

# 投稿論文要旨

2024年10月1日～2025年9月30日

## 多嚢胞性卵巣症候群の診断における AIA-パック CL® 試薬による LH, LH/FSH 比および抗ミュラー管ホルモンのカットオフ値の設定と国内外の診断基準への効率的な適用

野口拓樹\*、荒田萌花\*、湊 沙希\*、田村 公\*、青木秀憲\*、武田明日香\*、山本由理\*、渡部玲巳、岩佐 武\*、松崎利也\*

医学と薬学、82(9)、379-394 (2025)

2024年に、日本産科婦人科学会の多嚢胞性卵巣症候群(PCOS)診断基準が改定された(日産婦2024)。日産婦2024では、LH, LH/FSH比について、アーキテクトおよびエクルーシスにおけるカットオフ値が明示され、新たに採用された抗ミュラー管ホルモン(AMH)については、アクセス、ルミパルスおよびエクルーシスにおけるカットオフ値(AMHカットオフ値レベル1)が明示されている。また、国際基準2023に対応したAMHカットオフ値レベル2も世界で初めて設定された。今回われわれは、東ソー株式会社のAIA-パックCL試薬(AIA-CL)における各ホルモンのカットオフ値を新たに設定し、PCOS患者における内分泌異常の検出率について検討した。

AIA-CLを用いたPCOS診断におけるLH, LH/FSH比のカットオフ値に加え、日産婦2024に対応したAMHカットオフ値レベル1および国際基準2023に対応したAMHカットオフ値レベル2を、それぞれ初めて設定した。また、日産婦2024にAMHカットオフ値レベル2を用いた国際基準2023を併用することで、内分泌異常の検出率およびPCOS診断精度が向上することを明らかにした。AIA-CLによるホルモン測定は、PCOSの診断に有用であり、適切な治療と長期的な健康管理に貢献するものと考えられた。

## Tissue factor pathway inhibitor-2 inhibits integrin β1 activation and focal adhesion formation and suppresses peritoneal ovarian cancer dissemination in mice

Y. Ota\*, M. Uomoto\*, S. Koizume\*, S. Sato\*, D. Hoshino\*, M. Yoshihara\*, Y. Nakamura\*, H. Tadokoro\*, S. Myoba, N. Ohtake, E. Miyagi\*, Y. Miyagi\*

Biochemical and Biophysical Research Communications, 736, 150890 (2024)

本研究では、卵巣がんマーカーTFPI2の生物学的機

能を解明するため、TFPI2を発現する卵巣がん細胞株ES-2を用いて検証を行った。まずES-2のTFPI2欠損株を作製し、細胞の特徴を野生株と比較した。その結果、TFPI2欠損株では細胞接着分子のインテグリンβ1が活性化し、足場となるタンパク質(コラーゲン、フィブロネクチン)への接着能が強まることが明らかとなった。

次に、野生株とTFPI2欠損株をそれぞれマウスに移植して病態を観察した。野生株を移植したマウスでは腹水を多く生じたが腹膜播種はほとんどなかったのに対し、TFPI2欠損株を移植したマウスでは小腸・腸間膜での腹膜播種が有意に増加し、腹水中の浮遊腫瘍細胞は減少した。

これらの結果から、TFPI2はがん細胞の接着能を低下させ、腹膜等への播種を抑制させる機能を有する可能性が示唆された。

## Tissue factor pathway inhibitor 2 (TFPI2) is a potential serum biomarker for clear cell renal carcinoma

H. Ito\*, R. Jikuya\*, S. Myoba, T. Tatenuma\*, G. Noguchi\*, D. Ueno\*, Y. Ito\*, M. Komeya\*, K. Muraoka\*, M. Yao\*, H. Hasumi\*, N. Nakaigawa\*, K. Makiyama\*

Scientific Reports, 14(1), 808-814 (2024)

本研究では、TFPI2が腎がんの血液診断マーカーとして有用となる可能性が示された。TFPI2は卵巣がんマーカーとして知られており、中でも明細胞がんという組織型で高値となる。腎がんの組織型としては明細胞がんの割合が高く、TFPI2が上昇する可能性が期待された。

臨床検体295例(健常者241例、腎がん患者54例)のTFPI2を評価した結果、腎がん患者の血中TFPI2濃度は健常者と比較して有意に高く、転移症例や悪性度の高い症例ほどより上昇傾向にあった。この結果は公開データベースの情報(腎がん組織におけるTFPI2高発現群で生存率が低下傾向)とも一致しており、確立された腫瘍マーカーが存在しない腎がんにおいて、血中TFPI2を測定することにより早期発見や病勢・予後の把握、再発モニタリングに寄与し得ることが示唆された。

## GDF15 propeptide promotes bone metastasis of

## **castration-resistant prostate cancer by augmenting the bone microenvironment.**

G. Yamamichi\*, T. Kato\*, N. Arakawa\*, Y. Ino\*, T. Ujike\*, K. Nakano\*, Y. Koh\*, Y. Motoyama\*, H. Outani\*, S. Myoba, Y. Ishizuya\*, Y. Yamamoto\*, K. Hatano\*, A. Kawashima\*, S. Fukuhara\*, H. Uemura\*, S. Okada\*, E. Morii\*, N. Nonomura\* and M. Uemura\*

Biomarker Research, 12(1), 147 (2024)

本研究では、去勢抵抗性前立腺がん（CRPC）における骨転移診断に有用なマーカーとして GDF15 プロペプチド（GDPP）を同定した。GDPP は腫瘍細胞だけでなく骨芽細胞・破骨細胞からも分泌されていることが判明し、これらの細胞の増殖や分化を促すことが確認された。前立腺がん骨転移モデルマウスによる評価でも、GDPP 投与により骨転移巣の増悪が確認された。これらの結果から、GDPP は骨転移巣においてがん細胞および骨代謝を活性化させ、骨転移を悪化させる要因となっていることが推察された。

CRPC 患者の臨床検体 416 例を評価した結果、GDPP による骨転移診断性能は ROC 解析で AUC = 0.92 と PSA (AUC = 0.78) や他の骨代謝マーカーと比較して優れていた。画像診断（骨シンチグラフィー）の結果と比べても、GDPP は骨スキャン指標 (BSI) と最も強い相関を示し、治療中の経時変化も画像検査結果を反映していた。予後との関係性も認められ、GDPP 高値症例は有意に予後不良であった。

以上より、GDPP は骨転移を判別する指標として有用であることが示唆された。特に CRPC は PSA が病勢を反映しにくく、画像検査も頻回実施は難しいため、GDPP が骨転移診療に資する可能性が高いと考えられた。

## **Fluorescence Behavior of Europium (III) Chelate Compound in Silica Nanoparticles in the Presence and Absence of Au Nanoparticles**

H. Miyoshi\*, T. Matsuba, R. Sakamaki, M. Nakamura\*

Journal of Fluorescence (2025), DOI:10.1007/s10895-025-04312-z

シリカナノ粒子 (SiO<sub>2</sub>-NPs) およびカプセル中における Eu 錯体の蛍光挙動を、以下 4 つの配置で調査した。①Au ナノ粒子 (AuNP) コアの SiO<sub>2</sub> 層内部 (AuNP@SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, AuNP 表面と非接触)、②AuNP を溶解して形成された SiO<sub>2</sub> 層内部 (@SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-NPs)、③SiO<sub>2</sub>-NP 内部 (内包型)、④SiO<sub>2</sub>-NP 表面外部 (表面

結合型、APS を介して外部および内部に結合) である。これらのナノ粒子はゾル-ゲル法で調製され、いずれも Eu<sup>3+</sup> の典型的な 585、595、614 nm の狭帯域高強度蛍光ピークを示した。AuNP@SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> の表面に AuNP が存在する場合、遊離 Eu 錯体と比較して蛍光強度の増減が観察された。特に高濃度の AuNP では、300 ~ 600 nm の広い吸収帯域の影響で蛍光強度が低下した。一方、蛍光寿命は AuNP 存在下で延長し、非存在下では短縮した。また、水溶液中の Eu 錯体に SiO<sub>2</sub>-NP や AuNP を添加した際の蛍光寿命の変化についても検討した。

## **Serum Autotaxin Levels Predict Liver-Related Events in Patients With Primary Biliary Cholangitis: A Long-Term Multicenter Observational Study**

T. Iwadare\*, T. Kimura\*, Y. Yamashita\*, T. Okumura\*, S. Wakabayashi\*, H. Kobayashi\*, A. Sugiura\*, T. Yamazaki\*, S. Shimamoto, K. Igarashi, S. Joshi\*, T. Umemura\*

Clin Trans Gastroenterol, 15(12), e00779 (2024)

原発性胆汁性胆管炎 (PBC) における肝関連イベント (LRE) の予測には、簡便で信頼性の高い非侵襲的な方法が確立されていない。本研究では、血清オートタキシン (ATX) が PBC 患者の LRE を予測できるかを調査した。生検で PBC と診断された未治療の患者 190 人を対象に、肝生検時の ATX 値と、その後の肝細胞癌、食道胃静脈瘤、腹水、肝性脳症を含む LRE の発症との関連性を、中央値 9.7 年の追跡期間にわたって多施設共同で行われた後ろ向き研究で解析した。その結果、22 人の患者 (11.6%) で LRE が観察され、LRE 予測における血清 ATX の ROC 曲線下面積は 0.80、カットオフ値は 1.086 mg/L であり、ATX 値がこの値以上の患者群は、未満の患者群と比較して LRE の累積発生率が有意に高いことが示された (33.3% vs 3.6%, P < 0.00001)。特に、ATX の LRE 予測能は、FIB-4、ALBI、APRI、Mac-2 結合タンパク質糖鎖異性体といった他の指標よりも優れていた。多変量 Cox 比例ハザードモデル分析では、ATX (ハザード比 6.24) が LRE の独立した関連因子であることが明らかになった。これらの結果は、血清学的に PBC と診断された検証コホート (n = 32) でも同様に確認された。結論として、血清 ATX 値は PBC 患者における LRE の予測マーカーとして有用である可能性が示唆された。

## **Rate of Decrease in Serum Autotaxin Can Predict Relapse of Type 1 Autoimmune Pancreatitis After**

**Initial Steroid Therapy**

I. Horiuchi\*, A. Nakamura\*, Y. Kuraishi\*, N. Sasaki\*, M. Minamisawa\*, M. Kamakura\*, S. Kondo\*, T. Yanagisawa\*, T. Oguchi\*, T. Nakajima\*, T. Uehara\*, T. Nagaya\*, S. Shimamoto, K. Igarashi, T. Umemura\*

Pancreas, 54(5), e442-448 (2025)

自己免疫性膵炎（AIP）患者の再発を予測するために、血清 IgG4 とオートタキシン（ATX）の治療による減少率の変化を調べた。初期ステロイド治療を受けた AIP 患者 37 人を後ろ向きに分析した結果、再発群（11 人）では非再発群（26 人）と比較して、血清 ATX の減少率が有意に低いことが明らかとなった ( $P < 0.01$ )。一方、血清 IgG4 の減少率には有意な差は見られなかつた ( $P = 0.12$ )。しかし、IgG4 と ATX の減少率を組み合わせることで、再発の陽性予測値は 86.5% に向上した。結論として、ステロイド治療後の AIP 患者において、IgG4 と ATX の減少率を組み合わせることは、再発予測に役立つ可能性があることが示唆された。

**東ソー自動グリコヘモグロビン分析計 HLC-723®GR01** **$\beta$ -サラセミアモードの開発**

目黒友啓、須貝龍久、荻野慎士、村上卓司

東ソー研究・技術報告、68、73-76 (2024)

HPLC 技術を応用して、悪性貧血を引き起こす  $\beta$ -サラセミア症に代表されるヘモグロビン異常症の診断に欠かせない血液中のヘモグロビン分析が可能な、最新機種 HLC-723GR01 に搭載するヘモグロビン異常症分析モード（HLC-723GR01  $\beta$ -サラセミアモード）を開発した。当該分析計は、前機種 HLC-723G11  $\beta$ -サラセミアモードと同等の高い再現性を維持しつつ、より優れた分離性能を有しており、全世界に罹患者のいる  $\beta$ -サラセミア症患者に、適切な診断や治療を提供するための一助として医療に貢献することが期待される。

**タンパク質言語モデルを用いた有効変異の効率的スクリーニング手法**

竹村俊晃、内田雅人

東ソー研究・技術報告、68、17-22 (2024)

進化分子工学手法によるタンパク質の機能改良は産業・医療の分野を中心に広く用いられる。近年では進化分子工学手法に機械学習を組み合わせた有効変異の予測が盛んに研究されている。特にアミノ酸配列を文字列と仮定し、自然言語処理分野で用いられるモデルを適用したタンパク質言語モデルは、タンパク質の安

定性や酵素活性などの変異効果予測に用いられる。しかし、これまでの研究では進化分子工学の実験操作に即した有効変異探索手法が提案されてない。この問題を解決するために、タンパク質の変異位置に着目したモデルを示した後に、進化分子工学手法の実験操作に対応した有効変異の効率的スクリーニング手法を提案する。従来のモデルでは自然言語処理分野に習った Embedding で実験値を予測していた。本モデルでは変異位置に着目した Embedding を用いることで予測精度が向上した。さらに、タンパク質は 1 部位につき 1 変異しか集積できない特性を活かしてアクティブサンプリングすることで効率よく探索できる手法を示す。本手法により従来の進化分子工学手法よりも効率的なスクリーニングが可能になった。このようなスクリーニング手法は、タンパク質の機能改変に広く用いられ、新規有効タンパク質の開発を加速させる可能性がある。

**ウレタンフォーム材料の振動特性の予測モデル構築**

篠原 悠、内田雅人、山本純也、工藤大樹、木戸一貴、小柳哲平

東ソー研究・技術報告、68、23-28 (2024)

ウレタンフォーム材料の振動特性を広く説明できる新たな物理モデルを提案する。近年ウレタンフォーム材料に求められる機能は多様化しており、こうした機能の一つに自動車用シートクッション向けフォーム材料における振動の抑制がある。ウレタンフォームを特徴づける代表的な物性値である弾性率と通気度を、物理モデルによって振動特性に結び付けようという試みは以前から行われてきた。しかし、今回我々が作製した低通気度のウレタンフォームは従来の物理モデルの予測とは異なる振動特性を示した。これはフォームの変形に対して内部の通気が追いつかない時に発生する圧力を従来のモデルが考慮していないからと考えられる。本研究では、ステップひずみ下における通気による内部の圧力の緩和過程を計算し、変位加振下での運動方程式を解くことで、通気による圧力緩和がある系の振動特性の解析解の表式を得た。その結果、従来モデルでは予測できなかった高周波領域のピークを再現することに成功し、これがフォーム内部の空気との共振によるものであることを示した。弾性率、通気度などの制御しやすい物性値と振動特性の関係を記述する本モデルの活用により、機能性ウレタンフォーム開発の加速が期待される。

**新規相溶化技術を利用したポリオレフィンへの接着**

白木慶彦

東ソー研究・技報報告、68、39-50 (2024)

本稿ではポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) といったポリオレフィン (PO) に強固に接着できるポリウレタン (PU) 接着剤について一連の報告をまとめ、解説する。従来 PO への接着は表面処理などの PO の改質が必須であったのに対し、開発した PU は未処理 PO へ直接接着できる。接着には PU/PO 間の相互拡散が寄与すること、この拡散現象のメカニズムの解析結果について説明する。

#### **Development of novel mullite-fiber-based ceramic matrix composites with high mechanical properties**

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

TOSOH Research & Technology Review, 68, 61-66 (2024)

ムライト繊維を用いた新規の酸化物系 CMC (TCM-02) の耐熱性、高温の機械的特性について報告した。耐熱性試験の結果 1200°C で 1000 時間保持後も強度維持されており従来の酸化物系 CMC よりも優れた耐熱性を示した。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、従来の酸化物系 CMC より高い特性を示した。開発した TCM-02 は高い強度、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。

#### **A Novel Liquid Hafnium Precursor for HfO Thin Film Formation**

尾池浩幸、山本有紀、海老原良介、池村周也、  
岩永宏平、多田賢一\*

TOSOH Research & Technology Review, 68, 3-10 (2024)

化学気相成長法 (CVD) および原子層堆積法 (ALD) 用の新規なハフニウム前駆体として、(N,N'-ジイソプロピルアセトアミジナト) トリス (ジメチルアミド) ハフニウム [Ts-Hf3] を提案する。メモリ半導体 [DRAM] のキャパシタ構造における微細化および三次元化の進行により、高い縦横比を持つ構造体へ、均一な HfOx 薄膜を CVD/ALD 可能なハフニウム前駆体が要求されている。

本錯体は、該プロセスに使用する上で重要な物性である、良好な蒸気圧と熱安定性を有し、公知のアミド系前駆体よりも高い熱安定性を示す。Ts-Hf3 と O2 を用いた CVD では、140 ~ 400°C の広い温度範囲で、HfOx 薄膜の形成を達成した。O3 を用いた ALD では、高い縦横比 (20) を持つ段差構造へ、HfOx 薄膜を

成膜した。Ts-Hf3 は 99% の段差被覆性を示し、公知の前駆体 [CpHf(NMe2)3] (86%) に対する優位性を実証した。

#### **インクジェット印刷プロセス用撥液バンク材の開発**

李 廷輝、奥 慎也

東ソー研究・技報報告、68、11-16 (2024)

近年、OLED、量子ドット (QD) ディスプレイ、マイクロ LED などの次世代ディスプレイの製造プロセスにおいて、インクジェット印刷プロセスが注目されている。インクジェット印刷プロセスの導入に伴い、不要な部分へのインクの拡散を防ぎ、正確な画素パターンを維持するために、撥液バンク材の開発が必要となっている。この材料には高い撥液性と微細なパターン形成が要求される。最近、我々は一般的なフォトリソグラフィプロセスに適合する撥液バンク材を開発した。この撥液バンク材はネガ型光硬化性樹脂であり、一般的なフォトレジストと同様の塗布・露光・現像工程で、開口部を介した微細な格子パターンの形成が可能である。

本報告では、撥液バンク材の特徴とパターンニング性能について述べる。さらに、我々は撥液バンクから形成された微細な画素パターンに量子ドットインクをインクジェット印刷し、画素内における液滴の濡れ性と色変換を実証することでディスプレイ用途の撥液バンクとしての機能を明らかにした。

#### **Si 添加窒化ガリウムスパッタリングターゲットを用いた成膜と評価**

板東廣朗、加納絵梨沙、上岡義弘、召田雅実

東ソー研究・技報報告、68、51-54 (2024)

GaN は高い電子移動度と絶縁破壊電圧を有し、高耐圧・低損失な省エネルギーデバイスへの応用が期待されている。現在、LED や高周波デバイス、パワーデバイスなどで実用化が進んでいるが、主流の MOCVD 法による GaN 薄膜成長には原料利用効率や安全性、大面積成膜に課題が残されている。これらの課題解決手法としてスパッタリング法が注目されており、非毒性ガスを用いて室温から成膜が可能であるという利点がある。東ソーでは独自の焼結技術により、高純度・高密度な GaN スパッタリングターゲットを開発し、MOCVD 法と同等以上の結晶性を持つ GaN 膜の成膜に成功している。さらに、Si 濃度を精密に制御した Si 添加 GaN ターゲットを用いることで、單一ターゲットによる n 型 GaN 膜の量産が可能となり、製造効率の向上が期待される。本技術は GaN デバイスの生産

性向上と社会実装を通じて、エネルギー利用効率の改善および温室効果ガス排出量削減に貢献することを目的としている。

### Rhenium/Cobalt Precursors for Area-Selective Deposition

K. Iwanaga, R. Ebihara, S. Ikemura, H. Oike

TOSOH Research & Technology Review, 68, 55–60 (2024)

半導体製造などに用いられる化学蒸着法(CVD) / 原子層堆積法(ALD)において、微細構造の形成に有用な基板選択成膜(ASD)が注目されている。当社は、阻害剤などを用いることなく、分子単独で高い基板選択成膜を実現するコバルト及びルテニウムのプリカーサー(前駆体)を開発し、本技術資料でその特性についてまとめた。コバルトプリカーサーTs-Co10、及びルテニウムプリカーサーRudenseはいずれも液体で、熱分析により優れた気化特性と熱安定性を示すことを確認した。反応ガスとしてアンモニア、水素及びギ酸を用いて、CVDによる成膜試験を行った。XRF、SEM、及び断面TEMを用いて基板選択性を評価した結果、いずれも高いmetal-on-metalの基板選択成膜特性を示し、SiO<sub>x</sub>などの酸化物基板上への成膜を抑制しながら、金属基板上への成膜が可能であることが分かった。

### 平滑表面を持つ撥水・撥油性ポリウレタンコーティングの開発と物性

白木慶彦

(株)技術情報協会 非フッ素系撥水・撥油技術の開発動向と性能評価(2025)

本稿では高い撥水・撥油性を示すポリウレタン(PU)について一連の報告をまとめ、解説する。開発した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。そのメカニズムを検証するためおこなったPU膜表面の構造解析結果と物性の相関について説明する。

### 第4章 ふっ素フリー水系バインダー開発

清水義久、東郷英一、塩飽黎、梶田徹也、宮澤篤史  
LiBリサイクル技術～アーメタル回収・各種処理手法とリサイクルに貢献する研究開発動向、194–200 (2025)

我々は、環境負荷低減に貢献できるふっ素フリーの水系バインダーを開発した。本バインダーを正極に適用することで、マンガン系活物質特有の課題を解決し、

ニッケルやコバルトといった高価なアーメタルを用いない安価で長寿命なリチウムイオン電池(LiB)を社会に広く提供できる。

従来のバインダーを用いたLiBの課題と本開発の意義、設計コンセプトと特徴について、市場の動向を交えて解説する。

### 新規相溶化技術を利用したポリオレフィンへの接着

白木慶彦

月刊JETI, 73, 62–71 (2025)

本稿では東ソー研究・技報報告(68, 39–50 (2024))の内容を一部改訂し、再掲した。

### Rh-catalyzed mechanochemical transfer hydrogenation for the synthesis of periphery-hydrogenated polycyclic aromatic compounds

Y. Toyama\*, T. Nakamura, Y. Horikawa\*, Y. Morinaka, Y. Ono, A. Yagi\*, K. Itami\*, H. Ito\*

Chemical Science, 2025, 16, 9117–9124 (2025)

水素化ナノグラフェンは、材料科学や有機エレクトロニクスなどの分野で新たなナノ炭素材料として注目されている。しかし、ナノグラフェンは一般的に溶解性が低く、従来の水素化法では高圧の水素ガスと長時間反応させる必要があるため、大きな課題となっていた。本研究では、水素ガスを用いて水素化を可能にするロジウム触媒によるメカノケミカル水素化という新しいアプローチを開発した。常圧・大気下で単純なプロトコルを用い、様々な水素化ナノグラフェンを迅速に得ることに成功し、そのうちの一つの誘導体では凝集誘起発光などの興味深い特性を示した。

### Impact of film composition on crystal structure and ferroelectricity in $(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Sc}_y)\text{N}$ ternary wurtzite thin films

R. Ota\*, N. Sun\*, K. Okamoto\*, S. Yasuoka\*, Y. Ueoka, D. Shono, M. Mesuda, H. Funakubo\*  
APL Mater., 13, 041120 (2025)

反応性マグネトロンスパッタリング法により、スカンジウム(Sc)含有率の高いウルツ鉱構造の三元合金(Al, Ga, Sc)N薄膜の作製に成功しました。特に、AlN中のScN固溶限界を従来より大幅に拡大し、Sc/(Al+Ga+Sc)比が0.47まで達成されました。さらに、(Al, Sc)N薄膜に少量のGa(Ga/(Al+Ga+Sc)<0.1)を添加することで、ウルツ鉱相の存在領域が広がることが確認されました。格子定数は、c軸がGa含有率、a軸がSc含有率に強く依存し、内部構造の異方性(u

パラメータ) は主に Sc 含有率によって決まります。誘電率は Sc 含有率の増加とともに上昇し、電界 E は  $Sc/(Al+Ga+Sc)$  比が 0.33 から 0.47 に増加すると 5.8MV/cm から 1.8MV/cm へと大幅に低下します。一方、u パラメータの増加により分極はわずかに減少します。これらの成果は、ウルツ鉱構造薄膜中の ScN 固溶体含有量を拡大し、メモリデバイス用途における強制電界のさらなる低減に新たな可能性を示しています。

### **Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> Thin Films: Growth, Thermoelectric Properties, and Control of Their Conductivity Type via Impurity Doping Using First-Principles Calculations**

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

ACS Appl. Energy Mater., 8, 6713–6722 (2025)

分子線エピタキシー法により Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> 薄膜を作製し、その熱電特性と電気特性を実験と計算の両面から研究しました。Ba/Si 供給比を変えることで導電型が変化し、Si 不足の薄膜は p 型、Si 過剰の薄膜は n 型導電性を示した。特に、Ba/Si 蒸着比 3.2 の p 型薄膜は Si (111) 基板上にエピタキシャル成長し、311K で高いゼーベック係数 (296  $\mu$ V/K) と高いパワーファクター (250  $\mu$ W/mK<sup>2</sup>) を示した。第一原理計算により、Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> の Si サイトを 13 族元素 (B, Al, Ga, In) で置換するとフェルミ準位が変化し p 型導電性となり、15 族元素 (P, As, Sb) で置換すると n 型導電性となることが判明した。一方、Ba や Ag サイトの置換では金属的性質となり、導電型の安定な制御は困難であった。形成エネルギーの比較から、p 型 Ba<sub>2</sub>AgSi<sub>3</sub> には B が最適なドーパントであり、n 型には P, As, Sb が適していることが分かった。

### **抗体医薬品分析用 FcRn アフィニティカラムの開発 井上成彰、大嶽遼子、湯本達弥、廣野琳子、寺尾陽介 東ソー研究・技報報告、68, 67-72 (2024)**

抗体医薬品の長い血中半減期は、IgG (免疫グロブリン) と FcRn (新生児 Fc 受容体) の相互作用に起因する。FcRn は IgG の体内動態を制御する重要な受容体であり、次世代型抗体医薬品開発や品質管理において、その親和性評価が不可欠である。しかし、従来の評価法には高コストであることや混合物中の評価が困難であるという課題があった。

これらの課題を解決するため、我々は FcRn を固定化した抗体医薬品分析カラムを開発した。本カラムは、

生産性向上変異により大腸菌での FcRn 生産性を 40 倍以上向上させた改良型 FcRn を使用している。高い定量性と数百回以上の使用耐久性を有し、FcRn 親和性に基づいた抗体分離を可能にする。さらに、Fc 領域のメチオニン酸化異性体の分離も可能であり、品質管理への適用も期待される。本技術は抗体医薬品開発を加速し、創薬研究から品質管理まで多方面での貢献が期待される。

### **Design of Supported Metal/Metal Oxide Catalysts for Low-Temperature Ethanol Production by CO<sub>2</sub> Hydrogenation**

Z. Wei\*, Y. Kamiya\*, B. Ding\*, T. Sato\*, T. Hayashi, H. Miura\*, T. Shishido\*

Applied Catalysis A, General, 708 (25), 120586 (2025)

A series of metal/metal oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub> and modified with metal oxides were systematically screened for low-temperature CO<sub>2</sub> hydrogenation. Among them, the MoO<sub>x</sub>/Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst (Rh loading = 1.0 wt%, Mo/Rh molar ratio = 1.0) prepared by the sequential impregnation method exhibited superior C-C coupling performance, achieving 4.5% ethanol selectivity and 10.6% total C2 selectivity at 180°C and 4MPa. Structural characterizations (TPD, DRIFTS, TEM, XRD) indicated that MoO<sub>x</sub> enhances surface basicity and modifies the electronic state of Rh.

### **セルロースナノファイバーを複合化したクロロプレンゴム**

北 泰成、齋藤俊裕

月刊 JETI, 72(12), 99–103 (2024)

セルロースナノファイバー (CNF) は、軽量、高強度な素材として、その活用について積極的な研究が行われ、ゴムとの複合化により優れた補強効果を示すことが報告されている。しかし、CNF は親水性で凝集し易いことから、疎水性であるゴムと均一に分散することが非常に難しい点が課題である。当社では検討を重ね CNF 均一に分散、複合化したクロロプレンゴム (CR) の量産スケールでの製造に成功し、その特徴である、優れた加工特性や、カーボン減量による力学特性、優れた耐久性について本報で紹介した。CNF 複合化 CR は、エネルギー損失の低減や、耐久性向上による CO<sub>2</sub> や廃棄物の削減が期待でき、高性能化だけでなく、省エネ化に貢献する材料として期待ができる。

### **Oriented crystalline structure in melt-drawn**

## ultrahigh-molecular-weight polyethylene induced by entanglement networks

A. Takazawa\*, T. Yamanobe\*, H. Uehara\*,  
T. Ohnishi, Y. Wakabayashi, K. Aoyama\*,  
H. Sekiguchi\*, M. Kakiage\*

Polymer, 313, 127683 (2024)

本研究では、メタロセン系超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)の溶融延伸によって形成される、斜め方向に周期性を持つ特徴的な構造に着目し、溶融延伸過程で解きほぐされない強固な分子鎖絡み合いと周期構造形成との関係を解明した。UHMW-PE溶融延伸フィルムの昇温過程におけるin situ X線測定により、延伸方向に対して傾斜して現れる特徴的な斜めストリーク散乱の消失と、直方晶から六方晶への相転移が同時に起こることが明らかになった。これは、直方晶から六方晶への相転移による伸びきり鎖結晶の張力状態の変化と、斜めストリーク散乱をもたらす構造秩序の消失が関連する挙動であることを示唆している。このことは、メタロセン系UHMW-PE溶融延伸フィルム中に、強固な絡み合いによって分子鎖が固定された配向非晶を含むネットワーク構造が存在することを示している。

## Modification of Processability and Shear-Induced Crystallization of Poly(lactic acid)

R. Feng\*, D. Kugimoto, M. Yamaguchi\*

Polymers, 16(24), 3487-3498 (2024)

ポリ乳酸(PLA)とエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の二成分ブレンドについて、流動下でのレオロジー特性と、流動印加後の結晶化挙動を調べた。EVAはPLAと非相溶であり、ブレンドは海島構造であった。PLAのみでは伸長粘度のひずみ硬化性を示さないが、EVAを添加することで伸長粘度のひずみ硬化が生じた。その結果、PLAのみでは流動印加の有無で結晶化挙動は変化しなかったものの、PLA/EVAブレンドでは流動下でPLA鎖の配向が生じ、せん断誘起結晶化が促進されることが示唆された。

## 東ソーの石油樹脂

由里貴史

アロマティックス, 77, 14-18 (2025)

東ソーでは脂肪族(C5)と芳香族(C9)のナフサ留分を基に、C5/C9石油樹脂とC9石油樹脂を製造している。蒸留、共重合技術を基に様々な物性を制御している。本報告では各種用途で使用されている樹脂を紹介する。

## クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)における配合と物性

小池知一、齋藤俊裕

日本ゴム協会誌, 98(2), 18-24 (2025)

クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)は、耐油性、耐熱性、耐薬品性、耐オゾン性、耐候性、着色性などの特性に優れたバランスを有するゴムとして、ホース、ベルト、ロール、電線被覆材、ルーフィング、エスカレータのハンドレール、磁性ゴム等に広く利用されている。しかし、その配合方法や加工方法は他の原料ゴムとは異なる特徴があり、ゴムの配合設計や加工に慣れた熟練者でも誤解や不適切な選択をするケースがある。本報では、CSMの配合の特徴や加工方法について記載し、特にCSMの長所、他ゴムとの特異点、使用時の注意点を実配合例を交えて紹介した。

## PICKUP 容器包装コンテスト受賞背景にある社会的インパクト

### 第48回木下賞研究開発部門賞受賞「おかえりつめかえパック」

瀬戸啓二\*、平松忍\*、中川敦仁\*、大鹿智貴\*、植田真哉\*、寺田豪\*、菊地元三

容器協ニュース, 98, 1-2 (2025)

花王とライオンが共同開発したリサイクルつめかえパックは、2024年度の第48回木下賞「研究開発部門」を受賞。つめかえパウチは積層フィルムのため、通常では再生困難とされていたが、水平リサイクルを可能にしたことが評価された。同製品は、東ソーの改質剤「メルセンS」の配合や、フジシールのフィルム製造・管理方法の最適化など、複数のメーカーの協力により製品化に成功し、一部店舗で限定発売。日本独自のつめかえ文化とその水平リサイクルの受賞は、環境負荷の少ないパッケージの世界標準化に繋がる可能性が示唆された。

## Effect of Processing History on Flow-Induced Crystallization of Polyethylene With Long-Chain Branches

K. Komatsu, N. Yamano, M. Yamaguchi\*

Journal of Applied Polymer Science, 142(31), e57259 (2025)

メタロセン触媒を用いて調製された長鎖分岐ポリエチレンについて、加工履歴がそのレオロジー特性および流動場での結晶化挙動に与える影響を研究した。伸長流動が支配的な二本ロールミルで加工されたサンプルは、一軸伸長粘度測定において顕著なひずみ硬化を示

した。また、流動場での結晶化挙動を評価した結果、静置場と比較して結晶化が速やかに進行し、流動誘起結晶化が確認された。一方で、せん断流動が支配的な単軸押出機で加工されたサンプルでは、顕著なひずみ硬化や流動誘起結晶化は認められなかった。これらの結果から、加工履歴がレオロジー特性に与える影響を評価することは、望ましい長鎖分岐ポリエチレンの製造において極めて重要であることを示唆している。

### **Adhesion Enhancement of Chlorosulfonated Polyethylene via Self-Interface Roughening on Aluminum Substrate**

Y. Nagae, T. Ogawa, H. Kuniwaki, T. Saito,  
S. Kouda, S. Horiuchi\*

Langmuir, 41(25), 15871-15879 (2025)

本研究ではクロロスルホン化ポリエチレン (CSM) のアルミニウム (Al) に対する接着性とその発現機構について調査した。CSM の Al に対する接着性は、塩素化ポリエチレン (CPE) を対照ポリマーとして、単純重ね合わせ接着接頭の引張りせん断接着強さで評価した。CSM の引張りせん断接着強さは CPE よりも 3 倍近く高いことから、クロロスルホン ( $\text{SO}_2\text{Cl}$ ) 基が Al に対する接着性を高めていることが示唆された。Al と CSM の接着界面を走査透過電子顕微鏡電子エネルギー損失分光 (STEM-EELS)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光 (XPS) で解析した結果、接着過程で界面が粗化してアンカー効果が発現していることが示唆された。さらに、エリプソメトリー解析では、Al 表面における CSM の不溶性吸着層が「緩く吸着したポリマー鎖」を多く含む傾向を示した。このポリマー鎖が基材である Al 表面とバルクポリマーを結びつける連結点として働くことで接着強度を高めていると推測される。以上の知見から、 $\text{SO}_2\text{Cl}$  基を含有するポリマーは金属被着体への表面処理を不要とする実用的な接着材料として有望である。

### **Spiro-Type Cyclic Phosphazene Derivatives as Dual-Function Additives to Improve Thermal Insulation and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foams**

K. Isoda\*, S. Matsumoto\*, M. Sakabe\*,  
S. Morisako\*, H. Aihara\*, Y. Nakashima

ACS Omega, 10(32), 36606-36612 (2025)

建物内の快適空間を維持するために必要なエネルギー消費は、世界全体のエネルギー使用量と温室効果ガス排出量の大部分を占めている。これらのエネルギー消費を抑える産業および技術革新は、限りある資源の確

保につながり、持続可能な開発目標 (SDGs) 達成のために非常に重要である。

このような背景のもと、近年、優れた断熱効率を示す材料として硬質ウレタンフォーム (RPUFs) の開発が注目されているが、RPUFs は可燃性が高く、火災安全性に課題がある。

そこで本研究では、断熱特性および難燃特性が改善された RPUFs を構築するための新規材料として、スピロ型環状ホスファゼン誘導体を開発した。この誘導体は、市販のリン系難燃剤と比較してより少量で高い難燃性を示し、熱伝導率の経時上昇 (断熱性劣化) も抑制されることが確認できた。

### **高耐久無溶剤型軟質ポリウレタン樹脂**

井邊裕介、竹内裕也、城野孝喜

東ソー研究・技術報告、68, 77-80 (2024)

無溶剤型 2 液系ポリウレタン樹脂において、長鎖ポリカーボネートポリオール (長鎖 PCP) を架橋剤として用いることで、柔軟性と耐熱性を両立した高耐久性樹脂の開発に至った。開発処方は常温液状で取り扱いが容易であり、従来の溶剤型や水分散型と比較して、柔軟性 (低モジュラス)、耐熱性 (高軟化温度)、長期耐久性、低温屈曲性に優れた樹脂フィルムを形成できる。特に低温屈曲性は、改質ポリオールの導入方法によって顕著な差が現れ、予めイソシアネートと反応させるプレポリマー法で大きく向上した。

### **低温硬化ブロックイソシアネート**

野口周人、安田齊弘、中島雄次

東ソー研究・技術報告、68, 81-84 (2024)

ポリウレタン樹脂はポリオールとポリイソシアネートの反応で得られ、弾性や韌性に優れ多くの分野で利用されている。ブロックイソシアネート (BI) は、NCO 基をブロック剤で保護し、加熱時に NCO 基を再生し反応するため、一液型塗料として自動車塗装などで広く使われている。近年、 $\text{CO}_2$  排出削減の観点から塗装工程の省エネルギー化が求められ、より低温 ( $80^\circ\text{C}$ ) で硬化する BI の開発が課題となっている。従来の低温硬化 BI は塗料安定性や  $80^\circ\text{C}$  での硬化性に課題があった。そこで、四級アンモニウム塩触媒と MEK オキシムを組み合わせた「コロネット BI-80」を開発し、 $80^\circ\text{C}$  での優れた硬化性と塗料安定性を実現した。性能評価では、従来品より低温で高いゲル分率を示し、塗膜物性 (硬度・耐溶剤性・耐候性) も向上。今後は自動車塗装や水系塗料、耐熱性の低い素材への応用拡大を目指し、廃棄物削減や  $\text{CO}_2$  排出削減など

持続可能な社会への貢献が期待される。

### 高耐久性無溶剤型軟質ポリウレタン樹脂

井邊裕介、竹内裕也、城野孝喜

月刊JETI、73(8)、32-35 (2025)

無溶剤型2液系ポリウレタン樹脂において、長鎖ポリカーボネートポリオール（長鎖PCP）を架橋剤として用いることで、柔軟性と耐熱性を両立した高耐久性樹脂の開発に至った。開発処方は常温液状で取り扱いが容易であり、従来の溶剤型や水分散型と比較して、柔軟性（低モジュラス）、耐熱性（高軟化温度）、長期耐久性、低温屈曲性に優れた樹脂フィルムを形成できる。特に低温屈曲性は、改質ポリオールの導入方法によって顕著な差が現れ、予めイソシアネートと反応させるプレポリマー法で大きく向上した。

### 低温硬化ブロックイソシアネート

野口周人、安田齊弘、中島雄次

月刊JETI、73(5)、41-44 (2025)

ポリウレタン樹脂はポリオールとポリイソシアネートの反応で得られ、弾性や韌性に優れ多くの分野で利用されている。ブロックイソシアネート(BI)は、NCO基をブロック剤で保護し、加熱時にNCO基を再生し反応するため、一液型塗料として自動車塗装などで広く使われている。近年、CO<sub>2</sub>排出削減の観点から塗装工程の省エネルギー化が求められ、より低温(80°C)で硬化するBIの開発が課題となっている。従来の低温硬化BIは塗料安定性や80°Cでの硬化性に課題があった。そこで、四級アンモニウム塩触媒とMEKオキシムを組み合わせた「コロネットBI-80」を開発し、80°Cでの優れた硬化性と塗料安定性を実現した。性能評価では、従来品より低温で高いゲル分率を示し、塗膜物性（硬度・耐溶剤性・耐候性）も向上。今後は自動車塗装や水系塗料、耐熱性の低い素材への応用拡大を目指し、廃棄物削減やCO<sub>2</sub>排出削減など持続可能な社会への貢献が期待される。

### Correlation between Molecular Level Behavior of Polyurethane on Oily Surfaces and Adhesive strength

山崎聖人\*、宮前孝行\*、相澤考宏

ACS Omega、10、17468-17475 (2025)

【目的】自動車・航空宇宙産業では腐食防止のため金属表面に油が塗布されており、脱脂工程を省略できる接着技術が求められている。本研究では、油で汚染された表面におけるポリウレタン接着剤の分子挙動と接着強度の関係を解明することを目的とした。

【方法】シリコンオイルを塗布したCaF<sub>2</sub>基板およびアルミニウム基板を用い、和周波発生(SFG)分光法によりポリウレタン硬化過程における油の分子挙動を観察した。また、ラップせん断試験により接着強度を評価した。

【結果】室温硬化時、シリコンオイルはポリウレタン内部に吸収され界面から消失し、接着強度への影響は認められなかった。しかし、150-180°Cでのアニール処理後、吸収されたシリコンオイルが界面に再析出し、接着強度が大幅に低下した。

【考察】この現象は溶解度パラメータの違いで説明できる。ポリウレタン原料(22.0-29.4 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>)とシリコンオイル(15.6)は比較的近い値を持つため初期段階で混合するが、硬化によりポリウレタンの溶解度パラメータは変化(37.2)するため、親和性が低下し、低分子量成分として界面析出する。

【結論】油性表面接着では接着剤と油の溶解性制御が重要であり、本知見は高性能ポリウレタン接着剤開発に有用である。

### Breaking the equilibrium limit: synthesis of diethyl carbonate from CO<sub>2</sub> using regenerable bis-/tris-triethoxysilane substrates

W. S. Putro\*, A. Ikeda\*, T. Yamamoto, S. Hamura, J. Choi\*, N. Fukaya\*

RSC Sustainability, 3, 565-571 (2025)

Breaking the equilibrium limit is necessary to promote the production of diethyl carbonate (DEC) from CO<sub>2</sub> and alkoxysilanes. DEC yields are predicted to overcome the equilibrium limitation when substrates that generate oligomers as byproducts are used. In this study, we explored the catalytic synthesis of DEC using bis-/tris-triethoxysilane substrates over a Zr-based catalyst. Beyond-equilibrium DEC yields (>50% yield) are observed when typical substrates were used as the oligomer is obtained as a byproduct.

### Zirconium Catalyst Grafted on Ceria-Coated Silica for Transformation of Carbon Dioxide to Diethyl Carbonate

H. Nagae\*, H. Koizumi\*, K. Takeuchi\*, S. Hamura, T. Yamamoto, K. Matsumoto\*, Y. Kamimura\*, S. Kataoka\*, N. Fukaya\*, J. Choi\*

ChemCatChem, 16(21), e202400673, 1-6 (2024)

A heterogeneous zirconium catalyst was grafted on a ceria-coated silica support, denoted as Zr(OEt)<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>

/SiO<sub>2</sub>. It exhibited higher catalytic activity compared to its homogeneous counterpart, Zr(OEt)<sub>4</sub>, in the conversion of carbon dioxide to diethyl carbonate using tetraethyl orthosilicate as a regenerable agent in the absence of any dehydrating agents under nonprotic conditions. We found that the ceria-coated silica (CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) support not only improved the catalytic activity of Zr(OEt)<sub>4</sub> but also inhibited catalyst deactivation during catalyst recycling tests.

#### 常圧・低濃度CO<sub>2</sub>からポリウレタン原料の合成

小泉博基\*、長江春樹\*、竹内勝彦、松本和弘\*、深谷訓久\*、崔 準哲\*、中繁誠人、坂口孝太、羽村 敏

エネルギー・資源7月特集号、46(4)、241-245 (2025)  
常圧・低濃度CO<sub>2</sub>からのポリウレタン原料の合成について報告。本稿では、常圧・低濃度CO<sub>2</sub>とアミンあるいはアルコール、有機塩基の組み合わせによって進行する化学吸着によるカルバミン酸塩あるいはアルキル炭酸塩の生成と、これを応用したカルバメート・ジアルキルカーボネートの合成法を紹介した。どの合成法もこれまで困難であった常圧・低濃度CO<sub>2</sub>を利用することができるが、特に2つのカルバメート合成法は15%の低濃度かつ不純物を含む模擬排ガスであっても、高圧・高純度のCO<sub>2</sub>を用いた場合と同程度の収率を達成できており、環境調和性とエネルギー・コストの削減に資する、実用化に向けたポテンシャルの高い合成法であると期待している。

#### Realizing near-full density monophasic tetragonal 1.5-mol% yttria-stabilized zirconia ceramics via current-ramp flash sintering

F. S. Ong\*, K. Nambu\*, K. Hosoi, K. Kawamura, H. Masuda\*, B. Feng\*, K. Matsui\*, Y. Ikuhara\*, H. Yoshida\*

Acta Materialia, 283, 120496 (2025)

電流値を徐々に増加させるフラッシュ焼結法(Current-Ramp Flash sintering)にて、従来よりも圧倒的に短い焼結時間・300°C以上低い炉内温度でも、99%以上の高い相対密度をほこる正方晶単相1.5モル%イットリア安定化ジルコニア(1.5YSZ)焼結体の作製に成功した。高密度化には、試料への投入電力の制御によるジュール加熱の調整が重要であり、過度なジュール加熱の抑制により、結晶粒径が均一化され、正方晶から单斜晶への自発的な相変態(T→M相変態)による亀裂発生が抑制されたと考えられる。本手法で得られ

た1.5YSZ焼結体の破壊靭性値は9.2 MPa·m<sup>0.5</sup>であり、同条件で作製した一般的な3YSZ焼結体の約2倍であった。また、本焼結体は水熱劣化加速試験(140°C、15時間=37°Cで約60年相当)後も、3YSZ焼結体とほぼ同等の低温劣化耐性を示した。走査型透過電子顕微鏡(SEM)観察より、本焼結体では安定化剤であるイットリアが均一に分布していることが確認され、これが正方晶相の安定性低下を補い、劣化耐性の向上にも寄与していると考えられる。

#### Novel preparation of amorphous aluminosilicates via amorphous borosilicates by B-to-Al exchange

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

Microporous and Mesoporous Materials, 387, 113529 (2025)

本稿ではCHA型ゼオライト合成用の原料としてホウ素源とケイ素源を混合して合成した非晶質ボロシリケート中のホウ素をアルミニウムに交換した非晶質アルミノシリケートについて述べた。本非晶質アルミノシリケートを原料として、従来のアモルファス原料や、既に報告済みの低SARの非晶質アルミノシリケートから脱アルミニウムすることで組成調整した非晶質アルミノシリケートよりも迅速にSDAフリーでCHA型ゼオライトを合成することが可能であることを見出した。

#### 始動時HCエミッション低減のためのHCトラップシステムの研究

竹折浩樹\*、根本康司\*、奥 裕希\*、生友良平\*、森 武史\*、中尾圭太、碓氷豊浩、三橋 亮、中澤直人、松尾雄一\*

自動車技術、79、90-97 (2025)

冷間始動時の排気ガス浄化が困難なHCを低減するため、新たなHCトラップシステムを開発した。第一の目的はより多様なHCを捕捉すること、第二の目的は捕捉したHCの脱着を抑制し、TWCによる浄化開始まで保持することである。これらの課題を解決するため、HC分子のサイズに近い細孔径を持ち、化学吸着を促進するイオン交換種の安定性を高める2種類のゼオライト材料(Ag-CHAおよびCu-FAU)を開発した。これらの材料特性と三層構造システムにおける効果的な配置により、エンジン冷間始動時のHC排出量を従来のTWCシステムと比較して50%以上削減した。

## Quadruple *N*-Methylation of Ethylenediamine with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Supported Sulfurized Re Catalysts

M. Wang\*, D. Kanemaru\*, M. Yabushita\*, K. Okuma, T. Shono, Y. Nakagawa\*, K. Tomishige\*  
ChemCatChem, 17(6), e202401803 (2025)

硫化レニウムクラスターをカーボンブラックに担持させた触媒が、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>をそれぞれC1源、還元剤として用いたエチレンジアミン(EDA)のテトラ*N*-メチル化において、高い触媒活性と安定性を示すことが実証された。本反応では、EDAの*N*-ホルミル化と*N*-メチル化を経て、最終生成物である*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TetraM-EDA)を最大84%の収率で得た。本反応では、*N,N'*-ジメチルエチレンジアミンとその*N*-ホルミル化化合物が重要な中間体として確認された。触媒解析の結果、金属レニウムと硫化レニウムからなるReSx種が、金属レニウムと酸化レニウム種からなるクラスターよりも、*N*-ホルミル化合物の水素化において優れた活性を示すため、高収率でTetraM-EDAが得られることが判明した。また、硫化レニウム種は、反応系中の強塩基性の*N*-メチル化EDA類に対して高い耐性を有することが示唆された。金属レニウムと硫化レニウム種の相乗効果が、EDAのテトラ*N*-メチル化における高活性の鍵となる。

## V6エンジンにおける始動時エミッション低減用HCトラップ材料およびHCトラップ触媒の検証

竹折浩樹\*、根本康司\*、奥 裕希\*、生友良平\*、中尾圭太、碓氷豊浩

Honda R&D Technical Review, March (2025)

これまでの三元触媒システムでは浄化が難しいエンジン始動直後のエミッション低減を目的に、新しいHCトラップ材料とトラップしたHCを効率よく浄化するためのHC浄化触媒を組み合わせたHCトラップ触媒を開発した。HCトラップ材料としては、HC分子サイズに近い細孔径を有し、化学吸着を促進するイオン交換種の安定性を高めることでより高温までHCの吸着を可能とするゼオライトとして、Ag-CHAとCu-FAUを開発した。また脱離したHCを効果的に浄化するためにはHC浄化触媒層をHCトラップ材の上層に配置することが重要であり、HC浄化触媒にCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>を1:1で配合した酸素吸放出材料を加えることで、ストイキオメトリ条件下においても脱離したHCを浄化できることを明らかにした。このHCトラップ触媒は、フロア下部に配置したV6エンジンにおけるLA#4モードのエミッション試験において、エンジ

ン始動時のHC排出量を約50%削減することができた。

## Chelation treatment for heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash: 300-Day study on stability and environmental risk

Z. Luo, Z. Zhang\*, Y. Yu\*, X. Wang\*, M. Gao\*, Q. Wang\*, C. Wu\*, Y. Rao\*, C. Yu\*, H. Zhao\*  
Waste Management, 200, 114745 (2025)

本研究では、都市ごみ焼却飛灰の埋立処分後における重金属の長期的な溶出リスクを調べるために、有機キレート剤で処理した飛灰を用い、異なる埋立方法(混合埋立、独立埋立)で300日間の安定性を評価した。結果、銅および亜鉛の累積溶出量は基準値内に収まり、環境リスクは低いことが示された。一方、鉛は高い環境リスクを示すことが確認された。

また、3種類の有機キレート剤による重金属安定化性能を比較した。飛灰に対し、1.6 wt%のTS-300、1.6 wt%のジメチル系ジチオカルバミン酸Na塩(SDD)、または2.4 wt%のピペラジンジチオカルバミン酸Na塩(DP)を添加することで、重金属の溶出基準値を満たした。

これらの処理飛灰について長期安定性を確認した結果、混合埋立条件では、SDD処理飛灰は30日後、DPは60日後、TS-300では220日後に基準を超過した。一方、独立埋立条件では安定化効果が大幅に低下し、DPは10日後、SDDは18日後、TS-300は30日後に基準を超過した。

何れの埋立条件でも、TS-300が比較的高い安定性を示した理由として、鉛をより安定な形に変化させ、溶出を抑える作用があるためと推察される。

## 低温焼結性ジルコニア粉末

河村清隆

セラミックス、60(3), 183-186 (2025)

※60(7), 508 (2025)に投稿の訂正を掲載

当社は、低温焼結性ジルコニアを次世代のジルコニアと位置付けて、省エネかつ機能性の高い粉末開発を進めている。本稿では、当社既存品に対して低温焼結性を高めた新規ジルコニア粉末“Zgaia”シリーズの開発状況について紹介する。

## Low-furnace-temperature flash sintering of tetragonal 1.5-mol% YSZ: Role of particle necking on grain growth

F. S. Ong\*, K. Kawamura, K. Hosoi, H. Masuda\*

B. Feng\*, K. Matsui\*, Y. Ikuhara\*, H. Yoshida\*

Journal of the American Ceramic Society, 108(7), e20490 (2025)

600°Cという低い炉内温度にて、電流値を徐々に増加させるフラッシュ焼結法 (Current-Ramp Flash sintering)で99%以上の高い相対密度の1.5モル%イットリア安定化ジルコニア (1.5YSZ) 焼結体の作製に成功した。1.5YSZは高韌性であるが、結晶粒径が臨界値を超えると正方晶から单斜晶への自発的な相変態 ( $T \rightarrow M$  相変態) が起こり、焼結体に亀裂が生じてしまうという課題がある。本手法では、予備加熱と多段階CRF焼結を組み合わせ、予備加熱によって粒子間のネック成長を促進させ、低温でのフラッシュ焼結を可能にした。予備加熱なしで1100°C未満にて1.5YSZのFlash焼結を実施すると、粒子ネックの未発達な部位に電力が集中し、局所的な粒成長に伴う $T \rightarrow M$ 相変態が生じてしまうが、予備加熱を取り入れることで、試料温度をほとんど変えずに結晶粒径を約半分に抑えることが可能であった。本手法は、従来法と比較し焼結温度を50%以上低減し、焼結時間も大幅に短縮することが可能である。

#### ゼオライトの基礎物性・特性と用途事例

吉岡真人

化学装置、67(5), 39-44 (2025)

本稿では窒素中のメタン回収に利用可能なクリノプチロライトについて述べた。メタンと窒素は分子系が非常に近く、一般に分離は困難とされるがNaカチオンとSrカチオンのイオン交換量を制御することでクリノプチロライトの細孔径を精密制御することができる。細孔径制御したクリノプチロライトは平衡状態では窒素よりもメタンの吸着量が多いが、数十秒～数百秒の過渡状態ではメタンを優先的に吸着する材であり、吸着速度の差を利用することでメタン／窒素混合ガスからメタンを取り出すことが可能であることが明らかとなった。

**Highly efficient sulfurized Re-Ir catalysts for multiple *N*-methylation of ethylenediamine and its homologous series with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in water solvent**  
M. Wang\*, M. Yabushita\*, K. Okuma, T. Shono, Y. Nakagawa\*, K. Tomishige\*

Green Chemistry, 27(24), 7174-7190 (2025)

硫化レニウム (Re)-イリジウム (Ir) クラスターをカーボンブラックに担持させた触媒が、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を用いたエチレンジアミン (EDA) のテトラ*N*-メチル

化による*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TetraM-EDA) の生成において、高い活性を示した。本触媒の活性は、既報の硫化レニウム触媒よりも6.4倍高かった。この二核金属触媒は、N原子間にC2/C3単位を持つEDA以外の様々なアミンの*N*-メチル化反応に対して適用可能であることを確認した。また、速度論解析の結果、キレート効果に起因する強い相互作用が*N*-メチル化反応の進行に大きな役割を果たすことを確認した。さらに硫化Re-Ir種はアミンの*N*-メチル化反応に必須であり、硫化種が不足すると前駆体である*N*-ホルミル化体で反応が停止することも明らかにした。触媒解析の結果、IrはReの還元を担っており、このことが高い触媒活性のみならず空気に対する安定性にも寄与していることが明らかとなった。

#### Role of electrode configurations in flash sintering of 3-mol% yttria-stabilized zirconia across varying sample sizes

F. S. Ong\*, K. Kawamura, K. Hosoi, H. Masuda\*, B. Feng\*, K. Matsui\*, Y. Ikuhara\*, H. Yoshida\*

Journal of the European Ceramic Society, 45(16), 117660 (2025)

フラッシュ焼結は、短時間でセラミックスを高密度化可能な焼結技術であるが、再現性やスケールアップに課題が残る。本研究では、3モル%イットリア安定化ジルコニア (3YSZ) を用い、電極配置 (コイル型：試料端にワイヤを巻く方式、プレート型：平板電極で端部を挟む方式) と、試料の表面積/体積比 (S/V比) が粒成長や焼結挙動に与える影響を検討した。電極配置について、コイル型・プレート型いずれも表面の粒径はほぼ同等であったが、コイル型では表面と中心の粒径差が小さく、99%近い高密度化が達成できた。一方、プレート型では中心部に多くの空隙が残り、結晶粒径もコイル型の2倍以上となった。また、いずれの電極配置でも、S/V比が小さくなるほど、試料の放熱が減少し、試料中心部の粒径が大きくなる傾向がみられた。このことから、プレート型では、S/V比が小さいほど中心部が早期に加熱され、熱勾配が大きくなり、密度むらや残留空隙、正方晶から立方晶への相転移に伴う粒成長が促進された結果、コイル型とは異なる焼結体組織となったと考えられる。

**A Practical and Sustainable Ni/Co-Free High-Energy Electrode Material: Nanostructured LiMnO<sub>2</sub>**  
Y. Miyaoka\*, T. Sato\*, Y. Oguro\*, S. Kondo\*, K. Nakano\*, M. Nakayama\*, Y. Ugata\*,

D. Goonetilleke\*, N. Sharma\*, A. M. Glushenkov\*,  
S. Hiroi\*, K. Ohara\*, K. Takada, Y. Fujii,  
N. Yabuuchi\*

ACS Central Science, 10(9), 1718–1732 (2024)

直方晶および单斜晶の層状ドメインを有するナノ構造 LiMnO<sub>2</sub> を合成し、820 Wh/kg のエネルギー密度を達成した。また、量産化が困難な高エネルギー粉碎法を用いずに類似のドメイン構造を持つ LiMnO<sub>2</sub> を合成することに成功した。本材料のサイクル特性は、リチウムリリン酸塩コーティングと高濃度電解液の併用によって改善した。これらの成果により、高エネルギー、低コストかつ実用的な二次電池の開発が期待できる。

**亜臨界分解－質量分析によるポリウレタン原料の解析**  
横山祐介、岸脇雅人、建部智洋、高橋史治、松本良憲  
東ソー研究・技術報告、68, 29–37 (2024)

ポリウレタン (PU) は多くの場合溶媒に不溶であり、従来は酸・塩基による長時間の化学分解と分離操作を経て構造解析が行われてきた。本研究では、PU を亜臨界流体中で分解し、MALDI-TOF/MS や ESI-TOF/MS により原料推定を行う迅速分析法を検討した。亜臨界条件下では反応時間が短く分離も不要であり、得られた分解溶液の質量分析からイソシアネートやポリオール種の推定が可能となった。特にポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート系ポリオールではオリゴマーイオンが検出され、成分推定に有効であった。本手法は PU 主要原料の簡便なスクリーニング分析に有用と考えられる。

#### AFM-IR を用いた高分子材料のナノ構造解析

佐野彩菜、神野沢弥、松本良憲

東ソー研究・技術報告、68, 85–88 (2024)

近年、高分子材料の高性能化の為に、ナノオーダーでモルフォロジーを制御する研究が行われ、分析に対するニーズが高まっている。その中でも、官能基マッピングは、近年特に注目されている。

AFM-IR は、ナノオーダーで官能基マッピングが可能な装置であり、相分離構造と官能基情報を直接的に評価できる。本稿では、AFM-IR を用いた測定事例として、P (St-b-MMA) 共重合体のナノ構造解析を紹介する。また、通常の AFM では観察困難なポリウレタンの相構造を官能基マッピングにより解析した事例について紹介する。

#### Development of gradient structure in miscible PMMA/PVDF blends under temperature gradient

T. Iide\*, H. Hasegawa\*, M. Yamaguchi\*,  
K. Matsumura\*, M. Hayakawa, N. Tsugawa  
Polymer, 325, 128298 (2025)

ポリメチルメタクリレート (PMMA) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) からなる相溶系のポリマーブレンドに対し、上下のプレス板に温度勾配を付けた状態でプレス成型を行うと、熱誘起相分離が生じ、高温側にて PVDF 含有量が増加し、低温側では減少することを見出した。実際に PVDF リッチな表面は表面自由エネルギーが低下する傾向が認められた。本手法はポリマーブレンドにおける表面特性の改質法として有用であると考えられる。

#### AFM-IR によるポリマーの組成分布解析

佐野彩菜

プラスチックス、10, 33–36 (2025)

高分子材料は、強度や耐熱性、耐薬品性やガスバリア性など、様々な物性を制御したり、機能を付与する為に、しばしば、ポリマーブレンドやポリマーアロイとして設計される。近年、高分子材料の高性能化の為に、ナノオーダーでモルフォロジーを制御する研究が行われ、分析に対するニーズはますます高まっている。その中でも、官能基マッピングは、近年特に注目されている。

AFM-IR は、ナノオーダーで官能基マッピングが可能な装置であり、相分離構造と官能基情報を直接的に評価できる。本稿では、AFM-IR を用いた測定事例として、P (St-b-MMA) 共重合体のナノ構造解析を紹介する。また、通常の AFM では観察困難なポリウレタンの相構造を官能基マッピングにより解析した事例、さらには、電子顕微鏡では困難であった、PE/PP ポリマーブレンドの組成分布解析について紹介する。

#### Room-temperature defluorination of PTFE and PFAS via sodium dispersion

T. Araki\*, H. Ota\*, Y. Murata\*, Y. Sumii\*,  
J. Hamaura\*, H. Adachi, T. Kagawa, H. Hori\*,  
J. Escorihuela\*, N. Shibata\*

Nature Communications, 16, 6526 (2025)

従来、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) や PFAS (ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質) などの分解には高温での焼却処理が必要であり、多大なエネルギーを消費するうえ、有毒ガスの発生といった環境負荷の問題が指摘されている。この課題に対し、PTFE や PFAS を常温常圧の穏和な条件で金属ナトリウム分散体を用いることで分解し、フッ化ナト

リウムへと変換する新技術を開発した。最適条件下では最大97%のフッ素をフッ化ナトリウムとして高効率に回収できる。本技術はフッ素資源の持続可能な利用に貢献することが期待される。

**Synthesis of kenyaite from synthetic silica glass scrap waste and organic modification using various quaternary alkylammonium salts**

T. Iwasaki\*, S. Wada\*, M. Nishitani\*, Y. Okoshi\*, H. Horikoshi

Solid State Sci., 160, 107803 (2025)

層状ケイ酸塩の一種であるケニヤイトをシリカガラス廃材から水熱処理により合成した。最初にシリカガラス塊がNaOH溶液中に溶解し、溶解したシリカの濃度が閾値を超えると結晶化が始まり、その後、溶解と結晶成長が継続して起こる。さらに反応が進むと、ケニヤイトからクォーツへの構造変化が起こるために、特定の条件下でのみ純粋なケニヤイトが得られる。ケニヤイトをアルキルアンモニウムイオンによるイオン交換で有機修飾する際、種々の四級アミンを用いることで、系統的に構造変化を調べた。アルキルアンモニウムイオンのモル濃度は、アルキル鎖長の増加と共に增加了。デシルトリメチルアンモニウムイオンを用いた場合は、若干規則性を有する構造であった。一方、デシルトリメチルアンモニウム塩、ドデシルアミン塩酸塩及びオクタデシルアミン塩酸塩を用いた場合は、不規則な構造を示した。有機修飾ケニヤイトの構造とアルキルアミンの導入量は、修飾するアルキルアンモニウムイオンの構造に強く依存することが明らかとなった。