

投稿論文要旨

2021年10月1日～2022年9月30日

The diagnostic and prognostic value of mature and total adrenomedullin for sepsis: a prospective, observational study

T. Yonaha*, T. Maruta*, G. Otao*, K. Igarashi, S. Nagata*, T. Yano*, M. Taniguchi*, K. Kitamura*, I. Tsuneyoshi*

Anaesthesiology intensive therapy, 53(5), 411-417 (2021)

活性型アドレノメデュリン (mAM) は、敗血症および敗血症性ショックの新しいバイオマーカーとして注目されており、今回、敗血症の診断と転帰予測の評価を実施した。集中治療室 (ICU) に入院した患者を、敗血症ガイドライン Sepsis-3 の定義に従って、非敗血症または敗血症のグループに分類し、mAM と AM 総量 (tAM) の血漿レベルを測定し、プロカルシトニンやプレセプシンなどの他の敗血症バイオマーカーと比較した。98 人の患者のうち、42 人が非敗血症、56 人が敗血症グループに割り当てられ、入院時の mAM 並びに tAM いずれも非敗血症患者よりも敗血症患者で有意に高く、プロカルシトニン、プレセプシンよりも優れた鑑別能を有していた。さらに、敗血症患者の 28 日後死亡を予測するための mAM 並びに tAM は ICU 入院初日では特異度が優れないものの、3 日目には極めて高い予測が可能であることが示され、敗血症診断の早期マーカーとして、ICU 3 日後転帰予測のマーカーとして、信頼できるバイオマーカーとして使用できることが示された。

Long-term prediction of hepatocellular carcinoma using serum autotaxin levels after antiviral therapy for hepatitis C

W. Ando*, F. Kanaeko*, S. Shimamoto, K. Igarashi, K. Otori*, H. Yokomori*

Annals of Hepatology, 27(2), 100660 (2022)

直接作用型抗ウイルス薬による持続的なウイルス除去 (SVR) がなされた 139 名の C 型慢性肝炎ウイルス患者において、肝細胞癌の発症とオートタキシン濃度との関連性を治療後 12、24、36、および 48 か月で検証し、13 人の患者が治療の 48 か月後に肝細胞癌を発症した。24 週間後に肝細胞癌を予測のための血清オートタキシンのカットオフ値は 1.22 (男性) および 1.92 (女性) mg/L であった。その際の ROC 解析曲線下面積は、男性で 0.83、女性で 0.90 であった。肝細胞癌の累積

発生率は、24 週間後に血清オートタキシン濃度がカットオフ値を上回った場合に有意に高く ($p < 0.0001$)、SVR 患者の肝細胞癌を予測するバイオマーカー候補である。

Development of plasma ghrelin level as a novel marker for gastric mucosal atrophy after Helicobacter pylori eradication

H. Mori*, H. Suzuki*, J. Matsuzaki*, K. Kameyama*, K. Igarashi, T. Masaoka*, T. Kanai*

Annals of Medicine, 54(1), 170-180 (2022)

萎縮性胃炎の重症度は胃癌のリスクと有意に関連しており、現在のゴールドスタンダードは病理学的検査を伴う食道胃十二指腸内視鏡検査であり、胃癌の効率的なリスク層別化のために低侵襲バイオマーカーの開発が望まれている。胃粘膜萎縮のマーカーとして、また胃癌のリスク層別化マーカーとしての血漿グレリンレベルの有用性を、除菌治療前および治療後 1、12、24、および 48 週間にて評価した。総およびアシル血漿グレリンレベルは、治療前から除菌後 48 週間まで有意な変化を示さなかったが、開放型と閉鎖型の萎縮性胃炎には有意差が認められ、胃粘膜萎縮のレベルとよく相関した。一方、血清ペプシノーゲン (PG) は、胃粘膜の萎縮の程度を予測するために使用されるバイオマーカーだが、PG I/II 比は除菌直後に増加し、除菌後の胃粘膜萎縮を正確に反映しない結果であった。

Role of Autotaxin in High Glucose-induced Human ARPE-19 Cells

L. Yang*, R. Yamagishi*, M. Honjo*, M. Kurano*, Y. Yatomi*, K. Igarashi, M. Aihara*

International Journal Molecular Sciences, 23(16), 9181 (2022)

糖尿病性網膜症 (DR) の病因を探るために、高グルコース (HG) 誘発性ヒト網膜色素上皮 (ARPE-19) 細胞における ATX の役割を HG 誘導 ARPE-19 細胞で、定量 PCR、ウェスタンブロットティング、免疫細胞化学、酵素結合免疫吸着アッセイ、細胞透過性アッセイ、および経上皮電気抵抗測定を正常グルコースおよび正常グルコース条件下比較検討した結果、HG グループにおいて ATX 発現とその lysoPLD 活性、バリア機能、および VEGFR-1 と VEGFR-2 の発現はダウンレギュレートされ、線維化反応、細胞骨格再編成、お

よび TGF- β 発現はアップレギュレートされる結果であった。

眼疾患とバイオマーカー 房水バイオマーカーによる緑内障眼圧上昇機序の解明と新規治療法の開発

本庄 恵*、相原 一*、山岸麗子*、荒木祐加*、五十嵐希望*、中村奈津子*、寺尾 亮*、長野哲道*、蕪城俊克*、朝岡 亮*、西田淳子*、内田孝俊*、清水翔太*、加治優一*、宮田和典*、蔵野 信*、矢富裕*、可野邦行*、青木淳賢*、五十嵐浩二

日本眼科学会雑誌、125(3)、285-322 (2021)

緑内障眼におけるリゾフォスファチジン酸 (LPA) と産生酵素オートタキシン (ATX) に着目し、各緑内障病型を含む多数例の房水解析を行った結果、緑内障眼で LPA、ATX が有意に上昇、特に SOAG (続発緑内障)、XFG (落屑緑内障) で高値を示し、眼圧と有意な相関を示すことを見出した。ヒト組織および培養細胞の解析から ATX-LPA 経路が主経路の流出抵抗増加に関与していることを確認できた。ATX ならびに TGF β のバランスが眼圧や病型で異なる可能性を検証した結果、緑内障病型診断、特に XFG に対し高い鑑別能を示し、緑内障病型のバイオマーカーとなりうると考えられた。房水中 ATX が緑内障手術後の眼圧上昇・線維化への影響を検証した結果、濾過手術後では ATX 高値である XFG において有意に術後濾過胞線維化がみられ、線維柱帯切開術眼内法・白内障同時手術では術後の ATX 変化量は術後 3 か月時点での眼圧と術前眼圧との差と有意に相関していた。ATX-LPA 経路をターゲットにした治療は眼圧下降のみならず、術後成績改善に有用である可能性が示唆されたため、新規治療薬の開発を目標に薬剤スクリーニング・最適化を行い、選択性の高い新規 ATX 阻害剤を作製、動物眼眼圧上昇モデルで有意な眼圧下降を確認している。

糖尿病網膜症診療の低侵襲化への挑戦

長岡泰司*、横田陽匡*、花栗潤哉*、渡部昌久*、朝夫 浩*、花崎浩継*、秋山彩香*、大野 皓*、高瀬公陽*、山上 聡*、櫛山暁史*、櫛山 櫻*、長井紀章*、中神啓徳*、林 宏樹*、相原 一*、本庄 恵*、蔵野 信*、矢富 裕*、五十嵐浩二

日本眼科学会雑誌、126(3)、358-387 (2022)

糖尿病網膜症診療の非侵襲的に施行可能となり、効果的な小切開硝子体手術と抗血管内皮増殖因子 (VEGF) 療法が利用できるようになったが、失明をゼロにすることは難しく早期診断・早期治療が必要である。糖尿病網膜症の本態である網膜血管の障害確認のためのフ

リッカ刺激 (血流増加) および高酸素負荷 (血流低下) の 2 つの生理的負荷試験による網膜血流測定により 2 型糖尿病網膜症の低侵襲早期診断および早期介入が可能となると考えている。糖尿病網膜症治療において、①血糖降下剤内服、②サプリメント内服、③ナノ粒子点眼、④ワクチン治療による改善効果について検討した結果、フェノフィブラートをナノ粒子化することにより眼内移行性を高め、点眼で後眼部への深達を可能とし、新規糖尿病網膜症治療法としての有用性を確認した。また糖尿病治療薬である SGLT 阻害薬やサプリメント投与、さらには抗ペプチドワクチン治療でも糖尿病動物モデルでの改善効果が確認されており、これらの知見から新しい低侵襲糖尿病網膜症治療戦略を提唱したい。

新型コロナウイルス抗体検出試薬の開発

小崎慎矢、江川 叶、大竹則久、河合信之、北岡憲二、新谷晃司

東ソー研究・技術報告、65、31-39 (2021)

我々は、ヌクレオカプシド蛋白質 (NP) とスパイク蛋白質 (SP) に対する総免疫グロブリンと免疫グロブリン G を検出できる 4 種類のハイスループットの血清学的検査法を開発した。本報では臨床検体中の抗 SARS-CoV-2 抗体の検出に関する性能試験結果について報告する。

感度は発症からの経過時間に比例して上昇し、発症から 13 日後には 4 種すべての検査項目で 100% の感度を示した。また、COVID-19 生存者のほとんどが感染後約 6 カ月でも中和抗体を維持していた。さらに BNT162b2 ワクチンの 2 回接種を完了した日本人医療従事者の検体を分析して、SP IgG 抗体価が NT50 抗体価と正の相関性を有することを確認した。

2019 新型コロナウイルス RNA 検出試薬

TRCReady[®]SARS-CoV-2 i の開発

庄司麻土香、宇根蔵人、東田 悟、塚本 悠

東ソー研究・技術報告、65、95-98 (2021)

日本における新型コロナウイルス感染者の急増に伴い、我々は迅速、簡便な遺伝子検査法として、TRC法を用いた 2019 新型コロナウイルス RNA 検出試薬 TRCReady[®] SARS-CoV-2 i を開発したので報告する。本キットは低濃度である 30 コピー/テストの N 遺伝子領域 RNA までを検出することができ、十分な感度であることを確認した。また、新型コロナウイルス以外の菌およびウイルスに対して、全て陰性を示し、十分な特異性を持つことを確認した。さらに、本キット

と PCR 法との相関性試験の結果、全体一致率 100%、陽性一致率 100%、陰性一致率 100%と良好な相関が得られ、PCR 法と同等の感度、特異度を有することを示した。

Verification of Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels Measured by Anion-Exchange High-Performance Liquid Chromatography in Comparison with Beta Quantification Reference Measurement Procedure

D. Manita, H. Yoshida*, I. Koyama*, M. Nakamura*, Y. Hirowatari*

The Journal of Applied Laboratory Medicine, 6(3), 654-667 (2021)

陰イオン交換 HPLC (AEX-HPLC) を用いた新しいリポ蛋白測定法が開発された。AEX-HPLC で測定した心血管疾患予防の主要な治療目標である LDL-C 値の精度を、BQ 基準測定法 (BQ-RMP)、酵素法、計算法で測定した LDL-C 値と比較検証した。AEX-HPLC による LDL-C の BQ-RMP に対する平均バイアスは 1.2% であり、相関は $y = 0.990x + 3.361$ ($r = 0.990$) であった。この結果は、National Cholesterol Education Program で規定された精度の許容範囲を満たした。また、高トリグリセリド血症患者の検体群において、AEX-HPLC による LDL-C 値は 2 種類の酵素法 ($r > 0.967$) および計算法 ($r > 0.939$) で測定した LDL-C 値と高い相関を示した。AEX-HPLC は、日常臨床検査における CVD リスク測定のための信頼性の高い LDL-C 測定法だと考えられる。

Colorimetric Detection of Thrombin Based on Signal Amplification by TRC-like Reaction Using Non-Crosslinking Aggregation of Gold Nanoparticles

武藤 悠、座古 保*

Analytical Sciences, 38, 3-7 (2022)

金ナノ粒子溶液の分散・凝集の状態による色の違いを利用して、リガンドの構造変化を必要としない指数関数的なシグナル増幅型のサンドイッチバイオセンサーを設計した。指数関数的なシグナル増幅には TRC (transcription-reverse transcription concerted) 反応を利用した。TRC 反応は一本鎖 RNA を鋳型として、一定温度条件下で逆転写酵素と RNA ポリメラーゼが協調して作用することで指数関数的な RNA 増幅が可能である。以前我々が開発した、サンドイッチ型の分子認識を RNA 増幅へ変換するシステムを応用して、TRC 反応により指数関数的なシグナル増幅を行う新

たなセンサー設計した。

金ナノ粒子を用いるカロリメトリックバイオセンサー 武藤 悠、座古 保*

分析化学, 70(12), 661-670 (2021)

溶液中で分散した直径数~数十ナノメートルの金ナノ粒子は鮮やかな赤色を呈するが、外的要因によって凝集すると、吸収波長のレッドシフトが起こり紫色もしくは青色へと変色する。この金ナノ粒子の分散・凝集に伴う大きな色調の変化を利用して、生体分子 (DNA、タンパク質など)、金属イオン、有機分子など様々な分子を検出できるセンサーが構築されている。しかし、金ナノ粒子の色調変化は、分散・凝集の状態が大きく変化しないと観察することができず、高感度な測定系の構築が困難であった。そのため、近年では低濃度のターゲットを検出するためにシグナル増幅機構を用いた様々なセンサーが提案されている。本論文では、まず光吸収に関連する金ナノ粒子の光学特性と金ナノ粒子の分散安定性について概説し、次に金ナノ粒子の色調変化を利用したセンサーと、そのセンサー感度の向上を目指したシグナル増幅機構について紹介する。

Tissue factor pathway inhibitor 2 as a serum marker for diagnosing asymptomatic venous thromboembolism in patients with epithelial ovarian cancer and positive D-dimer results

R. Miyake*, Y. Yamada*, S. Yamanaka*, R. Kawaguchi*, N. Ootake, S. Myoba, H. Kobayashi*

Molecular and Clinical Oncology, 16(2);46 (2022)

卵巣がんの血液診断マーカーである TFPI2 は、凝固・線溶系に関与する因子であると推察されている。本研究では、卵巣がん患者における静脈血栓塞栓症 (VTE) を検出するための TFPI2 の診断性能を評価した。奈良県立医科大学附属病院で収集された卵巣がん患者検体のうち、D ダイマーが陽性であった 81 例 (VTE 症例 25 例と非 VTE 症例 56 例) の TFPI2 を測定した。ROC 解析の結果、AUC は 0.729 と高い値を示し、VTE 症例と非 VTE 症例の判別に最も適したカットオフ値は 398.9pg/mL と算出された。設定されたカットオフ値における TFPI2 の卵巣がん患者 VTE 診断性能としては、感度 64.0%、特異度 80.4%、陽性的中率 59.3%、陰性的中率 83.3%であった。

以上の結果から、TFPI2 は D ダイマー陽性の卵巣がん患者において、VTE を有する患者と VTE を有しない患者とを区別することができるものと推察された。

Tissue Factor Pathway Inhibitor 2: A Novel Biomarker for Predicting Asymptomatic Venous Thromboembolism in Patients with Epithelial Ovarian Cancer

S. Yamanaka *, R. Miyake *, Y. Yamada *,
R. Kawaguchi *, N. Ootake, S. Myoba,
H. Kobayashi *

Gynecologic and Obstetric Investigation, 87(2), 133-140 (2022)

卵巣がん患者は静脈血栓塞栓症 (VTE) の併発頻度が高いとされており、肺血栓塞栓症等の発症リスクが健康者などと比較して大きい。血液検査の代表的なものとしてDダイマーが知られているが、特異性が低く単独でVTEの診断に使用することはできない。新規卵巣がんマーカーのTFPI2は、凝固・線溶系の因子である可能性が示唆されており、Dダイマーと組み合わせることで卵巣がん患者のVTE診断に有用となり得ると考えた。

奈良県立医科大学附属病院で収集された卵巣がん患者検体122例 (VTE症例25例、非VTE症例97例) のDダイマーとTFPI2を測定し、それぞれ単独の場合と組み合わせた場合で卵巣がん患者におけるVTE診断性能を比較・評価した。ROC解析の結果、AUCはDダイマー単独で0.8266、TFPI2単独で0.7963、両者を組み合わせると0.8495となった。Dダイマー単独の場合と比較してTFPI2を組み合わせた場合では、卵巣がん患者VTE診断における特異度が高い値を示した。

この結果から、DダイマーとTFPI2を組み合わせることで評価することにより、卵巣がん患者においてVTE併発のリスクが高い患者を判別するのに有用となり得ることが示唆された。

Tissue factor pathway inhibitor 2: A potential diagnostic marker for discriminating benign from malignant ovarian tumors

H. Kobayashi *, Y. Yamada *, R. Kawaguchi *,
N. Ootake, S. Myoba, F. Kimura *

The Journal of Obstetrics and Gynaecology Research, 48(9), 2442-2451 (2022)

卵巣がんの腫瘍マーカーとしては、CA125、CA19-9、CEA、HE4、ROMA (CA125とHE4の測定値などから算出される値) が主に使用されているが、近年、新規の卵巣がんマーカーとしてTFPI2の開発・臨床応用が進められている。本研究では、TFPI2を加えた卵巣がんを対象とした腫瘍マーカー6項目で卵巣良性腫

瘍と卵巣悪性腫瘍の判別性能を比較し、各マーカーの有用性を評価した。

卵巣腫瘍患者484例 (良性317例、境界悪性48例、悪性119例) の血清検体について各腫瘍マーカーを測定し、良性群と悪性群 (境界悪性含む) に分けてROC解析を実施した。AUCが最も高くなったのはROMAの0.8966であったが、TFPI2は0.8937とROMAに匹敵する診断性能を示した。

この結果から、TFPI2は単独でROMAに匹敵する卵巣腫瘍の良性/悪性判別性能を有し、臨床的に有用なマーカーであることが示唆された。

Antibody titers against the Alpha, Beta, Gamma, and Delta variants of SARS-CoV-2 induced by BNT162b2 vaccination measured using automated chemiluminescent enzyme immunoassay.

H. Kato *, K. Miyakawa *, N. Ohtake, H. Go *,
Y. Yamaoka *, S. Yajima *, T. Shimada *, A. Goto *,
H. Nakajima *, A. Ryo *

J. Infect. Chemother; 28(2), 273-278 (2022)

ファイザー社の新型コロナウイルスのワクチンを2回接種した医療従事者168名を対象に、初回ワクチン接種6週間後 (2回目接種3週間後) までのスパイクプロテイン (SP) に対する抗体価をAIA-CL用SARS-CoV-2-SP-IgG抗体試薬にて解析した。また、影響を及ぼす背景因子の解析や、変異株 (アルファ株: 英国株、ベータ株: 南アフリカ株、ガンマ株: ブラジル株、デルタ株: インド株) SP-IgGに対する抗体価の比較、ウイルスの感染阻害能を示す中和抗体価を分析した。その結果、ワクチンによって継時的に抗体価が上昇し、2回目接種3週間後に十分な液性免疫が誘導されると考えられること、年齢が高い人ほど、接種後の抗体価が低いこと、抗体価と中和抗体価は正の相関を示すことが明らかとなった。また、ワクチンで誘導された抗体価はデルタ株において他の変異株と比べて低値傾向となることが示唆された。

Analysis of humoral immunity against emerging SARS-CoV-2 variants: a population-based prevalence study in Yokohama, Japan

A. Goto *, K. Miyakawa *, I. Nakayama *, S. Yagome *,
J. Xu *, M. Kaneko *, N. Ohtake, H. Kato *, A. Ryo *
medRxiv (2022) doi:

<https://doi.org/10.1101/2022.03.26.22272766>

無作為抽出されて研究に参加した横浜市民1,277名を対象に、新型コロナウイルスに対する2種類 (SP抗

体と NP 抗体) の抗体価を測定した。約 94% の対象者がワクチン接種もしくは感染により産生される SP 抗体が陽性であった。ワクチン接種回数が多いほど、SP 抗体価が高く、2 回目接種者では、モデルナ製の方がファイザー製よりも、SP 抗体価が高い傾向があった。対象者から 10% の割合で無作為抽出した 123 名に対し、hiVNT 法により従来株、デルタ株、オミクロン株 BA.1 (従来株のオミクロン株)、オミクロン株 BA.2 (通称、ステルス・オミクロン) の中和抗体保有率を評価した。中和抗体保有率は従来株 (約 87%)、デルタ株 (約 74%)、オミクロン株 BA.1 (約 28%)、オミクロン株 BA.2 (約 28%) であった。一方、3 回目接種後 7 日以上経過した全 66 名で中和抗体保有率を調査したところ、100% がオミクロン株 BA.1 およびオミクロン株 BA.2 に対して中和抗体を有していた。集団におけるオミクロン株に対する中和抗体保有率が 28% にとどまっていたことが、第 6 波の感染拡大が生じた理由の一つと考えられた。

Enhancement of humoral and cellular immunity against SARS-CoV-2 by a third dose of BNT162b2 vaccine in Japanese healthcare workers.

K. Miyakawa*, H. Kato*, N. Ohtake, J. Stanleyraj*, A. Ryo*

J Infect Dis. 2022 Aug 18;jjac344.

ファイザー社の新型コロナウイルスのワクチンを 2 回目接種から半年経過した医療従事者 86 名 (ワクチン接種後の自然感染者 7 名含む) を対象に、3 回目接種前後のスパイクプロテイン (SP) に対する液性免疫 (抗体価/中和抗体価) と細胞性免疫を解析した。その結果、未感染者と既感染者双方でワクチン 3 回目接種により液性免疫 (抗体価と中和抗体価) は上昇するものの、細胞性免疫はワクチン接種前後でほとんど変化していないことが示された。本結果より、細胞性免疫は液性免疫に比べてワクチン接種に伴い速やかに上限に達し、長期間維持される可能性が示唆された。更に、ワクチン 3 回目接種で誘導された中和抗体価はデルタ株とオミクロン BA.1 に比べてオミクロン株 BA.2 にて劇的に低下することが示された。この中和抗体価の減少は抗体ワクチン接種後のブレイクスルー感染が増加している第 6 波の感染拡大が生じた理由の一つと考えられた。

窒化ガリウムスパッタリングターゲットを用いた Si 基板上エピタキシャル成膜と評価

末本祐也、上岡義弘、召田雅実、L. SANG*

長田貴弘*、知京豊裕*

東ソー研究・技術報告、65、3-10 (2021)

窒化ガリウム (GaN) 膜はワイドバンドギャップ半導体の一種であり、様々な省エネルギーデバイスへの応用が期待されている。既に実用化され広く用いられている発光ダイオード (LED) のほか、近年は電力変換に用いるパワーデバイスへの適用が盛んに検討されている。GaN 膜の成長において広く用いられている有機金属化学気相堆積 (MOCVD) 法は原料利用効率、安全性、大面積成膜等に課題があり、スパッタリング法を用いることでこれらの課題を解決できる可能性がある。さらに、Si 基板上へ GaN 膜を形成した GaN on Si では、成膜後の冷却時に発生する引張応力により GaN 膜にクラックが発生するという課題があるが、スパッタリング法では成膜条件により膜の内部応力を制御できるため、圧縮応力を付与することでクラックの抑制が期待される。本研究では、独自に開発した高純度 GaN スパッタリングターゲットを用いて Si 基板上への GaN 成膜を検討し、スパッタ GaN 膜の結晶性の向上および応力制御に関する知見を得た。また、スパッタ GaN 膜を使用した HEMT を作製し、正常に駆動することを確認した。

珪化物系合金を用いた新規熱電変換材料の開発

幸田陽一朗、秋池 良、召田雅実

東ソー研究・技術報告、65、63-68 (2021)

近年の環境に配慮したエナジーハーベスティングの動きから、熱電変換材料への注目が集まっており、排熱回収や IoT デバイスの動作電源等様々な応用が期待されている。

熱電変換材料は、材料に温度差を与えることで発現するゼーベック効果により、熱を直接電気に変換することが可能であるため、振動、騒音、二酸化炭素排出がない、構造がシンプルである、メンテナンスフリーで長寿命であるといった利点がある。熱電変換材料の性能は無次元性能指数 ZT で表され、 $ZT = S^2T / \rho \kappa$ と書ける。 T [K] は絶対温度、 S [V/K] はゼーベック係数、 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$] は抵抗率、 κ [W/mK] は熱伝導率である。高い ZT を得るためには、出力因子 (パワーファクター) S^2 / ρ を最適化しつつ、 κ をいかに低減させるかが重要となる。

代表的な熱電変換材料には、Bi-Te 系や Pb-Te 系を挙げることができる。これらの熱電変換材料は高い性能指数を示す一方で、テルルや鉛といった毒性の高い元素を含んでいるという課題も存在する。そこで今回我々は、環境への負荷が低いかつ豊富に資源が存在す

るという観点から、シリサイド系材料に注目し、MIの技術を組み合わせることで、50℃の低温領域で比較的高い性能指数が期待できる材料の探索を行った結果、Ru-Si合金およびAg-Ba-Si合金に注目した。

A Novel Liquid Cobalt Precursor for Low Temperature Deposition

H. Oike, T. Hayakawa, Y. Yamamoto, K. Tada*

東ソー研究・技術報告、65、69-76 (2021)

半導体の微細化と三次元化が著しい。現在の銅配線の線幅減少に起因する抵抗上昇などいくつかの問題を克服可能な点で、コバルトが注目されている。低温成膜技術は、高い表面平滑性を持つコンフォーマルな極薄膜を形成可能な点で重要である。今回我々は、当該条件でコバルト含有薄膜を形成可能な、新規な液体コバルト錯体「Ts-Co9」を開発した。Ts-Co9とアンモニアを用いたCVDを実施したところ、150℃以上でコバルト含有薄膜が堆積すること、および200℃でインキュベーションタイムが観測されないことを確認した。加えて、アンモニア、水素およびジピパロイルメタンの混合物を反応ガスとして用いることで、SiO₂基板上に膜が堆積せずに、ルテニウム基板上に選択的にコバルト含有薄膜が生成することを見出した。我々は、低温成膜向け新規コバルト材料「Ts-Co9」を提案する。

低濃度 CO₂ からの有用物質の直接合成-カルバミン酸エステル合成-

内田雅人、羽村 敏、松本清児、竹内勝彦*、小泉博基*、松本和弘*、深谷訓久*、崔 淳哲*

二酸化炭素利活用技術～CO₂削減に向けた最新研究～、253-258 (2022)

CO₂の回収・活用技術であるCCUSではCO₂の濃縮・圧縮・精製などにコストがかかることが課題である。その解決策の1つとしてDAC (Direct Air Capture) が注目されている。DACは広義には排気ガスのような低濃度のCO₂を回収・活用する技術である。脂肪族アミンはCO₂と速やかにカルバミン酸塩を形成することからCCSのCO₂吸収材として利用されているが、我々は脂肪族アミンを有機強塩基の存在下でCO₂と作用させ、再生可能な金属アルコキシド反応剤を利用することでカルバミン酸エステルが合成できることを見出した。さらに反応性が低いとされる芳香族アミンでもカルバミン酸エステルが合成可能であることを見出した。カルバミン酸エステルは、ウレタン原料であるイソシアネートの原料となることから、この技術はCCUによるウレタン合成への道を切り開くものである。

Growth conditions for high-photoresponsivity randomly oriented polycrystalline BaSi₂ films by radio-frequency sputtering: Comparison with BaSi₂ epitaxial films

R. Koitabashi*, K. Kido*, H. Hasebe*, Y. Yamashita*, K. Toko*, M. Mesuda, T. Suemasu*

Applied Physics Express 15, 025502 (2022)

We formed randomly oriented polycrystalline BaSi₂ films on TiN (metal) /SiO₂ substrates at 600 C by co-sputtering BaSi₂ and Ba targets. Ba-to-Si atomic ratios reaching the substrate ($N_{Ba}/N_{Si} = 0.28-0.76$) was controlled by a radio-frequency power set on the Ba target ($P_{Ba}=0-80W$), while that on the BaSi₂ target was fixed at 70 W. The highest photoresponsivity was obtained when P_{Ba} was set to as a small value as possible to the extent without causing precipitated Si to occur. This is the same simple way of finding the conditions to achieve high photoresponsivity as that for BaSi₂ epitaxial films.

High electron mobility in randomly oriented polycrystalline BaSi₂ films formed through radio-frequency sputtering

R. Koitabashi*, K. Kido*, H. Hasebe*, M. Mesuda, K. Toko*, T. Suemasu*

AIP Advances 12, 045120 (2022)

Semiconducting barium disilicide (BaSi₂) is a promising material for solar cell and thermoelectric applications; hence, high-mobility films are of great importance. In this study, we achieved substantially high electron mobilities exceeding $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 300 K in randomly oriented polycrystalline BaSi₂ films formed on Si₃N₄ insulating films at 600°C through radio-frequency sputtering. These results indicate that polycrystalline BaSi₂ films/insulating films with high electron mobilities are useful for various electronic device applications.

Co-sputtering deposition of high-photoresponsivity and high-mobility polycrystalline BaSi₂ films on Si substrates

K. Kido*, R. Koitabashi*, T. Ishiyama*, H. Hasebe*, M. Mesuda, K. Toko*, T. Suemasu*

Thin Solid Films 758, 139426 (2022)

二ケイ化バリウム (BaSi₂) は、太陽電池用途を期待されている。最近の研究では、Ba/Si原子比が化学量論

比から離れていることによって引き起こされる BaSi₂ 膜の Si 空孔などの欠陥が、BaSi₂ 膜の電気特性および光応答特性を低下させることが明らかとなった。BaSi₂ および Ba ターゲットの高周波 (RF) スパッタリングによって、ターゲットに設定された RF パワーを個別に制御している。BaSi₂ 成長速度への Ba ターゲットのスパッタリングの寄与は、高光応答性 BaSi₂ 膜の成長条件を見つけるために使用できることが分かった。0.5 V のバイアス電圧を前面の酸化インジウムスズ電極と背面の Al 電極の間に印加した場合、600 °C で成長した BaSi₂ 膜の場合、最高の光応答性は室温で 1.4 AW⁻¹ に達した。電子移動度はスパッタリング条件に依存するが、多結晶膜がランダムに配向しているにも関わらず、ほとんどが 1000 cm² V⁻¹ s⁻¹ を超えた。これらの値は、分子線エピタキシーによる Si (111) 上の BaSi₂ エピタキシャル膜について得られた値に匹敵する。

大量培養用温度応答性細胞培養基材の開発

慈道裕美子、今富伸哉、平床聖也、根津友祐、陳孫詩蒙、伊藤博之

東ソー研究・技術報告、65、41-50 (2021)

細胞そのものを患者に投与して脊髄損傷などの難治疾患を治療する細胞医薬品が注目され、今後、市場規模が拡大すると予測されている。現在の細胞医薬品は小規模製造が中心であるため製造コストが高く、細胞回収時にタンパク質分解酵素を使用しているため細胞の品質が低下する点が課題である。

我々は、親水性、疎水性、温度応答性の3成分からなる独自の温度応答性ポリマーをコーティングした温度応答性細胞培養基材を開発した。我々の開発品は親水性成分の効果により温度応答性に優れるため、従来の温度応答性培養基材と比較して、細胞回収率が1.5倍高い98%を達成した。さらに、冷却処理のみで細胞を回収できるため、酵素処理のような煩雑な操作を必要とせず、細胞医薬品の製造コストを低減することができる。我々の開発品を用いて培養したヒト幹細胞は、細胞表面タンパク質が分解されずに細胞を回収できるため、酵素処理した細胞に比べて細胞の接着性に関与するタンパク質の発現量が2倍以上であり、また、患者への投与時の血栓生成に関与する組織因子活性は30%程度に抑えられ、細胞の品質低下を抑制できる。さらに、本開発品は温度応答性ポリマーを細胞培養基材にコーティングして得られることから、大量培養可能な大型の細胞培養基材への適用が期待できる。以上より、本開発品は、細胞医薬品の製造コスト削減と品

質の向上に貢献できる。

Functional expression of the reverse transcriptase $\alpha\beta$ heterodimer from avian myeloblastosis virus in *Escherichia coli*

Y. Makino, H. Sato, A. Noguchi, T. Ide, R. Yatsunami*, S. Nakamura*

Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 85 (6):1464-1467 (2021)

トリ骨髄芽球症ウイルス (Avian Myeloblastosis Virus, 以下 AMV) 逆転写酵素は、RNA を鋳型として DNA を合成する逆転写酵素の一種である。AMV 逆転写酵素を用いてウイルスや細菌の RNA を高感度に検出する TRC 反応は、その迅速性および簡便性から、結核菌などの感染症検査に利用されている。

AMV 逆転写酵素には、95 kDa の β サブユニットと 65 kDa の α サブユニットが存在し、TRC 反応にはヘテロ二量体である $\alpha\beta$ 体が適している。天然型の $\alpha\beta$ 体は、トリに AMV を感染させてウイルスを増殖させ、ウイルスから抽出する。しかし、ウイルスの複製機構は正確性が低く、遺伝子に突然変異が生じるリスクがあり、工業的に均質な AMV 逆転写酵素を大量に生産するには不向きである。

そこで我々は、大腸菌を用いた AMV 逆転写酵素 $\alpha\beta$ 体生産技術を開発した。AMV 逆転写酵素 β サブユニットをコードする遺伝子が大腸菌のコドン使用頻度に合わせて最適化し、大腸菌で発現させた。驚くべきことに、大腸菌においても、天然型と同様 β サブユニットから α サブユニットが生成し、 $\alpha\beta$ 体を形成することがわかった。さらに、70 時間以上の長時間培養により、 $\alpha\beta$ 体の生産性が顕著に向上した。2 段階のカラムクロマトグラフィーにより高度に精製された $\alpha\beta$ 体の TRC 反応活性は、天然型の AMV 逆転写酵素と同等であった。

Application of the water-insoluble, temperature-responsive block polymer poly (butyl methacrylate-block-N-isopropylacrylamide) for pluripotent stem cell culture and cell-selective detachment

G. Kuno, Y. Imaizumi, A. Matsumoto*

Journal of Bioscience and Bioengineering, 133 (5), 502-508 (2022)

人工多能性幹細胞 (iPS 細胞) は、再生医療、病態モデル、創薬スクリーニングなどの分野で広く研究されています。これらの応用には、iPS 細胞を安定的に大量培養することが不可欠です。iPS 細胞は培養中に自

発的に他の細胞に分化することがあり、この分化した細胞を除去することが必要です。ここでは、大量培養に適した費用対効果の高い培養方法と、iPS細胞の選択的な剥離の詳細な解析について紹介します。市販のポリスチレンディッシュに水に不溶性温度応答性ポリマーであるポリ(メタクリル酸ブチル-ブロック-N-イソプロピルアクリルアミド)をコーティングする簡便な方法を採用した。まず、ポリマー組成、コーティング厚み、表面構造がiPS細胞の培養・剥離に与える影響を検討した結果、ポリマーのコーティング厚みが10-40nm程度であれば、iPS細胞の剥離に適していることが明らかになった。また、温度変化による表面形状の変化が観察され、ラミネン吸着に影響を及ぼしていることがわかった。次に、iPS細胞と分化細胞の共培養を検討し、剥離の選択性を定量的に解析した結果、98%以上の純度のiPS細胞を回収できることが明らかになった。最後に、温度応答性細胞剥離法を用いたiPS細胞の長期培養を実施した。分化した細胞を手動で除去することなく、iPS細胞の長期無保存培養が可能であった。

ナノ粒子配列による凹凸構造の形成と機能性コーティングへの応用

久野豪士、松本章一*

日本接着学会誌、58(8)、266-272 (2022)

表面粗さは、接着強度、濡れ性、光散乱などの様々な特性に影響を与え、材料開発において最も重要な制御因子の一つである。また自然界では表面の凹凸構造を利用して優れた機能を生み出している。例えば、蛾の目を模した反射防止フィルム、蓮の葉を模した超疎水性材料、ヤモリの足を模した粘着テープなどが報告されている。このような微細な凹凸構造を作製する有効な方法の一つが、ナノ粒子の自己組織化を利用することである。本稿では、溶媒揮発時の毛細管力の影響に着目した代表的な研究を取り上げ、ナノ粒子の配列を制御するコーティング法に関する先行研究を解説する。また、昇華、高分子固化、熱処理を利用して球状粒子の二次元及び三次元配列、異形粒子の二次元配列を制御する自己組織化アプローチについても詳しく解説する。また、我々はナノ粒子配列を反射防止コーティングに応用する検討を最近進めており、実用化に向けた検討例を紹介する。

Colloidal Crystal Thin Films with Square Lattice Nanoprotrusions Formed by Self-Assembly via Spin-Coating and Heating

G. Kuno, K. Sakaguchi, A. Matsumoto*

ChemistrySelect, 6(37), 9920-9925 (2021)

体心立方(bcc)構造のような非密封構造のコロイド結晶は、高い関心を集めている。コロイド結晶から調製されるナノサイズの突起は、生体模倣的な応用に興味深いものである。ここでは、正方格子ナノ突起を有するコロイド結晶を合成するための自己組織化アプローチについて紹介する。最初のアプローチでは、コロイドシリカとアクリルモノマーをスピコートし、その後加熱すると、bcc様配列が得られる。この構造の形成には、これらの化合物の積層コロイド層の数とコロイド密度が重要である。さらに、長時間の加熱によりアクリルモノマーから粒子が露出し、正方格子状のナノ突起が形成される。第2のアプローチでは、アクリルモノマーの一部を揮発性媒体に置き換えることで、突起をより短時間で作製する。ジエチレングリコールに類似した構造を持つ溶媒など、特定の揮発性媒体のみが正方格子状の突起を形成することが確認された。これらのボトムアップ的アプローチは、準安定な正方格子コロイド配置を作製するためのハイスループット技術に貢献する。

体調管理を目的としたウェアラブル汗センサの開発

塩飽 黎、奥 慎也、竹田泰典*、松井弘之*、長峯邦明*、時任静士*

東ソー研究・技術報告、65、11-15 (2021)

人体の生体情報を常時モニタリングできるウェアラブルなセンサーデバイス技術は、スポーツやヘルスケア、医療などの分野で期待されています。デバイスをパッチのように皮膚に取り付け、目立たないセンシングを可能にするためには、さらなる薄さ、軽量、柔軟性が重要な要件となります。ここでは、ナトリウムイオン(Na⁺)センサーと有機薄膜トランジスタに基づく増幅回路から成る柔軟な印刷イオンセンシングシステムを示します。製造されたNa⁺センサーのNa⁺濃度感度は63.2 mV/decで、高い直線性で266.8 mV/dec(4.2倍)に増幅され、プリントドエレクトロニクスのウェアラブル汗センサへの応用の可能性を示しています。

Printed Dual-Gate Organic Thin Film Transistors and PMOS Inverters on Flexible Substrates: Role of Back Gate Electrode

S. Singh*, H. Matsui*, S. Tokito*

J. Phys. D: Appl. Phys., 55, 135105 (2022)

有機半導体 DTBDT およびインクジェット印刷法を用

い、低電圧で駆動するデュアルゲート型の有機薄膜トランジスタ (OTFT) を 125 μm 厚の PEN 基板上に作製し、これらをインバータ回路へ応用した。デュアルゲート OTFT を利用することで、OTFT の閾値電圧制御が可能となり、同回路の高性能化 (ノイズマージンの増加) に繋がった。

半導体薬液用容器に適した高密度ポリエチレン

石原広崇、西川弘昌、山野直樹

東ソー研究・技術報告、65、99-101 (2021)

半導体市場の拡大により半導体洗浄薬液の需要が増加しており、容器の運搬効率の点から、従来の 20L 以下の小型容器や 200L ドラムに加え、1,000L コンテナ (IBC) 向けのニーズが増えている。本稿では、IBC 向けに開発した、微粒子数および金属含有量が少なく、耐薬品性に優れ、かつ成形性の良い高密度ポリエチレンについて紹介する。

超高分子量メタロセン PE の樹脂配合および成形条件の微多孔膜物性への影響

清水由惟、若林保武、阿部成彦

東ソー研究・技術報告、65、103-107 (2021)

超高分子量メタロセン PE 微多孔膜物性への延伸温度の影響について検討した。他社市販 PE は延伸温度の高温化により膜厚均一性が低下したが、メタロセン PE は他社市販 PE よりも分子量分布が狭く延伸応力がより均一にシートに伝達したため、延伸温度によらず高い膜厚均一性を維持した。またブレンド微多孔膜において、メタロセン PE は延伸温度が高くなると延伸膜に含有される流動パラフィン量が増加するため、微多孔膜の空隙率が増加した。機械強度は、すべてのサンプルで延伸温度の低下に伴い向上したが、ブレンド微多孔膜のメタロセン PE では顕著であった。

エコタイヤ用新規石油樹脂の開発

由里貴史、内田良樹

東ソー研究・技術報告、65、109-112 (2021)

昨今、CO₂ 排出削減の流れが加速する中、自動車業界では、より一層の低燃費化 (電気自動車では省電費化) が求められており、タイヤ業界においても、低燃費タイヤ (エコタイヤ) の普及が進んでいる。本稿では、当社が新たに開発したエコタイヤ用石油樹脂について紹介する。開発した石油樹脂はタイヤの「低燃費性」と「ウェットグリップ性」を両立しており、CO₂ 排出量削減に大きく貢献することを目指す。

「サスティール®」(PPS) のグレード開発と用途展開

春成 武

プラスチックエージ、67(10)、24-28 (2021)

当社のポリフェニレンサルフィド樹脂 (PPS) 「サスティール®」の中から、射出成形により金属と PPS 樹脂との複合化を可能とする金属接合グレード、および近年開発した<高ウェルド強度グレード>、<高剛性高流動耐冷熱衝撃グレード>を紹介。

生分解性樹脂の物性向上および多層フィルム等複合プラスチックのリサイクル性を高める樹脂改質剤の開発

釘本大資、神谷晃基、黒田由紀、幸田真吾

環境配慮型プラスチック~普及に向けた材料開発と応用技術~、176-182 (2022)

環境問題への関心の高まりから生分解性樹脂やリサイクル樹脂への注目が集まっている。しかし、生分解性樹脂 (特にポリ乳酸) は成形加工性に劣り、リサイクル樹脂 (複合プラスチック) は機械強度に劣るため、普及が進んでいない。本稿では、生分解性樹脂の改質剤、および複合プラスチックリサイクル用の相溶化剤として有用な EVA 系樹脂「メルセン S」の性能を解説した。

Effect of Blending Small Amount of High-density Polyethylene on Molecular Entanglements during Melt-drawing of Ultrahigh-molecular-weight Polyethylene

A. Takazawa*, M. Kakiage*, T. Yamanobe*,

H. Uehara*, Y. Shimizu, T. Ohnishi,

Y. Wakabayashi, K. Inatomi, S. Abe, K. Aoyama*

Polymer, 241, 124528 (2022)

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の熔融延伸中の分子鎖絡み合いに及ぼす高密度ポリエチレン (HDPE) のブレンドの影響について、フィルムの熔融延伸中の in-situ 広角 X 線回折および小角 X 線散乱測定を用いて評価した。少量の HDPE を添加すると UHMWPE 鎖に由来する強固な分子鎖絡み合い量が減少し、さらに添加すると応力を伝達する分子鎖絡み合い量が減少した。これらの結果は、少量の HDPE の添加が熔融延伸中の UHMWPE 鎖の分子鎖絡み合い量に大きく影響することを示した。

フッ素やケイ素を含まない撥水/撥油性ポリウレタンの開発

白木慶彦

東ソー研究・技術報告、65、51-58 (2021)

フッ素やケイ素を含まずに高い撥液性を示す環境負荷の少ない新規ポリウレタンを開発した。水添ポリイソプレレン骨格ポリウレタン (HHPIP PU) やポリイソプレレン骨格ポリウレタン (HPIP PU) は高極性のウレタン基を含むにも関わらず、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) といったポリオレフィンよりも高い水および油接触角を示した。特に、HPIP 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) よりも高い水接触角を示すユニークな材料である。これらの高い撥液性は、ポリウレタン塗膜表面に撥液性の高い空気を多く含む低密度層の存在に起因することが示唆された。

MOCA フリー高耐熱ウレタンエラストマー

野村弘二

東ソー研究・技術報告、65、113-117 (2021)

ウレタンエラストマー分野では、TDI プレポリマーを MOCA (3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン) で鎖延長したウレタンウレア樹脂が幅広く用いられている。MOCA は低コストで、優れた物性を発現可能な鎖延長剤であるが、発がん性が問題視されており、代替可能な材料が求められている。我々は、MDI プレポリマーとグリコールからなるウレタン樹脂のミクロ相分離構造を制御することで、ウレタンウレア樹脂に匹敵する耐熱性を備えたウレタンエラストマーを開発した。成形作業者の健康と安全に配慮した製品であり、産業分野への展開が期待される。

N-Aryl and N-Alkyl Carbamates from 1 Atmosphere of CO₂

K. Takeuchi *, C. Yu *, Y. Yu *, H. Koizumi *,
K. Matsumoto *, N. Fukaya *, C. Kee *,
S. Shigeyasu, S. Matsumoto, S. Hamura,
J. Choi *

Chemistry- A European Journal , 27(72), 18066-18073 (2021)

CO₂ を原料とする N-アリアルおよび N-アルキルカルバメートの合成に関する報告。CO₂、アミン、および Si(OMe)₄ を出発原料として、触媒に Zn(OAc)₂/フェナントロリンを使用。触媒反応の重要な中間体である亜鉛 N-アリアルカルバメート錯体の反応機構を解析し、Si(OMe)₄、KOME 等を溶媒や添加剤として用いることにより、温和な条件で N-アリアルカルバメートの合成を可能とした。本技術はイソシアネートなどのポリウレタン原料の製造への展開が期待できる。

Synthesis of diethyl carbonate from CO₂ and orthoester promoted by a CeO₂ catalyst and ethanol

W. Putro *, Y. Munakata *, S. Iijima *,
S. Shigeyasu, S. Hamura, S. Matsumoto,
T. Mishima, K. Tomishige *, J. Choi *,
N. Fukaya *

Journal of CO₂ Utilization, 55, 101818 (2022)

CO₂ を原料とするポリカーボネート樹脂やポリウレタン樹脂の原料であるジエチルカーボネート (DEC) の合成に関する報告。セリア (CeO₂) 触媒の存在下、CO₂ とオルトエステル (OE) からの DEC 合成において、反応温度、CO₂ 圧力、セリア触媒濃度、エタノール/OE 比等の因子が DEC の収率に与える影響を検討し、高収率で DEC を得た。また、セリア触媒はリサイクルして使用できることから、セリア触媒/OE/エタノール使用系は、環境にやさしい DEC 合成システムであることが示唆された。

Effective synthesis of dialkyl carbonate from CO₂ and alcohols using dibutyltin (IV) oxide catalyst and dehydrating agents

W. Putro *, Y. Munakata *, S. Shigeyasu, S. Hamura,
S. Matsumoto, J. Choi *, N. Fukaya *

Mendelevov Communications, 32(1), 54-56 (2022)

CO₂ を原料とするポリウレタン樹脂の原料であるジアルキルカーボネートの合成に関する報告。ジアルキルカーボネートは、CO₂ とアルコールを使用して合成可能であるが、副生する水によって反応が阻害されるため、触媒と脱水剤 (DA) の適切な組み合わせが重要となる。ジブチルスズオキシド触媒系において、DA としてオルト酢酸トリエチル、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を選択すると、高収率でジエチルカーボネートが得られた。また、副生成物であるジシロキサンから TEOS を再生でき、環境に配慮したジアルキルカーボネート合成プロセスの構築に至った。

酸素 PSA 用 LiLSX 吸着剤の開発 ~企業での研究開発紹介~

吉田 智

ゼオライト、38(4)、119 (2021)

企業でのゼオライト研究開発例の紹介として、酸素 PSA 用 LiLSX 吸着剤の開発について解説した。まず初めに、企業の研究と大学の研究の違いについて説明し、次に、酸素 PSA (Pressure Swing Adsorption; 圧力スイング吸着法) について説明した。それから吸着材の材料設計 (イオン、ゼオライト、成形体形状)、生産

技術の概要について解説した。

Revealing Scenarios of Interzeolite Conversion from FAU to AEI through the Variation of Starting Materials

Z. Liu^{*}, A. Chokkalingam^{*}, S. Miyagi^{*}, M. Yoshioka, T. Ishikawa, H. Yamada^{*}, K. Ohara^{*}, N. Tsunoji^{*}, Y. Naraki, T. Sano^{*}, T. Okubo^{*}, T. Wakihara^{*}

Physical Chemistry Chemical Physics, **24**, 4136-4146 (2022)

脱 Al した FAU は XRD 的に構造崩壊していてもシングル 4 員環のような微小構造はある程度維持しており、AEI 合成原料として優れていることが分かった。

Ultrahigh toughness polycrystalline ceramics without fading of strength

K. Matsui, K. Hosoi, B. Feng^{*}, H. Yoshida^{*}, Y. Ikuhara^{*}

arXiv, **2112**, 14372 (2021)

ジルコニア機械特性はセラミックスの中では最も優れているが、靱性はまだ金属材料のレベルには到達していない。ここでは、0.25mass% アルミナをドーピングした 2.9 mass% イットリア安定化ジルコニアが、高強度を維持して、従来のジルコニアセラミックスの靱性を大幅に上回り、金属材料に匹敵していることを実証した。

高強度・高耐久性ジルコニアセラミックスの開発—低温劣化の克服—

松井光二

バイオマテリアル, **40**(2) (2022)

厳しい環境下で使用可能な耐久性に優れた超高耐久性ジルコニアの開発に成功した。高強度ジルコニアは、高温大気や熱水中に長時間さらされると、変態強化に関与する準安定相の正方晶が安定相の単斜晶へ相変態するために力学特性が低下する。このジルコニアの本質的な弱点を、粒界ナノ構造・ナノ化学を精密に制御することにより克服できることを実証した。ここでは、ジルコニア粉末の製造プロセスと焼結メカニズムを解説すると共に、これらの知識を応用して本質的な弱点を克服した新型ジルコニアを紹介し、更にジルコニア複合材への展開例についても言及した。

CeO₂-catalyzed transformation of various amine carbamates into organic urea derivatives in corresponding amine solvent

J. Peng^{*}, M. Yabushita^{*}, Y. Li^{*}, R. Fujii, M. Tamura^{*}, Y. Nakagawa^{*}, K. Tomishige^{*}

Applied Catalysis A, General, **643**, 118747 (2022)

アミン系溶媒と CeO₂ 触媒を組み合わせることにより、様々なアミンカルバメートから尿素誘導体への直接変換を行う新しい触媒系を開発した。アミン系溶媒はアミンカルバメートの熱分解を抑制し、その結果、尿素誘導体を高いターンオーバー頻度 (TOF) かつ高収率で合成することができた。この反応の一つとして、エチレンジアミン (EDA) 溶媒中でのエチレンジアミンカルバメート (EDA-CA) の変換反応では、2-イミダゾリジノン (収率 62%) と *N,N'*-ビス(2-アミノエチル)ウレア (収率 38%、関連化合物を含む) が生成された。EDA-CA 変換の触媒量に基づく TOF は 3.7 h⁻¹ であった。

Initial sintering mechanism and additive effect in zirconia ceramics

K. Matsui, J. Hojo^{*}

Journal of the American Ceramic Society, **105**(9), 5519-5542 (2022)

Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ) セラミックスは、優れた機械的特性や固体電解質に適用可能な O₂-伝導性のために、様々な工学的用途に使用されている。YSZ の性能は、原料粉末の焼結性によって直接決定される微細組織に強く依存する。本フィーチャー・アールでは、初期焼結理論 (粒界又は体積拡散) を基に拡散メカニズムの新しい速度論的解析法を理論的に導出し、加水分解法 YSZ 粉末の初期焼結メカニズムを実験的に決定して焼結性に及ぼす粉末特性の効果について論じた。更に、微量添加物 (Al₂O₃, SiO₂, GeO₂) による焼結促進メカニズムを提案した。ジルコニアセラミックスの弱点である低温劣化は、添加物効果を用いて焼結温度を低下させることで改良することができた。

固化/安定化飛灰在酸性环境中重金属浸出行为研究

Z. Zhang^{*}, L. Zou^{*}, Y. Wang^{*}, Y. Wang^{*}, Z. Luo, W. Wang^{*}

环境卫生工程, **30**(5), 72-82 (2022)

ごみ焼却飛灰中の重金属が適切に処理されたことを確認する重金属溶出試験は、国ごとに方法が異なる。各国の溶出試験法を比較した結果、中国の試験法が最も厳しいことが判った。

次に、中国の主な重金属処理方法①キレート薬剤、又は②セメント固化で処理された飛灰の長期的な安定性

について評価した。その結果、処理法②の飛灰は、処理直後の重金属溶出試験では基準を満たすものの、長期評価では基準を超過することを確認した。一方、処理法①の飛灰は、処理直後及び長期評価のいずれも重金属溶出基準を達成しており、長期的に安定な処理法であることを確認した。

超高靱性を実現するジルコニア Zgaia 1.5Y-HT

細井浩平

FINE CERAMICS REPORT, 40(3), 128-131 (2022)

ジルコニアの焼結挙動解析や組織観察の知見をもとに、従来の焼成温度 (1500°C) よりも低温 (1250°C) で焼結でき、CO₂ 排出量低減に貢献可能なジルコニア『Zgaia』シリーズを開発した。そして、従来のジルコニアでは不可能であった低イットリア (Y₂O₃) 添加グレード Zgaia 1.5Y-HT の開発に世界で初めて成功し、従来にはない高靱性を実現した。

特殊アミンとジチオカルバミン酸による新規ニッケル排水処理技術

服部正寛、木佐貫紗也佳、羅 中力、鈴木孝生

水環境学会誌, 45(9), 332 (2022)

排水中のニッケル除去技術として主に用いられるフェントン法は、汚泥が大量発生する欠点があり、さらには深刻な環境汚染のため厳しい排水基準が設定されている中国のニッケル基準を達成できないケースがあった。今回、基準達成困難な原因が、EDTA-ニッケル錯体が排水中に残存していることと解析し、さらに、この錯体の除去技術として、特殊アミンとジチオカルバミン酸が有効であることを見出した。これにより「優れたニッケル処理性能」と「汚泥量の削減」という2つの課題を同時に解決することができた。

マンガン系酸化物を酸素発生触媒とした固体高分子型水電解

孔 爽*, 李 愛龍*, 末次和正、中村龍平*

東ソー研究・技術報告, 65, 25-30 (2021)

水電解による水素製造のために、貴金属を用いない触媒が求められている。本報告では、固体高分子型水電解用の酸素発生触媒として、酸化マンガンを検討した結果を報告する。耐腐食性の高い酸化マンガンを用い、金属添加により高活性触媒が得られることを示した。またマンガンとイリジウムの相互作用に関する知見も報告する。この相互作用によって、低イリジウム量にもかかわらず、電流密度 1A/cm² での安定運転を実現した。

導電性高分子 SELFTRON® の有機溶剤グレードの開発

松丸慶太郎、林 定快、箭野裕一

東ソー研究・技術報告, 65, 77-80 (2021)

当社オリジナルの水系自己ドープ型導電性高分子 SELFTRON に加え、新しく有機溶剤に可溶な SELFTRON A グレードを開発した。多種の有機溶剤への溶解性と高い導電性を両立した材料であり、水が嫌われるデバイス用途や、有機系コーティング液への導電性付与が可能であるなど水系には無い特長がある。本報告では、この有機溶剤グレードの特性を中心に紹介した。

Biased Al distribution of high-silica FAU-type zeolite synthesized by fast manner at high temperature

Y. Sada *, S. Miyagi *, K. Iyoki *, M. Yoshioka,

T. Ishikawa, Y. Naraki, T. Sano *, T. Okubo *,

T. Wakihara *

Microporous and Mesoporous Materials, 344, 112196 (2022)

180度の高温で TPAOH を用いて合成した FAU 型ゼオライトは高 SAR 組成を持つことが分かった。また Si-NMR から Q4 (1Al) 種が Al をランダム配置した場合や既往の研究で報告されている FAU と比べ顕著に多く、特徴的な Al 分布を示すことも分かった。

In-situ 加熱 TEM によるガラス中金属コロイドの挙動解析

中村和人、阿部真由美

東ソー研究・技術報告, 65, 59-62 (2021)

TEM は高倍率観察が可能な装置であり、セラミックス、金属、ポリマーなど各種材料のナノオーダーの構造解析が行われている。近年、熱処理などの実プロセス中において、材料の挙動をナノメートルオーダーで観察する In-situ (その場観察) 法の需要が高まっている。今回は加熱状態下で TEM 観察を行う In-situ 加熱 TEM 法にて、薄白色に着色したガラスの消色現象を解析した。

高温熱処理により消色することが確認されている薄白色ガラスについて、加熱 TEM の試料作製法を検討し、高温保持した状態で 70 分間 TEM 観察を行った。その結果、ガラス中の Fe コロイドの存在を確認し、加熱により縮小する様子をリアルタイムで捉えることが可能になった。コロイドの縮小により光散乱が抑制され透明化すると考えられ、薄白色ガラスの消色機構を明確化することができた。

Low-temperature Degradation in Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal: Effect of Y^{3+} Distribution in Grain Interiors

K. Matsui, K. Nakamura, M. Saito*, A. Kuwabara*, H. Yoshida*, Y. Ikuhara*

Acta Mater, 227, 117659 (2022)

3mol% Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体 (Y-TZP) の初期段階での低温劣化 (LTD) を、走査透過電子顕微鏡 (STEM) -エネルギー分散型分光分析 (EDS) 法、走査電子顕微鏡 (SEM) 及び X 線回折-リートベルト法で解析した。等温焼結法で作製した Y-TZP を用いて、LTD に及ぼす結晶粒径と粒内 Y^{3+} 濃度の作用を調べると、LTD の起源である正方晶→単斜晶 (T→M) 相変態は、結晶粒径には依存せず、粒内 Y^{3+} 濃度の低下によって促進されることが分かった。STEM-ナノプローブ EDS 解析により、T→M 相変態は、 Y^{3+} 濃度の低い正方晶相から優先的に生じることを実証した。

工業用高密度ポリエチレンの Meissner 法により得た零せん断粘度とクリープコンプライアンスの線形性、分子量、分子量分布依存性

高取永一

日本ゴム協会誌, 95(9), 266-273 (2022)

高密度ポリエチレンの溶融体に対し、Meissner による零せん断粘度の評価法は線形の零せん断粘度と定常状態コンプライアンスを得る範囲が広く、優れた方法であることが確認できた。この方法によって得た零せん断粘度と定常状態コンプライアンスの分子量・分子量分布依存性を過去の様々な検討例と比較した。これらについて、分子量依存性については、おおむね過去の研究例と同等の結果を得た。また、分子量分布依存性については零せん断粘度は、 (M_z/M_w) に依存し、定常状態コンプライアンスは (M_z/M_w) の 5 乗に依存した。

再生プラスチックの品質評価 (劣化に対する評価)

高取永一

環境配慮型設計を見据えた再生資源プラスチックの将来展望～選別技術および再生資源をとりまく最新動向～、189-205 (2022)

現代では、品質の管理と保証は極めて重要な社会的責務である。本稿では、再生プラスチックの品質がどのように考えられているかを知る意味で、まず、品質について述べた後、プラスチックの起源と特質を振り返った。その後、主にポリオレフィン系樹脂での知見

により、再生プラスチックの品質評価において注意すべき特徴を記述した。

今後の環境配慮型の設計を考えたとき、再生の面だけではなく、プラスチックの製造過程を見直し、プラスチックの品質を左右する因子に対する理解を深める必要がある。バージンプラスチックでのばらつきも無視できないと思われる。さらに、プラスチックには重質の原油に含まれている水素の窒素や酸素を含有している場合がある。再生プラスチックの利用を進めるにあたり、品質については、これまでのバージンプラスチックを含めて再度考え直す必要があると思われる。

溶媒グラジエント HPLC を用いた高分子の組成解析 香川信之

分析化学, 71(9), 449-460 (2022)

合成高分子は、分子量に分布を生じるのが一般的である。さらに複数のモノマーから構成される共重合体は組成分布を生じる。この分子量分布や組成分布の違いは、製品性能にも影響することから、これらの分子構造を詳細に解析することは重要である。このうち、組成分布については、溶媒グラジエント HPLC を用いた GPEC (Gradient Polymer Elution Chromatography) と呼ばれる手法が有効である。本報では、溶媒グラジエント HPLC や、これと GPC を組み合わせた 2 次元 HPLC (2D-HPLC) を用いて、高分子ブレンド試料の組成分離や共重合体の組成分布解析について検討した結果を報告する。

Synthesis, characterization, and formation of self-assembled monolayers of a phosphonic acid bearing a vinylene-bridged fluoroalkyl chain

T. Shirai, S. Yamauchi*, H. Kikuchi*, H. Fukumoto*, H. Tsukada*, T. Agou*

Applied Surface Science, 577, 151959 (2022)

低環境負荷と高機能を同時に達成する含フッ素材料の創出を目的として、不飽和炭化水素ユニットを有する新規な含フッ素ホスホン酸を合成し、その物性評価および自己組織化単分子膜 (SAMs) 形成挙動を検証した。金属酸化物基板上に形成させた新規ホスホン酸の SAMs は、従来の単純なパーフルオロアルキル基を有するホスホン酸の SAMs と比較して、均一性が高く、低い表面自由エネルギーを与えることが明らかとなった。また、新規ホスホン酸は従来のホスホン酸と比較して高速な SAMs 形成を実現でき、得られた SAMs が高い耐熱性を示すことを見いだした。本化合物は生物濃縮性を示すパーフルオロオクタン酸 (PFOA) の

発生源となる構造単位を含まず、優れた特性を示すことから、撥水撥油剤や非粘着コーティング剤等の分野で従来の含フッ素ホスホン酸を代替する材料としての展開が期待できる。

Continuous-Flow Synthesis of Perfluoroalkyl Ketones via Perfluoroalkylation of Esters Using HFC-23 and HFC-125 under a KHMDS-Triglyme System

Y. Fujihira^{*}, H. Iwasaki^{*}, Y. Sumii^{*}, H. Adachi,
T. Kagawa, N. Shibata^{*}

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2022, in press. DOI: 10.1246/bcsj.20220162

ハイドロフルオロカーボン (HFC) は、冷蔵庫やエアコンの冷却剤として、また工業プロセスの溶媒として広く使用されているが、地球温暖化係数が高いため、その用途は制限されてきた。このため、HFC の分解と有効利用のために、HFC-23 および HFC-125 とエステル類とを連続フロープロセスでパーフルオロアルキル化し、医農薬の分野で重要なトリフルオロメチルケトンおよびペンタフルオロエチルケトンの合成方法を開発した。