料であるが、二次的な相互作用によって導入されているPSSや界面活性剤の膨潤や溶出に起因する課題が存在するため湿潤な生体環境における長期間の使用は困難である。我々はドーパントとして機能するスルホン酸基がPEDOT骨格に直接共有

結合した構造を持つSelf-doped PEDOT (S-PEDOT)を用いて、導電性ナノシートとしての性能の安定性と細胞毒性を評価した結果、S-PEDOTナノシートが生体環境下で使用可能な低侵襲生体電極として機能することが示唆された。

#### Highly conductive self-doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) fibers fabricated by one-step wet-spinning

S. Hayashi, A. Tomioka\*, Y. Jing\*, H. Yano,  
H. Okuzaki\*

Journal of Fiber Science and Technology, 80(6), 131-136 (2024)

一段階の湿式紡糸により、完全溶解している自己ドーパ型のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(S-PEDOT)水溶液から導電性繊維を作製した。S-PEDOT繊維はスピナレットから押し出される間に繊維軸に沿って配向した結晶構造を示し、電気的および機械的特性が大幅に改善された。S-PEDOT水溶液の濃度が1.5 wt%で湿式紡糸したS-PEDOT繊維の電気伝導率は1450 S/cmに達し、キャスト膜(946 S/cm)と比べて高いことがわかった。更にS-PEDOT繊維はキャスト膜と比較して優れた機械的特性を示し、S-PEDOT繊維のヤング率は4.0 GPa、引張強度は297 MPaであった。

#### Unraveling the relationship between aging conditions, properties of amorphous precursors and CHA-type zeolite crystallization

Y. Okada\*, Y. Sada\*, S. Miyagi\*, H. Yamada\*,  
K. Ohara\*, Y. Yanaba\*, M. Yoshioka, T. Ishikawa,  
Y. Naraki, T. Sano\*, T. Okubo\*, R. Simancas\*,  
T. Wakihara\*

Microporous and Mesoporous Materials (in press)

合成原料であるSi源およびAl源のエージングの条件が得られるCHA型ゼオライトに及ぼす影響を検討した。エージングを高温、高アルカリ、長時間行うとより低SAR組成のCHAとなる傾向が確認された。特に低温、高アルカリで短時間エージングを行うとAlが4配位となった状態になりやすく、短時間でゼオライトが結晶化できることが明らかとなった。

#### 燃焼排ガス向けNOx耐久性CO<sub>2</sub>回収アミンの開発

東 知佳、山本 敦、荘野智宏

東ソー研究・技術報告、67、47-50 (2023)

アミン水溶液を用いる化学吸収法は低圧排ガスに含まれる低濃度CO<sub>2</sub>の回収システムに有効である。しかし、アミン化合物の多くは窒素酸化物や酸素などの酸性ガスによる分解を受けやすく、これらの含有率が高い燃焼ガスを排出する火力発電所や工場では、耐久性が課題となっている。

我々はこれまでの技術開発によって窒素酸化物及び酸素に対して高耐久性を有する東ソーアミンAを見出した。耐久性の検討において、二酸化窒素ガスでは、MEAが13%分解したのに対し、アミンAの分解率は1%以下であった。また、酸素ガスに対してはMEAが27%分解したのに対し、アミンAの分解率は3%であった。さらに、このアミンAを基軸に開発したCO<sub>2</sub>回収剤（東ソー剤）は、従来のMEA水溶液に対して約3.1倍のCO<sub>2</sub>回収量を示した。社内プラントに建設したCO<sub>2</sub>回収ベンチ設備に東ソー剤を導入し、燃焼排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>の分離・回収実証試験を実施した。その結果、120日間の試験結果ではCO<sub>2</sub>回収率の低下は確認されず、平均で90%以上を維持し、アミンも高い残存率を保っていた。これらの結果から新たに開発した東ソー剤は窒素酸化物と酸素を含む燃焼排ガスに対して適用可能であることが実証された。

#### 固体型アルデヒド捕捉剤の開発～再生樹脂用添加剤への応用～

坪井裕基、須藤幸徳、鈴木孝生

東ソー研究・技術報告、67、51-53 (2023)

近年、CO<sub>2</sub>排出量削減に向けた取り組みの一環として、廃プラスチックを資源として再利用する（再生樹脂とする）取り組みが世界的に推進されている。

再資源化方法の一つであるマテリアルリサイクルは、廃プラスチックを洗浄破碎したものを原料として再生樹脂を得る技術であり、一部で実用化が進んでいる。しかし、マテリアルリサイクルで得られる再生樹脂は、原料廃プラスチックが含む不純物由来の臭気・VOCが問題となることがある。VOCの中でもアルデヒド類は臭気閾値が低い上、アセトアルデヒド（以下AA）等のアルデヒドは厚生労働省の室内濃度指針値が設けられていることから、濃度を極力低く抑えることが望ましい。

このような課題に対処すべく開発した固体アルデヒド捕捉剤AC103は、シリカゲルを特殊な有機官能基で修飾した剤であり、アルデヒド類に対して高い捕捉性能を示す。

AC103を添加した樹脂試験片（PP系又はPE系）を65℃で2時間加熱し、樹脂からのAA放散量を評価

したところ、添加剤なしの樹脂に比べてAA放散量を80%以上低減することができた。

また、アルデヒド放散を抑制するために添加するAC103の量は、樹脂に対して少量の添加率で十分であり、PP樹脂へAC103を添加しても元の機械的物性を保持した。

AC103を活用することで再生樹脂の流通を促し、プラスチックによる環境問題の解決に貢献できると期待する。

#### ゼオライト細孔径の精密制御によるCH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>分離 城之尾裕樹、岡庭 宏

東ソー研究・技術報告、67、55-59 (2023)

本技術報告は、PSA（Pressure Swing Adsorption）によるメタンと窒素の分離技術の一環として、ゼオライトを基材とした吸着分離剤の開発を目的としたものである。ゼオライトはシリカとアルミナからなる多孔質の結晶固体で、吸着分離剤として広く利用されている。特にクリノプチロライトというゼオライトは、その細孔サイズからメタンと窒素の分離に有用であると考えられた。実験では、クリノプチロライトを用い、NaおよびSrのイオン交換量がメタンと窒素の吸着特性に与える影響を調査した。その結果、Na交換量が増加するとメタンの吸着速度が低下し、窒素の吸着量も減少することが確認された。一方、Sr交換量が増加すると、窒素の吸着量が増加し、メタンの吸着速度には影響が少ないことが判明した。これにより、クリノプチロライトのNaおよびSr交換量を制御することで、吸着速度の差を利用したメタンと窒素の分離が可能であることが示唆された。具体的には、窒素を優先的に吸着し、メタンを分離回収することに成功した。この技術は、例えばLNGの製造、輸送、貯蔵中に発生するボイルオフガス（BOG）として排出されるメタンを効果的に回収する技術への応用など、省エネ社会の実現に向けた中小規模のガス分離システムとしての発展が期待される。

#### オリゴマー型臭素系難燃剤フレームカット® 210HRの開発

井立寛人、白井智大、宮崎高則、川邊康介

東ソー研究・技術報告、67、61-64 (2023)

臭素系難燃剤は従来、生産コストが安く、少量でも難燃性が発揮できる低分子のものが使用されてきたが、一部の低分子臭素系難燃剤は人体や環境への有害性が確認されている。このような背景から、近年では環境安全性が高いとされる高分子臭素系難燃剤が注目を集

めている。

筆者らは、ビスフェノール骨格と、極性の低い連結ユニットを当社独自の重合技術を用いることで、オリゴマー型臭素系難燃剤フレームカット® 210HRを開発した。フレームカット® 210HRは高い耐熱性を示し、既存の高分子臭素系難燃剤に比べて樹脂への分散性が良好で、様々な樹脂に適用できることが確認できた。また、優れたリサイクル特性を示し、資源の有効利用と環境リスクの低減を通して、産業の持続可能な発展に寄与するものと考えている。

### 高耐久性 CO<sub>2</sub> 回収アミンの開発

莊野智宏、柳瀬 学

マテリアルステージ、24(1)、37-40 (2024)

アミン水溶液を用いる化学吸収法は低圧排ガスに含まれる低濃度 CO<sub>2</sub> の回収システムに有効である。しかし、アミン化合物の多くは窒素酸化物や酸素などの酸性ガスによる分解を受けやすく、これらの含有率が高い燃焼ガスを排出する火力発電所や工場では、耐久性が課題となっている。

我々はこれまでの技術開発によって窒素酸化物及び酸素に対して高耐久性を有する東ソーアミン A を見出した。耐久性の検討において、二酸化窒素ガスでは、MEA が 13% 分解したのに対し、アミン A の分解率は 1% 以下であった。また、酸素ガスに対しては MEA が 27% 分解したのに対し、アミン A の分解率は 3% であった。さらに、このアミン A を基軸に開発した CO<sub>2</sub> 回収剤 (東ソー剤) は、従来の MEA 水溶液に対して約 3.1 倍の CO<sub>2</sub> 回収量を示した。社内プラントに建設した CO<sub>2</sub> 回収ベンチ設備に東ソー剤を導入し、燃焼排ガスに含まれる CO<sub>2</sub> の分離・回収実証試験を実施した。その結果、120 日間の試験結果では CO<sub>2</sub> 回収率の低下は確認されず、平均で 90% 以上を維持し、アミンも高い残存率を保っていた。これらの結果から新たに開発した東ソー剤は窒素酸化物と酸素を含む燃焼排ガスに対して適用可能であることが実証された。

### 5.3 石油化学へのゼオライト触媒の応用

吉岡真人

ゼオライトの基礎と応用、186-201 (2024)

石油化学分野において使用されるゼオライト触媒について代表的なものを挙げて概説した。

#### 6.1.3 ガス精製・溶剤精製

中尾圭太

ゼオライトの基礎と応用、255-256 (2024)

ガス精製及び溶剤精製に使用されるゼオライトについて概説した。

### ポリウレタンフォームからのアルデヒド発生メカニズムと臭気の相関及びアミン触媒による低減方法

森岡佑介

ポリウレタンの材料設計、環境負荷低減と応用事例、44-50 (2024)

自動車内装材 (シートクッション等) や家具 (マットレス等) に用いられるポリウレタンフォームの製造では、一般的に第 3 級アミン化合物が触媒として使用される。しかし、製品中に残存するアミン触媒は、徐々に揮発し、アミンエミッションとして、臭気や内装材汚染の問題を引き起こすことが知られている。また、近年特に自動車業界は人々の健康に懸念されるアルデヒド類の揮発を厳格化しており、対策が求められている。本稿では、ポリウレタンフォームからのアルデヒド発生メカニズムと臭気の相関及びアミン触媒による低減方法について紹介する。

### 銅 (II) 錯体生成-フローインジェクション分析によるエチレンアミン類の定量

井上智之\*、堀野 綾\*、村田真優果\*、服部正寛、源明 誠\*、加賀谷重浩\*

分析化学、73(9)、539-544 (2024)

水中のエチレンアミン類の含量を求めるフローインジェクション分析について検討した。試料水に酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液、純水を添加した試料溶液と、Cu (II) 水溶液とをリアクションコイル中で混合することにより生成したエチレンアミン類と Cu (II) との錯体の吸収を 242nm で測定した結果、エチレンジアミンを用いて作成した検量線は良好な直線となった。紫外領域に吸収をもつ化合物、エチレンアミン類と錯形成する重金属イオン、金属イオンと錯形成し紫外領域に吸収を示す化合物など、共存成分による妨害の軽減についても検討を行った。本法を廃水分析に適用したところ、良好な結果が得られた。

### 水電解用酸化マンガン系酸素生成 (OER) 触媒の運転方法・製造方法の確立と大型化へ向けた研究開発

高光泰之、向島真一郎\*、中村龍平\*、藤井克司\*

NEDO 成果報告書データベース (2023 年度中間年報)

固体高分子型 (PEM 型) 水電解の酸素発生 (OER) 触媒にはイリジウムが用いられるが、イリジウムは希少金属であり、水電解槽普及のボトルネックになると懸念されている。開発触媒 IrMnOx は少量の Ir でも

高活性を示すことが特徴。本 NEDO 事業では IrMnOx の工業的製法、運転方法、スケールアップに関する検討を行っている。初年度の経過をまとめて報告した。

### Femtosecond Pulsed Laser Irradiation of Zirconia for Embedding Silver Nanoparticles in Surface Nanopores

Y. Yamamuro\*, T. Shimoyama, H. Nagata, J. Yan\*  
Applied sciences, 13(24), 13108 (2023)

By irradiating laser, nanopores were fabricated on the surface of the yttria-stabilized zirconia (YSZ) substrate, and silver nanoparticles were infiltrated and immobilized into the pores using a commercial nano-silver dispersion solution. Numerous nanopores embedded with silver nanoparticles were successfully obtained on the YSZ surface. These findings demonstrated the possibility of adding a metal nanoparticle to the zirconia surface by using only a laser process without damaging the properties of the base material during the process.

### Effect of dopant concentration on femtosecond pulsed laser irradiation of yttria-stabilized zirconia for generating nanopores

Y. Yamamuro\*, T. Shimoyama, H. Nagata, J. Yan\*  
Journal of Alloys and Compounds, 980, 173596 (2024)

A surface structuring method using a femtosecond pulsed laser was proposed, which is effective in suppressing the mechanical loading-induced phase transformation. As the material properties of YSZ vary with the concentration of yttria dopant, polycrystalline zirconia samples with different yttria concentrations (2, 3, 5, and 8 mol%) were used to investigate the effect of yttria concentrations on laser processing characteristics for nanostructuring. At all concentrations, nanopore generation in the surface grain was achieved by laser irradiation near the ablation threshold.

### ソフトマテリアルの劣化と分析

高取永一

日本ゴム協会誌, 96(12), 271-276 (2023)

ポリオレフィン系材料を中心にソフトマテリアルの劣化現象を粘弾性・紫外線照射・引張特性・分子量・分子量分布で解析した事例を総説としてまとめた。

ソフトマテリアルの特徴、劣化の分析の流れ、解析・分析のための試料の前処理、視覚（各種顕微鏡）による分析、分光学的手法、クロマトグラフィーによる分

析、分子量・分子量分布測定、力学或いは粘弾性的解析について概観した。

### 化学修飾 ESCA による液晶ポリマーの表面官能基解析

中西健太、津川直矢、丹羽 浩

成形加工, 36(7), 282-284 (2024)

エンジニアリングプラスチックは一般的な有機溶媒に不溶であるが、当社は特殊溶媒系 GPC を技術構築して分子量測定を可能としている。液晶ポリマー (LCP) に適用した結果、光劣化後に表層ほど分子量が低いことが判明し、分子鎖の切断に起因した化学構造変化が推測された。その変化を解析するため、試料最表面を分析可能な X 線光電子分光法 (ESCA) による検討を行った。化学修飾法を組み合わせると OH 基を選択的に検出、光劣化後に全炭素の約 3% が OH 基に変化することを明らかとした。

### In-situ 加熱 TEM による酸化物材料の高温挙動の観察

中村和人

FCReport, 42(2), 67-71 (2024)

試料を 1300°C まで加熱しながらリアルタイムで TEM 観察する手法 (In-situ 加熱 TEM 法) は、高温状態での反応や焼結などにより特性を付与するセラミックスに対して重要な解析手法である。FIB を用いた試料の加工と試料台への固定により高温でもドリフトの少ない加熱観察用試料を作製し、高温下での構造変化 (粒径、結晶構造、添加元素分布など) を In-situ 加熱 TEM にて観察した。

薄白色ガラスの着色成分について、1300°C の高温条件下で 1 時間以上の観察に成功し、加熱前後の常温 TEM 観察では確認できなかったガラス中金属コロイドの形状変化を捉え、透明化機構の知見を得ることができた。

希土類 (ランタン) 添加ムライト中のランタン相について、高温での液相化を確認でき、セラミックスの元素添加による焼結特性変化と関連付けることができた。

### SEC、FT-IR 及び微小硬度計を用いたマイクロプラスチック劣化度評価法の構築

生田久美子、高尾和也、松本良憲、雪岡 聖\*、片岡弘貴\*、田中周平\*

東ソー研究・技術報告, 67, 35-39 (2023)

近年、マイクロプラスチック (MPs) による環境問題が大きく取り上げられ、環境中における MPs の生成メカニズムについて研究が進められている。プラ

スチックが環境中のどこで、どの程度の劣化履歴（紫外線など）を受けてMPs化しているのかを把握することがMPs流出抑制に繋がると考えられるが、劣化履歴を調べる方法は確立されていない。MPsは微量、微小であることから劣化状態の解析手法が限られるが、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）及び微小硬度計を用いることで劣化状態の評価手法を構築した。本研究では、UV照射したポリエチレンをモデル試料として適用し、カルボニルインデックス、分子量及び硬度から劣化の指標を得た。次に、環境中から採取したMPsを指標と比較することでMPsの屋外曝露年数を推定した。

#### 有機亜鉛コーティング剤（CLESCORT®）の開発

二子石師、青木雅裕

東ソー研究・技術報告、67、93-96 (2023)

東ソー・ファインケムのジエチル亜鉛を有効成分とする酸化亜鉛コーティング剤 CLESCORT® を開発した。CLESCORT は、大気圧下、空气中で加熱した基板上にスプレー塗布することで、酸化亜鉛薄膜を形成することが可能である。形成された酸化亜鉛薄膜は、透明で紫外光を遮光する。この特長を活かし、医薬用遮光バイアル IVIS® を共同開発した。同時に、この酸化亜鉛薄膜は細菌やコロナウイルスに対して抗菌・抗ウイルス効果を発現する。今後は、CLESCORT の改良に取り組み、多くの人々が取り扱いやすい高機能コーティング剤を提供していく。

#### Ion-exchange and antibacterial properties of layered silicate, Na-kenyaite, prepared using amorphous silicon dioxide ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) blocks

S. Ariyapala\*, I. Withanage\*, K. Takimoto\*,

N. Kumada\*, T. Takei\*, H. Horikoshi

J. Ceram. Soc. Jpn., 132, 39-44 (2024)

産業廃棄物の石英ガラス端材を原料として、水熱合成により Na-ケニヤアイトを合成した。Na-ケニヤアイトは、200°Cで脱水が起こるが、700°Cまでは結晶構造を維持し、さらに温度を上げると、水晶構造を経由してクリストバライト結晶へ構造変化することが分かった。

Na-ケニヤアイトを母材とし、種々の濃度で Ag<sup>+</sup> あるいは Cu<sup>2+</sup> でイオン交換したケニヤアイトを用い、大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対する抗菌性に関する検討を行った。

イオン交換比が高い程、抗菌性が高くなることが分かった。また、阻止円法により抗菌性能を評価した結

果、大腸菌及び黄色ブドウ球菌の両方に対して、Cu-ケニヤアイトの方が Ag-ケニヤアイトより高い抗菌性を示すことが分かった。

#### Synthesis of NaP1 zeolite from silica waste as an absorbent for the removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from aqueous solution

M. Fukuda\*, T. Onizuka\*, H. Tokumaru\*,

H. Horikoshi, T. Iwasaki\*

Chem. Eng. Res. Des., 200, 706-715 (2023)

合成石英ガラス製造時に発生するシリカ廃棄物から NaP1 ゼオライトの合成を検討した。水熱合成において、処理温度及び時間、シリカと苛性のモル比をパラメータとして最適な合成条件を見出した。得られたゼオライトは、放射性元素の Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup> に対して高い吸着特性を示すことが明らかになった。

#### Synthesis, ion-exchange and antibacterial properties of ETS-4, prepared using Na-kenyaite as a precursor

K. Ariyapala\*, M. Permana\*, N. Kumada\*, T. Takei\*,

N. Saito\*, H. Horikoshi

J. Mater. Sci. Eng. B, 310, 117712 (2024)

Na-ケニヤアイトを母材とし、水熱合成により ETS-4 を合成した。高温 XRD 及び TG-DTA により構造変化を調べた結果、300°C以下で脱水が起こるが、結晶構造は変化せず、800°Cでナルサースカイトへ結晶構造が変化することが分かった。

合成した ETS-4 を種々の濃度で Ag<sup>+</sup> あるいは Cu<sup>2+</sup> でイオン交換し、阻止円法により、大腸菌及び黄色ブドウ球菌に対する抗菌性に関する検討を行った。ETS-4 に抗菌性はないが、イオン交換することで抗菌性が出現し、抗菌性はイオン交換濃度に依存することが分かった。Cu イオン交換体の方が Ag より高い抗菌性を示すことが分かり、黄色ブドウ球菌に対してより効果的であった。

