

ANNUAL REPORT | 2023

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究 成果報告書

Zero-Emission Energy Research

Joint Usage/Research Center,
Institute of Advanced Energy,
Kyoto University





Zero-Emission Energy Research

Joint Usage/Research Center,
Institute of Advanced Energy,
Kyoto University

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究 成果報告書

2023年度



ご挨拶

エネルギー理工学研究所が2011年度に開始した共同利用・共同研究拠点「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」は、2022年度から第3期（2022年4月1日～2028年3月31日）の活動に入っています。カーボンニュートラル社会を支えるゼロエミッションエネルギーを基軸として、第2期拠点活動で高く評価していただいたエネルギー基礎科学分野における中核的な拠点活動を、第3期も推進しております。また、昨年度発足したカーボンネガティブ・エネルギー研究センターでは、学内他部局から兼任教員を迎えて異分野連携研究を推進し、二酸化炭素を高付加価値材料・有用資源として活用する原理、そして技術の創出を目指した活動が、当初の計画をうわまわって進展し、ゼロエミッションエネルギー研究から萌芽したエネルギー理工学の新しい概念、そして学理が着実に芽ばえています。大学そして日本の研究力を強化するために、共同利用・共同研究拠点の果たす役割が益々大きくなっているなか、拠点の研究力を強化することが、拠点本来のミッションを果たすだけでなく、拠点間の連携によって新しい学術分野を開拓するうえでも必要になっています。そのためにも、創造的な研究と複合的な学術分野との質の高い共同研究を推進し、国内外の研究機関と密接に連携しながら、これからも関連コミュニティ、そして日本の研究力向上への貢献に努めてまいります。

今回、2023年度の成果報告書を発行する運びとなりました。新型コロナウイルス感染症蔓延によって大きな影響を受けた拠点の活動も、着実に以前の活動状況に戻りつつあります。今年度も100件に近い応募をいただき、創造的で融合的な共同研究を進めていただいたことによって、結果的に多くの研究成果を挙げることができました。これも皆様の多大なご支援とご協力の賜物であり、厚く御礼申し上げます。

本拠点が、開始から10年を超えて皆様とともに取り組んできた「ゼロエミッションエネルギー」の考え方は、2050年に温室効果ガスの排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラル社会には欠かせないものです。カーボンニュートラル社会を実現し、より豊かなものにするためにも、「ゼロエミッションエネルギー」の概念を深化させ、さらに「カーボンネガティブエネルギー」の概念を確立できるように、関連コミュニティの皆様と連携、協力して活発な研究活動を進めたいと考えています。引き続きご支援、ご協力を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

2024年3月

京都大学エネルギー理工学研究所
所長 森井 孝

2024年3月28日(木)
京都大学 エネルギー理工学研究所
オンライン開催 (Zoom)

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
2023年度 共同利用・共同研究成果報告会【プログラム】

開会の辞

10:30 – 10:35 森井 孝 エネルギー理工学研究所 所長

セッション 1 座長： 中田 栄司

- 10:35 – 10:55 西村 裕志 (京都大学生存圏研究所：A-03)
「脱炭素社会に向けた NMR 分光法によるリグノセルロース系バイオマスの構造解析」
- 10:55 – 11:10 萩原 正規 (弘前大学理工学研究科：B-17)
「RNA 高次構造変化を誘起する新規修飾アンチセンス核酸の開発と遺伝子発現制御」
- 11:10 – 11:25 志波 優 (東京農業大学生命科学部・分子微生物学科：B-15) (録画)
「ゲノムアプローチによるリゾクトニア属真菌の微生物間競合機能の解明」
- 11:25 – 11:45 波多野 雄治 (富山大学学術研究部理学系：A-05) (録画)
「タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における合金元素の影響」
- 11:45 – 13:30 休憩

セッション 2 座長： 紀井 俊輝

- 13:30 – 13:50 高橋 伊久磨 (千葉工業大学工学部・先端材料工学科：A-39)
「全固体 Li イオン電池における電極/電解質界面の現象解析、および界面設計に関する研究」
- 13:50 – 14:05 芦川 直子 (核融合科学研究所ヘリカル研究部：C-04)
「重イオン照射タングステンからの等温制御による重水素脱離効果」
- 14:05 – 14:20 羽島 良一 (量子科学技術研究開発機構：B-20) (録画)
「長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究」
- 14:20 – 14:35 川染 勇人 (香川高等専門学校情報工学科：B-26) (録画)
「ヘリオトロン」装置におけるインコヒーレントデジタルホログラフィを用いた三次元発光分布計測システムの開発」

閉会の辞

14:35 – 14:40 宮内 雄平 共同利用・共同研究計画委員会 委員長

目 次

第一部 公募型共同利用・共同研究	1
第二部 拠点活動実績	197
2023 年度 活動実績	199
第三部 その他	205
2024 年度 公募案内	207
2023 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	220

第一部 公募型共同利用・共同研究

第一部 公募型共同利用・共同研究

(A) 企画型共同研究

1. 超局所濃厚電解液のイオニクス (ZE2023A-01) 12
北田 敦 東京大学大学院工学系研究科
2. Fe₂M 型ラーベス化合物のバルク体創製と物性評価 (ZE2023A-02) 14
笠田竜太 東北大学金属材料研究所
3. 脱炭素社会に向けた NMR 分光法による
リグノセルロース系バイオマスの構造解析 (ZE2023A-03) 16
西村裕志 京都大学生存圏研究所
4. 硫化水素をエネルギー源とする有用多糖の発酵生産 (ZE2023A-04) 18
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院
5. タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における
合金元素の影響 (ZE2023A-05) 20
波多野雄治 富山大学学術研究部理学系
6. ミトコンドリアを模倣したエネルギー生成システムの構築を目指した
ミトコンドリア内温度変動の測定 (ZE2023A-06) 22
坂口怜子 産業医科大学医学部
7. 原子炉を延命させる熱処理条件の導出 (2) (ZE2023A-07) 24
松川義孝 熊本大学大学院先端科学研究部
8. 高性能ナトリウム二次電池開発のための負極-電解質界面の構築 (ZE2023A-08) 26
坂口裕樹 鳥取大学学術研究院工学系部門
9. 電気透析用リチウムイオン伝導性電解質隔膜への緩衝層形成 (ZE2023A-09) 28
佐々木一哉 弘前大学理工学研究科
10. 酵素活性中心への光増感分子の導入による
酵素複体内光誘起電子移動反応 (ZE2023A-10) 30
高島 弘 奈良女子大学理学部化学生物環境学科

11. 代謝経路制御に関与する転写因子 Sp1 の核移行シグナルを可視化する
 蛍光バイオセンサーの作製 (ZE2023A-11) ……………32
 田嶋竣介 同志社女子大学薬学部
12. 相分離を制御する長鎖非コード RNA の単離と
 制御機構の核磁気共鳴法を用いた解析 (ZE2023A-12) ……………34
 黒川理樹 埼玉医科大学医学部
13. 共振器型超放射自由電子レーザーによる
 革新的テラヘルツパルス光源の構築 (ZE2023A-13) ……………36
 坂上和之 東京大学工学系研究科
14. 複製開始タンパク質 ORC の DNA 認識機構の構造生物学的基盤 (ZE2023A-14) ……………38
 和賀 祥 日本女子大学理学部化学生命科学科
15. 中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における
 選択的格子振動励起法の拡張 (ZE2023A-15) ……………40
 蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科
16. アンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生 (ZE2023A-16) ……………42
 柏木 茂 東北大学電子光理学研究センター
17. ウイルス蛋白質由来ペプチドを利用した細胞増殖機構の
 制御に関する研究 (ZE2023A-17) ……………44
 楠 英樹 国立感染症研究所次世代生物学的製剤研究センター
18. 鉄とヘリウムを同時照射したタングステンの
 水素添加による硬さの変化 (ZE2023A-18) ……………46
 佐藤絊一 鹿児島大学学術研究院理工学域工学系
19. SiC における選択励起されたフォノンの分布計測 (ZE2023A-19) ……………48
 吉田恭平 熊本県産業技術センター材料・地域資源室
20. 分子振動励起によるポリウレタンの波長選択的分解 (ZE2023A-20) ……………50
 川崎平康 高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設

21. カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と
イオン液体電解質との適合性に関する研究 (ZE2023A-21) …… 52
道見康弘 鳥取大学学術研究院工学系部門
22. 中赤外自由電子レーザーを用いた光誘起自由キャリアプラズマ吸収分光によって決定する
ガーネット蛍光体中 3 価セリウムイオンのイオン化エネルギー (ZE2023A-22) …… 54
北浦 守 山形大学理学部
23. 軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への
遷移現象の解析 (ZE2023A-23) …… 56
三瓶明希夫 京都工芸繊維大学電気電子工学系
24. 核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の
実験的な検証 (ZE2023A-24) …… 58
金 宰煥 量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所
25. 発光性太陽光集光器に適用可能な固体発光材料の開発 (ZE2023A-25) …… 60
清水正毅 京都工芸繊維大学分子化学系
26. 熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究 (ZE2023A-26) …… 62
松島永佳 北海道大学大学院工学研究院
27. ハイエントロピー化合物超伝導体の照射影響評価 (ZE2023A-27) …… 64
大野直子 横浜国立大学大学院工学研究院
28. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する
照射及び材料条件依存性 (ZE2023A-28) …… 66
山本琢也 University of California Santa Barbara (USA)
29. 耐腐食性セラミックス被膜への照射効果 (ZE2023A-29) …… 68
近藤創介 東北大学金属材料研究所
30. 低密度積層 CNT と高強度レーザーとの相互作用の素過程に関する
実験研究 (ZE2023A-30) …… 70
松井隆太郎 京都大学大学院エネルギー科学研究科
31. 人工生体材料の開発のための生体高分子の NMR 解析 (ZE2023A-31) …… 72
坂本泰一 千葉工業大学先進工学部生命科学科

32. プラズマ対向材料におけるプラズマ駆動水素同位体透過に及ぼす
照射損傷影響 (ZE2023A-32) …… 74
大矢恭久 静岡大学大学院理学領域
33. Investigation on interaction structure and dynamics of room-temperature ionic liquid solvation
using pulse-selected MIR free-electron laser (ZE2023A-33) …… 76
Sakhorn Rimjaem Chiang Mai University (Thailand)
34. バイオマスの高度利用に向けた細胞壁リグニンの構造解析：細胞壁各層における
リグニン構造の差異の精密解析 (ZE2023A-34) …… 78
松下泰幸 東京農工大学大学院農学研究院
35. 有機材料アブレーション時の表面反応に対する化学的アプローチ (ZE2023A-35) …… 80
藤岡 隼 東京理科大学総合研究院ナノカーボン研究部門
36. 形状自由度の高い強力超伝導バルク磁石の開発 (ZE2023A-36) …… 82
元木貴則 青山学院大学理工学部物理科学科
37. 小型マイクロ波高純度負イオン源の開発とナノプロセスへの応用 (ZE2023A-37) …… 84
比村治彦 京都工芸繊維大学電気電子工学系
38. 遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索 (ZE2023A-38) …… 86
田中陽一郎 横浜国立大学研究推進機構機器分析評価センター
39. 全固体 Li イオン電池における電極/電解質界面の現象解析、および
界面設計に関する研究 (ZE2023A-39) …… 88
高橋伊久磨 千葉工業大学工学部先端材料工学科
40. 好冷菌型ハイブリッド酵素による
結晶性セルロース低温分解システムの開発 (ZE2023A-40) …… 90
堀内正隆 北海道医療大学薬学部

(B) 提案型共同利用・共同研究

41. 原子層ヘテロ構造体の物性解明 (ZE2023B-01) …… 92
岡田 晋 筑波大学数理物質系

42. 二次元ヘテロ構造の高効率創出法の開発 (ZE2023B-02)	94
北浦 良	物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
43. グラフェンナノリボンを触媒に用いた半導体の表面加工 (ZE2023B-03)	96
深見一弘	京都大学大学院工学研究科
44. エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発 (ZE2023B-04)	98
橋本直幸	北海道大学大学院工学研究院
45. 光エネルギー変換素子の実現に向けた二次元ヘテロ構造の作製と評価 (ZE2023B-05)	100
張 文金	東京都立大学理学研究科
46. 細胞内エネルギー代謝に関するタンパク質の細胞内動態観察を可能とする 基盤技術の創生 (ZE2023B-06)	102
佐藤慎一	京都大学化学研究所
47. ゼロエミッションエネルギー社会に貢献する高機能性新素材としての 分子修飾カーボンナノチューブの開発 (ZE2023B-07)	104
白木智丈	九州大学大学院工学研究院
48. レーザーパルスの最適制御による光化学反応の高効率化 (ZE2023B-08)	106
大槻幸義	東北大学大学院理学研究科
49. 自由電子レーザー発振中におけるコヒーレントエッジ放射の 時間発展の研究 (ZE2023B-09)	108
清 紀弘	産業技術総合研究所
50. 低水素濃度条件で高増殖能をもつ水素酸化細菌株の開発 (ZE2023B-10)	110
相澤康則	東京工業大学生命理工学院
51. Rooftop PV Hosting Capacity in AC Low Voltage Distribution Systems: Future Perspective in Cambodia (ZE2023B-11)	112
Vannak Vai	Institute of Technology of Cambodia (Cambodia)
52. 特殊なマイクロ空間内で形成された階層性分子組織構造の構造評価 (ZE2023B-12)	114
沼田宗典	京都府立大学大学院生命環境科学研究科

53. メカニカルアロイングにより作製した酸化物分散強化合金粉末の	酸化挙動 (ZE2023B-13) …… 116
岩田憲幸	久留米工業高等専門学校材料システム工学科
54. シグナル増強システムを介したナノ構造形成による細胞内金属種の	A FM/EMイメージング (ZE2023B-14) …… 118
高嶋一平	東北大学多元物質科学研究所
55. ゲノムアプローチによるリゾクトニア属真菌の	微生物間競合機能の解明 (ZE2023B-15) …… 120
志波 優	東京農業大学生命科学部分子微生物学科
56. 細胞内エネルギーシステムを制御する RNA 編集核酸の開発 (ZE2023B-16) …… 122	
福田将虎	福岡大学理学部化学科
57. RNA 高次構造変化を誘起する新規修飾アンチセンス核酸の開発と	遺伝子発現制御 (ZE2023B-17) …… 124
萩原正規	弘前大学理工学研究科
58. 赤外自由電子レーザーによるグラム陽性菌の殺菌効果の検討 (ZE2023B-18) …… 126	
遠山歳三	神奈川歯科大学歯学部歯学科
59. 原子力圧力容器鋼モデル合金の照射硬化に及ぼす	Ni,Si 添加効果の研究 (ZE2023B-19) …… 128
福元謙一	福井大学附属国際原子力工学研究所
60. 長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究 (ZE2023B-20) …… 130	
羽島良一	量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所
61. 外部共振器を活用した広帯域テラヘルツの大強度化技術の開発 (ZE2023B-21) …… 132	
本田洋介	高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設
62. 超高感度電気化学遺伝子センサーの開発 (ZE2023B-22) …… 134	
山名一成	兵庫県立大学工学研究科
63. 分子振動励起による酵素を使わない糖鎖の選択的構造制御研究 (ZE2023B-23) …… 136	
本田孝志	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

64. 糖尿病関連インスリンボールに対する赤外自由電子レーザーの適用 (ZE2023B-24) …………… 138
 中村和裕 群馬大学大学院保健学研究科
65. 中赤外自由電子レーザーにより半導体表面に形成される
 微細周期構造のその場計測 (ZE2023B-25) …………… 140
 橋田昌樹 東海大学総合科学技術研究所
66. ヘリオトロンJ装置におけるインコヒーレントデジタルホログラフィを用いた
 三次元発光分布計測システムの開発 (ZE2023B-26) …………… 142
 川染勇人 香川高等専門学校情報工学科
67. 高燃焼度炉心材料用粒子分散型ハイエントロピー合金の創製 (ZE2023B-27) …………… 144
 岡 弘 北海道大学大学院工学研究院
68. 大気圧プラズマ照射による活性酸素ラジカル生成過程の最適化 (ZE2023B-28) …………… 146
 松浦寛人 大阪公立大学研究推進機構放射線研究センター
69. 複雑なエネルギーシステムの先進的な故障診断・信頼性評価手法の
 実験研究 (ZE2023B-29) …………… 148
 吉川榮和 京都大学大学院エネルギー科学研究科
70. ホウ素イオンを含む熔融塩のラマン分光測定 (ZE2023B-30) …………… 150
 片所優宇美 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター
71. アパタイト被覆表面修飾有機高分子微小球の常温常圧合成 (ZE2023B-31) …………… 152
 藪塚武史 京都大学大学院エネルギー科学研究科
72. 高効率・高機能エネルギー変換に向けた量子マテリアルの基礎物性の解明 (ZE2023B-32) …………… 154
 小鍋 哲 法政大学生命科学部環境応用化学科
73. 量子物質メタマテリアルによる新たな熱ふく射制御法の展開 (ZE2023B-33) …………… 156
 櫻井 篤 新潟大学工学部工学科機械システムプログラム
74. 高速カメラ画像解析の自動化アルゴリズムの開発 (ZE2023B-34) …………… 158
 西野信博 (有)バウヒュッテ

75. エネルギー高効率利用を実現する可視光誘起リビングラジカル重合の
反応機構の解明 (ZE2023B-35) …………… 160
三宅祐輔 京都工芸繊維大学分子化学系
76. 統計加速を利用した先進ヘリカルプラズマの高ベータ化 (ZE2023B-37) …………… 162
吉川正志 筑波大学数理物質系
77. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析 (ZE2023B-38) …………… 164
中村 卓 長浜バイオ大学バイオサイエンス学部
78. Kinetic study on the Paraquat Dichloride removal in the water (ZE2023B-39) …………… 166
Pannipha Dokmaingam Mea Fah Luang University (Thailand)
79. 核融合炉における電子サイクロトロン波による
高効率プラズマ電流駆動 (ZE2023B-40) …………… 168
飛田健次 東北大学工学研究科
80. カーボンニュートラルを目指した新型半導体電力制御デバイスの開発 (ZE2023B-41) …………… 170
岡本研正 特定非営利法人光半導体デバイス応用技術研究所
81. 高繰り返しナノ秒ファイバーレーザーを用いたレーザー除染 (ZE2023B-42) …………… 172
小菅 淳 日本原子力研究開発機構
82. 光温度計測を可能とするカーボンナノチューブの発光熱特性 (ZE2023B-43) …………… 174
青田 駿 兵庫県立工業技術センター
83. マイクロ/ナノ構造化電極面における水素および酸素発生 (ZE2023B-44) …………… 176
安東航太 公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

(C) 共同利用

84. 一電子入射によるシンチレータの発光素過程の理解とその厳密な発光量測定、および、
暗黒物質探査 と産業応用を目指した中性子計測 II (ZE2023C-01) …………… 178
黒澤俊介 東北大学未来科学技術共同研究センター
85. マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発 (ZE2023C-02) …… 180
高山定次 核融合科学研究所ヘリカル研究部

86. トロイダルプラズマ周辺乱流の径方向相関解析と配位間比較 (ZE2023C-03) …… 182
永島芳彦 九州大学応用力学研究所
87. 重イオン照射タングステンからの等温制御による重水素脱離効果 (ZE2023C-04) …… 184
芦川直子 核融合科学研究所ヘリカル研究部
88. Role of irradiation defects in the formation of plasma induced surface structures
on tungsten (ZE2023C-05) …… 186
Mingzhong Zhao 核融合科学研究所
89. Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel (ZE2023C-06) …… 188
Jingjie Shen 核融合科学研究所
90. グラファイト-SiO₂ コンポジット負極の緩和時におけるリチウム移動 (ZE2023C-07) …… 190
高井茂臣 京都大学大学院エネルギー科学研究科
91. *Corynebacterium matruchotti* への FEL 照射による菌体内石灰化の変化 (ZE2023C-08) …… 192
河野哲朗 日本大学松戸歯学部組織学講座

(D) 研究集会

92. 「広帯域エネルギー融合科学の概念に基づく非線形・非平衡プラズマの物性・制御」に関する
分散型研究集会の開催 (ZE2023D-01) …… 194
岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科
93. エネルギー科学のパブリックアウトリーチのためのアクティブラーニング (ZE2023D-02) …… 195
八尾 健 京都大学大学院エネルギー科学研究科

超局所濃厚電解液のイオニクス

大木麻陽,¹ 張 澤磊,¹ 才村正幸,² 永田 崇,² 深見一弘,¹ 片平正人,² 北田 敦³

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東京大学大学院工学系研究科

1. 緒言

カーボンニュートラルや CO₂ ゼロエミッションを達成するうえで、再生可能エネルギーの最大導入と社会インフラの電化率促進が不可欠であるが、その障壁となる需給調整力と電源確保の問題を解決するキーデバイスがリチウムイオン電池である。リチウムイオン電池の普及促進に向けて、電解液材料の高安全化が要求されている。このため、高沸点エーテルであるグライム類（対称グリコールジエーテル；(CH₃(OCH₂)_nOCH₃)を用い、かつ塩を大量に溶解させフリー溶媒を減少させたグライム系超濃厚電解液などが検討されている。^[1,2,3] この系は、塩の超濃厚化によって脱溶媒和が容易になり、アニオンブロッキング条件下で電気化学的に測定されたリチウムイオン輸率が向上する一方で、粘度が高いという課題がある。これに対し、今回見出した「超局所濃厚電解液」は、超濃厚電解液に対して非極性ヘテロ溶媒 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether（ハイドロフルオロエーテル；HFE）を添加し、局所的にイオン濃度を極大化させることで、電極反応の活性化障壁（脱溶媒和）と粘性を同時に低減した材料である。本研究課題では、超局所濃厚電解液の伝導機構を NMR により解明することを目的とした。

2. 実験方法

モル比で lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTf₂N):tetraglyme(G4) = 5:3 とした超濃厚電解液に対し、非極性ヘテロ溶媒 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether（ハイドロフルオロエーテル；HFE）を LiTf₂N/G4/HFE = 5/3/1.5 の比率で添加し、超局所濃厚電解液を作製した。まず LiTf₂N/G4 = 5/3 を 300 rpm, 80°C, 12 h の条件で作製し、次いで超局所濃厚電解液 LiTf₂N/G4/HFE = 5/3/1.5 を 300 rpm, 室温, 4 h の条件にて作製した。粘度・導電率測定を行ったほか、¹H および ⁷L に関するパルス磁場勾配スピノエコー(PGSE)NMR 測定により、電解液中の各化学種の自己拡散係数を算出した。外部標準は重 DMSO (99.9at%D)を、NMR チューブは二重筒型（シゲミ, SC-002）を用いた。

3. 結果と考察

粘度・導電率測定の結果から Walden plot を行ったところ、塩化カリウム水溶液の理想線を基準として見積もられる解離度は LiTf₂N/G4/HFE = 5/3/1.5 において 0.49 となり、LiTf₂N/G4 = 5/3 の 0.29 を上回ったことから、溶液物性の改善が確認された。自己拡散係数の測定結果を次ページの Table 1 および Figure 1 に示す。主溶媒である G4 の自己拡散係数が最も小さく、リチウムイオンの方が速く拡散することがわかった。これは、HFE を含まない超濃厚電解液 (LiTf₂N/G4 = 5/3) においても見られた挙動である。自己拡散係数の比 $D(\text{Li}^+)/D(\text{G4})$ は LiTf₂N/G4 = 5/3 では 1.5 であったのに対し、超局所濃厚電解液 LiTf₂N/G4/HFE = 5/3/1.5 では 2.8 となり、約 2 倍に増大した。なお、前者の測定温度が 80°C であったのに対して後者は 30°C で測定しており、拡散係数の絶対値も含めて後者が有利であるといえるが、温度依存性は今後の課題のひとつである。

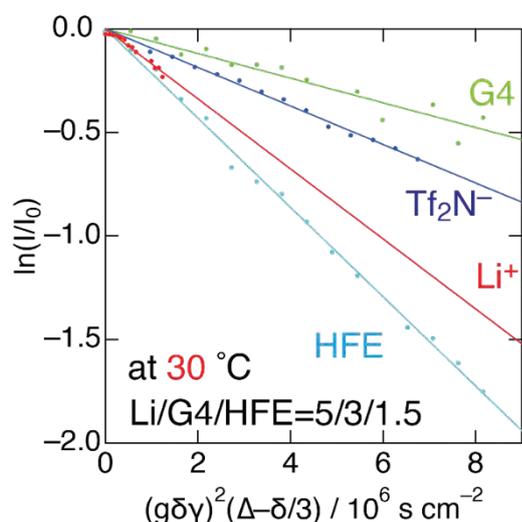


Figure 1. Plots of echo signal attenuation on the basis of the Stejskal equation for G4, Tf_2N^- , Li^+ , and HFE of $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{G4}/\text{HFE} = 5/3/1.5$ at 30°C .

Table 1. Self-diffusion coefficients of Li^+ , G4, Tf_2N^- , and HFE obtained for $\text{LiTf}_2\text{N}/\text{G4}/\text{HFE} = 5/3/1.5$ at 30°C .

$D(\text{Li}^+)$	$1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$D(\text{G4})$	$0.60 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$D(\text{Tf}_2\text{N}^-)$	$0.93 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$D(\text{HFE})$	$2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

4. 結言と今後の展望

超局所濃厚電解液においてリチウムイオンが G4 よりも速く拡散することを見出した。今後は溶液構造に関する NMR の知見を電析挙動と照合することで、電解液設計にフィードバックする。

引用文献

- [1] A. Kitada, K. Kawata, M. Shimizu, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Fukami, and K. Murase
Ligand Exchange Conduction of Lithium Ion in a Pentaglyme-Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Super-Concentrated Electrolyte
J. Electrochem. Soc., **168**(1), 016506/1-6 (2021).
- [2] A. Kitada, Y. Koujin, M. Shimizu, K. Kawata, C. Yoshinaka, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Fukami, and K. Murase
Glyme-Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Super-concentrated Electrolytes: Salt Addition to Solvate Ionic Liquids Lowers Ionicity but Liberates Lithium Ions
J. Electrochem. Soc., **168**, 090521/1-7 (2021).
- [3] A. Kitada, Y. Koujin, M. Shimizu, K. Fukami, Z. Zhang, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, and K. Murase
“Elucidation of Hopping Conduction in Lithium Excess Solvate Ionic Liquids”
The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, online, September 7, 2021, (poster)

[口頭発表リスト]

- Asahi Ohki, Zelei Zhang, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, Kazuhiro Fukami, and Atsushi Kitada, “Ionics of super-locally-concentrated electrolytes” The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, August 31, 2023, Uji, Kyoto, Japan (ポスター)
- 北田 敦, “これまでの自身の電解液研究と電池とのギャップ”, イオン液体先端課題研究会 Vol. 3, 2023 年 9 月 6 日, オンライン
- 北田 敦, “濃厚電解液を用いる金属めっき”, 第 3 回柔粘性結晶研究会, 2023 年 12 月 20 日, 上智大学四谷キャンパス

Fe₂M 型ラーベス化合物のバルク体創製と物性評価

板垣 克¹, 余 浩¹, 荻野 靖之¹, 近藤 創介¹, 笠田 竜太¹, 向井 啓祐^{2,3}, 八木 重郎²

¹ 東北大学金属材料研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 核融合科学研究所

1. 背景

ラーベス (Laves) 化合物は、AB₂ の組成で形成される金属間化合物であり、特異な物性を持つことが知られている。また、火力発電所、原子力発電所、そして未来の核融合炉のような高温機器の構造材料として用いられる鉄鋼材料中においては、長時間の使用において母相中に Fe₂M 型ラーベス相 (M は組成によって Mo や W) として析出し、高温強度を増加させる一方で低温脆性の原因となることが知られている。平衡状態図に示されるように、Fe₂M 型ラーベス相は低温相として析出するため、大きくてもマイクロメートル程度のサイズしか得られず、Fe₂M 型ラーベス相の物性は未知である。特に脆性相であることは知られているものの、その機械的強度特性に関する報告を見つけることはできない。当研究室では、通電焼結法などを活用することによって Fe₂M 型ラーベス化合物バルク体の創製について目途が立ちつつある。また、これまでにホウ化物や炭化物などの化学結合性について、京都大学エネルギー理工学研究所に設置された FE-EPMA の軟 X 線発光分光装置 (SXES) によって詳細な情報を得られることを示してきた。そこで本研究では、Fe₂M 型ラーベス化合物の機械的強度特性におよぼす構成元素の化学結合状態の影響を EPMA-SXES を活用して明らかにすることを目的とする。本研究によって、エネルギープラント構造材料の安全性や寿命に関わるラーベス化合物の新たな材料学的知見が得られるとともに、これまでに知られていなかったバルク体の物性を明らかにすることが期待される。

2. 実験方法

元素比率 Fe:M=2:1 となるようにアーク溶解法によって作製したバルク試料 Fe-Mo (Fe-46wt%Mo) と Fe-W (Fe-62wt%W) をそれぞれ 850°C (3000h)、1000°C (2700h) において熱時効した。XRD や EBSD によって結晶相を同定したナノインデンテーション試験は Nanoindenter G200 によって実施した。化学組成マップを京大エネ研の FE-EPMA (JXA-8500F) によって取得した。

3. 実験結果

Fe-62wt%W 熱時効材では、図 1 の XRD 結果に示す通り、RIR 定量分析で Fe₂W:95.7wt%, W:4.3wt% となる結果が得られたものの Fe₂W 相と Fe₇W₆ の精密な分別は困難であり、EPMA の結果を参照すると W-rich 相は Fe₇W₆、Fe-rich 相は α-Fe となり、中間組成相が Fe₂W 相に対応することが示唆された。一方、Fe-46wt%Mo 熱時効材でも同様の結果が得られたが、Fe₂Mo 相と想定される領域の面積は大きい傾向にあり、ナノインデンテーション測定にはより適切であった。

図 2 に示すとおり、Fe-62wt%W 熱時効材では、第一原理計算によって報告されている Fe₂W のヤング率 (337-347GPa) と良い一致を示す押込弾性率を得られたが、大域的にはより低い値が得られており、残留する Fe-rich 相の影響が大きいことが示唆された。Fe-46wt%Mo 熱時効材では、Fe₂Mo の第一原理計算によるヤング率 (300GPa) と良い一致を示す押込み弾性率を得られた。この時の押込硬さは約 16GPa であり、実験的に初めて Fe₂Mo Laves 化合物の押込弾性率と押込硬さを取得できたと考えられる。

今後、より大きな結晶粒を含む試料作成のために、今回とは異なる試料作成法を検討し、より信頼できる力学特性評価と照射による影響を調べる予定である。

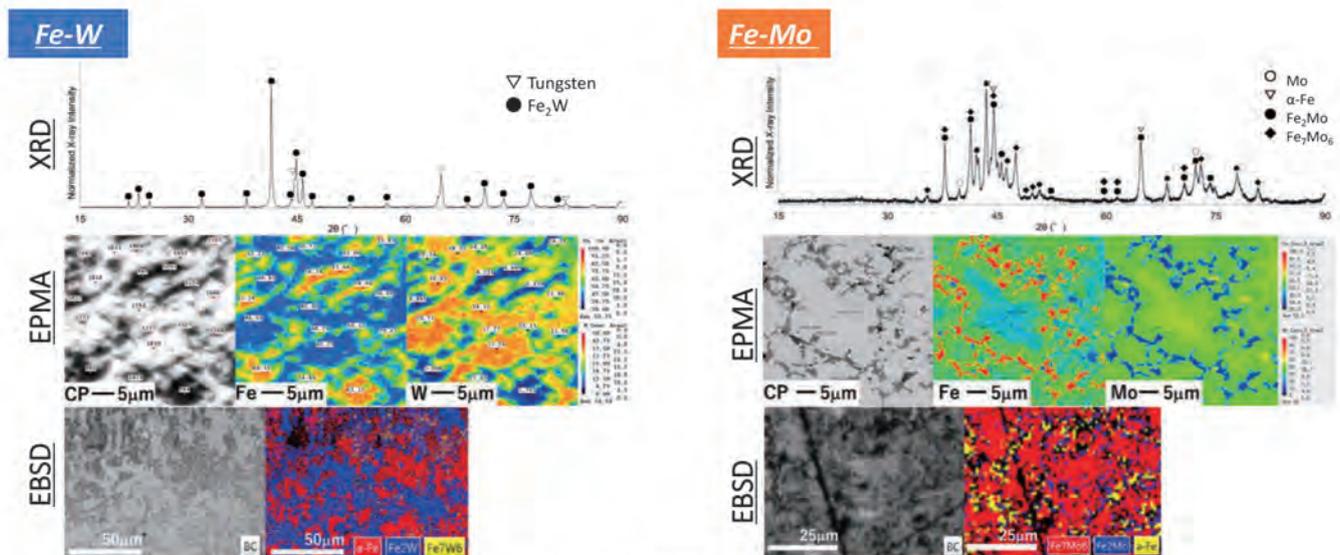


図1 Fe-62wt%W および Fe-46wt%Mo の熱時効後の XRD, EPMA, EBSD 測定結果。

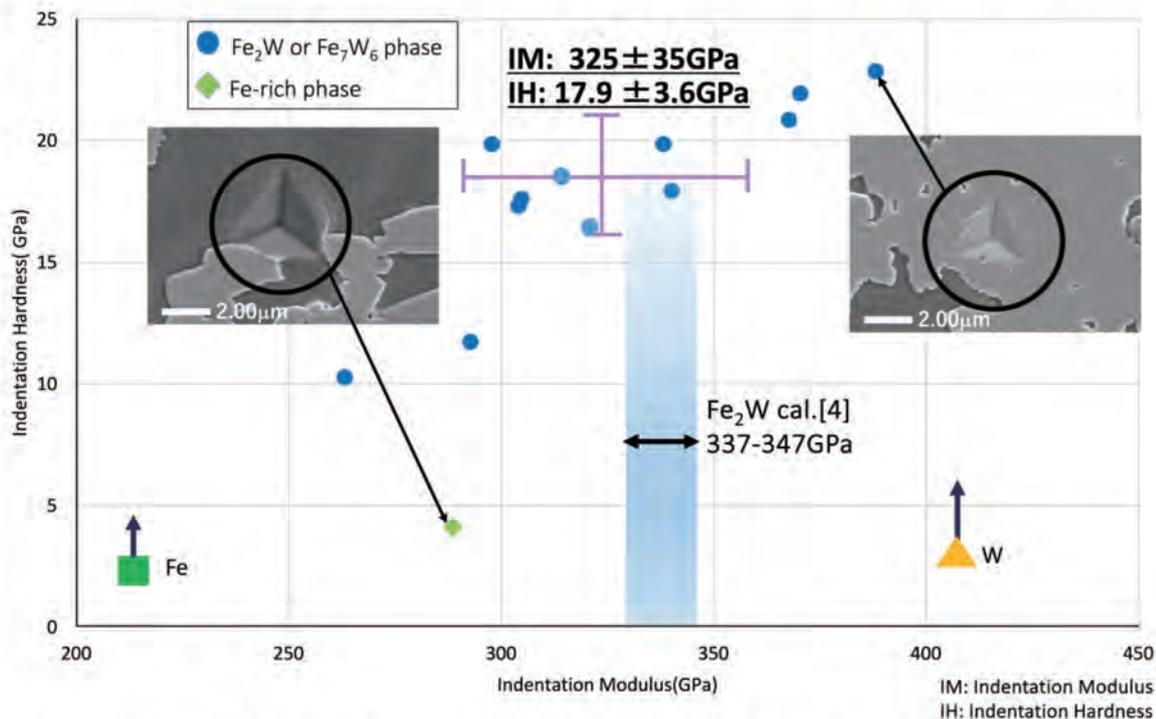


図2 Fe-62wt%W 熱時効材のナノインデンテーション硬さとヤング率の関係

4. 「論文発表リスト」 および 「口頭発表リスト」 について

[口頭発表リスト]

1. Katsumi Itagaki, Diancheng Geng, Yuki Jimba, Yasuyuki Ogino, Hao Yu, Sosuke Kondo, Ryuta Kasada, “Evaluation of mechanical properties of Fe₂M Laves Phase using nanoindentation”, ICFRM-21, Granada, Spain, 2023/10/22-28, Poster, 約 500 人.
2. 板垣 克、笠田 竜太、近藤 創介、耿 殿程、余 浩、陣場 優貴, 「ナノインデンテーションを用いた Fe₂M Laves 相の機械的特性の研究」, 日本金属学会 2023 秋期大会, 富山大学, 2023-9-19, 約 1500 人.

脱炭素社会に向けた NMR 分光法によるリグノセルロース系 バイオマスの構造解析

西村裕志^{1,3}, 齋藤香織^{1,3}, 小林直子^{1,3}, 水越克彰¹, 南陽平^{1,3}, 橋爪知弘^{1,3},
近藤敬子^{2,3}, 永田崇², 片平正人^{2,3}, 渡辺隆司^{1,3}

¹ 京都大学生存圏研究所, ² 京都大学エネルギー理工学研究所, ³ バイオマスプロダクトツリー産学共同
研究部門

1. 緒言

地球温暖化、資源枯渇問題を背景として、環境調和型の温和な反応条件で木材からリグニン成分を分離し有効に活用することが重要な課題となっている。植物バイオマスは、大気中の CO₂ を吸収・固定化した存在であり、カーボンニュートラル・ゼロエミッションエネルギー社会構築の要である。特に陸生バイオマスの大部分を占める木質系バイオマスから、高付加価値の有機素材を創出しつつ、バイオエネルギーを同時生産することでプロセス全体での経済性と低環境負荷を成立させることが重要である。リグニンは樹木をはじめとした維管束植物全般に存在する芳香族高分子であり、莫大な賦存量があるものの、利活用は限られている。本研究では、リグニンおよびリグノセルロースの基盤的な分子構造解析を進め、温和な反応条件下での木質バイオマスからのリグニン抽出、成分分離法の検討を進める。前者では木質バイオマスを丸ごと温和な条件下で溶解させる技術開発や、高分子オリゴマーとしてリグニンや糖-リグニン複合体を取得する技術開発を行い、得られたリグノセルロースとそのグリーンケミストリーによる反応生成物の分子構造解析を実施する。後者では自然界における木材腐朽菌のリグニン分解機構に関する基礎知見とそれらを応用したバイオミメティックなリグニン分解系、各種酵素反応の解析、タンパク質とリグノセルロースとの相互作用解析を行う。本研究によって植物バイオマス、木質系バイオマスの構造に関する理解を深化させ、その利活用に向けた基盤を得る事は、ゼロエミッションエネルギー研究の発展に寄与するものである。

2. NMR 法による木質バイオマス試料の分析

リグノセルロースバイオマス及びその変換試料の分子構造を解析、評価するために、溶液 NMR 法を用いた。木質バイオマスを直接分析するには、木材や植物試料といった固体試料を、できるだけ温和な条件で溶解する必要がある。このため、微粉碎処理を遊星型ボールミル装置で 3-6 時間行い、試料へのダメージを最小限に抑えた。次に、NMR 用重水素標識溶媒 (DMSO-*d*₆/pyridine-*d*₅ など) に溶解し、5 mm NMR 試料管に 500 μL の試料溶液を入れて NMR 測定を実施した。測定は Bruker 社製 600 MHz NMR 装置 (cryoprobe 装着 AVANCE III) を使用し、2 次元 NMR (HSQC, HMBC) 測定等を行った。

3. 結果

木質バイオマス試料として、針葉樹、広葉樹、草本系など多様な種類を供試した。試料は、有機酸をベースとした溶媒に温和な条件で溶解し、分析を行った。このプロセスは、木粉を α-ケト酸であるピルビン酸やグリオキシル酸、ギ酸などの有機酸で室温で変換する方法を開発した。おが屑や木材チップを 50°C までの穏和な条件で可溶化し、木材溶液からアクリル樹脂に匹敵する引張強度を持つ透明性のあるフィルムや、紙の風合いを持つ不透明なフィルムを作成した。また、これらのフィルムを木材や金属、陶器、ガラス、プラスチックに熱圧することにより、新規な表面コート材料を作成できることを見出した。さらに、木材のギ酸可溶物からガラス繊維強化樹脂に匹敵する曲げ弾性率を持つ木質圧縮成形物を製造できることを明らかにした。これらの木質新素材は、合成高分子や接着剤を一切使用せずに製造している点の特徴である。

ギ酸を用いた温和な条件の有機酸溶解により、木粉から成形体を作製した。ユーカリ (*Eucalyptus globulus*) 由来のプラスチック様フィルムではアクリル樹脂に匹敵する強度を示した。2D HSQC および

HMBC NMR 解析により、リグニンや糖鎖部分のホルミル化を確認し構造解析を行った。このホルミル化によりセルロース、ヘミセルロース、リグニンの分子間及び分子内水素結合が切断され、植物細胞壁を固めるこれらの高分子ネットワークが弛緩したと考えられる。

4. 成果リスト

[論文]

1. Phienluphon, A., Kondo, K., Mikami, B., Nagata, T., and Katahira, M. (2023). Structural insights into the molecular mechanisms of substrate recognition and hydrolysis by feruloyl esterase from *Aspergillus sydowii*. *Int. J. Biol. Macromol.*, in press.
2. Teo, S. A. K., Kondo, K., Watanabe, T., Nagata, T. and Katahira, M. (2024). Understanding manganese peroxidase-catalyzed conversion of the lignin structure and its application for the polymerization of Kraft lignin. *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, in press.
3. Teo, S. K. K., Kondo, K., Khattab, S., Watanabe, T., Nagata, T. and Katahira, M. (2024). Enhancing bioethanol production from rice straw through environmentally-friendly delignification using versatile peroxidase. *J. Agric. & Food Chem.*, in press.
4. Phienluphon, A., Kondo, K., Mikami, B., Teo, S. K. K., Saito, K., Watanabe, T., Nagata, T. and Katahira, M. (2024). Structure-based characterization and improvement of an enzymatic activity of *Acremonium alcalophilum* feruloyl esterase. *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, in press.
5. Phienluphon, A., Kondo, K., Okano, H., K., Watanabe, T., Nagata, T. and Katahira, M. (2024). Boosting sugarcane trash decomposition: synergistic action and proximity effect of xylanase and feruloyl esterase co-displayed on the cell surface of *Pichia pastoris* (*Komagataella phaffii*). *Sustain. Energy & Fuels*, in press.
6. TEO, KENNETH SZE KAI, Kondo, K., Saito, K., Iseki, Y., Watanabe, T., Nagata, T., and Katahira, M. (2023). Enhanced depolymerization of beech wood lignin and its removal with peroxidases through continuous separation of lignin fragments. *Green Chem.*, 25, 7682.
7. Okabe, Y., Ohgitani, E., Mazda, O., Watanabe, T. (2023). Antimultidrug-resistant bacterial activity of microwave solvolysis lignin from woody biomass. *Ind. Crops Prod.*, 206, 117573, doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117573.
8. Nishimura, H., Nagata, K., Nagata, T., Katahira, M., Watanabe, T. (2023). Direct evidence of æster linkages between lignin and glucuronoxylan that reveal the robust heteropolymeric complex in plant cell walls. *Research Square* (preprint), doi.org/10.21203/rs.3.rs-1327348/v1.

[受賞]

渡辺 隆司、小林 直子、徳永 有希、橋爪 知弘 "木材の超穏和溶解を利用した合成ポリマー・接着剤フリーな木質圧縮成形物及び表面コート木材の創成" 第 22 回市川賞、公益社団法人 日本木材加工技術協会(2023).

[学会発表]

Hiroshi Nishimura, Kaori Saito, Naoko Kobayashi, Yuu Iseki, Yoshiteru Mizukoshi, Yutaka Makimura, Yohei Minami, Tomohiro Hashizume, Keiko Kondo, Masato Katahira, and Takashi Watanabe "NMR spectroscopy toward a decarbonized society" The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023.8.30

[招待・依頼講演]

西村裕志 "リグニン多糖複合体(LCC)の構造と機能" リグニン学会 特別セミナー, 2024年3月予定

西村裕志 "リグノセルロースの構造解析と潜在力を活かした利活用" 紙パルプ技術協会(JAPAN TAPPI), 2024年3月8日

西村裕志 "森林バイオマスの天然分子を活かした持続可能な化学素材へ" 第500回生存圏シンポジウム 第17回生存圏フォーラム特別講演会, 2023年11月3日

[書籍等]

西村 裕志 "植物バイオマスを構成するリグニン-多糖複合体構造" *アグリバイオ* (北陸館), 7 (7), 614-616 2023年7月

硫化水素をエネルギー源とする有用多糖の発酵生産

武田 穰¹, 斎藤朝昌¹, 荒木優衣¹, 近藤敬子², 片平正人²

¹横浜国立大学工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

河川、湖沼、活性汚泥に広く分布する硫黄酸化細菌である *Thiothrix nivea* は、細胞表面にグルコース・グルコサミン共重合体 (GG) を主成分とする薄膜 (鞘) を形成する。GG 水溶性であり、セルロースに類似した立体配座を形成することから、セルロースに対して強い相互作用を示す。そして、図 1 に示すように、水素結合を介してセルロースに不可逆的に吸着してアミノ化をもたらす。つまり、GG は天然のアミノ化剤である。アミノ化によってセルロース表面に種々の化学修飾を容易に施すことが可能となり、再生産可能な資源であるセルロースの活用範囲を広げることが期待される。

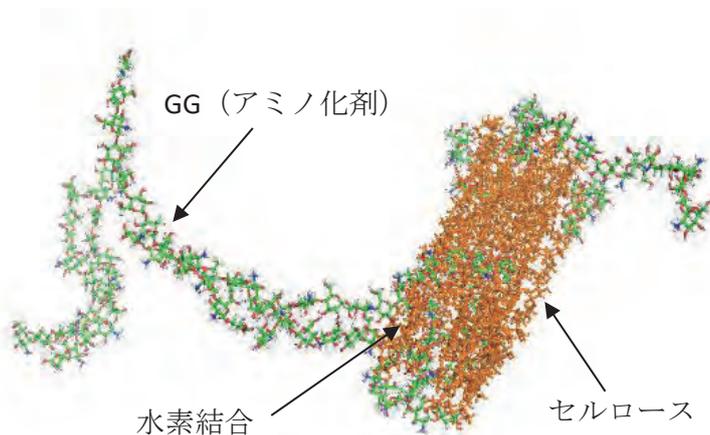


図 1 アミノ化剤の作用 (MD シミュレーション)

実用化に先立ってアミノ化剤の生分解性 (酵素分解性) を立証する必要がある。我々は既に GG 分解糸状菌を単離している (図 2)。さらに、糸状菌の分類指標であるゲノム中の ITS 領域を解読した。今回は解読した塩基配列に基づく単離株の同定と GG 分解酵素の特定を試みた。

2. GG 分解糸状菌の特徴

単離株の ITS 領域の塩基配列でデータベース検索を行ったところ、*Pochonia* 属の株との類似性が示され、近縁株との系統関係の解析からも裏付けられた (図 3)。さらに、胞子の形状 (図 2) から、単離株を *Pochonia bulbillosa* と同定した。単離株は GG を増殖基質として利用可能であるとともにキトサン (グルコサミン重合体) も利用可能だった。なお、セルロース (グルコース重合体) は利用しなかった。したがって、単離株はキトサン分解菌であり GG も分解可能と判明した。キトサンでの培養で得られた培養液から回収したタンパク質を GG に加えたところ分解がもたらされた。すなわち、GG はキトサン分解酵素 (キトサナーゼ) で分解されることが示唆された。



図 2 単離株の位相差像

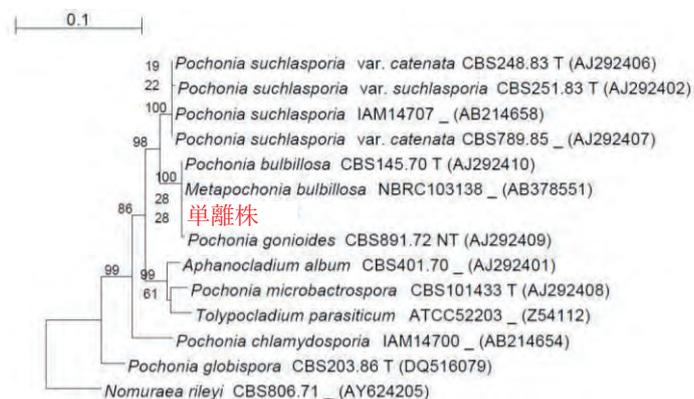


図 3 単離株の系統樹

3. キトサナーゼによる GG の分解

細菌由来のキトサナーゼとキトサンオリゴマーの共結晶データ（立体配座データ）をデータベースより取得し、配座中のキトサンを GG に置換えて分子動力学（MD）シミュレーションを行ったところ、GG は活性部位に然るべき立体配座でとどまった（図4）。キトサナーゼによる分解を実験的に立証すべく、細菌由来のキトサナーゼを GG に作用させたところ、分解がもたらされた。したがって、GG はキトサナーゼおよびキトサナーゼ分泌菌によって分解可能であることが判明した。

4. セルラーゼによる GG の分解

セルラーゼはセルロース（グルコース重合体）の分解酵素であり、GG にもグルコースが含まれることから、セルロースの GG に対する作用の有無を調べた。菌類由来の一般的なセルラーゼで分解可能であることが明らかとなった。GG の見かけ上の分解速度はセルロースのそれを上回った。すなわち、GG はセルラーゼおよびセルラーゼ分解菌によって分解可能であることが判明した。したがって、GG は環境中に普遍的な微生物によって分解可能である。

5. 酵素分解物の NMR 解析

酵素分解物に還元アミノ化反応で安息香酸誘導体（ABEE）を導入し、HPLC に供したところ、キトサナーゼからは一つの、セルラーゼからは二つの誘導体が生じた。誘導体の NMR 解析によって、キトサナーゼからは2糖（図5）が、セルラーゼからは2糖と4糖が生じることが判明した。すなわち、キトサナーゼとセルラーゼは、GG をそれぞれ4糖と6糖単位で認識すると推察された。このように、GG の酵素分解性が明らかになるとともに、キトサナーゼとセルラーゼの触媒機構の比較および解明に有用な基質であると示唆された。

6. アミノ化セルロースのセルラーゼ耐性

GG はセルラーゼで分解可能ながら、GG を吸着させてアミノ化したセルロースナノファイバーのセルラーゼによる分解の進行は遅いことが判明した。この矛盾を理解すべく MD シミュレーションを行い、吸着の有無による GG 分子の結晶性を予測した。その結果、下記の推察に至った。すなわち、GG とセルラーゼの親和性は低いものの、GG の可溶性と低結晶性ゆえに見かけ上の分解速度はセルロースより早い。セルロースへの吸着によって可溶性が失われるとともに結晶性が増大して本来の低親和性が露呈するため、アミノ化された（GG が吸着して表面が GG で覆われた）セルロースは見かけ上、セルラーゼ耐性を持つに至る。

7. 成果発表

[論文発表]

Morita H, Chida S, Takato M, Kondo K, Katahira M, Simao LB, Takeda M., “Enzymatic degradation of glucosaminoglycan and cellulase resistance of cellulose nanofiber coated with glucosaminoglycan”, J Appl Microbiol. 134:lxad199 (2023).

[口頭発表]

荒木優衣、斉藤朝昌、近藤敬子、片平正人、武田穰、“硫化水素が混合栄養硫黄酸化細菌 *Thiothrix nivea* の酢酸代謝に及ぼす影響” 日本農芸化学会 2024 年度大会, 2023 年 3 月, 東京.

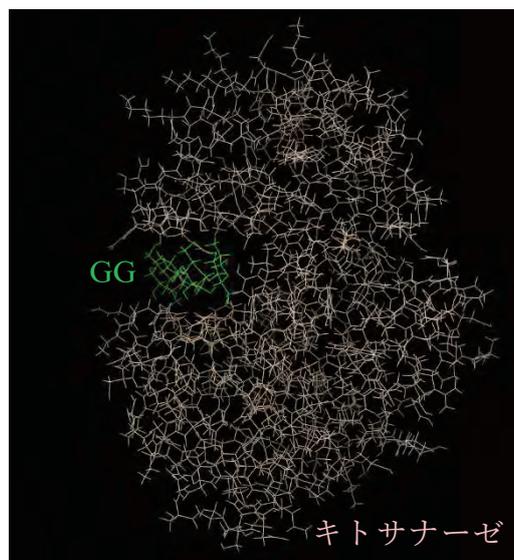


図4 GG-キトサナーゼ複合体

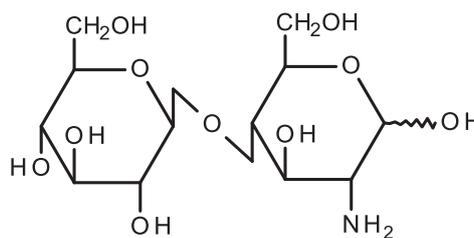


図5 GG のキトサナーゼ分解物

タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉に おける合金元素の影響

波多野雄治¹, 松本あずさ², 西村瑞規³, 福田耕太郎³, 田口瑛爾朗⁴, 藪内聖皓⁵

¹富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

²富山大学大学院理工学教育部

³富山大学大学院理工学研究科

⁴富山大学理学部

⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉プラズマ対向材料であるタングステン (W) が中性子照射を受けると、照射欠陥による捕捉効果のため水素同位体保持量が著しく増大する。これは、真空容器内のトリチウム滞留量の増大につながる重要な問題である。このような観点から我々は、合金元素の添加により照射欠陥の生成と水素同位体保持量の増大を抑制することを目指して研究を進めている。

これまでに、5 at.%のレニウム (Re) あるいは0.3 at.%のクロム (Cr) を添加した W に対し複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて Fe イオンを照射し、500 °C以上の高温では照射の影響を著しく低減できることを見出した[1,2]。これは、空孔およびその集合体の形成が抑制されたためであることが確認されている[1,2]。Suzudo と Hasegawa が行った DFT 計算によると、Re および Cr は W 自己格子間原子とクラスタを形成し、自己格子間原子の移動度を低減する[3,4]。このため、Re および Cr の添加により空孔と W 自己格子間原子の再結合が促進され、空孔形成が抑制されたものと考えられる[1,2]。一方で、これら合金元素が照射後の微細組織に与える影響については十分調べられていなかった。そこで、3 次元アトムプローブ (3DAP) 法を用いて照射後における合金元素の分布を調べた。

2. 実験

DuET を用いて W、W-5%Re 合金、W-0.3%Cr 合金試料に 800 °C および 1000 °C で 6.4 MeV Fe イオンを 0.26 displacement per atom (dpa) まで照射した。損傷領域の深さは、約 1.2 μm である。また比較のため W-2.5%Mo 合金および W-5%Ta 合金についても、同様の照射を行った。Mo と Ta については、空孔型欠陥の形成や照射後の水素同位体保持量にほとんど影響を及ぼさないことがわかっている [1,2]。

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターにおいて、集束イオンビーム加工により上記試料の Fe イオン照射部より微細な針状試料を調製した。この針状試料中の元素分布を 3DAP 法で調べた。

3. 結果および考察

図に 3DAP 法で得た非照射試料および Fe イオン照射中の元素分布を示す。非照射の状態では、いずれの試料においても合金元素の偏析は見られなかった。W と全率固溶体を形成する Mo および Ta は照射後も均一に分布していた。W-5Re 合金においては、照射後に直径数 nm 程度の粒状のコントラストが見られ、照射誘起偏析していることが示唆された。W-0.3%Cr 合金では、照射後に明確な粒状コントラストが現れた。すなわち、Cr は濃度が他の合金元素と比べ一桁低いにもかかわらず、最も顕著な照射誘起偏析を示した。この結果は、W 中の Cr 原子が照射で形成される点欠陥と強く結合することを示唆しており、上述の Suzudo と Hasegawa の報告[3,4]と矛盾しない。偏析による微細組織の変化は機械的強度等に影響を与える可能性があり、プラズマ対向材料の寿命評価の観点からさらなる研究が必要である。

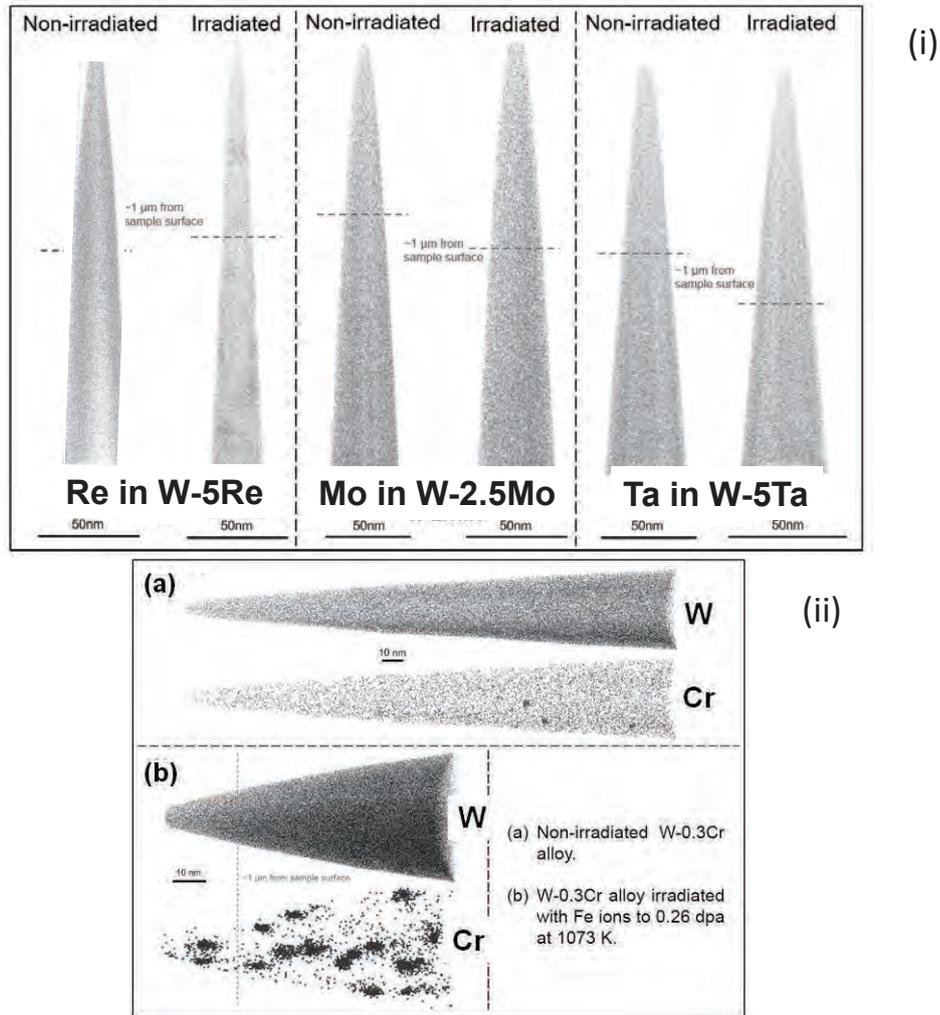


図 非照射試料および Fe イオン照射中の元素分布：(i) W-5%Re、W-2.5%Mo および W-5%Ta 合金
(ii) W-0.3%Cr 合金

参考文献

- [1] Y. Hatano et al., Nucl. Mater. Energy, **9**(2016)93-97.
- [2] J. Wang et al., J. Nucl. Mater. **559** (2022) 153449.
- [3] T. Suzudo, A. Hasegawa, Sci. Rep., **6**(2016)36738.
- [4] T. Suzudo, T. Tsuru, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater., **505**(2018)15-21.

[論文発表リスト]

- [1] J. Wang, Y. Hatano, T. Toyama, T. Hinoki, K. Yabuuchi, Y. Zhang, B. Ma, A. V. Spitsyn, N. P. Bobyr, K. Inoue, Y. Nagai, "Irradiation effects on binary tungsten alloys at elevated temperatures: Vacancy cluster formation, precipitation of alloying elements and irradiation hardening", Mater. Design, **229**(2023)111899.

[口頭発表リスト]

- [1] Y. Hatano, J. Wang, T. Toyama, T. Hinoki, K. Yabuuchi, Y. Zhang, B. Ma, A. V. Spitsyn, N. P. Bobyr, K. Inoue, Y. Nagai, "Irradiation responses of selected binary tungsten alloys", 21st International Conference on Fusion Reactor Materials, October 22-27, 2023, Granada, Spain.
- [2] Y. Hatano, J. Wang, T. Toyama, "Enhanced vacancy annihilation in irradiated W by addition of Re and Cr - What is the mechanism? -", 6th International Workshop on Models and Data for Plasma-Material Interaction in Fusion Devices, May 29-31, 2023, Aachen, Germany.

ミトコンドリアを模倣したエネルギー生成システムの構築を目指したミトコンドリア内温度変動の測定

坂口 怜子¹, 森井 孝²

¹産業医科大学 医学部、²京都大学 エネルギー理工学研究所

細胞内の小器官であるミトコンドリアは、生物が活動するために必須なエネルギーの産生を担っている。ミトコンドリアのエネルギー産生システムは非常に効率が高いことが知られており、外部環境の変化や体内におけるエネルギー需要に応じて産生するエネルギーを調節している。その際、重要な役割を果たしているのが「温度」であり、生物は効率の良いエネルギー産生・消費のために、状況に応じた温度制御を細胞小器官のレベルで能動的に行っている。ミトコンドリアなどの細胞内小器官内の温度の経時変化や空間分布を測定する事が出来れば、生物の用いている効率の良いエネルギーシステムに対する知見が得られ、応用に繋がると考えられるが、細胞内の温度を直接的に計測する手法は限られている。また、哺乳類の熱産生に関しては、特定の細胞内小器官からの熱産生が提唱されているが、これを直接的に評価する方法が不十分であったことから、熱産生の定量的な議論や実際の体温変化への寄与はほとんど理解されていなかった。申請者らはこれまでに、サルモネラ菌由来の温度感知タンパク質である TlpA と GFP を融合した、細胞内および細胞内小器官の温度計測を可能とする温度センサータンパク質(tsGFP)を開発してきた。TlpA は、温度上昇に伴い、そのコイルドコイル構造が可逆的に変化する転写制御タンパク質である。この TlpA のコイルドコイル領域の一部を、GFP の N 末

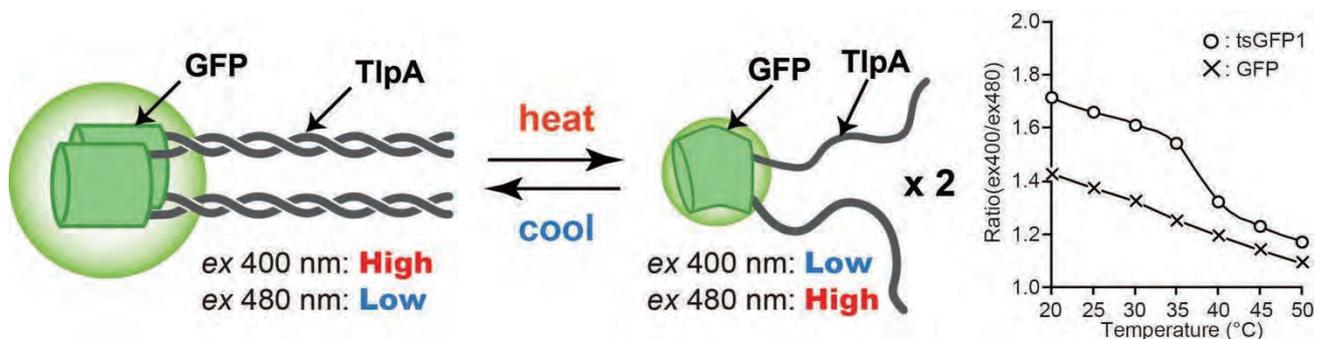


図1 tsGFP1 の模式図。TlpA2 量体の温度依存的な結合解離に伴い GFP の蛍光特性が変化し、37°C 付近の温度変化を鋭敏にできる(Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013 より一部改変)。温度が上がるとレシオが下がる。

端および C 末端に結合させることで tsGFP シリーズを設計した (図1左)。そのうちのひとつ、tsGFP1 は、哺乳動物の体内温度に相当する、37°C 付近の温度変化を鋭敏に感知し、励起スペクトルの 2 つの極大 (400 nm と 480 nm) の変化をレシオメトリックな変化として検出することができた (図1右)。また、TlpA が形成するコイルドコイル領域の長さやアミノ酸配列を操作し、熱安定性を変化させることで、鋭敏に感知できる温度領域を制御することが可能である。

他の細胞内温度センサーと比した tsGFP の大きな利点として、タンパク質ベースであることから、遺伝子を導入するだけで非侵襲的に生細胞内・組織内で発現させることができ、さらに細胞内小器官局在シグナル配列を付与することで、各小器官における特異的な観察が可能であることが挙げられる。これらのセンサーを用いて、小胞体特異的な熱産生や、ミトコンドリア内の不均一な温度分布の可視化にも成功している。これらの変化はいずれも、細胞質内に発現する tsGFP1 では検出できない事象で

あり、熱やエネルギーが産生されるまさにその場所で温度計測を行う事の重要性を示唆している。申請者らはさらに、HeLa 細胞のミトコンドリアの中では「活発にエネルギー産生 (ATP 産生) を行っている領域は温度が高い」という相関関係が存在することを、ミトコンドリア型 tsGFP1 を用いて実証している (Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2013, Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2015)。

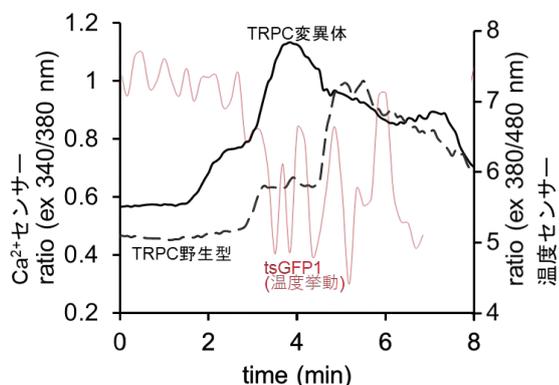


図2 tsGFP1 と fura-2 を用いて測定した、細胞内温度変化に伴う野生型と変異型 TRPC チャンネルを介した Ca^{2+} 流入の経時変化。

活性の経時変化を評価した (図2)。その結果、tsGFP1 で計測した細胞内温度の上昇に伴って細胞内の Ca^{2+} 濃度が上昇し、その傾向が TRPC 変異体ではさらに顕著であることが分かった。患者からみつかったアミノ酸の点変異が、チャンネルの温度感受性を高くしている可能性が考えられる。今後、この Ca^{2+} 濃度の上昇が、細胞内エネルギー産生に与える影響を ATP センサーなどを用いて検討する予定である。

[論文発表リスト]

該当なし

[受賞、プレス発表等]

該当なし

[口頭発表リスト]

該当なし

原子炉を延命させる熱処理条件の導出 (2)

松川義孝¹, 藤枝秀斗¹, 牟田浩明², 森下和功³, 藪内聖皓³

¹熊本大学 大学院 先端科学研究部 物質材料生命工学研究部門

²大阪大学 大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 環境エネルギー材料工学領域

³京都大学 エネルギー理工学研究所 エネルギー基盤材料研究分野

ギガワット級の原子炉の新規建設コストは、30年前は1基当たり3000億から4000億円であったが、現在は物価上昇と安全基準の見直しのため1兆円になると見積もられている。経済水準が30年前から殆ど成長していない日本では、年間純利益が1兆円を超える企業が4社しかなく、電力会社は軒並み1000億円を下回っている。この状況で原子炉を新規建設することになれば、それにかかる出費は当然、電気料金の値上げで賄われることになる。日本の電気料金は現時点で既にアメリカの2倍、中国の3倍である。カーボンニュートラル2050の計画通りに化石燃料を全廃して電力需要が急増することになれば、日本の製造業の国際的な競争力は、相対的に更に落ちていくことになるだろう。

このような状況を鑑みた経団連に後押しされて、規制庁は昨年、原子炉の運転期間延長の制約を見直した。法的な寿命を延ばすことは勿論重要であるが、物理的な寿命を延ばせるのであれば、それに越したことはない。原理的には、压力容器に適切な熱処理を定期的に施せば、経年劣化をリセットすることが可能である。但し压力容器はかなり大きな構造物であるため、それを丸ごとオンサイトで熱処理することは現実問題として不可能であると、これまで考えられてきた。

日本では報道されていないが、最近この問題に関してロシアで技術的なブレイクスルーがあった。2018年にロスアトム社がロシア製の加圧水型軽水炉(VVER-1000)について、このような熱処理技術を実用化することに成功した^{1,2)}。VVER-1000は西側の加圧水型軽水炉(PWR)とサイズがほぼ同じであり、ロスアトムはPWRにも適用可能であると公式にアナウンスしている³⁾。米国はIAEAの指導の下で実際にこの装置を輸入し、適用の際の技術的な問題点について調査していたが、2022年にロシアがウクライナに武力侵攻したことによって、結局この技術は利用できなくなってしまった。

代替技術をこれから開発するのであれば、実用化まではかなり時間がかかるだろう。それまでに压力容器の照射脆化は着実に進行する。ロスアトムは運転期間が30年程度の炉にこの熱処理を施して成果を上げているが、60年超の炉に対してどこまで有効かは未知数である。本研究の目的は、それを学術的な観点から解明することである。

压力容器(鋼)の照射脆化の主な要因は、中性子照射によって導入された点欠陥が不純物や合金元素の拡散を促すことによって、それらがナノサイズの粒子となって析出することである。析出物の内訳は、運転期間が短い間は不純物(Cu)であるが、60年超の長期運転では合金元素(Ni, Si, Mn)である。Ni-Si-Mn析出物は、最終的にG相Ni₁₆Si₇Mn₆などの化合物になるが、多くの場合、その前駆段階である溶質元素クラスターの状態に留まっていると考えられている。両者の違いは結晶構造であるが、析出物のサイズが極端に小さいため、判別することは最新の分析装置を駆使しても容易ではない。

ロスアトムの熱処理条件は監視試験片の熱処理実験から導出した値であるが、その試験片に含まれていた析出物が化合物か否か、化合物であるのならどの化合物なのかは不明である。彼らの熱処理条件(565°C100時間)は、鋼に析出したG相をマトリックスに再固溶させるのに必要とされる熱処理条件(750°C100時間)⁴⁾よりも温度がかなり低い。溶質元素クラスターは熱力学的に準安定な状態であるため、理論上、化合物よりも比較的低い温度でマトリックスに再固溶する。析出物が化合物であったとしても、再固溶の臨界温度は化合物の種類によって当然異なる筈である。

本研究の具体的な目的は、析出物が化合物になってしまった場合でもロスアトムの熱処理条件

(565°C100 時間) で再固溶させることは可能か否か、それを調査することである。検討すべき化合物は、G 相を含めて 10 種類ある。鋼にこれらの化合物を析出させたモデル合金を用意できるのであれば理想的だが、析出物の種類をコントロールすることは容易ではないため、現実的な実験プランではない。本研究では代替案として、拡散対を使用して再固溶温度を同定することを試みる。拡散対とは、析出物とマトリックスの界面を模擬したモデル試料であり、化合物の単相インゴットと純鉄を接合して作製する。代替案ではあるが、この手法では界面に跨る相互拡散を EPMA で詳細に分析できるため、拡散係数や拡散長などを定量的に評価できるというメリットがある。本研究では拡散対を作製するために化合物の単相インゴットをアーク溶解で作製するが、Ni-Si-Mn 三元系化合物の単相インゴットを作製すること自体、前例がない試みである。

前年度は G 相 ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$) について検討し、ロスアトム熱処理条件でも再固溶することを明らかにした。拡散に伴う界面の移動距離は 1 ミクロンのオーダーであった。既往研究で議論されていた G 相は $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ であり、圧力容器の G 相とは組成が異なる。既往研究との食い違いは、G 相の組成の違いに起因すると結論付けられる。本研究ではまた、再固溶する際の拡散係数が拡散データベースに記載されている値 (トレーサー拡散係数) よりも数桁大きいことも明らかにした。この高速拡散は熱力学の影響であることも明らかにした。拡散係数は理論上、化学ポテンシャル (自由エネルギーの差分) を二階微分したものに比例する (化学拡散係数)。

本年度は主に、この化学拡散に関する計算機シミュレーションを実施した。計算では最新の熱力学データベース (Thermo-calc TCFE13/MOBF8) を使用しても、化学拡散を大幅に過小評価してしまうことが明らかになった。565°C100 時間における界面の移動距離は 2 nm であった。また、計算では G 相の融点を過大評価してしまうことも明らかになった。誤差はデータベースによって異なり、TCNI12 (ニッケル合金用の最新版) では約 140°C、TCFE13 (鉄鋼材料用の最新版) では約 230°C、TCFE8 (鉄鋼材料用の 2015-2016 年版) では約 700°C であった。鋼中の G 相について計算する際は TCFE を使用するが、G 相単相について計算する場合は TCNI を使用することが推奨されている。この 2 つのデータベースの中で G 相の熱力学データ (自由エネルギー) がどのように定義されているか、興味深いところではあるが、残念ながらデータベースはブラックボックスになっているため詳細は不明である。

実験に関しては Γ_2 相 N_3SiMn_2 と E 相 NiSiMn について検討したが、単相インゴットの作製と拡散対の接合条件の最適化に時間がかかり、拡散係数を導出するまでは至らなかった。特に Γ_2 相の単相インゴット作製は難航し、状態図に従って地金を配合して熱処理しても、単相にならなかった。最終的には、配合比を化学量論組成から意図的にずらして、尚且つ熱処理温度を厳選することで、単相を得ることに成功した。これは既存の状態図そのものが不正確であることを示唆している。

[参考文献]

- 1) <https://www.neimagazine.com/features/featurerenewal-by-annealing-7171272/>
- 2) https://www.rosatom.ru/en/press-centre/news/rosatom-has-piloted-an-innovative-annealing-technology-enabling-life-extension-of-large-capacity-rea/?sphrase_id=550945
- 3) <https://rosatomnewsletter.com/2021/02/25/taking-care-of-old-plants/>
- 4) J.M. Vitek et al., Metall. Trans. 18A (1987) 1987–1195.

[学会発表リスト]

- 1-2) 国際会議にて 2 件口頭発表 (基調講演と招待講演)
Thermec2023 in Vienna (Keynote), ICMRN2023 in Paris (Invited)
- 3-5) 国内会議にて 3 件口頭発表
金属学会 2023 年春、原子力学会 2023 年秋に夏、東北大金研 WS 大洗セミナー2023 (招待講演)

高性能ナトリウム二次電池開発のための 負極－電解質界面の構築

坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 道見康弘¹, 野平俊之², 山本貴之², 松本一彦³, 萩原理加³

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

太陽光エネルギーの有効利用のため、高性能な定置用蓄電池の開発が求められている。南米や豪州に偏在する Li 資源とは対照的に、Na の資源は海水中からほぼ無尽蔵に得られるため、Na イオン電池 (NIB) は安価な定置用蓄電池として期待されている。その負極材料としてハードカーボンの研究が行われており 450 mA h g^{-1} の可逆容量を 35 サイクルにわたり維持する性能が最近報告されている¹⁾。当グループは、NIB の普及のためより多くの Na^+ を吸蔵－放出できる負極材料の開発を行っている²⁾。アンチモン (Sb) とビスマス (Bi) は 660 および 385 mA h g^{-1} の理論容量を有するが、充放電時の大きな体積変化が電極崩壊の原因となっている。これを解決する新しい手法として、Sb と Bi の全率固溶体に着目し、その組成に応じて機械的性質を精密に制御することを考案した³⁾。検討の結果、Sb リッチな Bi-Sb 固溶体 ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$) において、固溶強化による機械的耐久性の向上と、適度な弾性的性質の維持により電極崩壊を軽減でき、優れた充放電サイクル性能が得られることを見出した。一層の性能向上のためには、固溶体の電気化学的反応をより正確に評価することが重要である。そこで本研究では、充放電試験条件が $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ 固溶体電極の負極特性に与える影響を調べた。

2. 実験

Bi と Sb の粉末をステンレス容器に入れ、試料とボールの重量比を 1 : 30、回転速度を 380 rpm とし、4 時間のメカニカルアロイング処理を行い、Bi-Sb ($\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$) 固溶体を得た。この固溶体 (70 wt.%) を負極活物質として Acetylene black (15 wt.%), Carboxymethyl cellulose (10 wt.%), Styrene-butadiene rubber (5 wt.%) とともに混合し Al 箔上に塗布することで合剤電極を作製した。塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした。これを試験極とし、対極に Na 金属を用いて 2032 型二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液に濃度 1 M の $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%, $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。充放電試験を電位範囲 0.005–2.000 V vs. Na^+/Na , 温度 303 K の条件で実施した。充放電電流密度は $10\text{--}1500 \text{ mA g}^{-1}$ の範囲内で変化させた。

3. 結果と考察

Fig. 1 は 50 mA g^{-1} の電流密度の試験における Bi-Sb 固溶体電極の充放電曲線を示す。比較として、Sb 単独電極および Bi 単独電極の結果も併せて示す。Sb 電極と Bi 電極では、充電 (Na 吸蔵) 時の 0.7 および 0.4 V vs. Na^+/Na 付近において Na との合金化反応に由来する 2 段階の電位平坦部が出現することを確認した。Bi-Sb 固溶体電極においても、同様の電位領域において、電位平坦部が現れることを確かめた。

Fig. 2 はより低い電流密度 ($10\text{--}50 \text{ mA g}^{-1}$) での $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ 電極の充放電曲線を示す。電流密度の低下にともない 2 段階目

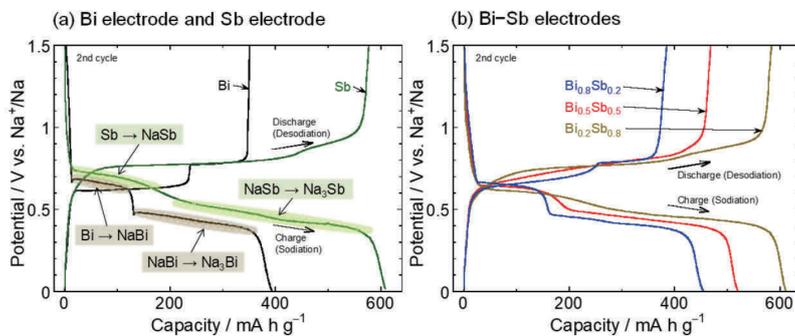


Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves at the second cycles under 50 mA g^{-1} in 1 M $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ electrolyte: (a) Bi electrode and Sb electrode. (b) electrodes of Bi-Sb solid solutions ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, and $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$).

の反応における低電位平坦部の領域が長くなることがわかった。10 mA g⁻¹においては、クーロン効率はほぼ 100%となり、放電容量の理論容量達成率は、99%以上もの非常に高い値に達しました。この結果より、10 mA g⁻¹の電流密度の試験条件にて Bi-Sb 電極の負極特性を正確に評価できることが確かめられた。

Fig. 3 は電流密度を増大させた場合の放電容量の変化を示す。Bi-rich な固溶体 (Bi_{0.8}Sb_{0.2}) からなる電極は、急激に容量が減少しており、乏しい性能しか示さなかった。これは、Bi 単独電極の場合と同様に、充放電サイクル中に、電極の崩壊が進み、活物質層の電氣的孤立を招いたためと考えられる。1500 から 50 mA g⁻¹の低い電流密度に戻した際に放電容量が初期の値に戻らなかった結果が電極崩壊が起こったことを裏付けている。これに対し、Sb 単独電極や、Sb-rich な固溶体 (Bi_{0.2}Sb_{0.8}) の電極は、優れたレート特性を発揮しました。特に、Bi_{0.2}Sb_{0.8} 電極は 1000 mA g⁻¹の電流密度においても 450 mA h g⁻¹の高い容量を維持することが確認された。

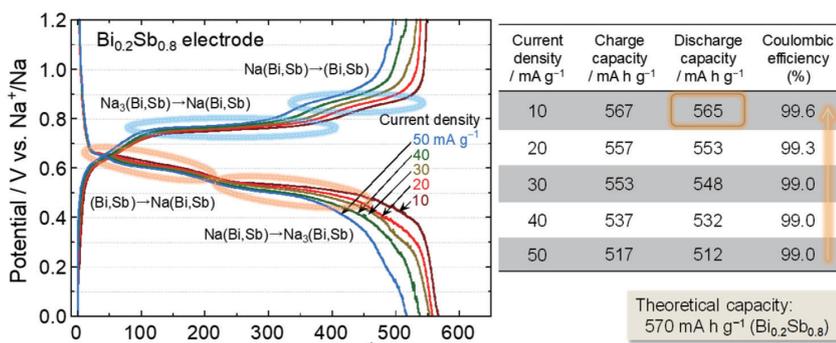


Fig. 2 Galvanostatic charge-discharge curves of Bi_{0.2}Sb_{0.8} electrode measured at lower current densities of 10–50 mA g⁻¹.

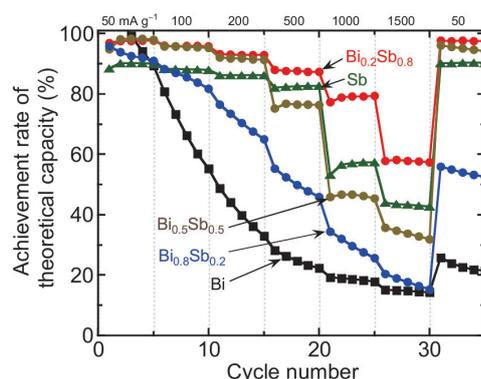


Fig. 3 Rate capability of Bi-Sb electrodes at higher current densities of 50–1500 mA g⁻¹.

References

- 1) A. Kamiyama, K. Kubota, Y. Tateyama, K. Gotoh, S. Komaba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021) 5114.
- 2) 萩原理加, 野平俊之, 山本貴之, 坂口裕樹, 薄井洋行ら, 特許第 6598707 号.
- 3) H. Usui, Y. Domi, Y. Itoda, H. Sakaguchi, *Energy & Fuels*, **35** (2021) 18833.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

なし.

[受賞、プレス発表等]

寺前篤樹, 2023 年度第 3 回関西電気化学研究会, 関西電気化学奨励賞, 電気化学会関西支部, 令和 5 年 12 月 9 日.

[口頭発表リスト]

- [1] 寺前篤樹, 薄井洋行, 道見康弘, 大石脩人, 新田紀子, 坂口裕樹, “アンチモンを添加したリン化スズからなる電極のナトリウムイオン電池負極特性”, 2023 年度第 3 回関西電気化学研究会, P96, 令和 5 年 12 月 9 日, 神戸大学 百年記念館
- [2] A. Teramae, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, “Sodium-Storage Properties of Antimony Oxide Anodes Enhanced by Addition of Ceria”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2023A-08, 令和 5 年 8 月 30 日, (ポスター)
- [3] A. Teramae, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, “CeO₂/Sb₂O₃ Composite Anodes for Na-Ion Batteries”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2023P-08, 令和 5 年 8 月 31 日, (ポスター)

電気透析用リチウムイオン伝導性電解質隔膜への緩衝層形成 (Formation of buffer layer on lithium-ion conductive electrolyte diaphragm for electro dialysis)

佐々木一哉^{1,2}, 向井啓祐³, 菊池叡¹, 高橋伊久磨⁴, 笠田竜太⁵ 八木重郎³

¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 弘前大学リチウム資源総合研究機構

³ 京都大学エネルギー理工学研究科

⁴ 千葉工業大学工学部

⁵ 東北大学金属材料研究所

1. 背景・目的

将来の基幹エネルギーシステムとしての実用化前倒しが検討されている核融合発電は、三重水素 (T) と重水素 (D) を燃料とする D-T 反応を利用する。希少な T を ⁶Li と中性子の核反応で生成することが前提である。⁶Li を自国内で安定に供給するには、Li 資源の採取/回収と ⁶Li 同位体濃縮を大量かつ安価な実現が必要である。申請者は、リチウムイオン伝導性固体電解質 La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ (LLTO) を隔膜として用いる独自の電気透析法を検討している。これまでに、高純度な Li を従来法の 10³~10⁶ 倍の速さで採取/回収できる方式を考案し、産学連携共同研究として実用化を目指している。更に、⁶Li 同位体濃縮に関しては、同位体濃縮効率を高められる特殊な電位制御方法を考案し、古典論で予測される同位体濃縮率の理論値 (1.08) に近い 1.06-1.07 の安定実証や量子論的効果によって従来理論値を超える 1.12 の実現 (PCT 特許出願済) を可能とした。このように、LLTO を隔膜とする電気透析は、Li の採取/回収や同位体濃縮の為の技術として有望であり、更なる高度化が期待される。

これまでの研究で、LLTO と溶液との二相界面での Li⁺ の溶解・溶出反応が律速で、Li⁺ の移動速度に大きな影響を与えることを解明した。2020 年度と 2021 年度の ZE 共同研究では、高周波グロー放電発光分光分析 (radio frequency-Glow Discharge Optical-Emission Spectrometry: rf-GD-OES) により、電気透析時の LLTO の表面近傍に Li⁺ が偏在することを示した。この偏析の解消はこれら技術の高度化に不可欠である。LLTO 表面へ適切な緩衝層形成が有効と考えられ、2022 年度は La/Li 比が異なる LLTO 膜の形成の検討を行った。一方で、緩衝膜として LLTO をベースとするのが良いか否かは不明である。

本研究の目的は、セラミックス系リチウムイオニクスを固体電解質とする電気透析時の隔膜として使用するリチウムイオン (Li⁺) 伝導性固体電解質板の表面に緩衝層を形成する際に、LLTO をベースとすることが適正か否かを判断する。

2. 研究方法

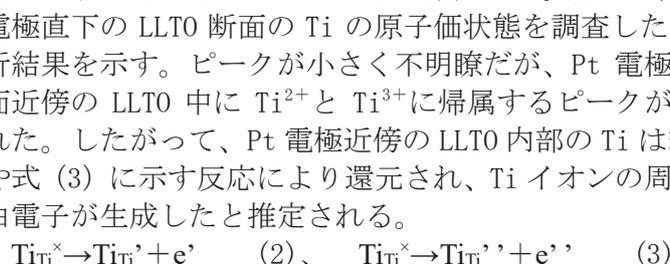
市販の La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ (LLTO) 緻密焼結板 (東邦チタニウム、50 mm×50 mm×0.5 mm) の両面の中央位置 (20 mm×20 mm のエリア) にライン/スペース=0.5 mm/0.5 mm の格子状 Pt 電極 (厚さ: 約 10 μm) を、高純度 Pt 粉末を分散した Pt ペーストのスクリーン印刷・焼成 (1100 °C) で形成した。Pt 電極の端にリード線として Pt 線を、Pt 粉末とガラス粉末を分散した接着用 Pt ペーストを用いて 1100 °C の焼成で焼き付け・固定した。アクリル製の電気透析セルのアノード浴とカソード浴の間にこの LLTO 板を配置し、シリコンラバーで液漏れを防止しながらねじで固定した。アノード側浴とカソード側浴には、それぞれ、1 mol/L-LiOH 水溶液と純水を入れ、同一の十分な速度でスターラー攪拌した。いずれの液も、Pt 線取り付けに使用した Pt ペースト焼き付け部分が溶液に触れないような量とした。LLTO の両側に固定された Pt 電極の間に、直流電源で電位差を与えた。電圧印加時間 0.5 s、印加中断時間 10 s を繰り返すよう、間欠的に電圧を印加した。印加電圧は 1.0 V~4.0 V の間で変化させた。流れた電流を電流計で測定した。電気透析中のインピーダンスを 2 極式交流インピーダンス法で測定した。

実験に用いた LiOH 水溶液、および、電圧印加によりアノード側浴からの Li⁺ 移動でカソード側浴に生成した LiOH 水溶液中の ⁶Li と ⁷Li の濃度を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で分析し、式 (1) により同位体濃縮比 (Concentration Factor; CF) を決定した。電気透析後の LLTO 板表面の Pt 電極付近および Pt 電極直下の LLTO 断面の Ti の原子価状態を X 線光電子分光法 (XPS) で分析した。

$$CF = \frac{{}^6\text{Li concentration in transferred Li}}{{}^6\text{Li concentration in Li before enrichment}} \quad (1)$$

3. 結果と考察

図 1 に、印加電圧と CF との関係を示す。本実験で行った間欠的電圧印加では、1.0 V~4.0 V の範囲では、CF は印加電圧に依存せず、1.030~1.045 でほぼ一定であった。この間、印加電圧の増大により、カソード側浴へ移動した Li 量は増大した。しかし、電流当たりの Li 移動速度と定義されるファラデー効率は、2.0 V を超えると急激に低下した。また、交流インピーダンス測定により、この大電圧印加により LLTO の粒内抵抗と粒界抵抗はいずれも小さくなったことを確認した。図 2 に、Pt 電極直下の LLTO 断面の Ti の原子価状態を調査した XPS 分析結果を示す。ピークが小さく不明瞭だが、Pt 電極との界面近傍の LLTO 中に Ti²⁺ と Ti³⁺ に帰属するピークが確認された。したがって、Pt 電極近傍の LLTO 内部の Ti は式 (2) や式 (3) に示す反応により還元され、Ti イオンの周囲に自由電子が生成したと推定される。



これらを総合すると、ファラデー効率の低下は、大電圧印加により LLTO のカソード浴側表面の電位が Ti イオンの還元電位以下となり電子伝導が発現したためと推定される。

図 3 は、Ti の還元が生じたエリアの二次元的広がりを明らかにするための、LLTO 板表面の Pt 電極付近の XPS 分析結果である。Pt 電極が形成されていない LLTO の表面のいずれからでも Ti²⁺ や Ti³⁺ に帰属するピークは観測されなかった。したがって、LLTO 中で Ti が還元されるエリアは二次元的にはほとんど広がっていない可能性があると考えられる。しかし、還元された Ti は短時間の空気暴露で再酸化する可能性があるため、再酸化しない方法・条件での再分析は必要であると考えられる。

4. まとめ

⁶Li 同位体濃縮に有望な LLTO 緻密焼結体を隔膜とする間欠電圧印加電気透析に関して下記が判明した。

1. 大電圧を印加すると、高い CF を維持しながら Li 移動速度も増大する。しかし、⁶Li 同位体濃縮時も大電圧印加ではファラデー効率が低下する。
2. XPS 分析からは、ファラデー効率の低下は、LLTO 中の Ti 還元の還元による電子伝導の発現に起因すると推定される。
3. したがって、緩衝層は Ti を含まない組成とすべきだと推定される。

[論文発表リスト] なし [受賞、プレス発表等] なし [口頭発表リスト] ・ **K. Sasaki***, K. Mukai, et. al., Study of the surface modification layer of lithium-ion electrolyte for electro dialysis, *The 14th International Symposium of Advanced Energy Science*, Japan. Aug. 30, 2023, Kyoto, (poster).

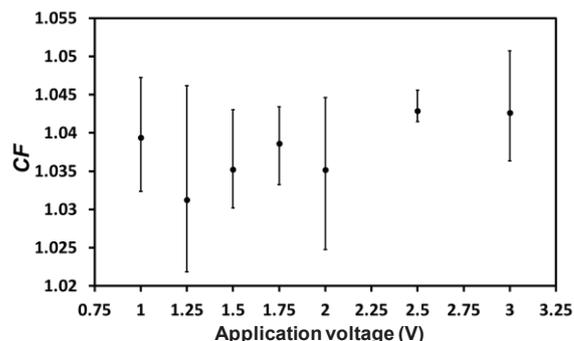


図1. 印加電圧と同位体濃縮係数との関係。

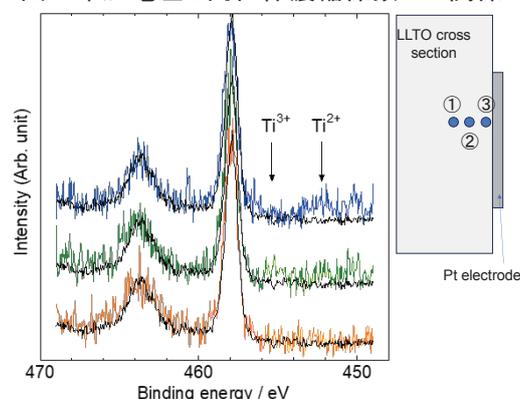


図2. LLTO板断面のXPS分析(右は分析位置)。

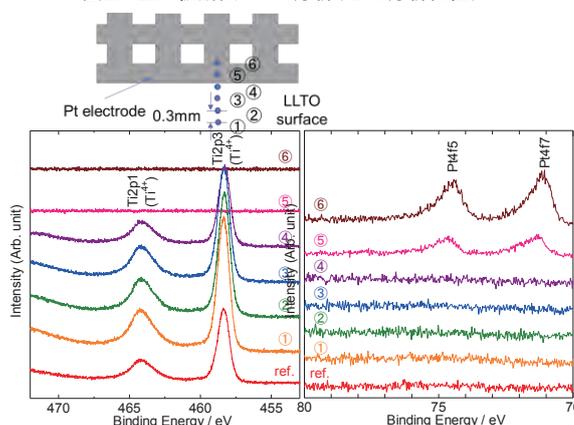


図3. LLTO板表面のPt電極近傍のXPS分析(上は分析位置)。

酵素活性中心への光増感分子の導入による 酵素複合体体内光誘起電子移動反応

高島 弘¹, 佐藤 優¹, 中田 栄司²

¹奈良女子大学理学部化学生物環境学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

現在、生命・医療・環境・エネルギー問題などの観点から、クリーンなエネルギーである光（太陽光）を利用する生体分子の機能発現システムの開発が注目を集めている。生体内では光合成を始めとした、光を利用したエネルギー生産やゼロエミッションな代謝経路等が良く知られており、それらの本質である重要な素過程として、蛋白質・酵素が中心的な役割を担う、高速・高効率な多段階電子移動・エネルギー移動反応が挙げられる。我々は、蛋白質・酵素が行う複雑な生体内光電子・エネルギー移動反応を、より単純化した系として人工的に再構築することで、その反応機構の解析や新たな蛋白質の光電子移動・エネルギー伝達を利用した反応系への応用に向けての基礎的研究を進めてきている。

このような観点から、本研究では蛋白質・酵素とその反応中心へ共有結合を介して結合する小分子の作用機序に着目して、光増感分子・光機能分子と酵素からなる複合体の構築とその発光特性の検討や、多段階的な光誘起電子移動反応系の開発を行った。具体的には、構造・機能が良く知られている加水分解酵素キモトリプシン(CHT)に着目し、その反応中心への特異的共有結合によって人工的な酵素複合体を構築した。また、電子アクセプターの添加により、生体内多段階電子移動反応において重要な反応中間体とされる、蛋白質ラジカル種の安定な生成も可能となった。本研究は、複雑な生体内多段階電子移動反応の素過程解明や、標的蛋白質の蛍光イメージング、あるいはゼロエミッションな人工光合成を視野に入れた蛋白質の光触媒反応活性発現などへ向けた、有意義な基礎的知見を与えること期待される。

2. 実験および結果

研究初年度からの取りかかりとして、光増感作用や発光特性を有する金属錯体の CHT 反応中心への導入と、その光電子移動・エネルギー移動反応解析を行ってきた。これまでに、調製したルテニウム錯体と CHT の複合体の光誘起電子移動反応について検討した。この複合体において、CHT 中のチロシン残基(Tyr 94)からの蛋白質内電子移動によって生じたと考えられる、チロシンラジカル由来シグナルの観測に成功した。

そこで、金属錯体に限らず、光励起状態からの発光性有機 π 電子系分子 (図 1) を用いた、酵素複合体の設計と調製を行った。具体的には、ピレンやナフタルイミドのような芳香族化合物を CHT 反応中心へ導入した。その酵素複合体の発光特性について検証したところ、ピレンやナフタルイミドは CHT の酵素反応中心でのキラリティーを反映した円二色性および円偏光発光(CPL)特性を示すことが明らかになった。

また、発光性 π 電子系分子の合成拡張の観点からも、その光特性や光励起状態の安定化を系統的に検討するため、種々の窒素含有配位子のプロトン付加体についての結晶構造解析や発光特性を調べた (図 2)。この発光特性について実験的および DFT 計算による理論的アプローチから詳細に検討し、励起状態由来の発光機構を明らかにした。

これらの成果の一部については、学会で発表し、また今年度の原著論文として学術雑誌に掲載した。

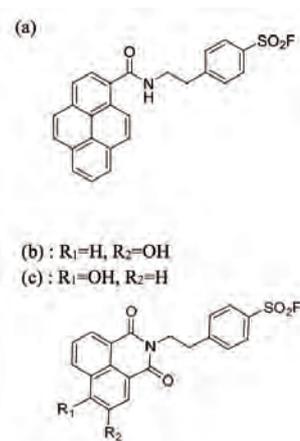


図 1 酵素反応中心へ結合可能な発光性有機 π 電子系分子

[共同研究との関連性]

発光性 π 電子化合物および調製した酵素複合体の同定については、質量分析計などによる分子量の評価が不可欠であるため、本共同研究を通じて所内の設備機器である「ラブコン製 真空凍結乾燥機 FZ-12SF」「島津製作所製 MALDI-TOF-MS AXIMA」などを利用した。これらの測定により、精製された酵素複合体全体の分子量の決定と導入したアミノ酸位置の推定が可能となった。装置の利用にあたっては、中田栄司准教授に大変多くのサポートを頂いた。また、本研究計画の遂行には、蛋白質溶液調製のための消耗品類、質量分析を行う際に必要となる分析用消耗品、クロマトグラフィー担体、各種ガラス器具類が不足していたため、研究経費はそれらの消耗品の購入に充て、一部は共同利用での訪問にかかる旅費に充てた。

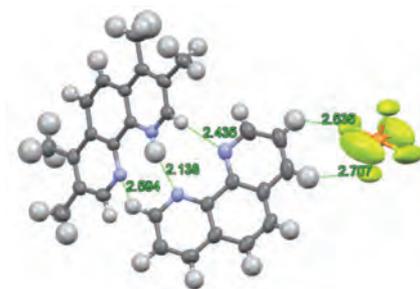


図2 発光性窒素含有配位子におけるプロトン付加体の結晶構造

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

- 1) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Ayane Nakaoku, Yui Manabe, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “1,10-Phenanthroline-Based Octahedra Induced by Protonation of a Nitrogen Atom: Structures and Emission Properties”, *ChemistrySelect*, 2023, **8**, e202303561.
- 2) Yuna Kamimoto, Ryoya Ikemura, Yoshitane Imai, Norimitsu Tohnai, Shoko Yamazaki, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Circularly polarised luminescence from excimer emission of anthracene derivatives complexed with γ -cyclodextrin in the solid state”, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 1914-1922.
- 3) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Shiori Eguchi, Ayaka Nishiyama, Yuki Yamashita, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Octahedrons of 1,10-phenanthroline and 4'-chloro-2,2':6,2''-terpyridine induced by protonation of nitrogen atoms: synthesis and structural analysis”, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1271**, 134075.

[口頭発表リスト]

- 1) 直江麻美・江口詩織・高島弘・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “ビス-1,8-ナフタルイミド誘導体およびその類縁体の合成と円偏光発光特性”, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 2024 年 3 月, 日本大学 (ポスター)
- 2) 高島弘・吉川直和・山崎祥子・藤内謙光・中田栄司, “1,10-フェナントロリン誘導体のプロトン化により誘起された八面体構造と発光特性”, 日本化学会第 104 春季年会(2024), 2024 年 3 月, 日本大学 (ポスター)
- 3) 高島弘・吉川直和・山崎祥子・藤内謙光・中田栄司, “窒素原子のプロトン化により誘起された 1,10-フェナントロリン誘導体の八面体構造と発光特性”, 第 33 回基礎有機化学討論会, 2023 年 9 月 12 日, 岡山市 (ポスター)
- 4) 高島弘・江口詩織・直江麻美・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “ビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマーに基づく円偏光発光特性”, 2023 年光化学討論会, 2023 年 9 月 6 日, 広島市 (ポスター)
- 5) 高島弘・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “疎水性ピレンまたはアントラセン誘導体と γ -シクロデキストリンの水の中および固体状態での複合体と光学特性”, 第 34 回 配位化合物の光化学討論会, 2022 年 8 月 10 日, 山梨大学 (ポスター)
- 6) 高島弘・江口詩織・直江麻美・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司, “光学活性ビス 1,8-ナフタルイミドのエキシマー形成と円偏光発光特性”, 第 20 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2022 年 6 月 17 日, 東京都立大学

代謝経路制御に関与する転写因子 Sp1 の核移行シグナルを可視化する蛍光バイオセンサーの作製

田嶋 竣介¹, 中田 栄司², 森井 孝², 桑原 淳¹

¹同志社女子大学薬学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

生物の代謝反応は、常温・常圧下で進行する、ゼロエミッションなエネルギー生成・利用系であり、代謝反応を利用した燃料・プラスチックや医薬品等の材料創製は、持続可能社会実現への貢献が期待される。代謝反応は、並列した、多段階の化学反応から成り立つ。効率的な材料創製には、この複雑な代謝反応を担う各々の酵素の、遺伝子発現の時間・量を、適切に制御する必要がある。そして、酵素の発現には、転写因子が細胞質から膜に囲まれた核内への移行し、遺伝子 (DNA) に作用しなければならない。つまり、転写因子の核移行機構の解明が、生体内の代謝機構の理解・制御の上で重要である。

転写因子 Sp1 は、代表的な DNA 結合モチーフである C₂H₂ zinc finger (zf) domain を 3 個有する。当研究室では、Sp1 の核移行を促すシグナルが、典型的な短鎖塩基性アミノ酸クラスターではなく、約 90 残基の zf domain であることを明らかにした。さらに、細胞質内で Zn²⁺配位により形成する zf 立体構造の、核移行への関与も示唆した²。しかし、細胞質での Zn²⁺濃度は非常に低く、zf 立体構造形成するかは不明である。また、Sp1 の細胞質内での zf 立体構造の形成と、その核移行との相関性を、直接検出するには至っていないため、Sp1 の核移行機構の詳細は未解明のままである。本共同研究では、生細胞内で Sp1 の zf 立体構造形成を蛍光タンパク質の蛍光強度変化で直接検出するバイオセンサーを作製し、Sp1 の細胞質内での zf 立体構造形成と、その核移行との相関性を解明する。

2. 実験手法

EGFP-TRPC5³ をコードしたプラスミドに対し、制限酵素処理で不要配列を除き、EGFP をコードしたプラスミドを得た後、Sp1 の 3 連 zinc finger domain とライゲーション反応させた。反応溶液をコンピテントセル *E. coli* DH5α に形質転換した後、プラスミドの抽出、シークエンス解析により塩基配列を確認し、zf-EGFP をコードしたプラスミドを得た。なお、EGFP-TRPC5¹ をコードしたプラスミドは京都大学エネルギー理工学研究所森井研究室から提供を受けた。

zf-EGFP をコードしたプラスミドを、コンピテントセル *E. coli* BL21 (DE3) に形質転換した後、OD₆₀₀=1.0 で、25 °C、1 mM IPTG で 24 h 培養し、タンパク質発現させた。菌体破碎液上清に対して、His Trap HP (Cytiva) で 60–500 mM imidazole, 50 mM sodium phosphate, 500 mM NaCl, pH 8.0、EconoFit UNOsphere S Column (Bio-Rad) で 0.13–1 M NaCl, 20 mM sodium phosphate, pH 7.0 で、または、Hi Trap Butyl HP (Cytiva) で 0.9–0 M (NH₄)₂SO₄, 50 mM sodium phosphate, pH 8.0 で、各々グラジエント溶出させた。

3. 結果と考察

蛍光タンパク質型バイオセンサーは、タンパク質機能構造の標的との認識・反応による構造変化を、導入した蛍光タンパク質の蛍光強度変化として検出する。また、タンパク質機能構造を、蛍光タンパク質の蛍光団近傍へ導入することで、タンパク質機能構造の微小な構造変化も、蛍光強度変化として効率的に検出可能となる⁴。過去に Zn²⁺バイオセンサー⁵が開発されているが、Zn²⁺検出が目的であり、zf domain を分割して、蛍光タンパク質に導入しているため、zf 立体構造形成の検出には適さない。本研究では、Sp1 の天然の zf 立

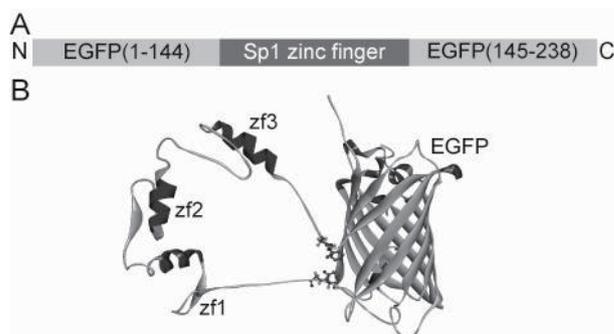


図 1. zf-EGFP の(A) 模式図と(B) 構造イメージ。Sp1 の 3 連の zf domain (zf 1, zf 2, zf 3) を EGFP の N144 と F145 の間にリンカーを介して導入。

体構造検出のため、Sp1 の 3 連 zf domain を分割せず、蛍光タンパク質 EGFP に導入した、zf-EGFP を作製した。ここで、EGFP の蛍光団への影響が大きい T203 と H148 に、zf 立体構造形成による構造変化が伝わるように、zf domain は、近傍の N144 と F145 の間に導入した (図 1)。

zf-EGFP の発現を確認した。zf-EGFP は C 末端に 6xHis タグを有するため、菌体破碎液上清を、Immobilized-metal affinity クロマトグラフィー (IMAC) で精製し、SDS-PAGE で確認した。その結果、メインバンドとして、zf-EGFP の分子量 (39,713) に相当するバンドが確認され、EGFP 由来の蛍光も確認された (図 2)。これより、zf-EGFP の発現と、蛍光団の形成が確認された。なお、バンド強度から算出された純度は 68% であった。一方、発現菌体破碎液上清を、イオン交換クロマトグラフィー (IEC)、又は、疎水性相互作用クロマトグラフィー (HIC) でも精製し、SDS-PAGE で確認したところ、純度は IEC が 38% であった。HIC では、zf-EGFP がカラムに固着し、夾雑物を多く含む破碎液上清の精製には適さなかった。以上から、試験管内機能評価には、最も純度の高い、IMAC 精製 zf-EGFP を用いることとした。また、より高純度が必要な場合に、IEC や HIC で更に精製することとした。

続いて、精製した zf-EGFP の吸収スペクトルを測定した。409 nm と 485 nm 付近に、EGFP の蛍光団のフェノール及びフェノレート体由来のピークが、それぞれ確認された (図 3A)。また、蛍光スペクトルで、各々の吸収極大に対応し、いずれも 515 nm 付近にピークをもつ蛍光スペクトルが確認された (図 3B)。以上から、zf-EGFP が蛍光団を形成し、EGFP 由来の蛍光特性を有することが確認された。

以上、今年度は、zf-EGFP の設計、作製から精製まで行い、試験管内評価可能な精製 zf-EGFP を獲得した。今後は、精製 zf-EGFP の、Zn²⁺配位による zf 立体構造形成と、それに応答した蛍光応答等の機能評価をしていく。

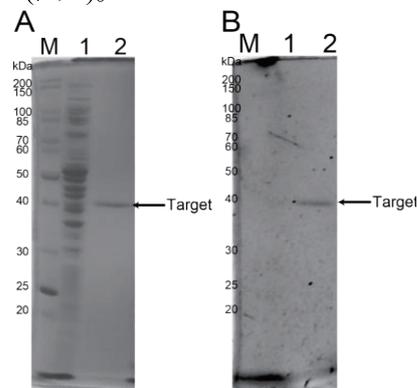


図 2. SDS-PAGE (10%) による精製 zf-EGFP の確認。(A) CBB 染色 (B) 蛍光画像 (460 nm 励起)。M: marker、1: 菌体破碎液上清、2: IMAC 精製画分

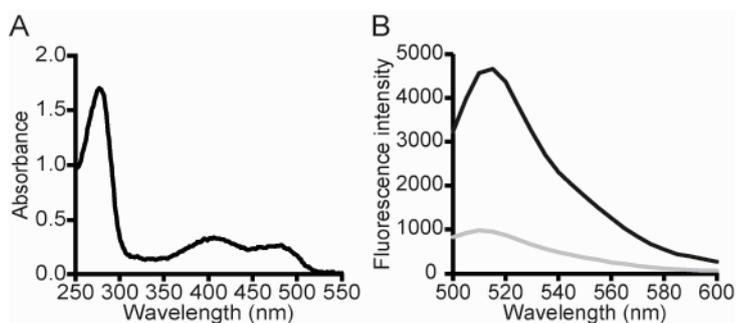


図 3. (A) zf-EGFP の吸収スペクトル。(B) zf-EGFP の 395 nm 励起 (灰色)及び 466 nm 励起 (黒)の蛍光スペクトル

参考文献

- 1) J. Kuwahara, Y. Watanabe, T. Kayasuga and K. Itoh, *Nucleic. Acids Symp. Ser.*, 2000, **44**, 265-266.
- 2) T. Ito, M. Azumano, C. Uwatoko, K. Itoh, and J. Kuwahara, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2009, **380**, 28-32.
- 3) S. Tajima, E. Nakata, R. Sakaguchi, M. Saimura, Y. Mori and T. Morii, *Bioorg. Med. Chem.*, 2020, **28**, 115430.
- 4) R. Sakaguchi, T. Endoh, S. Yamamoto, K. Tainaka, K. Sugimoto, N. Fujieda, S. Kiyonaka, Y. Mori and T. Morii, *Bioorg. Med. Chem.*, 2009, **17**, 7381-7386.
- 5) Y. Qin, D. W. Sammond, E. Braselmann, M. C. Carpenter, and A. E. Palmer, *ACS. Chem. Biol.*, 2016, **11**, 2744-2751.

[口頭発表リスト]

1. 田嶋竣介、村上恵美、桑原淳, “転写因子 Sp1 の C2H2 zinc finger による核輸送タンパク質との相互作用と DNA 効果”, 第 32 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 2023 年 6 月 16 日 - 17 日, 名古屋工業大学御器所キャンパス (ポスター)
2. Shunsuke Tajima, Eiji Nakata, Takashi Morii, Jun Kuwahara, “Constructing fluorescent biosensor for visualizing nuclear localization signal of transcription factor Sp1 involved in regulating metabolic pathway”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, Aug. 30 - Sep. 1, 2023, Uji, Japan (Poster)
3. 田嶋竣介、村上恵美、桑原淳, “転写因子 Sp1 の核輸送における zinc finger-importin 相互作用の機能特性”, 第 73 回日本薬学会関西支部総会・大会, 2023 年 10 月 14 日, 神戸学院大学ポートアイランド第 1 キャンパス (ポスター)

液液相分離によって形成される核酸コンデンセートと 内包される分子の核磁気共鳴法を用いた解析

黒川理樹¹, 川上愛加², 山置佑大², 近藤敬子², 阪本知樹², 永田崇², 片平正人²

¹ 埼玉医科大学医学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

近年、異常伸長した繰り返し配列を持つ核酸が、液液相分離しコンデンセートを形成することが示され、神経変性疾患の発症の直接的な原因である可能性が示唆された。また、核酸コンデンセートは、酵素やリボザイムなどの触媒能を有する生体分子を集積した反応場構築のための分子ツールとなることも期待されている。タンパク質コンデンセートの研究例は急速に増えてきているが、核酸コンデンセートおよびその内部に存在する分子に関しては、物理化学的な理解が不十分である。神経変性疾患発症の根底にある分子機構を理解し、分子ツールとしての実用化を促進するには、コンデンセートの物理化学的特性を明らかにすることが非常に重要である。

これまでに3本のDNA鎖からなるY字型のDNA構造体(Y-DNA)が互いに相補な配列を有する末端部分を介して分子間で相互作用し、コンデンセートを形成することが報告されている(図1)(Sato *et al.*, *Sci. Adv.*, 2020)。本研究では、このY-DNAのコンデンセートを用いて、形成に関与する核酸の挙動を解析した。さらに、Y-DNAコンデンセートの内部環境を調べるために、グアニン四重鎖構造を形成することが知られているDNA配列であるテロメアDNA(teloDNA)を用いた。本研究では、Y-DNAコンデンセート内のY-DNAとteloDNAの両方について、その拡散係数およびT2緩和時間を解析した。

下記の(i)-(iv)の手順で実験を進めた。(i)3種類のY-DNA配列を混合し、アニーリングによってY-DNAコンデンセートを調製した(試料(i)) (図1、2上段)。(ii)teloDNA単独でアニーリングし、グアニン四重鎖構造を形成させた。その後、Y-DNAコンデンセートと混合した(試料(ii)) (図2下段)。(iii)(i)と(ii)のサンプルをそれぞれ遠心分離し、分散相(上層)とコンデンセート相(下層)に分離した(図2、右)。(iv)これら4つのサンプルに対してNMR測定を行った。

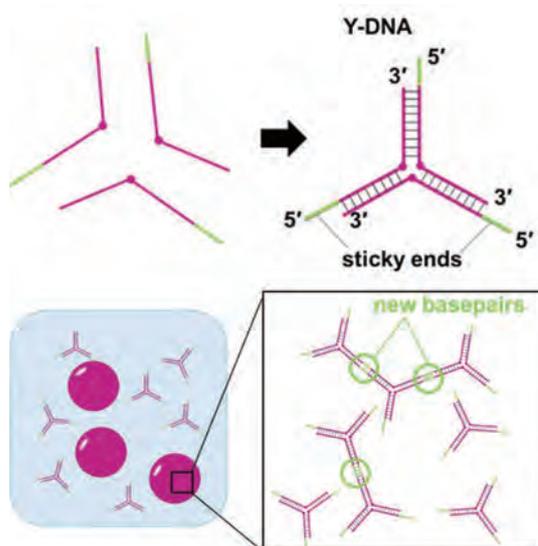


図1. 3種類のDNA鎖から成るY-DNA構造体。末端の自己相補配列によりY-DNAどうしがゆるやかにネットワークを形成することでコンデンセートが形成される。

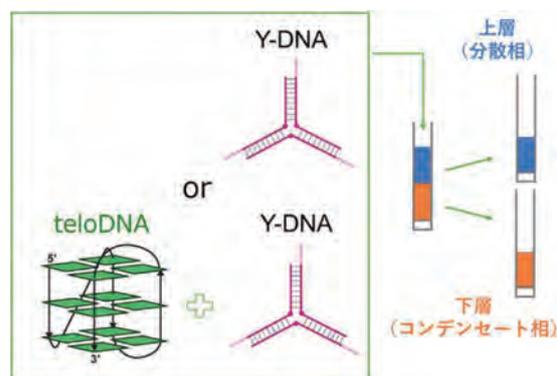


図2. Y-DNAコンデンセート中にコンデンセート形成には関与しないteloDNAを導入することで、核酸で構成されるコンデンセート内部の環境を研究する。各試料は遠心分離によって分散相とコンデンセート相に分離して解析する。

Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)を用いて、並進運動を反映する拡散係数を取得した。回転運動を反映する T_2 緩和時間は、1-1 エコー実験を用いて測定した。これら2種類のパラメーターを、各条件下の Y-DNA および teloDNA について決定した。

試料(i)に関し、コンデンセート状態の Y-DNA の拡散係数と T_2 緩和時間は、分散状態中に比べ、共に小さい値であった (図3、上段)。これは、コンデンセート中では、Y-DNA どうしがネットワークを形成することで、並進運動と回転運動が共に抑制されていることを示唆している。一方、試料(ii)に関し、コンデンセート状態中の teloDNA については、分散状態に比べ、拡散係数は小さい値を示すが、 T_2 緩和時間には明確な違いが見られなかった (図3、下段)。このことから、コンデンセート状態では、Y-DNA のネットワーク形成によって teloDNA の並進運動が分散状態に比べて抑制されるが、回転運動はほとんど影響されないことがわかった。

これらの知見は、コンデンセートによる区画化された反応場の形成とその将来的な応用という観点から興味深い知見である。

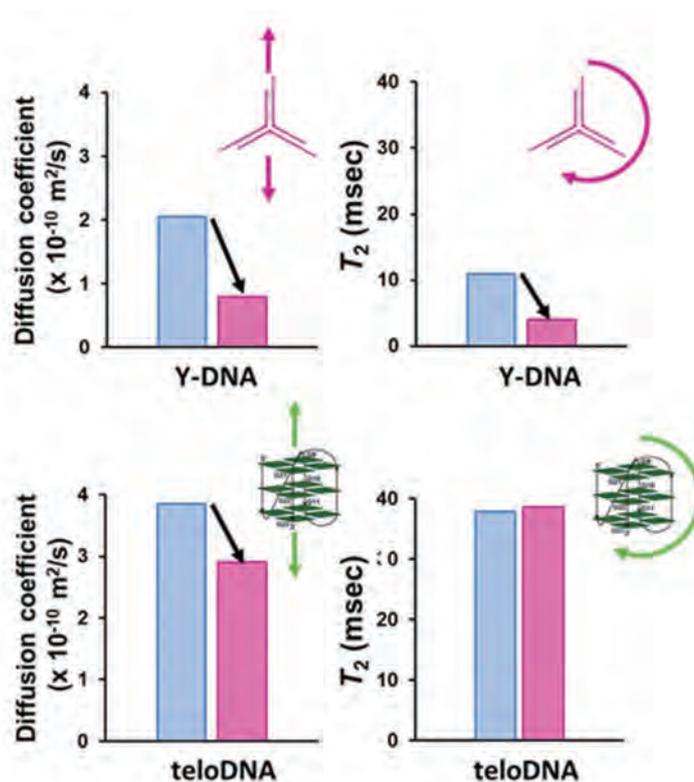


図3. 分散相(左ボックス)とコンデンセート相(右ボックス)の両方における Y-DNA (上段)と teloDNA (下段)の拡散係数(左)と T_2 緩和時間(右)。

[論文発表リスト]

1. Kurokawa, R., “Positive and Negative Aspects of Protein Aggregation Induced by Phase Separation” In: Kurokawa, R. (ed) Phase Separation in Living Cells Benefits and Risks. Chapter 5, Springer Nature Singapore, (2023) p71-92. doi.org/10.1007/978-981-99-4886-4_5. (謝辞あり)
2. Kurokawa, R., (eds) “Phase Separation in Living Cells Benefits and Risks” Springer Nature Singapore, (2023) 318 pages. doi.org/10.1007/978-981-99-4886-4 (謝辞あり)
3. Katahira, M., “FUS Aggregation by Shear Stress on Pipetting and Its Suppression by Non-coding RNA” In: Kurokawa R. (ed) Phase Separation in Living Cells Benefits and Risks. Chapter 1, Springer Nature Singapore, (2023) p3-19. doi.org/10.1007/978-981-99-4886-4_1 (謝辞あり)

[口頭発表リスト]

- ・オーガナイザー：黒川理樹、片平正人、「Long noncoding RNA and cellular program of gene regulation -Molecular Biology of RNA and its binding proteins-」、第46回分子生物学会年会、2023年12月7日。
- ・黒川理樹、「Molecular mechanism of suppression of the TLS/FUS precipitation through long noncoding RNA (lncRNA) -Quest for lncRNAs suppressing onset of amyotrophic lateral sclerosis (ALS)-」第46回分子生物学会年会、2023年12月7日。
- ・片平正人、「液液相分離で生じた核酸コンデンセート中の分子の並進運動と回転運動及びインセルNMR」第46回分子生物学会年会、2023年12月7日。

共振器型超放射自由電子レーザーによる 革新的テラヘルツパルス光源の構築

坂上和之¹, 小林建輝², 柏木茂³, 全炳俊⁴

¹東京大学大学院工学系研究科

²東京大学システム創成学科

³東北大学電子光理学研究センター

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

KU-FEL 内に設置されている THz コヒーレントアンジュレータ放射発生装置 (THz-CUR) において、これまでに得られているコヒーレントアンジュレータ放射 (Coherent Undulator Radiation: CUR) のマイクロパルスエネルギーは 1 μ J 程度と比較的大きな強度ではあるが、レーザーなどを用いた他の手法による光源の進展も著しく、より顕著な特徴を示すことの重要性が高まっている。テラヘルツ帯の特に高強度な光パルスの応用のトレンドは非線形光学研究や半導体等の物性制御研究、磁性体・超伝導体・強誘電体の物性研究など環境・エネルギーに関連する材料開発研究であり、ユニークな光源の構築によって、これらの研究分野に対して求心力を持つ拠点となることが可能である。

加速器を用いた光生成においてさらに大強度な光を得る手法としては、共振器型の自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) があり、THz-CUR 装置においては、THz 帯にてすでに電子バンチを十分に圧縮した状態から FEL 発振が可能な体制 (超放射 FEL) が整っている。そこで光共振器の導入によってテラヘルツパルスの強度を指数関数的に増幅すること、またスペクトル幅が広いシングルサイクルのパルス、つまり高ピーク強度のパルス生成が可能であるため、超放射 FEL 発振を目標として本研究を開始した。この様にして発生させた非常に強力な THz 波はその強力な電場で駆動される新奇なレーザー加工や電子線の高効率高勾配加速、アト秒 X 線パルスの発生、強電場科学研究など、従来の枠を超えた幅広い応用分野への展開が期待される。

2. 超放射自由電子レーザー

一般の自由電子レーザーと比較して、すでに発振光波長以下に圧縮された電子ビームを用いる超放射 FEL では、電子ビームのエネルギー変調・密度変調といった過程をスキップし、速やかにレーザー発振に至ることができる。これは電子ビームからの放射がすでにコヒーレント放射となっていることに起因する。また、その相互作用効率が高いことから、光強度を前方に集中させ、短パルス (広帯域) なレーザー発振が可能である。これまでの研究において、THz-CUR 装置における電子ビームが超放射 FEL に適していることは確認済みであり、本システムに光共振器を設置し、FEL 発振に向けた開発を開始した。

3. 自由電子レーザー用共振器システムと試験結果

KU-FEL 内 THz-CUR 装置に設置した光共振器の模式図を以下の図 1 に示す。共振器は L 字型の構成として、長さ 1679.5mm (電子ビームパルス繰り返しと同期) に設計した。電子ビームは上流の薄膜ミラーを通過した後、アンジュレーターにおいてテラヘルツ光を生成する。生成したテラヘルツ光は中流ミラー・下流ミラーで反射され、共振器内を往復することになる。下流ミラーは穴あき凹面ミラーとなっており、安定共振器を構成するとともに一部の光を穴から取り出し、観測する。上流ミラーと下流ミラーはリモートで角度などを調整できるように構成している。構成した共振器のフィネスは 10.2 であり、中流ミラーのアーチャーが小さいことに起因してロスが大きくなっている。まずは共振器システムの課題を確認する意味で、この共振器構成で実験を行うこととした。

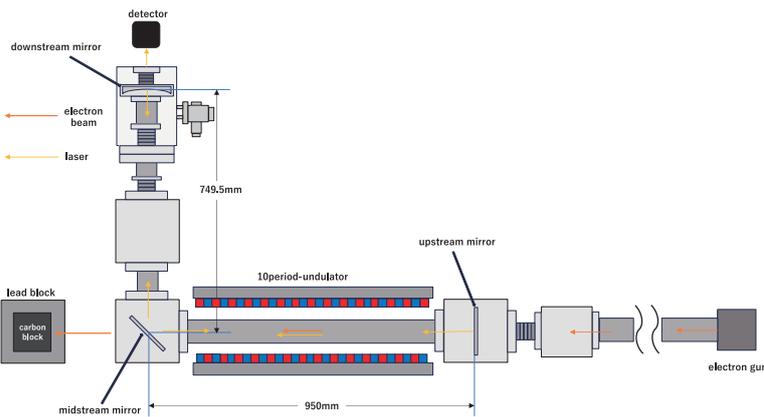


図1：設置した共振器の模式図

このように設計・設置した共振器を用いて、超放射 FEL 発振に向けた実験を行った。今回は特に共振器システムの課題の抽出を目的として、得られた課題を次回までに解決し、発振を成功させることを目標としている。下流の穴あきミラー後に設置した焦電素子によってテラヘルツパルス強度を測定しながら、下流穴あき凹面ミラーを光軸方向に走査した際の得られた光強度を以下の図2に示す。(A)をみてわかる通り、

共振器内の光がインコヒーレントに蓄積されている黄色の基準からみて、強度が強い方向への信号が大きく、適切に共振器内に光が蓄積できていることが分かる。(B)は(A)の中心付近を重点的に測定したグラフである。このグラフからフィネスを算出すると、4.4であった。設計値の半分程度となり、中流ミラーの中心を用いて共振器を適切に構成できていないことが考えられるものの、コヒーレントスタッキングには成功していることを確認した。今後は抽出した課題を解決するとともに、共振器内光モードと電子ビームを適切に重ねることによって FEL 発振を目指す。

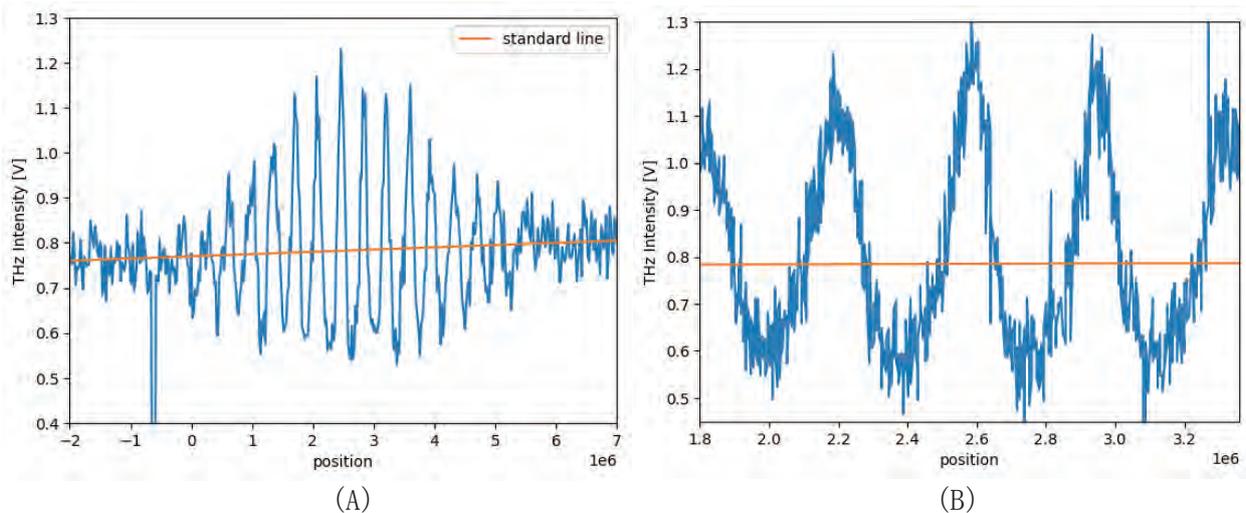


図2：共振器における共鳴波形（コヒーレントスタッキング）(B)は(A)の中心付近を走査した波形

4. まとめ

超放射 FEL 発振に向けた共振器の設計・設置・ビーム試験を行った。その結果、共振器内における放射テラヘルツ光のコヒーレントスタッキングに成功した。これにより設置した共振器が適切に動作していることが確認できた。一方で、ビーム試験によって共振器の調整や上流ミラーの厚さなどに対していくつか課題が抽出された。これら課題を解決しつつ、超放射 FEL 発振の実現とそれによる高強度テラヘルツパルス発生を行っていく予定である。

5. 発表リスト

[ポスター発表リスト]

小林建輝、柏木茂、全炳俊、坂上和之、“プリバンチド自由電子レーザー発振に向けた光共振器開発”、ビーム物理研究会若手の会、2024年3月4日-6日、仙台（予定）

複製開始タンパク質 ORC の DNA 認識機構の構造生物学的基盤

和賀祥¹, 山置佑大², Eladl Afaf², 神庭圭佑², 近藤敬子², 永田崇², 片平正人²

¹ 日本女子大学理学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

複製開始点認識複合体 (origin recognition complex: ORC) は、真核生物の DNA 複製過程において、DNA 複製開始点を決定する重要な役割を担う。ORC は DNA 上の複製開始点に結合し、そこに複製に関わる各種タンパク質をリクルートすることで複製開始位置を制御する。しかしながら、ヒトをはじめとする高等真核生物の ORC については、結合する DNA 配列に配列特異性が見られず、染色体 DNA 上の複製開始点をいかにして認識しているのかというメカニズムが不明である。近年、グアニン四重鎖 (GQ) 構造を形成可能なグアニンに富んだ DNA 配列が、ヒトの複製開始点の約 80% に存在することが明らかになっている。さらに、これまでに我々は、ヒト ORC1 (hORC1) が一本鎖状態の DNA や二重鎖構造の DNA よりも、GQ 構造を形成している DNA に優先的に結合することを発見している (Hoshina *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2013; Eladl *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021)。これらの知見に基づき、hORC1 が染色体 DNA 上に形成された GQ 構造を認識して結合することで、DNA 複製開始点を決定するというモデルを提案している。本モデルに基づき、本共同研究では、hORC1 の GQ 結合領域 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ 構造を形成している DNA (GQ-DNA) との複合体構造および相互作用様式について、NMR 法をはじめとした各種分光法と生化学的手法を組み合わせることで解析を進めている。生物の基盤的な生命現象である DNA 複製機構の理解を目指す本研究から得られる知見は、バイオマス資源としての利用が期待される種々の生物の細胞増殖技術の向上に寄与することが期待される。

昨年度は ¹³C および ¹⁵N 安定同位体標識を施した hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の調製を行い、調製タンパク質を用いた一連の多核多次元 NMR 測定により、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の主鎖アミドプロトンに由来するシグナルの連鎖帰属に成功した。得られた NMR シグナルの帰属情報に基づく解析から、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ は短い α ヘリックス構造をもつが、大部分が天然変性領域と呼ばれる特異的な立体構造を持たない領域であることを示した。さらに、安定同位体標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との複合体の NMR 測定の結果、GQ-DNA と相互作用しているアミノ酸残基の同定に成功した。

上記のように hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ は大部分が天然変性領域であることが NMR 測定によって示された。今年度は、この結果のさらなる検証を進めるため、円偏光二色性(CD)スペクトルの測定を行った。得られた CD スペクトルに基づく二次構造解析の結果、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ は 20% 程度の α ヘリックス領域と 75% 程度の変性領域から成ることが示された。この結果は NMR による解析とよく一致した。

加えて、今年度は、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との相互作用解析についてもさらに進めた。NMR による解析の結果、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 中のいくつかのアルギニン、リシン、セリン、スレオニン残基が GQ-DNA との相互作用部位に存在することが示された。アルギニンとリシンは側鎖に正電荷をもち、DNA 主鎖のリン酸基の負電荷と静電引力によって相互作用していると考えられる。セリン、スレオニンは側鎖に水酸基をもち、DNA 主鎖のリン酸基との間で水素結合を形成することで結合に寄与していると考えられる。同定された各アミノ酸残基の結合への寄与をさらに検証するため、アルギニンとリシンをアラニンに置換した変異体(KR-A 変異体)、およびセリンとスレオニンをアラニンに置換した変異体(ST-A 変異体)の二種類の hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 変異体を設計、調製した。電気泳動移動度シフトアッセイ (EMSA) により、野生型の hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ および二種類の変異体と GQ-DNA として知られる mtPu22 DNA との相互作用を解析した(図 1)。野生型 ORC では、ORC 濃度の増加に伴って複合体のバンドが増加していくのに対し、KR-A 変異体では、変異体濃度が増えても複合体のバンドは検出され

なかった。このことは、変異によって失われたアルギニン残基とリシン残基が hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との相互作用に大きく寄与していたことを示している。一方で、ST-A 変異体では、野生型 ORC と比べて複合体バンドの強度はやや低下しているものの、依然としてはっきりと複合体のバンドが検出された。この理由として、今回変異によって欠損した残基の代わりに、他のセリン、スレオニン残基が相互作用している可能性が考えられた。特に、今回変異させた 420 番目のセリン残基には隣接する 2 つのセリン残基が存在し、これらの近傍のセリン残基が欠損させたセリンの代替として結合に寄与することで結合能が維持されている可能性がある。hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の大部分は相互作用相手に応じて柔軟に構造変化することが可能な天然変性領域であり、上記のように隣接する同種のアミノ酸残基が結合部位の代替と成る可能性がある。

これらの hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の構造解析および hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との相互作用解析に関し、成果を学術論文として発表した(Eladl *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2023)。

本研究により、hORC1 による DNA の GQ 構造の認識様式について、さらなる知見を得た。本研究にて得られた知見を基に、変異体を用いた ORC の詳細な機能解析を進め、hORC1 による GQ 構造認識機構の全容を明らかにすることを目指す。

[参考文献]

1. S. Hoshina, K. Yura, H. Teranishi, N. Kiyasu, A. Tominaga, H. Kadoma, A. Nakatsuka, T. Kunichika, C. Obuse, S. Waga, *J. Biol. Chem.*, 288, 30161, (2013).
2. A. Eladl, Y. Yamaoki, S. Hoshina, H. Horinouchi, K. Kondo, S. Waga, T. Nagata, M. Katahira, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 3481, (2021).

[論文発表リスト]

1. A. Eladl, Y. Yamaoki, K. Kamba, S. Hoshina, H. Horiouchi, K. Kondo, S. Waga, T. Nagata, M. Katahira, “NMR characterization of the structure of the intrinsically disordered region of human recognition complex subunit 1, hORC1, and of its interaction with G-quadruplex DNAs” *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 683, 149112 (2023).

[学会発表リスト]

1. S. Waga, Y. Yamaoki, A. Eladl, K. Kamba, S. Hoshina, H. Horinouchi, K. Kondo, T. Nagata, M. Katahira, “NMR analysis on the binding sites of human origin recognition complex subunit 1 to G-quadruplex structure of DNA” *The 13th International Symposium of Advanced Energy Science*, (Aug. 30-Sep. 1, 2023, Kyoto, Japan).
2. S. Waga, M. Takano, K. Shimada, M. Iwata, Y. Akiniwa, S. Nomura, and C. Shioda, “G-quadruplex binding may be the common characteristics of the intrinsically disordered regions of the proteins that function for pre-replicative complex formation in human cells” 第 96 回日本生化学会大会シンポジウム (2023 年 10 月 31 日-11 月 2 日、福岡).
3. 和賀祥、高野みなみ、島田華奈、能村さくら、岩田麻由子、秋庭結奈「ヒト複製開始因子に共通にみられるグアニン四重鎖結合活性の生物学的な意義の理解に向けて」第 46 回日本分子生物学会年会シンポジウム (2023 年 11 月 27 日-12 月 1 日、神戸)

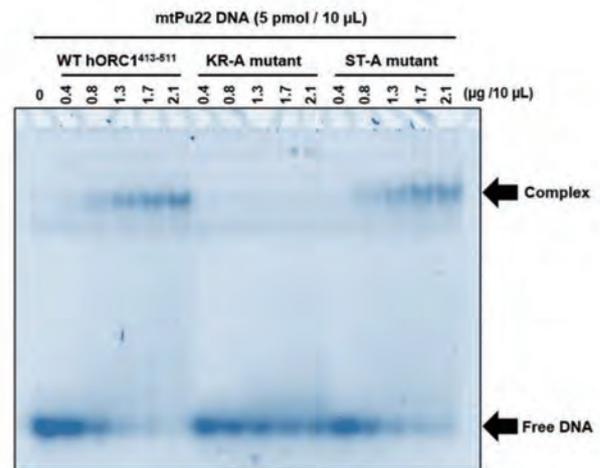


図 1. 電気泳動移動度シフトアッセイ (EMSA) による変異体 ORC と GQ-DNA との結合アッセイ。

中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における選択的格子振動励起法の拡張

蜂谷 寛¹, 大垣英明², 佐川 尚¹, 全 炳俊², 吉田恭平³, 赤瀬川怜¹

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³熊本県産業技術センター

1. 背景

真空管からトランジスタや集積回路へ、電球や蛍光管から発光ダイオードへの革新は、サイズ・重量の低減のみならず、寿命やメンテナンスに対する懸念を質的に全く異なる問題へと変え、目的外の機能に消費されるエネルギーロスを激減させた。たとえばわれわれの生活に密着し今後も益々拡大が予想されるセンサに用いられるべき素子は、より小型・軽量・省エネルギーを目指しており、太陽電池・電力変換パワーデバイスもまた、同じである。光エネルギーを半導体によって電気エネルギーに直接変換する太陽光発電においては、光励起によって生成したキャリアの輸送における抵抗が変換効率を左右するほか、電気特性の温度依存性、電荷分離の効率を決める誘電特性などの間接的に変換効率を左右する要因までを含めると、格子振動/フォノン励起によって決まる物性は数え切れない。これらの電子素子を構成する半導体結晶における、各々の機能を果たすための物理過程が光子によるものであれ電子によるものであれ、つねにエネルギーロスの中心となるものは熱である。そしてその熱の発生は固体結晶中においては格子振動の励起、すなわち電子・光子と格子との相互作用によるものである。

本研究では、中赤外自由電子レーザー光源 (KU-FEL: Kyoto University Free-Electron Laser) を使用した新しいフォノン分光を着想し、その確立および拡張を目指した。すなわち、FEL による単一フォノンモードの選択的励起とラマン分光法による励起モードをターゲットとしたフォノン検出である。FEL 装置の波長可変域を利用し、光励起による選択的振動モード励起・観測システムを構築し、併せて同手法の適用可能な化合物・振動モードの組み合わせを大幅に拡大することを目標とした。本年度はとくに、GaP 結晶を試料として、バンドギャップ光をプローブ光として照射することによる共鳴ラマン散乱効果を用いた大きな信号強度での選択励起の観測と、右水晶と左水晶構造をとる α -石英を試料として、カイラルフォノンの励起と観測を試みた。また、第一原理計算を用いてバンドギャップ電子状態を予測し、ラマン散乱分光における共鳴効果の条件とノイズ原因を調べた。

2. 研究手法

ポンプレーザーとして中赤外自由電子レーザーを、プローブレーザーとして後述の固体レーザーを用いて、単結晶試料の選択的格子振動励起とそのラマン散乱分光法による観測を試みた。第一原理計算には擬ポテンシャル法にもとづく密度汎関数法の計算パッケージである Quantum ESPRESSO ver. 6.7 を用い、交換相関ポテンシャルには PBEsol を、擬ポテンシャルには PAW 型のものを使用した。

3. 結果

532 nm のパルスレーザーを用いてストークスラマン散乱の予備実験を行い、GaP に関しては信号の観測に成功した。アンチストークスラマン散乱の明確な信号は得られなかった。

右水晶を用いた 785 nm のダイオードレーザーによるストークスラマン散乱の予備実験では、ほぼ全ての振動モードが観察できたが、532 nm の CW レーザーでは 460 cm^{-1} 付近のピークのみが観察された。電子のエネルギーバンドの第一原理計算による予測値は 5.9 eV であるが、先行研究における吸収

スペクトルからは 4.8 eV すなわち 260 nm 程度から光吸収が起こることが報告されている。したがって、プローブレーザーの波長が短いほど、二光子励起によって、より高い準位へとキャリアが励起されて、迷光となるフォトルミネッセンスが発生すると推測される。

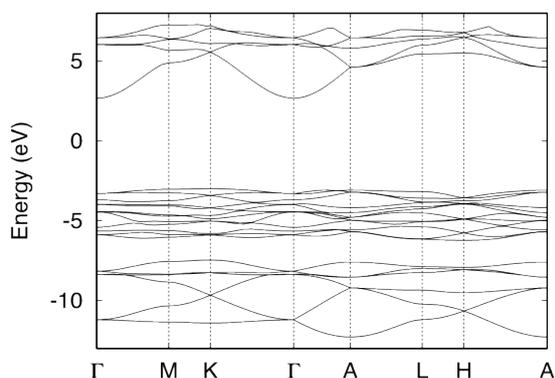


図1 Electron energy band structures calculated for single crystal α -quartz.

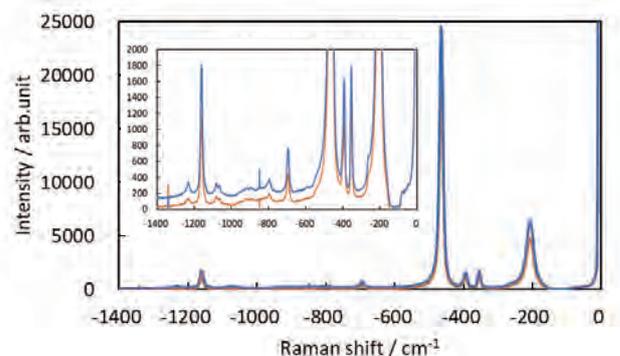


図2 Stokes Raman spectrum of dextrorotatory single crystal α -quartz using a 785 nm diode laser.

本年度までの継続として申請した研究であったが、とくにカイラルフォノン・モードの選択励起にまで到達することのできなかつたことは、残念である。

[口頭発表リスト]

Kan Hachiya, Rei Akasegawa, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki “Applicaion of mode-selective phonon-excitation method in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser” ZE symposium 2022, 6 September 2023, Uji, Kyoto (ポスター)

赤瀬川怜, 蜂谷 寛, 佐川 尚, “La/Nb ドープ n 型 SrTiO₃ のギャップ内電子構造”, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス, 2023 年 3 月 16 日(ポスター)

吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 大垣英明, “アンチストークス/ストークスラマン散乱分光法によるモード選択的励起フォノンの分布観測”, 2023 年第 84 回応用物理学会秋期学術講演会, 熊本城ホール, 2023 年 9 月 21 日(口頭発表)

アンジュレータ超放射の電場重畳による 高強度 THz パルス発生

柏木茂¹, 全炳俊², 坂上和之³, 川瀬啓吾⁴

¹ 東北大学電子光理学研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東京大学光量子科学研究センター

⁴ 量子科学技術研究開発機構

1. はじめに

極短電子バンチからの準単色かつ高強度のコヒーレントアンジュレータ放射：CUR（アンジュレータ超放射）を光共振器に蓄積し電場重畳することで、高強度の THz パルスを生成するための基礎研究に取り組んでいる。最終的には、光共振器を周回する THz パルスに対してブリュスター角度に設置したシリコン板に赤外レーザーパルスを照射し、その表面に瞬間的にプラズマを形成することにより蓄積光パルスを共振器から取り出す。これにより極めてピークパワーの大きな THz パルスを得ることができる。この高強度 THz パルスの実現により、「THz 高強度場」を活用した新たな物質分析手法の開発が期待できる。今年度は、光共振器への CUR パルス入射の光学整合を行い、光共振器への THz パルスの入射効率および共振器内の光蓄積効率の向上を目的に実験を行った。

2. CUR 電場重畳ビーム実験

京都大学エネルギー理工学研究所に設置された KU-FEL 施設の THz-CUR 光源[1, 2]を用いて、光共振器を用いたアンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生に関する試験実験を 2023 年 10 月に実施した。実験に使用した THz-CUR 光源加速器は、エネルギーチャップセル付き光陰極高周波電子銃[3]とバンチ圧縮用の磁気シケイン、アンジュレータで構成されている。発生した CUR はアンジュレータ下流のビームライン真空中に挿入されるチタン箔により真空窓を介して大気中へと取り出される。光共振器は加速器ビームライン脇に光学定盤を延長し設置される。THz-CUR 光源加速器では、カソード照射用の UV レーザーパルス[4, 5]をマクロパルス化することにより、バンチ間隔が 11.2 ns (89.25 MHz) のマルチバンチ電子ビームを生成する。この電子ビームのバンチ間隔より、光共振器の周長は約 3359 mm に設定される。アンジュレータは周期長：70mm、周期数：10、ギャップ：80 mmである。マイケルソン干渉計により測定された周波数スペクトルを図 1 に示す。今回、CUR の周波数：0.45 THz（波長：約 667 μm ）で電場重畳実験を行った。

図 2 に光共振器への THz パルスの光学整合を行うために真空中より取り出された THz CUR のプロファイル測定用セットアップと測定された空間プロファイルを示す。本実験では、真空窓より取り出された THz パルスは 3 つの非軸放物面鏡（OPA1~3）により、横方向プロファイル

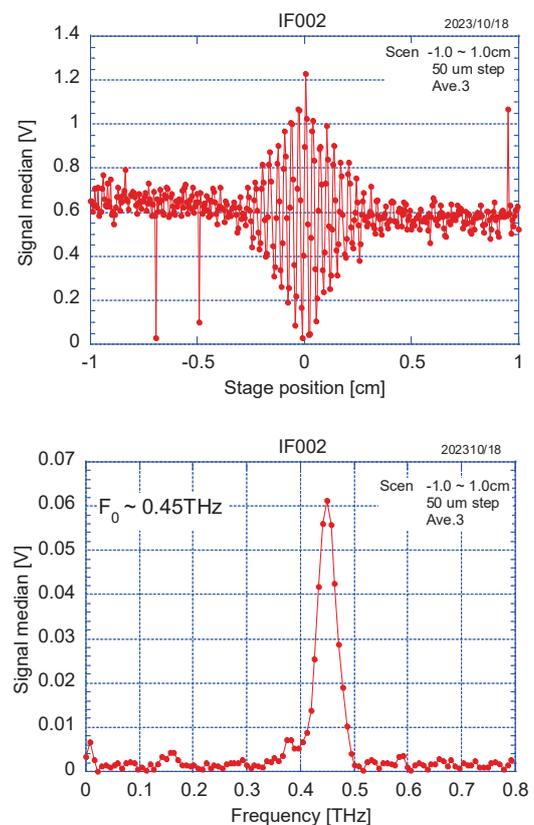


図 1: マイケルソン干渉計で測定された THz-CUR の干渉パターンと周波数スペクトル

と発散角が調整される。

異なる縦方向位置でのプロファイルを計測することにより光の発散角など求め、光共振器への入射前に4つ目の非軸放物面鏡 (OPA4) を設置することで、図3に示した光共振器内の THz CUR のエンベロープに整合するようにした。また、共振器の入射部のバンドパスフィルターは透過中心周波数 600GHz (MMBPF-600、有限会社オリジン) のものを使用した。この BPF の 450MHz の THz 波に対する透過率はこれまでの実験より 17%である。

共振器長を共振点付近において 10 μm ステップで変化させ信号強度の変化を測定した (図4)。BPF での反射波と共振器の蓄積パルス出力パルスが干渉した結果、周期的な強度変化が生じている。最も強い干渉が見られるステージ位置 1.05cm 付近では最小信号強度が 0.35V となっており、共振器より漏れ出る出力 (S_OUT) が約 0.45V であることが分かる。BPF の透過率 17%から、共振器内には約 2.05V (=0.45/0.17) 相当の強度の THz パルスが蓄積できていると考えられる。これは入射パルス強度 (0.96V = 0.8/0.83) の約 2.1 倍に相当する。入力カプラーの反射率を 83%、その他の共振器ミラーの反射率を 99% と仮定した場合は、約 4 倍の電場重畳が期待される。

3. まとめ

京都大学エネルギー理工学研究所 KU-FEL 施設の THz-CUR 光源を用いて、CUR の電場重畳実験を実施した。本年度は、光共振器内での光蓄積効率向上を目的に THz CUR パルスの光共振器への横方向光学整合を試みた。結果は、これまでの電場重畳実験からの大きな改善を確認することはできなかった。現在、共振器を構成する光学コンポーネントは全て直径 2 インチのものを使用しているが、凹面ミラー部分ではビームサイズが大きくなるため、今後は、より大きなミラーを使用することを検討する必要がある。

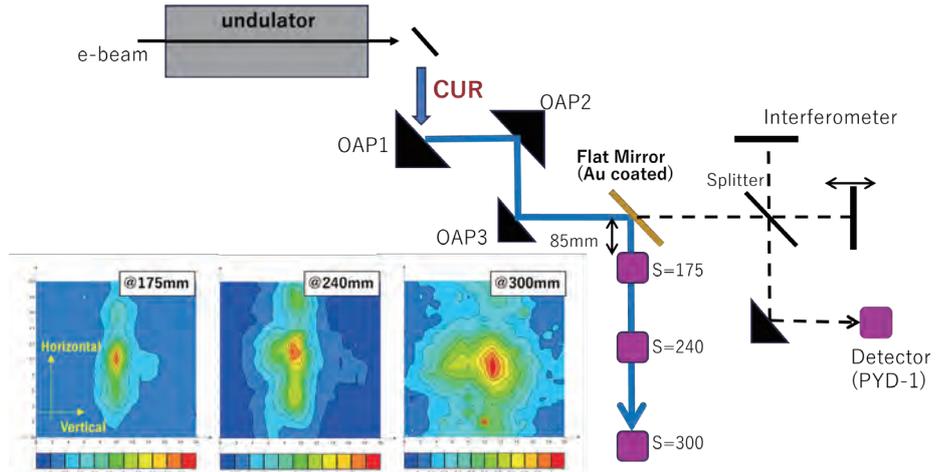


図2: THz-CUR のプロファイル計測

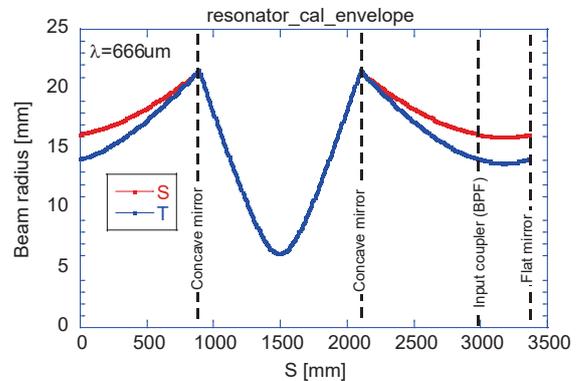


図3: 光共振器内の THz CUR エンベロープ (計算)

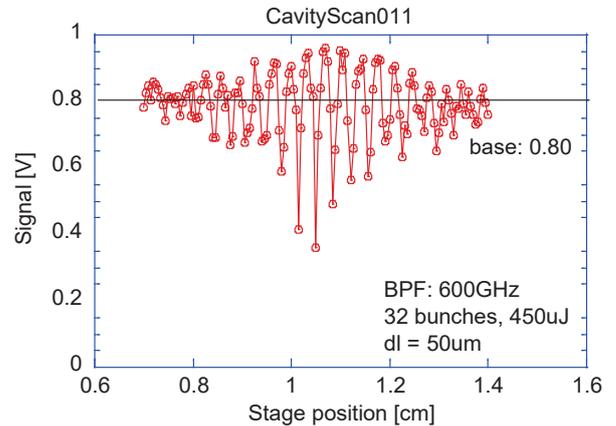


図4: 共振点付近で計測された干渉パターン

[1] S. Krainara, et al., Rev. Sci. Instrum. 90, 103307 (2019).
 [2] S. Kashiwagi et al., Infrared Physics & Technology, 106, 103274 (2020).
 [3] K. Sakaue et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 023401 (2014).
 [4] H. Zen et al., Proceedings of FEL2014, pp.828-831 (2015).
 [5] H. Zen and H. Ohgaki, Proceedings of PASJ2019, pp.786-788 (2019).

ウイルス蛋白質由来ペプチドを利用した細胞増殖機構の制御に関する研究

楠英樹¹, 坂本泰一², 永田崇³

¹ 国立感染症研究所 次世代生物学的製剤研究センター

² 千葉工業大学先進工学部

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

二酸化炭素の排出を抑えるためには、これまで利用してきた化石資源からバイオ資源へ移行することが有効である。バイオ燃料や化成品の原料となる植物の成長を制御する技術の開発により、効率よくバイオ資源が得られると期待されている。また、新規のバイオ技術を利用・開発する上で、精密分析技術の1つである核磁気共鳴 (NMR) は有用である。さらに、ウイルス蛋白質の中には宿主因子と直接相互作用して、細胞増殖機構を制御できるものがある。そこで、そのようなウイルス蛋白質または、宿主因子と直接相互作用する領域を適切に利用することができれば、植物の成長を制御できる新規のバイオ技術の開発に繋がる可能性が高い。例えば、B型肝炎ウイルス (HBV) X蛋白質 (HBx) は、そのBH3領域を介して、抗アポトーシス蛋白質 Bcl-x_L と直接相互作用して細胞死を誘導する。以前、我々は、HBx BH3領域ペプチド (残基 101-136) が Bcl-x_L の疎水性コア領域に直接結合することを NMR 法で解明した。一方で、HBx の C 末側 34 残基が欠失した HBx (残基 1-120) 及び K130M/V131 変異体は、がん化 (細胞増殖) を引き起こす。この興味深い現象に基づいて、C 末側が欠失した HBx BH3 領域ペプチド (残基 101-120) と Bcl-x_L の複合体構造を解明することを目的として、NMR 複合体構造解析を実施した。また、HBx (101-136)-K130M/V131 変異体が溶液中でどのような状態にあるかをサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と NMR で解析した。

2. 方法

前年度と同様に、HBx BH3 領域ペプチドの残基 101-120 [HBx (101-120)] を His-tag 付きユビキチン融合蛋白質発現系又は GST 融合蛋白質発現系を用いて調製した。また、¹³C/¹⁵N および ¹⁵N で安定同位体標識した HBx (101-120) を調製した。Bcl-x_L は下記のように調製した。N 末側に His-tag を付加した Bcl-x_L を Ni-NTA アガロース又は TALON カラムで精製した後、トロンピンで His-tag を切断した。最終的に陰イオン交換カラムおよびサイズ排除クロマトグラフィーで精製した。HBx (101-120) と Bcl-x_L の複合体構造解析を容易にするため、HBx (101-120) と Bcl-x_L をリンカーで連結した HBx (101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質を調製した。この融合蛋白質を Bcl-x_L とほぼ同様な方法で精製した。また、¹³C/¹⁵N および ¹⁵N で安定同位体標識したサンプルを調製した。

HBx (101-120) と Bcl-x_L の複合体構造を決定するため、Bruker 社 500 MHz AVANCE III と 600MHz AVANCE III HD (極低温高感度プローブ装着) を用いて、測定温度 35°C で NMR 測定を実施した。NMR 測定用緩衝液は 50 mM リン酸カリウム緩衝液 (pH 6.8)、50 mM NaCl、1 mM DTT、10% D₂O、0.02-0.1 mM DSS とした。複合体構造解析を容易にするため、¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx (101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質の一連の 3 重共鳴 NMR 測定を実施した。得られた NMR 情報を用いて、CYANA で構造計算を行い、AMBER12 で精密化した。

HBx BH3 領域ペプチドの残基 101-136 [HBx (101-136)] の K130M/V131I、K130M、V131I 変異体を His-tag 付きユビキチン融合蛋白質発現系を用いて調製し、これら変異体の会合状態を SEC と NMR で解析した。

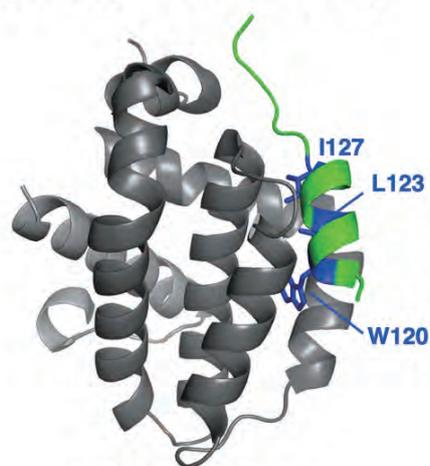
3. 結果および考察

前年度は、HBx (101-120) と Bcl-x_L 複合体構造解析を以下のように実施して、精密化前の複合体構造

を報告した。非標識 Bcl-x_L と ¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120) をサンプルとして、この NMR 複合体解析を実施した。さらに、¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した融合蛋白質の NMR 測定及び解析を行った。最終的に HBx(101-120) と Bcl-x_L 複合体の分子内と分子間 NOE 情報を獲得した後、CYANA で構造決定をした。

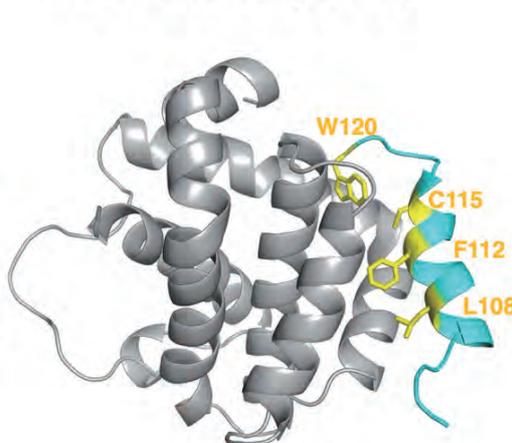
今年度は、得られた分子内と分子間 NOE を再確認すると共に、CYANA で計算した構造を AMBER12 で精密化した。最終的にエネルギーが低い 20 個の良く収束した構造を得ることができた。この複合体構造から、HBx(101-120) は Bcl-x_L と結合したとき、106 番目のスレオニン (Thr106) から 116 番目のバリン (Val116) で α ヘリックスを形成すること、4 つの残基 (Leu108, Phe112, Cys115, Trp120) が Bcl-x_L の疎水性コアの結合に関与することが示唆された。HBx BH3 ペプチドの 3 つの疎水性残基 (Trp120, Leu123, Ile127) は Bcl-x_L との結合において必須と考えられている。HBx(101-120) は、Bcl-x_L との結合に重要となる Leu123 と Ile127 が欠失しているため、Leu108, Phe112, Cys115, Trp120 を介して Bcl-x_L と結合していることが分かった (図 1)。さらに、複合体構造は HBx(101-120) の側鎖の大きな Phe112

HBx BH3ペプチド/Bcl-x_L



細胞死を誘導

HBx(101-120)/Bcl-x_L



細胞増殖に関与

図 1 HBx BH3ペプチド/Bcl-x_L (左) と HBx(101-120)/Bcl-x_L (右) 複合体構造。Bcl-x_L との結合に関与している HBx BH3ペプチドと HBx(101-120) の残基を示した。

K130M/V131I に関して溶液中での会合状態を調べた。その結果、この変異体はオリゴマーを形成することが SEC と NMR 解析から示唆された。その理由を調べるため、HBx(101-136)-K130M と HBx(101-136)-V131I の会合状態を調べた。その結果、K130M は、K130M/V131I と同様にオリゴマーを形成することが示唆された。つまり、HBx BH3 領域の 130 番目のリジン残基がメチオニン残基に置換されるとオリゴマー化することが分かった。今後、オリゴマーを形成する HBx(101-136)-K130M/V131I 変異体と Bcl-x_L がどのように相互作用するかを詳細に解析する予定である。

4. 「口頭発表リスト」

H. Kusunoki, T. Sakamoto, and T. Nagata “Research on the Control of Cell Growth Mechanism Using Peptides Derived from Viral Proteins” The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, August 30-September 1 2023, Institute of Advanced Energy, Kyoto University ポスター

と Trp120 が Bcl-x_L の疎水性ポケットに深く入り込むことを阻害していることを示した。この結果は、Bcl-x_L をターゲットとした低分子化合物のデザインにおいて、側鎖の大きいアミノ酸を適切に配置することが、Bcl-x_L との結合の強さを制御するのに有用であることを示唆する。

ここで、もう 1 つの細胞増殖に関わる HBx-K130M/V131I 変異体の BH3 領域である HBx(101-136)-

鉄とヘリウムを同時照射したタングステンの水素添加による硬さの変化

佐藤紘一¹, 上野健太郎¹, 古江耕大¹, 藪内聖皓², Diancheng Geng³, 笠田竜太³

¹ 鹿児島大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究科

³ 東北大学金属材料研究所

1. 緒言及び研究の目的

CO₂ ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や、加速器駆動未臨界炉は次世代のエネルギー源として有力な候補である。タングステンは核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられることが検討されており、加速器駆動未臨界炉（核破碎中性子源）では中性子を発生させるターゲット材料として用いられることがある。いずれの機器においても中性子などの高エネルギー粒子によって激しい損傷を受けると同時に、核変換によって多量のガス原子（水素やヘリウム）が生成する。ヘリウムも水素も照射欠陥と結びつき、材料内部に蓄積し、照射欠陥の成長過程に影響を及ぼす。ヘリウムはヘリウムバブルの形成に繋がり、大量に形成すると構造材料の寸法が変わる。また、水素については、同位体である放射性を持つトリチウムの材料内部への蓄積が核融合炉機器の交換時の作業者の被ばく面で問題となる。他に、水素同位体の材料内部への蓄積は材料の特性劣化に繋がる（水素脆化として知られる）ことが懸念される。核融合炉構造材料で水素脆化が発生することは核融合炉構造材料の寿命低下を意味する。本研究グループはこれまでに 573K で Fe イオン照射したタングステンの表面硬さが水素添加によって上昇することを報告した。本研究では、より核融合炉実機環境に近づけた照射実験を行うために、573K で Fe イオンと He イオンを同時照射した材料に水素を添加し、機械的特性の変化を調べることを目的とする。

2. 実験方法

MaTecK 社製の純度 99.999at% の単結晶タングステン（φ3×50mm）から直径 3mm、t0.5mm のディスク状の試料をワイヤー放電加工により切り出した。この試験片両面を 9μm、3μm、1μm のダイヤモンドスラリーで機械研磨した。0.08μm のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。試料に対する欠陥の導入には京都大学エネルギー理工学研究科の複合ビーム材料照射装置（DuET）を用いた。6.4MeV の Fe³⁺ イオン（6.10×10¹⁹/m²）とエネルギー分解した He⁺ イオン（5.62×10¹⁹/m²）を同時照射した（損傷量は損傷ピーク位置（表面から約 1.7μm）で 5 dpa）。また、照射温度は 573K であった。照射後に、鹿児島大学において、543K で圧力 5.8MPa の水素ガスに 100 時間曝して水素チャージを行った。硬さ試験には東北大学金属材料研究所に設置されている NanoIndenter G200 でバーコピッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法（CSM）を用いて、約 2μm までの硬さと深さのプロファイルを取得した（12 点）。試験温度は 298K（室温）で、ひずみ速度は 0.05/s であった。

3. 結果及び考察

笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。

$$H_0(h) = \sqrt{H(h)^2 - \frac{1}{h} \frac{dH(h)}{d\left(\frac{1}{h}\right)}}$$

図 1 に 573K で Fe イオンを照射した単結晶タングステンの各深さにおけるバルク相当硬さを示す。図 2 に 573K で Fe イオンと He イオンを同時照射した単結晶タングステンの各深さにおけるバルク相当硬さを示す。どちらの照射においても 100–700nm の範囲で照射後に硬くなった。これは照射欠陥の形

成による硬化である。また、図1と図2を比較して、FeとHeを同時照射した試料がFeのみを照射したものよりも硬いことが分かる。Heは点欠陥と結び付き、点欠陥の移動を抑制するため、照射後に残存する欠陥の濃度がFeとHeの同時照射の方が高いと考えられる。そのため、硬さの上昇も大きかったと考えられるが、正確な欠陥濃度を知るためにはTEM等による組織観察が必要である。いずれの照射においても、水素チャージ後に深さ250–400nmの範囲でバルク相当硬さが上昇した。R3年度の実験において、高い照射温度(773K、1023K、1273K)で照射した材料のバルク相当硬さは水素チャージ後に上昇しないことが分かっている。773K以上の照射温度では大きな原子空孔集合体であるポイドが形成すると考えられるため、ポイドが水素を捕獲しても硬さの上昇には寄与しないと考えられる。573Kでは原子空孔の拡散速度が低いため、カスケード損傷内において格子間原子との再結合や原子空孔同士の集合を逃れた原子空孔は単独で、あるいは、小さな原子空孔集合体を形成して試料中に残存すると考えられる。この原子空孔や小さな原子空孔集合体が水素を捕獲すると、水素捕獲前に比べて強く転位運動を阻害し、573Kでの照射材で水素チャージによって硬さが上昇したと考えられる。Feイオンのみを照射した材料とFeとHeを同時照射した材料の水素チャージによる硬化率はそれぞれ3.4–8.8%と7.1–12.4%であり、FeとHeの同時照射材の方が硬さの上昇率が高い。これは前述したようにFeとHeを同時照射した方が原子空孔や小さな原子空孔集合体の残存濃度が高く、水素チャージによる硬化に寄与する欠陥濃度が高いためであると考えられる。上述の通り、内部にHeを含まないポイドが水素を捕獲しても硬くならないと考えられるが、Heを含むポイドが水素を捕獲して硬さの上昇に寄与する可能性を除外することはできない。そのため、773K、1023K、1273Kの照射温度でもFeイオンとHeイオンを同時照射し、水素チャージによる機械的特性変化を調べる必要がある。

[口頭発表リスト]

K. Sato, K. Ueno, D.C. Geng, R. Kasada, M. Ando, K. Yabuuchi, Q. Xu, M. Hatakeyama, Y. Watanabe, T. Nozawa, “Effect of hydrogen on mechanical properties in single-crystal tungsten irradiated with Fe ions at high temperatures”, 約500名, 21th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2023年10月26日, スペイン・グラナダ, (ポスター)

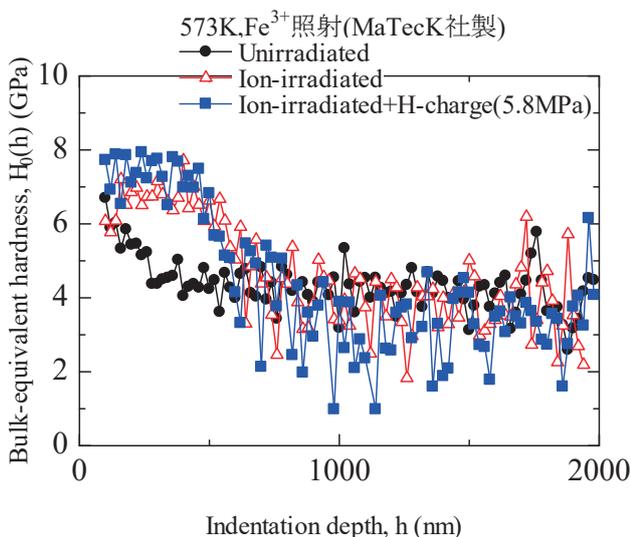


図1 573KでFe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

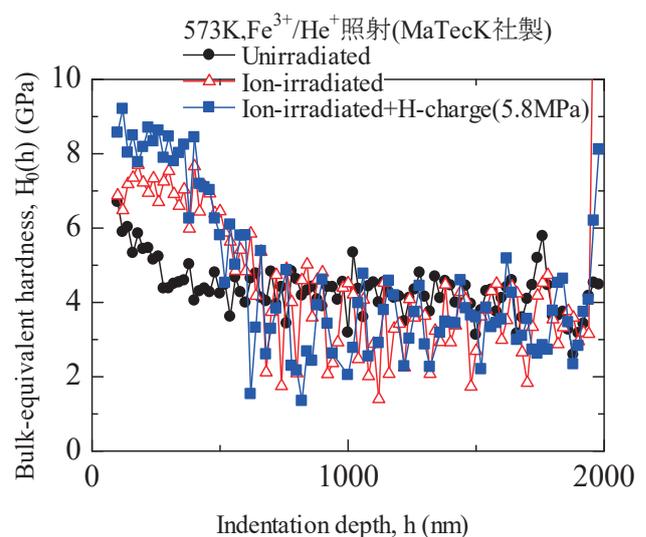


図2 573KでFe及びHe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

SiC における選択励起されたフォノンの分布計測

吉田恭平¹, 全炳俊², 蜂谷寛³, 大垣英明

¹ 熊本県産業技術センター 材料・地域資源質

² 京都大学 エネルギー理工学研究所

³ 京都大学 エネルギー科学研究科

1. 研究背景

固体の格子振動(フォノン)は、その材料の物理的・電氣的性質を決定する重要な因子である。近年は、レーザー技術の発展によりフォノンを共鳴的に励起できる中赤外パルスレーザーが開発されている。フォノンの吸収波長の光を発振する中赤外パルスレーザーにより、光学的、非熱的に特定のフォノンモードの選択励起 (Mode-Selective phonon excitation: MSPE) が可能となっている[1-4]。MSPE は、固体材料の金属-絶縁体転移、超伝導、磁性などの物性の光による制御を実現でき、エネルギー材料の開発に重要な技術として注目されている。緻密に超伝導や金属-絶縁体転移などの物性制御を行うためには、中赤外パルスレーザー照射によって励起される特定のフォノンの定量的な評価、すなわち MSPE で励起されるフォノンの分布の観測が重要となる。本研究では、MSPE 時のフォノン分布の定量的観測手法を確立し、中赤外パルスレーザーによる MSPE 時のフォノン分布の制御の可能性を検証する。

2. 実験原理

本研究では、MSPE 時のフォノンの分布の観測のために、ラマン散乱分光を用いる。ラマン散乱分光においては、励起光と同じエネルギーのレイリー散乱光、励起光のエネルギーがフォノンのエネルギーの分だけ増加されたアンチストークスラマン散乱(ASR)光、励起光のエネルギーがフォノンのエネルギー分だけ低下したストークス散乱(SR)光の3種の光が観測される。ここで、ASR 光と SR 光は、測定対象の温度(T)との間で下記の式で表される関係にある[5]。 ν_R 、 Ω 、 h 、 c 、 k_B 、 I_{ASR} 、 I_{SR} は、励起光(レイリー散乱光)の周波数、フォノン周波数、プランク定数、光速、ボルツマン定数、周波数 Ω の ASR 光の強度、周波数 Ω の SR 光の強度である。

$$\frac{I_{ASR}}{I_{SR}} = \left(\frac{\nu_R + \Omega}{\nu_R - \Omega}\right)^4 \exp\left(-\frac{hc\Omega}{k_B T}\right) \dots (1)$$

式(1)に示す様に、ASR 光と SR 光の強度比は、サンプルの温度に依存していることがわかる。よって、ASR 光と SR 光の強度が明らかになれば、サンプルの温度(フォノンの個数分布状態)の定量評価が可能となる。本研究では、サンプルの温度を変化させ、その温度の ASR 光と SR 光の強度比を測定し、検量線を作成する。その後、MSPE を行ったときの ASR 光と SR 光の強度比から、検量線を用いてその強度比に対応する温度を明らかにし、MSPE 時のフォノンの分布を明らかにする。

実験装置

構築した光学系を図 1 に示す。ラマン散乱分光測定用に 532 nm の波長の光を発振する Nd-YVO₄ レーザー(プローブレザー)を用いる。試料とする SiC ウェハ(単結晶 6H-炭化ケイ素: 6H-SiC)は、温度調節可能なチャンバー内に設置した。チャンバーの窓材として、中赤外パルスレーザー(KU-FEL)およびプローブレザーを透過する KBr、可視光であるラマン散乱光を透過する CaF₂ を用いた。ラマン散乱光をレンズで集光したのち、分光器および検出器(Intensified CCD 検出器(iCCD))によりスペクトル測定を行なった。

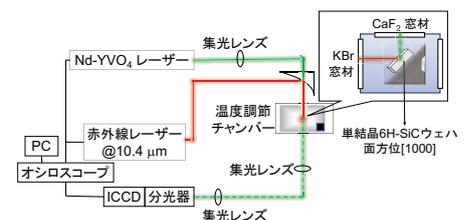


図 1 実験装置概要

3. 結果

サンプルとした SiC(6H-SiC)の LO フォノンモードの吸収波長に対応する KU-FEL(10.4 μm)および Nd-YVO₄ レーザーを照射し、MSPE 時の ASR 光および SR 光の比率からフォノンの分布計測を行った。図 2(a)は、Nd-YVO₄ レーザーのみ照射した時に低波数側で観測されたスペクトルで、SR 光成分を示す。図 2(a)で、SR 光成

分(I_{SR})は、Nd-YVO₄ レーザーの出力の変動による強度のふらつきがみられた。次に、KU-FEL と Nd-YVO₄ レーザーを同時照射した時のスペクトルと、Nd-YVO₄ レーザーのみ照射した時のスペクトルの差分をとり、双方のレーザーの同時照射で発生する差周波 (DFG) を算出した (図 2(b))。図 2(b)より KU-FEL のエネルギーに対して線形に強度が変化していることがわかる。ここで、予備実験の結果より KU-FEL および Nd-YVO₄ レーザーの同時照射で発生する DFG と和周波(SFG)は、SFG の強度=DFG の強度/0.4165 の関係にあることがわかっている。そこで、図 2(c)の ASR 光および SFG が混在するスペクトルの面積から、SFG の強度=DFG の強度/0.4165 の関係より算出した SFG の面積の差分をとり、ASR 光成分(I_{ASR})の強度を算出した。

算出した I_{ASR} および I_{SR} と、あらかじめ作成した検量線の I_{ASR}/I_{SR} と温度の相関性から、FEL のエネルギーと、MSPE 時に励起される LO フォノンの個数分布 (温度換算) を算出した。図 3(a)および(b)に、KU-FEL のエネルギーと $\ln(I_{ASR}/I_{SR})$ 、検量線より算出した温度との相関性を示す。図 3(a)より、KU-FEL のエネルギーが高くなるにつれ、 $\ln(I_{ASR}/I_{SR})$ は、0 に漸近していることがわかる。また、検量線より $\ln(I_{ASR}/I_{SR})$ を温度に換算したところ、KU-FEL のエネルギーが 0.25 mJ の時およそ 500 K となり、KU-FEL のエネルギーが増加するにつれ線形にフォノンの個数分布 (温度) が変化していることが明らかとなった。本実験では、分光器の回折格子の分解能が低く、ラマン散乱のピークのデータポイントが少なく結果的に誤差が大きくなってしまっていた。今後は、より高分解能で測定できるように、刻線数を2倍にしたグレーティングで実験を行い、精度の高い定量的評価を行なっていく予定である。

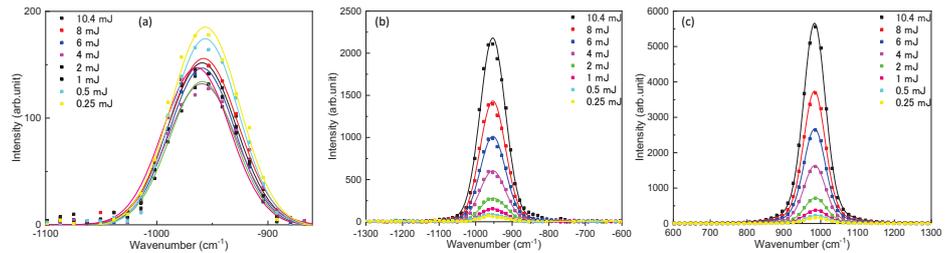


図2 所定のエネルギーの KU-FEL を照射した時に観測されたスペクトル (a) SR 光スペクトル、(b)DFG スペクトル、(c)ASR 光および SFG が混在しているスペクトル

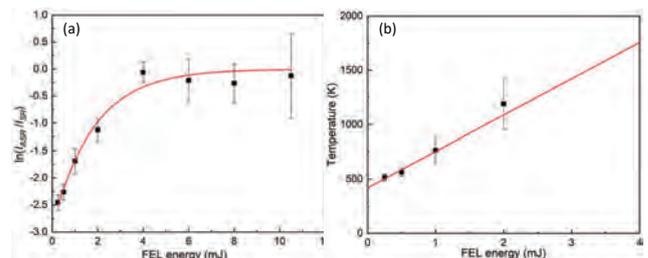


図3 KU-FEL のエネルギーと $\ln(I_{ASR}/I_{SR})$ および検量線より算出した温度との相関性

[1]Kyohei Yoshida, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 182103 (2013)[2]Muneyuki Kagaya, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 022701 (2017)[3] Oji Sato, et al., Phys. Lett. A, 384, 126223(2020)[4] Rei Akasegawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 60, 102001(2021) [5] Hirotaka Fujimori, et al., Appl. Phys. Lett., 79, 937 (2001)

論文発表リストおよび口頭発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1)吉田恭平、全炳俊、蜂谷寛、大垣英明、アンチストークス/ストークスラマン散乱分光法を用いたモード選択的励起フォノンの周波数に対する励起個数分布の観測、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、2023 年 9 月 21 日、熊本県 熊本城ホール(ポスター)
- (2)Kyohei Yoshida, Mode-selective Phonon Excitation of Semiconductors by MIR-free Electron Laser, 参加人数 300 人(定員)、The 14th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network, 2023 年 8 月 31 日、京都市 京都大学 宇治おうばくプラザ きはだホール
- (3) Kan Hachiya, Rei Akasegawa, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki, Application of mode-selective phonon-excitation method in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser, 参加人数 300 人(定員)、The 14th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network, 2023 年 8 月 31 日、京都市 京都大学 宇治おうばくプラザ きはだホール
- (4) Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Hideaki Ohgaki, Observation of a distribution of mode-selectively excited phonon on SiC, 参加人数 300 人(定員)、The 14th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network, 2023 年 8 月 31 日、京都市 京都大学 宇治おうばくプラザ きはだホール

分子振動励起によるポリウレタンの波長選択的分解

川崎平康¹, 全炳俊²

¹ 高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

ポリウレタンは石油由来成分を原料として合成される人工ポリマーであるため、将来的に石油の枯渇が憂慮される現代では、ポリウレタンをリサイクルするための資源循環プロセスの開発が重要である。現状、ポリウレタンを分解する方法として微生物を用いた酵素的分解方法が開発されているが、培養方法の煩雑さなど汎用性において一長一短がある。紫外線や熱水によっても加水分解されるが、モノマー体の構造を保持したまま分解することは一般に困難である。本研究の目的は、環境に負荷を与えないでウレタン結合のみを選択的に切断し、モノマー体の構造を保持したまま収率良く回収する方法を開発することにある。

2. 方法

赤外自由電子レーザー(IR-FEL)は、線形加速器により光速近くまで加速された電子ビームが、永久磁石が交互に並んだ周期磁場(アンジュレーター)の中で放射光と強く相互作用し、増幅されることで発振に至る。IR-FELの光学的特長は、1)赤外吸収領域で波長可変、2)フェムト~ピコ秒パルス、3)高輝度・高エネルギーである。これにより分子の振動状態(伸縮振動など)を励起して結合を解離することが可能となる。市販のポリウレタンに対し大気圧下、IR-FELを15分間室温にて照射した後、FT-IRを用いて解析した。

3. 結果及び考察

粉末状のポリウレタンフォームに対してATRモードにて赤外吸収スペクトルを測定した(図1)。高強度のピークが 1076 cm^{-1} に観測され、中強度ピークが 1532 cm^{-1} に観測された。そこでこれらのピークに相当する波長 $9.3\text{ }\mu\text{m}$ 及び $6.5\text{ }\mu\text{m}$ でIR-FELを照射した。対照として吸収の無い波長 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ (2000 cm^{-1})での照射実験も実施した。

波長 $9.3\text{ }\mu\text{m}$ の時のマクロパルスのエネルギーは43-44 mJであり、照射に伴い試料表面から発煙が起こるのが確認できた。波長 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ のマクロパルスエネルギーは約39 mJであり、この時も発煙が生じた。また照射後のポリウレタンフォームの質量は照射前に比べて0.02 g減少した。一方、波長 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ のマクロパルスエネルギーは41 mJであったが、試料にはほとんど変化が生じなかった。

以上の観察結果から、赤外吸収のある波長でのレーザー照射によってウレタン構造に大きな変化が起こったと推察される。波長 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ での照射ではポリウレタンの質量が減少したことから、ポリマー構造がフラグメント化したことが予想される。波長 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ はウレタン構造に含まれるN-H変角振動に相当するため、IR-FELによる振動励起の結果ウレタン骨格が分解した可能性が示唆される。

今後はエレクトロスプレーイオン化質量分析計等を用いて詳細な構造解析を実施する予定である。

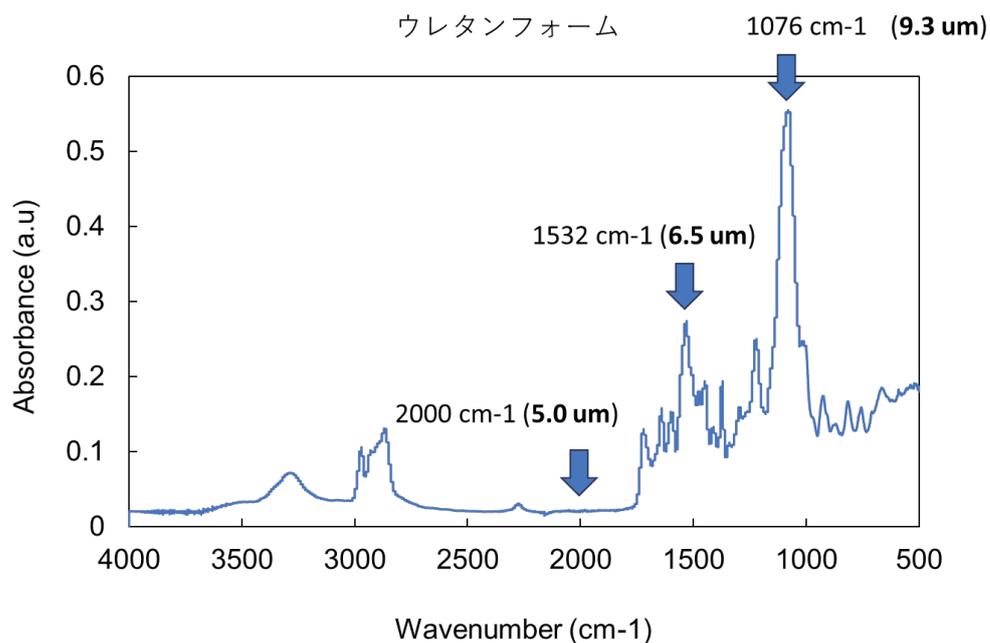


図1 ウレタンフォームの赤外吸収スペクトル 青矢印：IR-FELの照射波長

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

- 1) Takayasu Kawasaki, Yuusuke Yamaguchi, Hideaki Kitahara, Akinori Irizawa, Masahiko Tani
 “Terahertz radiation to amyloid fibrils”
 Q-BASIS2023 (Quantum Beam Application for Sciences and Industries 2023), 25 April. 2023,
 Invited Speaker
- 2) 川崎 平康
 “赤外波長選択的振動励起による生体関連物質の化学変換”
 UVSOR/SPring-8 赤外ビームライン合同ユーザーズミーティング
 2023/9/29 分子研研究棟 201 号室 口頭発表
- 3) 川崎 平康、手島 史綱、田中清尚
 “難分解性生体材料の放射光顕微赤外分光解析”
 UVSOR シンポジウム 2023
 2023 年 12 月 2 日 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター ポスター

カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と イオン液体電解質との適合性に関する研究

道見康弘¹, 坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 山本貴之², 野平俊之²

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

脱炭素社会の構築に向けて資源的制約の無い元素で構成された高性能な蓄電池の開発が必須である。リチウムイオン電池 (LIB) は高い作動電圧を有するため、高エネルギー密度化に有利であるが、Li 資源が政情不安定な南米に偏在しており、資源の安定供給に不安を抱えている。他方、カリウムイオン電池 (KIB) は資源的制約が無いこと (地殻中濃度 K: 2.14%, Li: 0.0018%) に加え、作動電圧も LIB に匹敵する (標準電極電位 K^+/K : -2.94 V, Li^+/Li : -3.04 V) ため、幅広い用途の蓄電デバイスとして有望である。KIB 用炭素系負極の可逆容量は 250 mA h g^{-1} 程と報告されているが¹、より高容量の新たな負極活物質の開発が望まれている。アンチモン (Sb) は高い理論容量 (660 mA h g^{-1}) を有するため大変魅力的な KIB 負極活物質であるが、K 吸蔵-放出にともなう大きな体積変化に起因して電極が崩壊してしまうため乏しいサイクル性能しか得られない。このような欠点を補うため LaSb と Sb とを複合化させた LaSb/Sb (10/90 wt.%) コンポジット電極に対して所内研究者の山本貴之助教らが開発した KIB 用イオン液体電解質 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] を適用したところ²、優れたサイクル安定性が得られることを昨年度までに見出してきた。今年度はその他の希土類アンチモナイド (RESb) と Sb からなるコンポジット電極の KIB 負極特性を調べた。

2. 実験

メカニカルアロイング (MA) 法により RESb/Sb (10/90 wt.%, RE: Ce, La, Sm, Y) 試料を調製した。RESb の各原料粉末を化学量論比となるように秤量しステンレス製ポットに封入し、回転速度 380 rpm、10 時間の条件で処理した後、Sb 粉末を追加して 10 分間の MA 処理することによりコンポジット試料を得た。導電助剤にアセチレンブラック (AB) を、結着材に Styrene-butadiene rubber (SBR) を、増粘剤に Carboxymethyl cellulose (CMC) を用いて活物質: AB: SBR: CMC = 70: 15: 5: 10 の重量比で作製したスラリーをデスクトップ塗工機 (宝泉製、HSCM-MJS02) により銅箔基板上に塗布し試験極を作製した。塗工量は 1.10 ± 0.06 mg cm^{-2} とした。K 金属を対極に、K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%, C₃C₁pyrr: N-methyl-N-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) をイオン液体電解質として用い 2032 型二極式コインセルを構築した。充放電試験は電流密度 200 mA g^{-1} 、電位幅 0.005 – 2.000 V vs. K^+/K 、測定温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は種々の RESb/Sb (10/90 wt.%) 電極の充放電サイクル寿命を示す。コンポジット化させた RESb の種類により寿命が異なり、特に CeSb/Sb 電極が最も長い寿命を示した。このような性能の違いが電極崩壊に起因していると予測し走査型電子顕微鏡により充放電後の電極の断面を観察した。その結果、Sb 単独電極では電極層が崩壊しており、一方で寿命が長い電極では崩壊や電極層の膨張が抑えられていた。 K^+ が RESb 中を移動しやすい程、電極層全体が K^+ を均質に吸蔵でき電極崩壊が抑制されていると推察し、

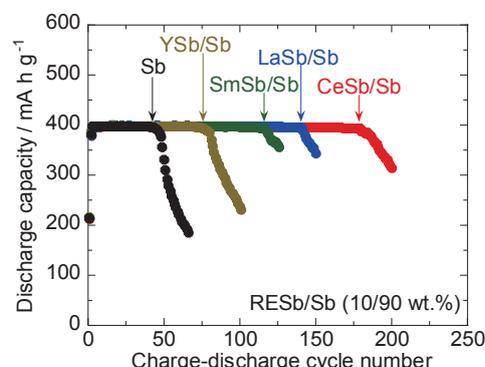


Fig. 1 Cycle life of various RESb/Sb (10/90 wt.%) electrodes.

RESb 中の K 拡散係数 (D_{K^+}) を電気化学的に調べた。

Fig. 2 は各物質の格子定数に対して K 拡散係数をプロットしたものである。格子定数とともに拡散係数も増大することが明らかとなり、特に高い拡散係数を有する LaSb および CeSb を用いた電極は優れた性能を示すことがわかった。したがって、予想通り K 拡散が早いほど電極層全体が K^+ を均質に吸蔵・放出し、Sb からの応力が局所に集中することなく電極層の崩壊が抑えられると結論した。ただし、寿命が最も長いのは CeSb を用いた電極であるが、拡散係数が最も高いのは LaSb であったことから、サイクル寿命に寄与するパラメータは他にも存在すると考え、硬さすなわち参考破壊強度に着目し測定を行った。参考破壊強度とは Fig. 3 の挿入図に示すような平面圧子を用いて単一粒子に負荷を加え加圧方向に元の粒径の 10% 変形するのに必要な力を表しており、この値が低いほど柔らかいことを意味する。測定の結果、CeSb が本研究で調べた RESb の中で最もやわらかい性質を有することがわかった (Fig. 3)。この CeSb が硬い Sb の間に存在することにより Sb からの応力を緩和し、Sb の微粉化が抑制され電極の構造が安定化したと推察される。CeSb の K 拡散係数は LaSb のそれよりも僅かに低いものの優れた機械的性質を有するため、CeSb/Sb コンポジット電極が優れたサイクル寿命を示したと結論した。

References

- 1) Z. Jian, W. Luo, and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11566–11569.
- 2) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 18450–18458.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

Y. Domi, H. Usui, K. Kuritani, N. Wada, K. Nishikawa, T. Yamamoto, T. Nohira, and H. Sakaguchi, “Anode Properties of Sb-Based Alloy Electrodes for K-Ion Batteries in an Ionic-Liquid Electrolyte”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 11583–11591, 2023/11/9, 発行済。

[受賞、プレス発表等]

第 39 回希土類討論会学生講演 (日本希土類学会)、2023 年 5 月 31 日、和田直也

[口頭発表リスト]

1) 和田直也、道見康弘、薄井洋行、山本貴之、野平俊之、坂口裕樹、 “希土類アンチモナイドとアンチモンからなるコンポジット電極のカリウムイオン電池負極特性”、第 64 回電池討論会、2023 年 11 月 29 日、大阪。

2) Y. Yamasaki, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, and H. Sakaguchi, “Anode Properties of Bi-Sb Alloy Electrodes Alkali-Metal-Ion Batteries”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023/08/30, Kyoto (Poster)

3) Y. Yamasaki, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, and H. Sakaguchi, “Effect of Difference in Charge Carriers on Charge-Discharge Properties of Bi-Sb Alloy Electrodes”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023/08/30, Kyoto (Poster)

4) 和田直也、道見康弘、薄井洋行、山本貴之、野平俊之、坂口裕樹、「希土類アンチモナイドを用いたカリウムイオン電池用負極の創製」、第 39 回希土類討論会、2023 年 5 月 30 日、札幌。

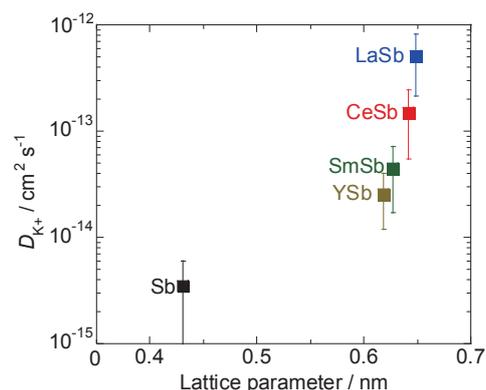


Fig. 2 Correlation between D_{K^+} and lattice parameter

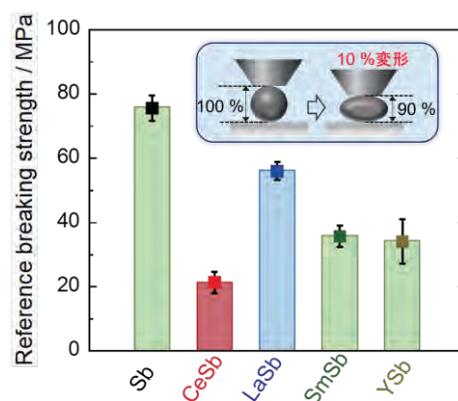


Fig. 3 Reference breaking strength of various RESb (RE: Ce, La, Sm, and Y).

中赤外自由電子レーザーを用いた光誘起自由キャリアプラズマ吸収分光によって決定するガーネット蛍光体中 3 価セリウムのイオン化エネルギー

北浦 守¹, 全 炳俊²

¹山形大学理学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

ガーネット蛍光体は固体レーザーや白色 LED、シンチレータとして広く利用され、科学技術のみならず我々の暮らしにおいても必要不可欠な物質系である。ガーネット蛍光体ではドーパントである 3 価セリウムのイオン内遷移と 3 価セリウムから母体の伝導帯への電荷移動遷移が競合し、前者の光学遷移のしきい値エネルギーが後者のしきい値エネルギーよりも大きくなると発光が消光すると考えられている[1]。そのため、両者のしきい値エネルギーを実験を通して正確に評価することはガーネット蛍光体の発光消失現象を理解する上で重要である。一方、3 価セリウムのイオン内遷移の吸収は明瞭なピークを示すため、そのしきい値エネルギーを決定するのは容易であるが、3 価セリウムから母体への電荷移動遷移の吸収は弱く[2]、またイオン内遷移による吸収と重なるために、吸収測定からしきい値エネルギーを決定するのは困難である。申請者はこの数年来、世話人とともに非発光な間接遷移型半導体中に作られた自由キャリアの振る舞いを調べるために、中赤外域での自由電子レーザーを使った光誘起自由キャリアプラズマ吸収分光を行ってきた。この分光法によって光励起キャリアによる中赤外吸収構造を調べることでガーネット蛍光体中に電荷移動遷移によって自由キャリアが生成されたかどうかを知ることができる。今年度は、この分光法に波長可変レーザーシステムを組み合わせ、これまで調べるのが困難であった非発光のガーネット蛍光体($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$; GGG:Ce)における電荷移動遷移のしきい値エネルギーを分光測定によって直接決定することに成功した。ここではその成果の一部を報告する。

2. 実験

実験に用いた GGG:Ce 結晶はマイクロ引き下げ法で育成された。セリウムイオンの仕込み濃度は約 0.5%であった。試料をクライスタットに取り付けて真空中に設置して冷却した。光誘起自由キャリアプラズマ過渡吸収分光は京都大学エネルギー理工学研究所において行った。YAG レーザーシステムからの第 3 高調波を光パラメトリック発振器に入射して得た 2.2 eV から 2.9 eV の出力をポンプ光として用いた。自由電子レーザーからの中赤外光マクロパルスを探光として用いた。中赤外領域には Reststrahlen 反射が存在するので、中赤外光マクロパルスの波長はその反射の高エネルギー側の 0.19 eV 以下に設定した。ポンプ光と探光の出力はそれぞれ約 10 μJ と 120 μJ に設定した。中赤外光マクロパルスを参照測定用と透過測定用を分割し MCT 検出器を用いて検出した。MCT 検出器の出力信号はデジタルストレージオシロスコープに入力しパーソナルコンピューターに取り込んで解析した。

3. 実験結果と考察

図 1 に GGG:Ce 結晶において測定した光誘起自由キャリアプラズマ吸収分光の時間応答を示す。ポンプ光の光子エネルギーは(a)2.52 eV、(b)2.69 eV、(c)2.79 eV であり、それぞれ 3 価セリウムイオンの 4f-5d 吸収端の低エネルギー側、吸収端、吸収端の高エネルギー側に位置する。吸収端の低エネルギー側を光励起する時、吸収変化は現れない。吸収端や吸収端の高エネルギー側を光励起する時、吸収変化が現れる。吸収端の高エネルギー側を光励起する場合には、短寿命と長寿命の吸収成分が観測される。短

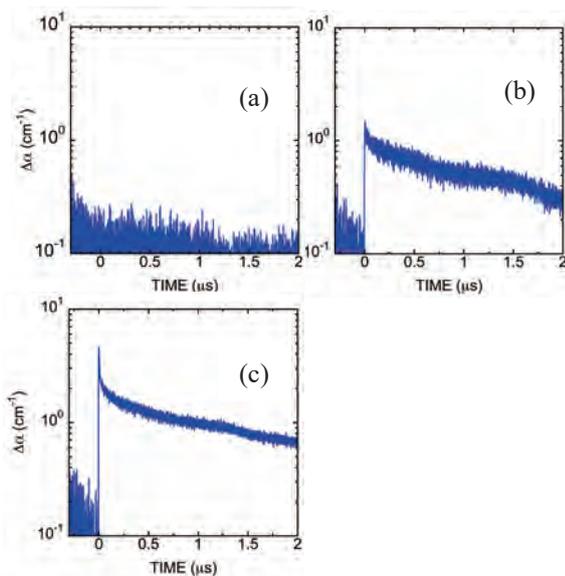


Fig.1: (a) 2.52 eV, (b) 2.69 eV, (c) 2.79 eV で励起して得られた GGG:Ce 結晶のプラズマ吸収の時間応答。測定温度は 6K であった。

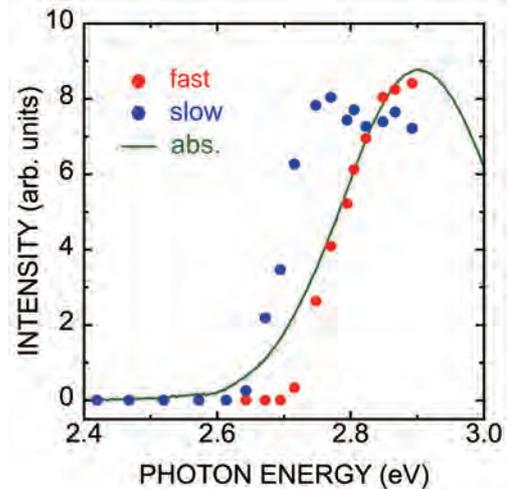


Fig.2: GGG:Ce 結晶のプラズマ吸収の時間応答に見られた短寿命成分と長寿命成分の生成スペクトルと吸収スペクトルの比較。

の光子エネルギーに対してプロットしたのが図 2 である。長寿命成分は 3 価セリウムイオンの 4f-5d 吸収端近傍から生じ、短寿命成分は吸収端の高エネルギー側から生じる。短寿命成分と長寿命成分のしきいエネルギーはそれぞれ 2.70 eV と 2.64 eV であった。

3 価セリウムイオンの 4f-5d 吸収スペクトルと比較すると長寿命成分のしきいエネルギーは比較的よく一致する。これは長寿命成分が 3 価セリウムイオンの 4f-5d 吸収端で生じていることを示す。3 価セリウムイオン内の 4f-5d 吸収で生じた励起電子はプローブ光によって伝導帯に励起され、その結果としてプラズマ吸収が現れると考えられる。母体の伝導帯に励起された電子は 3 価セリウムイオンの 5d 準位へと緩和する一方、格子欠陥準位において捕獲と放出を繰り返されて長寿命成分が現れると考えられる。一方、短寿命成分は長寿命成分の高エネルギー側で生じていた。3 価セリウムイオンの 5d 準位と母体の伝導帯底部は近接して存在することを考慮すると、短寿命成分は 3 価セリウムイオンの 4f 準位から母体の伝導帯底部への電荷移動吸収によって生じると考えられる。

これまで Dorenbos 氏が提唱した真空準位基準結合エネルギー図[1]からガーネット蛍光体において 3 価セリウムイオンの 4f 準位から母体の伝導帯底部への電荷移動遷移エネルギーが求められている。GGG:Ce においてそのエネルギーは約 3.0 eV であり不確かさ(約 0.5eV)を考慮すると短寿命成分が生じるしきいエネルギーと一致する。したがって、GGG:Ce 結晶において 3 価セリウムイオンの 4f 準位は GGG の伝導帯底部を基準として約 2.70 eV だけ下がった位置に存在すると結論できる。

4. まとめ

本研究では、光誘起光誘起自由キャリアプラズマ吸収分光によって GGG:Ce 結晶における 3 価セリウムイオンの 4f 準位から母体の伝導帯底部への電荷移動遷移のしきい値を決定した。短寿命成分が生じたしきいエネルギーは 2.70 eV であり、3 価セリウムイオンの 4f-5d 吸収端の約 60 meV 上部に位置していた。真空準位基準結合エネルギー図から予見されていた値と不確かさの範囲で一致していた。

参考文献

- [1] P. Dorenbos: J. Lumin. 134 (2013) 310.
 [2] M. Kitaura, H. Zen et al.: Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 031112.

軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析

三瓶明希夫¹, 比村治彦¹, 稲垣泰一郎¹, 井上孟流¹, 長崎百伸², 門信一郎², 稲垣滋²

¹京都工芸繊維大学工学科学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

軸対称トロイダルプラズマにおけるヘリカル構造の形成は、高ベータトカマクにおけるヘリカルコア構造の形成と、それを利用した鋸歯状振動のない高ベータトカマクの運転シナリオ提案など、幅広い注目を集めている。本共同研究は、トーラス装置において観測される磁場構造の遷移現象の解析を通じて、3-Dヘリカル配位を有する高 β プラズマの物理特性を理解することを目的としている。ヘリカル平衡高 β プラズマにおける自発的な遷移現象の物理機構の解明に、軸対称平衡配位と3-Dヘリカル平衡配位が併存しうるRFPを用いることで、ヘリカル軸高温プラズマに対する理解を深めることが期待される。

2. 方法

ヘリカル配位RFP、並びにヘリオトロンJのようなヘリカル構造を持った軟X線放射源の三次元分布を計測するために、一方向から三次元輝度分布を計測できるシステムの構築を進めている。前年度までに、MCPと蛍光面を用いてマルチピンホール軟X線カメラを製作し、RELAXで軟X線放射源の三次元分布を撮影することに成功している。今年度は、様々なパラメータの放電に対して撮影を行い、周辺磁場揺動との詳細な比較を進めた。並行して、RFP中に現れる可視光の三次元構造のダイナミクスに注目し、計測を行った。

RELAXは赤道面にICF152ポートが四箇所存在している。マルチピンホール軟X線カメラまたは凹レンズを設置することで内部の撮影を行った。図1は可視光分布を撮影する時の実験配位である。

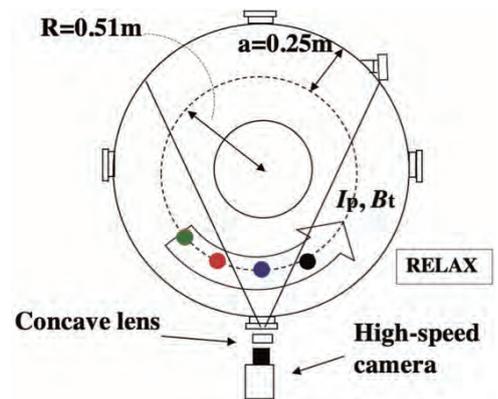


図1: RELAXの赤道面上に存在するICF152ポートから撮影を行う。

3. 実験結果

ヘリカル変形が予測されるRFP放電に対して、高速カメラ(Photron SA-4)を用いて100kfpsで時間発展の撮影を行った。その撮影結果から推定された三次元輝度分布を図2に示す。カラーが輝度に対応しており、最大値で規格化している。ヘリカル構造に対応した偏った輝度分布が存在することが分かる。視野の外では、トロイダル方向に周期的な構造が現れているのが見て取れる。図3では周辺磁場揺動との比較結果を示している。図中の(a), (b), (c)は、図2のポロイダル断面にそれぞれ対応している。この断面には上下に磁気プローブが設置してある。軟X線放射源分布がへ

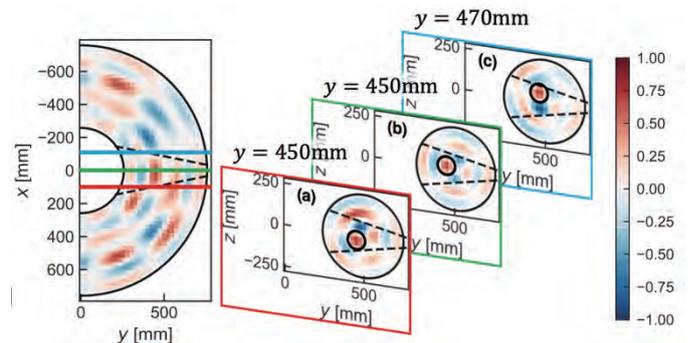


図2: 一方向の撮影結果から推定した三次元輝度分布

リカル変形した時に、周辺磁場揺動に $m=1$ の信号が取得された[論文発表 1]。

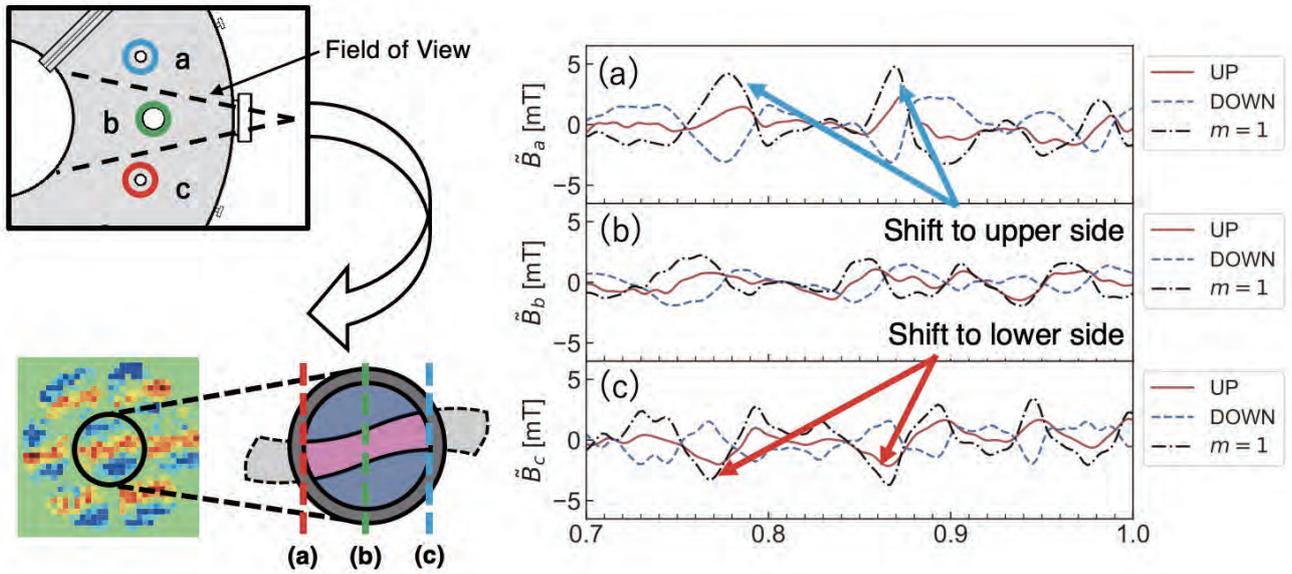


図 3：軟 X 線放射源分布のヘリカル変形と周辺磁場揺動の相関。

一方で、可視光での計測においても同様に三次元的なヘリカル構造が現れ、それが時間的に回転する様子が観測された。図 4 は、観測されたヘリカル構造の位相と、周辺トロイダル磁場の時間発展を表している。可視光構造の回転と同じ速度と方向で、揺動が伝播している様子が観測された[論文発表 2]。

4. 「論文発表リスト」および「受賞リスト」

[論文発表リスト]

[1] S. Inagaki, A. Sanpei, et al., “First Experimental Monitoring of the Three-Dimensional Structure of Toroidal Plasmas Using Multiple Soft X-Ray Imaging Techniques”, PFR vol.18, p.2402046 (2023) DOI: 10.1585/pfr.18.2402046

[2] Akio SANPEI, et al., “Relationship between Edge Magnetic Field and Rotation of the Spatial Structure of Visible Light Emitted from Low Aspect RFP Plasmas on RELAX”, PFR vol.18, p.2402024 (2023) DOI: 10.1585/pfr.18.2402024

[受賞]

[1] 稲垣泰一郎「RFP プラズマにおける三次元軟 X 線放射強度分布と磁場揺動の相関」若手学会発表賞、第 40 回プラズマ・核融合学会年会

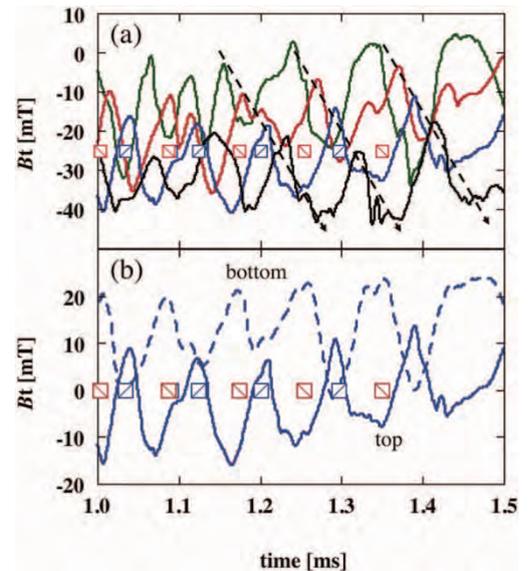


図 4：可視光におけるヘリカル構造の位相と、磁場揺動の伝播の様子。

核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の実験的な検証

金 宰煥¹、八木 重郎²、向井 啓祐³、中道 勝¹、黄 泰現¹、笠田 竜太⁴、薮内 聖皓²

¹量子科学技術研究開発機構、²京都大学エネルギー理工学研究所、³核融合科学研究所、
⁴東北大学金属材料研究所

1. 研究背景と目的

核融合炉では、核融合反応で生じる中性子をリチウムにあてて生産するが、より効率よく燃料を生産するため、炉心の周りを覆っているブランケット内において中性子の数を増やすための機能材料である中性子増倍材が不可欠である。その中性子増倍材の候補材であるベリリウムやベリライドは、トリチウムを生み出す核反応を有しているため、この材料における水素同位体の吸着脱離挙動が極めて重要な課題である。本研究では、ベリリウムとベリライドを高温高压水素（H₂）の雰囲気中に暴露し、材料の吸蔵・吸着挙動を実験的に検証することを目的とする。

2. 研究手法

最大 10MPa、加熱条件最大 400°Cまで調整可能な試験システムを考案し、1 次圧 15MPa、2 次圧最大 10MPa まで圧力調整器を組み立て、その試料ホルダを管状炉にセットし、温度調整を行った。また、10MPa まで測定可能な圧力計を設置し、外部出力でその圧力変化を読み取った。詳細は図 1 に示す。試料（ベリリウム及びベリライド）の表面に酸化層があると水素の吸収を阻害するため、酸化層などの不純物を取り除いて水素を吸収しやすくするため、数回水素吸収・放出を繰り返し処理を行った。

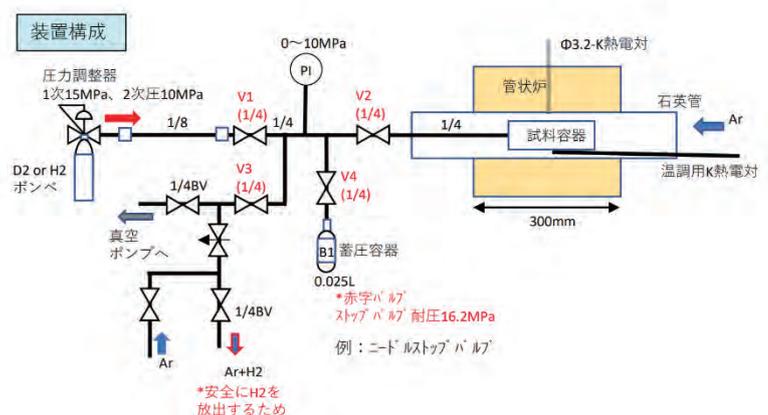


図 1. 水素暴露試験用の装置構成

3. 結果と考察

先進中性子増倍材であるベリライドにおける水素同位体の吸着脱離挙動が極めて重要な課題であるため、本試験では、ベリライドの水素暴露試験を行い、水素吸着・吸蔵特性を調べた。まず、常圧高温での暴露試験を行った結果、バックグラウンドと同様な水素放出傾向を示したため、ベリライドの常圧高温における水素暴露試験では、水素吸着・吸蔵は起きないことを明らかにした。

次に活性化処理（真空中で 400°Cで加熱）を実施し、その後高压水素（10MPa）で暴露し、時間変化における圧力測定値を図 2 に示した。試験温度によって水素圧力の測定値が異なることと時間が経過することによって、僅かであるが吸蔵されていくことが分かった。この圧力変化は、水素吸着・吸蔵量の違いに起因すると考えられる。

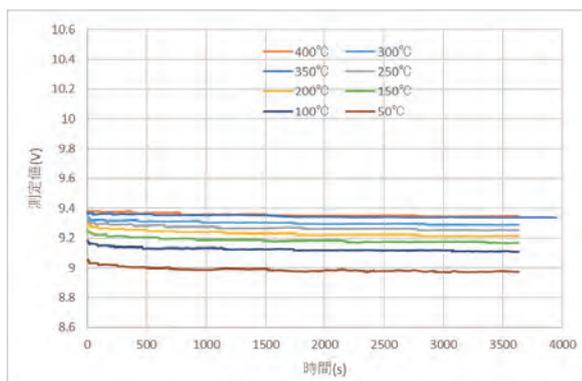


図2。ベリライド (Be₁₂Ti) の水素吸蔵における温度・時間特性

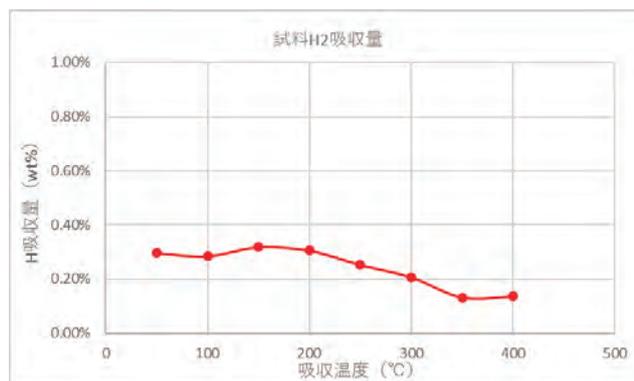


図3。ベリライドの水素吸蔵量における温度依存性

図2の水素圧力の変化から、容器の容積、水素圧力と試料装荷量から、水素吸蔵量を計算し、吸蔵量における温度依存性を図3に示した。一般的にベリライドは金属間化合物で非常に複雑な結晶構造を有しているため、水素が安定に存在できる場所は存在しないことが報告されている[1]。しかし、本研究課題では、高圧水素暴露試験においてベリライドに約0.3wt%の水素が吸蔵されることを実験的に検証した。今までの重水素イオン照射による重水素放出試験を実施してきたが、非常に長い時間を要することや照射欠陥が生じるがその影響を反映することが困難であること等の短所があったが、この検証で得られた成果によって、ベリライドに水素を吸蔵させ、その水素放出特性を容易に測定できるようになる。次のステップとして、水素放出試験を実施し、水素放出挙動を調べるとともに、京都大学の施設設備である軟X線発光分光装置を用いて、水素吸蔵済ベリライドを用いて、化学状態の分析を行う予定である。

4. 参考文献

[1] Jae-Hwan Kim, Taehyun Hwang, Suguru Nakano, Mitsutaka Miyamoto, Hirotomo Iwakiri, Masaru Nakamichi, Deuterium desorption and retention of Beryllium intermetallic compounds for fusion applications, Journal of Nuclear Materials 550 (2021) 152936

5. 発表先

[1] Jae-Hwan Kim, Taehyun Hwang, Yutaka Sugimoto, Masaru Nakamichi, Keisuke Mukai, Kiyohiro Yabuuchi, Ryuta Kasada, Hydrogen absorption and desorption properties of beryllium intermetallic compounds, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, Aug 31th-Sept 1, 2023

発光性太陽光集光器に適用可能な固体発光材料の開発

清水正毅¹, 坂口浩司²

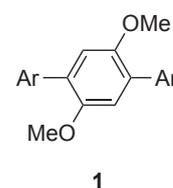
¹ 京都工芸繊維大学 分子化学系

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

原理自体は 1970 年代に提案された発光性太陽光集光器が、低コスト、低環境負荷、軽量を利点とする太陽光エネルギー変換システムとして近年、再注目されている¹⁾。発光性太陽光集光器は、高屈折率透明高分子材料にドーパされた発光材料が太陽光スペクトルの大部分を吸収し、フォトルミネッセンスプロセスを通じて放出された光子を発電に利用する光電変換素子である。発光ドーパントから放出された光子は、高分子ホストマトリックスの屈折率に応じてホストプレート内に閉じ込められ、全反射を繰り返すことによってプレートの末端に設置された光電変換セルに導かれてそこで電気エネルギーに変換される。したがって、発光性太陽光集光器が革新的発展を遂げるためには、高屈折性を示す高分子の薄膜中で効率よく発光する蛍光分子材料の創製が極めて重要である。

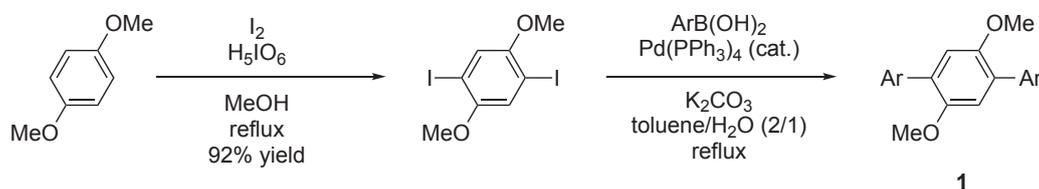
ここではそうした蛍光材料として、紫外領域に発光極大を有する 2',5'-dimethoxy-*p*-teraryls **1** の合成と熱および光物性について報告する。



2. 結果と考察

まず、ターアリアル **1** の合成について述べる (スキーム 1)。溶媒メタノール中 1,4-ジメトキシベンゼンに過ヨウ素酸を加えて環流することにより、2,5-ジヨード-1,4-ジメトキシベンゼンを収率 92% で調製した。このジヨードベンゼンに触媒としてテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムを、塩基として炭酸カリウムを用いて対応するアリアルボロン酸を鈴木-宮浦カップリングすることにより、目的の **1** を良好ないし高収率で合成した (下表)。各化合物の融点 (T_m) および 5% 熱分解点 (T_d) を下表に示す。融点は 136~273 °C であり、概してアリアル基の嵩が大きくなると上昇する傾向にあった。一方、熱分解点は 208~273 °C であり、融点の挙動に見られたアリアル基の嵩高さとの関連性は認められなかった。

スキーム 1 ターアリアル **1** の合成、熱物性および紫外可視吸収特性

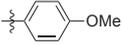


1	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Ar							
Yield (%)	100	92	82	92	65	92	84
T_m (°C)	154	197	188	208	273	136	187
T_d (°C)	217	261	235	208	273	219	241
λ_{abs} (nm)	319	320	307	305	310	359	326
ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	12500	16800	9900	5700	12800	8400	9700

溶媒ジクロロメタン中での **1** の吸収極大波長 (λ_{abs}) およびモル吸光係数 (ϵ) をスキーム 1 中の表に示す。フェニル体 **1a** と比較すると、**1b** や **1g** の吸収極大波長は **1a** とほぼ同じであるのに対し、**1c**、**1d**、**1e** は吸収極大波長が短波長シフトした。オルト位置換基の立体効果によりターアリアル骨格がねじれた立体配座を取るためと考えている。このねじれた配座のために **1c** と **1d** のモル吸光係数は **1a** や **1b** よりも小さい値となっている一方、**1e** のそれは **1a** や **1b** と同程度であった。この違いは、ナフチル環が中央ベンゼン環に対してねじれているものの、ジナフチルベンゼン骨格がターフェニルよりも共役系の拡張をもたらしているためと考察している。

溶媒ジクロロメタン中、固体状態、およびポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) フィルムに分散した状態での発光特性を表 1 に示す。ジクロロメタン中では、発光極大波長 (λ_{em}) は 359~396 nm であり、いずれも紫外発光を示した。発光量子収率 (ϕ) は 0.18~0.49 で、**1a**、**1b**、**1g** が 0.4 を超える値を記録した。一方、固体状態での発光極大波長は 356~518 nm であり、ジクロロメタン中での極大波長と比べると、**1b**、**1f**、**1g** を除き、いずれも短波長シフトしていた。この結果は固体状態においてこれらのターアリアルでは電子的な分子間相互作用が顕著に生じていないことを示している。また、**1c**、**1d**、**1f** ではそれぞれ 480、480、544 nm を極大波長とする微弱なりん光発光も観測した。りん光が観測されたということは、これらの固体サンプルでは項間交差が起こっていることを意味しており (ねじれた立体配座や硫黄の重原子効果に因る項間交差が促進されたと推測される)、そのために **1c**、**1d**、**1f** では他の誘導体よりも発光量子収率が低くなったと考えられる。PMMA フィルム中での **1** は、**1f** を除き、発光極大波長を 351~388 nm に示す紫外発光を発した。発光量子収率は 0.10~0.45 であった。固体状態での発光量子収率と同様の傾向を示していて、**1c**、**1d**、**1f** の量子収率は他よりも低い (0.10~0.16) のに対し、**1a**、**1b**、**1e**、および **1g** の量子収率は 0.30 以上を記録し、最高値は **1g** の 0.45 であった。発光性太陽光集光器への応用を指向した紫外発光材料は例がなく、これらの結果は注目に値する。

表 1 ターアリアル **1** の発光特性

1	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
Ar							
In CH ₂ Cl ₂							
λ_{em} (nm)	380	375	374	359	396	396	390
ϕ	0.42	0.48	0.27	0.20	0.36	0.18	0.49
In the solid state							
λ_{em} (nm)	372	387	356, 480	357, 480	390	518, 544	404
ϕ	0.20	0.30	0.16	0.18	0.36	0.25	0.62
In PMMA film							
λ_{em} (nm)	381	377	360	351	383	413	388
ϕ	0.30	0.30	0.16	0.10	0.37	0.14	0.45

3. 「口頭発表リスト」

Masaki Shimizu, Hiroshi Sakaguchi, “Development of Solid-State Emitters Applicable to Luminescent Solar Concentrators”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, 2023 年 8 月 30 日, Kyoto University (ポスター)

【参考文献】

- 1) B. Zhang, G. Lyu, E. A. Kelly, R. C. Evans, *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2201160; I. Papakonstantinou, M. Portnoi, M. G. Debije, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002883; Roncali, J., *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001907.

熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究

名合 虎之介¹, 松島 永佳¹, 法川 勇太郎², 野平 俊之²

¹北海道大学大学院工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ゼロエミッションエネルギーを実現させる重要な技術の一つとして核融合炉が挙げられる。そこでは、水素同位体 (D および T) が燃料として使われるが、現在の製造技術では、エネルギー消費が大きいという問題点がある。その解決に向け、本研究代表者は、水電解と燃料電池を組み合わせた省エネ型水素同位体分離法を研究している。水電解で発生する水素・酸素ガスを燃料電池発電に使い、電気エネルギーの回収を行う。さらに、燃料電池によって生成した重水素やトリチウムを含む水を再び水電解槽に還流させる。今までの研究では、水溶液を用いた電解で同位体分離は実証できたが、分離係数が小さく、消費電力量が想定値の約 20%しか削減されなかった。

一方、熔融塩中では、水溶液系とは全く異なるハイドライドイオン(H⁻)やデューテライドイオン(D⁻)の酸化反応により水素発生が進行する。そのため、水素電極反応メカニズムの違いにより、水溶液よりも大きな同位体分離係数が期待できる。また、高温のため反応速度の増大が可能であり、実用的な分離速度を達成するために必要な過電圧も大きく低減できる。結果として、システム全体のエネルギー消費を大幅に削減できる可能性を秘めている。そこで本研究では、分離係数がより高い手法を開拓するため、熔融塩電解を用いた方法を検討した。

2. 実験方法

本研究では LiCl-KCl 熔融塩系で実験を行った。LiCl と KCl をそれぞれ 453 K で 72 時間以上、723 K で 24 時間真空乾燥させたのち、LiCl:KCl = 58.5:41.5 mol%になるように混合し、673 K で熔融させた。作用電極には白金黒電極を使った。白金黒電極は H₂PtCl₆ (2.0g), Pb(C₂H₃O₂)₂ (0.02 g)を添加した水溶液中で、白金板(1 cm×1 cm)に -176 mA cm⁻²で白金粒子を析出させて製作した。対極には Al 線を用い、参照極には電気化学的に形成させた(α + β)二相共存状態の Al-Li 合金を使用し、電位は Li⁺/Li 電極の電位で較正した。熔融塩中に LiH と LiD をそれぞれ 1.0 mol%となるよう添加した。0.7 V vs Li⁺/Li で電解を行い、キャリアガスとして Ar をセル内に供給し、セル出口から排出された水素ガスを四重極質量分析計(QMS)にて分析した。

3. 結果および考察

LiCl-KCl 熔融塩に LiH, LiD をそれぞれ 1.0 mol%添加して、白金黒電極で電解(0.7 V vs Li⁺/Li)を行った。Fig.1 には、その際の電流値変化を示す。電解初期は約 200 mA の電流が流れたが、時間経過と共に減少した。この原因は、熔融塩中に含まれる H⁻や D⁻の濃度が減少したためと推測される。

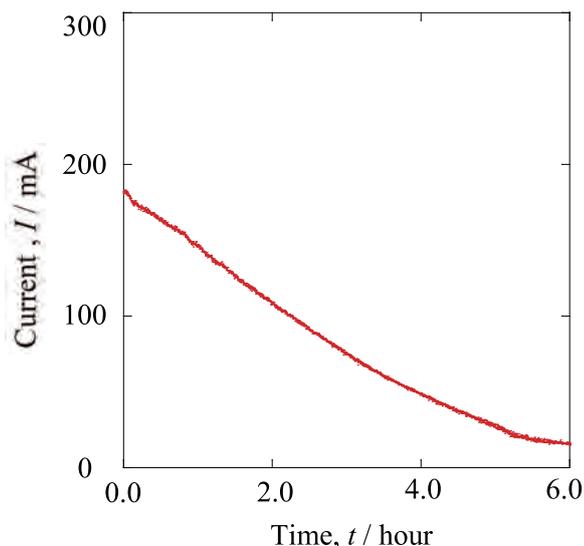


Figure 1 Time variation of current in constant potential electrolysis in LiCl-KCl molten salt.

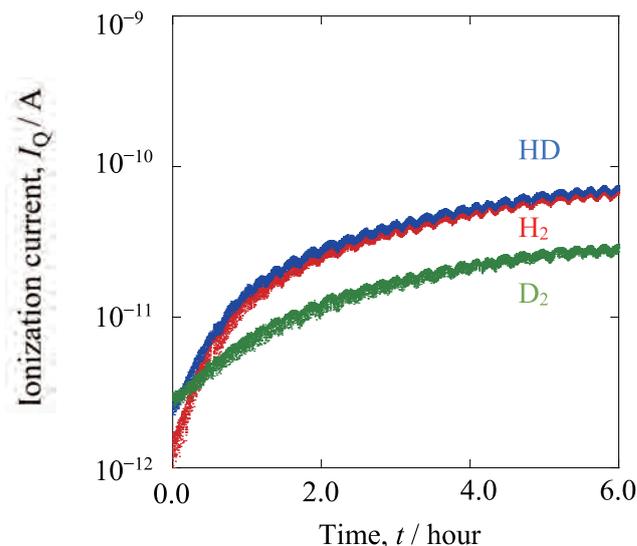


Figure 2 QMS ionization current of each gas component in the hydrogen gas.

また電解で発生した水素ガスを QMS に導入し、ガスの組成比を分析した(Fig.2)。縦軸のイオン化電流の比はガス中の各成分の分圧の比に一致する。電解により H₂(赤)、HD(青)、および D₂(緑)の混合ガスが形成された。電解開始の 4 時間後にガスの組成比が安定した。これは水素ガスがセルや配管内部の Ar ガスを置換したためである。HD・H₂ ガスが最も多く発生し、D₂ ガスはその半分程度であった。本実験では、分離性能の指標として分離係数 α を以下によって算出した。

$$\alpha = ([\text{H}]/[\text{D}])_{\text{g}} / ([\text{H}]/[\text{D}])_{\text{l}}$$

式中の[L]はそれぞれの原子濃度を示し、g は発生ガス、l は熔融塩を意味する。また α が 1 より大きい時、発生したガスに H が濃縮され、値が大きくなるほど分離性能が高くなることを示す。本研究では Fig.2 で得られたイオン化電流の比から $([\text{H}]/[\text{D}])_{\text{g}}$ を計算した結果、 $\alpha \approx 1.6$ となった。これにより、発生ガス中に H が濃縮された。昨年度は、本実験とは異なる 3 種類の電極(Zn, Pt, Mo)を用いて同様の実験を行った。しかし、 $\alpha \approx 1.0$ であり水素同位体の濃縮は確認されなかったため、白金黒は Zn, Pt, Mo に比べて効率的に水素同位体を分離できることが明らかになった。

今後は、白金黒電極の表面上でのガス中の D と熔融塩中の H の交換の有無を調査する。水溶液系では、白金黒表面上でガス中の H 原子と水蒸気中の D 原子が交換する反応が報告されている。熔融塩系でも同様の現象の有無を、H を添加した熔融塩中で白金黒に D₂ ガスを吹き付け、分離係数を測定することで明らかにする。

4. 「口頭発表リスト」

1. “Study of Hydrogen Isotope Separation Technology by Molten Salt”, Toranosuke Nago, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, *The 13th International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy* – (Poster Presentation), Uji, Japan, 30th August, 2023
2. “Deuterium isotope separation by electrolysis in a molten LiCl-KCl-LiD-LiH system”, Toranosuke Nago, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, Mikito Ueda, *2023 Joint Symposium on Molten Salts* (Poster Presentation), 12–16/11/2023, Kyoto, Japan

ハイエントロピー化合物超伝導体の照射影響評価

大野直子¹, 櫻井洸太¹, 山下愛智², 水口佳一², 藪内聖皓³

¹横浜国立大学大学院理工学府, ²東京都立大学理学部, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

銅酸化物系高温超伝導体(REBCO)は、冷却のエネルギー効率や高い臨界電流密度から、核融合炉の超伝導マグネットとして有望である。しかし REBCO の超伝導特性は $\sim 10^{22} \text{ n/m}^2$ 以上の照射で消失する[1]。シールドによる線量の低減はマグネットを大型化することから非効率的であるため、我々は発想を転換し、本質的に照射に強い超伝導体を使用することを考えている。近年、水口ら[2]によって提案されたハイエントロピー合金型銅酸化物超伝導体(HE-REBCO)は、REBCO の希土類(RE)サイトに 5 種類以上の金属元素をほぼ等モル比で置換させた超伝導体で、ハイエントロピー合金と同様に耐照射性を持つことが期待される。2022 年度は HE-REBCO のエピタキシャル薄膜に、DuET を用いて室温で He^+ イオン照射を施した。超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた超伝導特性の計測からは、YBCO の RE サイトに Sm、Eu、Dy、Ho を多元素置換すると臨界電流密度が照射前の 1/1000 程度と著しく低下する一方で、超伝導転移温度の低下が大幅に抑制される結果となった(照射後に僅か 2~3K の低下：参照材の YBCO では 12K の低下)。2023 年度はこの試料の微細組織観察を実施し、従来の YBCO と開発材の HE-REBCO に対して照射がもたらす効果/影響をより詳細に解析することを目的とした。

2. 試料の選定・実験方法

供試材はパルスレーザー堆積法によって SrTiO_3 基板上に c 軸配向となるように製膜された YBCO と HE-REBCO の薄膜[3]で、測定した膜厚はいずれも約 200nm であった。表 1 に 2023 年度の観察対象とした試料条件の詳細を示す。超伝導転移温度(T_c)は 1[mT]の外部磁場中で、臨界電流密度(J_c)は温度 2 [K]において 0~7 [T]の磁場をかけたときの照射前後の SQUID の測定値である。これらの試料から収束イオンビーム装置(FIB)で 30keV の Ga イオンを用いて照射表面から断面方向の試料を削り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の薄膜試料とした。試料の厚さは 100nm 以下で、FIB の仕上げに加速電圧を 2keV まで低下させ、表面の加工ダメージ層を除去した。横浜国立大学の JEM-2100F を使用して制限視野回折像と高分解能像を取得し、京都大学エネルギー理工学研究所の JEM-2200FS を使用して電子エネルギー損失分光分析を行った。

表 1 観察対象とした試料の条件

試料名(組成)	照射条件	T_c [K]	J_c [kA/cm ²]
YBCO(#RE1: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)	1.0MeV He^+ < 27.4°C	85 → 73	27500~2500 → 5000~1800
HE-REBCO(#RE5: $\text{Y}_{0.12}\text{Sm}_{0.08}\text{Eu}_{0.26}\text{Dy}_{0.18}\text{Ho}_{0.36}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)	4.36×10^{15} ions/cm ² (薄膜部分で 4.5~13mdpa)	86 → 83	10000~2500 → 8~1

3. 成果の概要

図 1 に、各試料の照射前後の高分解能 TEM 像を示す。多結晶試料の場合とは異なり、YBCO の場合も HE-REBCO の場合も、照射後の試料において微かに照射前よりも格子の配列がぼやけているように見える。しかし、全体的に格子が見えており、高分解能像からだけでは照射による変化を読み取ることが難しかった。しかし、より広い範囲の回折パターン(図 1 下左)からは、照射後に照射前の試料には見られなかったアモルファス由来のリングが見られた。YBCO と HE-REBCO の両方で照射後にリングが確認できたため、リングの相対的否回折強度を測定することで照射前後のアモルファス領域の大きさを比較した。図 1 下中央と右は、透過波からの距離を横軸にして整理した、YBCO と HE-REBCO の照射前後の回折強度の比較である。これらを見ると、HE-REBCO において、明らかに照射後のアモルファ

スリング位置の回折強度が高くなっていた。一方で YBCO では、照射後もリング由来の回折強度が弱かった。照射によりアモルファス領域が形成されると、その領域は超伝導特性を消失するため、HE-REBCO の J_c の低下は、アモルファス領域の拡大が原因であると考えられる。アモルファス領域の大きさが J_c に影響する一方で、照射による酸素原子の欠損は T_c 低下の原因となる。図 2 は、EELS によって取得した YBCO の照射前後のエネルギーロススペクトルである。酸素(O)の K 殻吸収端、銅(Cu)の L 殻吸収端において、それぞれ照射前後で明確な違いが見られた。Cu の L 吸収端の形は著しく変化しており、照射によって Cu 周りの化学結合状態と原子の配置が両方とも大きく変化したことが見て取れる。YBCO については過去に酸素ドーパ量を変化させた材料で EELS 解析をした報告が存在し[4]、図 2 左のように O の K 吸収端の立ち

上がりが高エネルギー側へシフトすることは、酸素ドーパ量の低下によるものであることがわかっている。以上から、YBCO で照射後の T_c が低下した理由は、酸素の欠損である可能性が高いといえる。

4. 参考文献

- [1] J.C. Barbour et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 65 (1992) 531-538.
- [2] Y. Shukunami et al. Phys. C: Supercond. App. 572 (2020) 1353623.
- [3] A. Yamashita et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) 050905.
- [4] N. Gauquelin et al., Nature Commun. 5 (2014) 4275.

5. 成果リスト

[論文発表リスト]

K. Sakurai; A. Yamashita; Y. Mizuguchi; K. Yabuuchi; N. Oono, "Irradiation effects on copper oxide superconductors including high-entropy REBCO(HE-REBCO)", Nuclear Materials Energy, 投稿中.

[口頭発表リスト]

櫻井洸太、大野直子、山下愛智、山中慎大、水口佳一、藪内聖皓、「高エントロピー化した銅酸化物超伝導体薄膜の照射影響」、日本原子力学会 2023 年秋の年会、2023 年 9 月 7 日、名古屋市、口頭発表.

K. Sakurai; N. Oono; A. Yamashita; Y. Mizuguchi; K. Yabuuchi, "Irradiation effects on copper oxide superconductors including high-entropy REBCO(HE-REBCO)", 約 500 名, 21th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-21), 2023 年 10 月 22-27 日, Granada (Spain), ポスター発表.

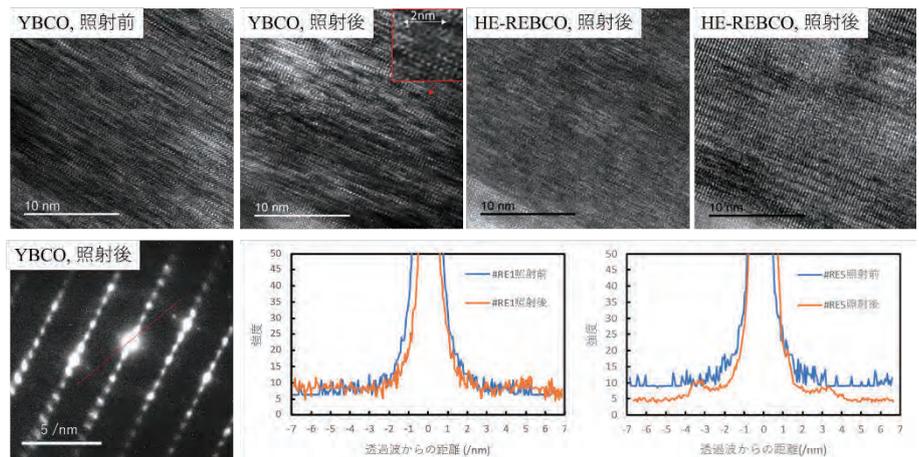


図 1 上段：照射前後の各試料の高分解能像 下段：照射後の YBCO の回折パターン(左)、透過波で規格化した照射前後の YBCO の回折強度(中)および HE-REBCO の回折強度(右)

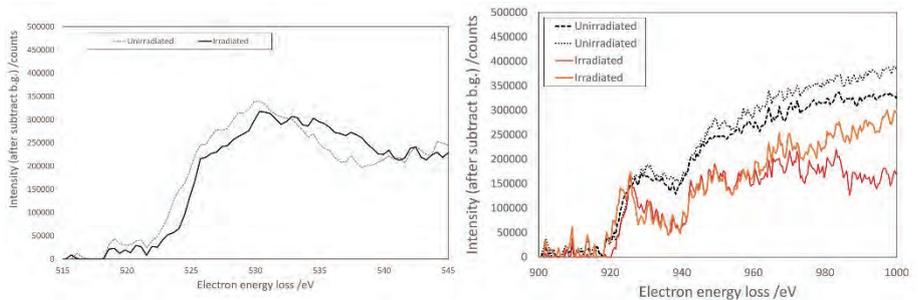


図 2 YBCO の照射前後のエネルギーロススペクトル 左：O の K 吸収端 右：Cu の L 吸収端

核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する照射及び材料条件依存性

山本琢也¹, 藪内聖皓², G. Robert Odette¹

¹University of California Santa Barbara, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ゼロエミッション社会のエネルギー源の要となる核融合炉の実現に向け、その過酷な使用環境に耐え得る構成材料の開発が急務となっている。特に構造材料中では、高エネルギー中性子による核変換によって大量の He 原子が生成し、結晶粒界へのバブル状析出やボイド形成の促進によって、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、材料寿命を左右する一因となっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握し、それらの結果を包括的に記述できる予測モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにし、特に He/損傷量比と損傷速度へのスウェリング量依存性と、組織変化による機械的特性の変化を明らかにすることが、本研究の目的である。

2. 実験方法

核融合炉構造材候補フェライト鋼 F82H の 2 種類のヒート材について、DuET 装置を用いた Fe イオン (6.4MeV) - He イオン (1MeV) 同時照射実験を、500°Cにて実施した。図 1 に示すように、フェライト系材料中に、各イオンにより、約 1.5 μm と 1.1 μm のそれぞれにピークを持つ変位損傷 (dpa) 分布と He 注入量分布が得られる。図には、それらの比 (He/dpa) を緑点線で示しているが、約 600nm 深さ付近から 1100nm 付近まで、この比がほぼ一定になるように、He 分布が調節されている。この He/dpa が 15、30、45 appm/dpa の各ケースで、600nm での照射量が 80dpa、3700appmHe までの照射実験を行った。その照射後の試料から、FIB 加工により、深さ 0~2 μm 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織のサイズと数密度を求め、そのキャビティの体積分率をスウェリング量とした。各 100nm 領域での損傷と He 量は、SRIM2008 による評価値の深さ範囲での平均とする。これまでに蓄積されたキャビティ及び転位組織のデータから導かれる理論的スウェリング速度と実際のスウェリング量についての比較を行った。またキャビティ組織と照射硬化を関連づけるためのナノ微小硬さの深さ依存性を測定した。

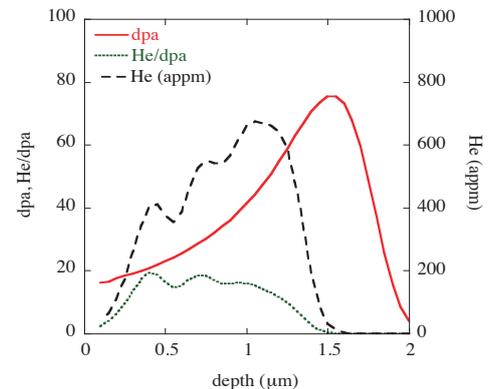


図 1 フェライト鋼中の変位損傷と He 量分布の例

3. 微細組織に基づくスウェリング速度モデル

ボイドスウェリングは、照射下での原子の弾き出し損傷によって基本的に同数生成する原子空孔 (V) と SIA が、特に転位に吸収される際の吸収効率の違い (SIA > V) に起因して、その結果余剰となる V がキャビティ (ボイド) により多く吸収されることによって成長し続ける結果であり、微細組織中に存在する点欠陥のシンクとしての転位、バブル、ボイドそれぞれのシンク強度 (k_d , k_b , k_v) とバイアス (B_d , B_b , B_v) から、照射下での SIA 及び V の流れ $D_i X_i$ と $D_v X_v$ は、それぞれ、

$$D_i X_i = \eta \phi \sigma_{\text{dpa}} / \{k_d(1 + B_d) + k_b(1 + B_b) + k_v(1 + B_v)\} \quad (1a)$$

$$D_v X_v = \eta \phi \sigma_{\text{dpa}} / (k_d + k_b + k_v) \quad (1b)$$

と記述される。ここで照射粒子フラックス ϕ 、dpa 断面積 σ_{dpa} 、及び点欠陥がカスケードから逃れる割合 η の積、 $\eta\phi\sigma_{\text{dpa}}$ は、実質的な点欠陥生成速度であり、通常照射損傷速度としている $\phi\sigma_{\text{dpa}}$ の1/3程度である。これらのポイドシンクへの流入量の差から、照射損傷速度 $\phi\sigma_{\text{dpa}}$ で規格化したスウェリング速度は、ポイドが十分成長するまでは $B_b \approx B_v$ であることを考慮して、

$$f_v' = \eta k_v k_d (B_d - B_b) / [(k_d + k_b + k_v) \{k_d(1+B_d) + k_b(1+B_b) + k_v(1+B_b)\}] \quad (2)$$

となる。これまでに蓄積された DuET 照射 F82H 鋼中の微細組織データベースを利用し、それぞれのスウェリング量評価データ点において、バブル、ポイド組織から k_v と k_b を求め、ここに測定されていない転位組織については、代表的測定値からの k_d を共通に使用して、 $B_d \gg B_b \approx 0$ としてさらに簡略化したモデルで、各データ点からの $f_v' = f_v(\text{dpa} - \text{dpa}_i)$ を最小自乗フィッティングすることによって、実効バイアス $B_d - B_b$ を求めた。図1はフィッティング後のモデル (k_b/k_v 及び k_v/k_d の関数としての曲線) と各データ点での f_v' ($k_b/k_v, k_v/k_d$) の比較である。最適化されたモデルから、実効バイアス $B_d - B_b$ は 1.2%程度と評価され、注入 He 量から割り出した平均的バブルサイズを元に構築したスウェリング予測モデルにおける実効バイアス 1.5%ともよく一致した。

4. ナノ微小硬さの押し込み深さ依存性

図2に、600nm 深さにおける照射条件 81dpa、3750appmHe までのデュアルイオン照射を行った F82H IEA 鋼のナノ微小硬さ (ピッカーズ硬さ換算値) の深さ依存性を示す。表面付近(100~150nm)の結果を除けば、照射前データはほぼ一定値~250kg/mm²を示したが、それに対して、照射後は、深さと共にほぼ一様に硬化量が増加している。通常、この温度 500°Cでは変位損傷による照射硬化怒らないと考えられる、また、硬さ測定はその圧子下に押し込み深さの約3倍程度までに形成される塑性変形領域における材料特性を反映した結果と考えられているので、深さ 1050nm まで He 注入量が増加していることを反映していると考えられる。現在進めている行う同試料でのバブル、ポイド、転位組織観察結果が得られたのち、欠陥数密度及びサイズから予測される硬化量との比較を行い、He バブルが硬化に与える強度因子を明らかにする予定である。

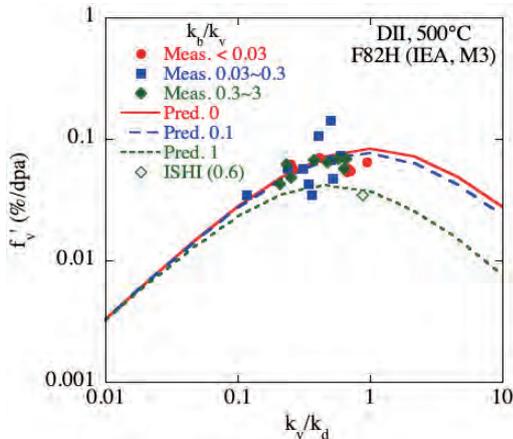


図1 バイアスを最適化したスウェリングモデル曲線と測定データ

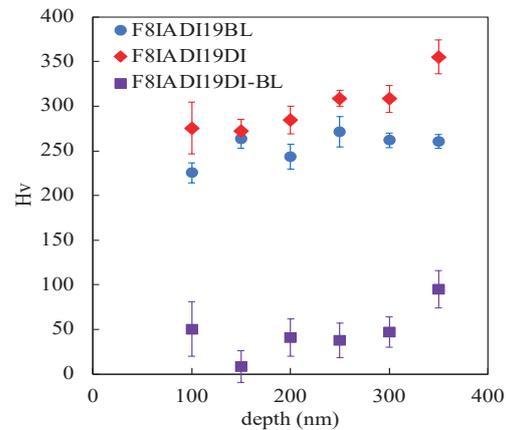


図2 デュアルイオン照射前後のナノ微小硬さ (BL, DI) とその変化分 (DI-BL) の押し込み深さ依存性

5. まとめ

これまでに蓄積された DuET 照射された低放射化フェライト鋼 F82H におけるキャビティ微細組織データベースを利用して、点欠陥シンクバイアスに基づいたスウェリング予測式を実験結果にフィッティングすることにより、実効的転位バイアスを 1.2%と評価した。また、デュアルイオン照射後試料のナノ微小硬さが、He 注入量増加と共に増加しているという測定結果を得た。

6. 論文発表

本年度は無し

耐腐食性セラミックス被膜への照射効果

近藤創介¹, 宮岸太一^{1,2}, 岡田航太^{1,3}, 藪内聖皓⁴

¹ 東北大学金属材料研究科

² 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

³ 東北大学工学部機械知能・航空工学科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは高温でも強度が低下しにくいことなどの優れた諸特性から、より事故耐性の高い燃料被覆管材料として考えられている。しかし、照射された SiC は高温高压水環境下で腐食しやすくなることが近年報告されており、燃料被覆管に SiC を使用するためには腐食対策が必須である。我々の研究グループでは化学気相蒸着法を用いてセラミックスを用いた緻密で薄い多層コーティングを開発した。コーティングは3層からなり、構成はベース層を SiC、接着を担う中間層をムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、トップ層をアルミナ (Al_2O_3) とした (図 1)。本研究ではムライト中間層を最適化するために非晶質・結晶の2種類のムライト層を比較対象とし、超微小試験技術を用いてコーティング各界面の強度に及ぼす照射効果を調査した。

2. 実験方法

本研究に用いた試料は、レーザー援用化学気相蒸着装置 (Chemical Vapor Deposition, CVD) を用いて SiC 基板上に製膜されたアルミナ被覆ムライト中間層 SiC である (産業技術総合研究所にて製膜)。膜厚はそれぞれ約 40、20、20 μm とし、成膜温度は 1047 $^{\circ}\text{C}$ (非晶質ムライト膜)、および 1150 $^{\circ}\text{C}$ (結晶化ムライト膜) である。作製した試料は、3 \times 3 mm に切断し、断面をクロスセクションポリッシャ (Cross section Polisher, CP、日本電子(株)製) にて平滑化し、断面に対して京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設にて Si イオン照射試験 (300 $^{\circ}\text{C}$ 、10dpa) を行った。

上述の断面は照射前後に光学顕微鏡、および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) にて形状観察を行い、元素分析には電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA) を使用した。

界面強度の測定は照射損傷深さの制約上、 μm スケールでの強度試験が必要とされるため、超微小試験技術の一種であるダブルノッチせん断圧縮 (Double Notch Shear, DNS) 試験法によって界面強度を測定した。CP 後の断面 SEM 像、および多層コーティング界面に作製した試験片の模式図を図 1 に示した。

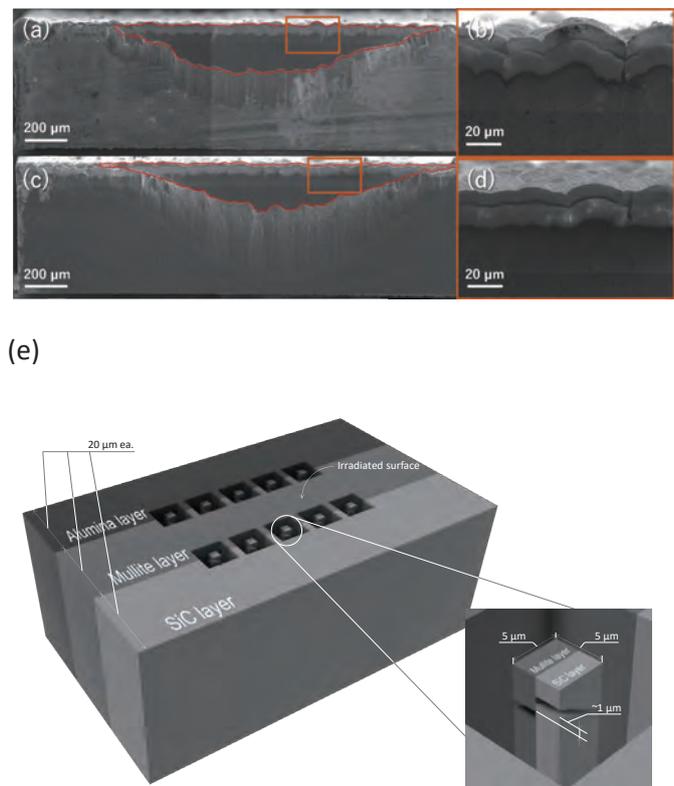


図 1 各試料断面の SEM 像 (赤枠内が CP によって平滑にされた領域) (a-b) 照射前の断面 SEM 像、(c-d) 照射後の断面 SEM 像、(e) 多層コーティング界面に作製した試験片の模式図。

3. 結果、および考察

図 2 に示した未照射試料の元素分布から SiC/ムライト界面では、ムライト層内に比べ Si 濃度が減少し、Al 濃度が増加する傾向が認められた。アルミナ/ムライト界面ではアルミナ、ムライト両層内に比べ C 濃度が増加する傾向があり、最表面はやや粒状の組織をもっていることがわかる。各層間に一般にランジション層と呼ばれる界面相が形成してはいるが、照射前後で元素の移動は顕著ではなく（ただし、照射後の方が同一層内でより均一な元素分布にはなっていた）剥離なども認められなかった。

図 3 に DNS 試験結果を示す。結晶性の低いムライト層を含む界面では、照射後に概して界面強度が低下していることが分かる。Weibull 係数 (m 値) は SiC/ムライト界面において、照射前の 8.84 に比べ照射後では 2.35 と減少した。アルミナ/ムライト界面も照射前の 1.24 に比べ、照射後では 0.94 となり、SiC/ムライト界面と同様の結果が得られた。ワイブル特性強度は、SiC/ムライト界面において、照射前の 1069 MPa に比べ照射後では 799 MPa と低下した。アルミナ/ムライト界面も照射前の 436 MPa に比べ、照射後では 174 MPa となり、SiC/ムライト界面と同様の結果が得られた。一方、結晶化ムライトを含む界面では照射後も強度が変化しないか、むしろ上昇している傾向が認められた。

4. 結言

界面強度測定の結果、非晶質ムライトを採用したコーティングの界面では照射によって強度が低下したが、結晶性のムライトを採用したコーティングではむしろ強度が向上する傾向が得られた（図 2）。ムライト中間層の TEM 回折像から照射によって非晶質ムライトは結晶化し、逆に結晶ムライトは非晶質化していることが確認できた。この結晶構造変化は照射による界面強度変化の原因の一つと考えられる。

5. 成果発表

HTCMC11（韓国・済州・招待講演）、REI-21（福岡・口頭）、ICFRM21（スペイン・グラナダ・口頭およびポスター）の国際会議、およびその他の国内会議にて成果発表を行った。

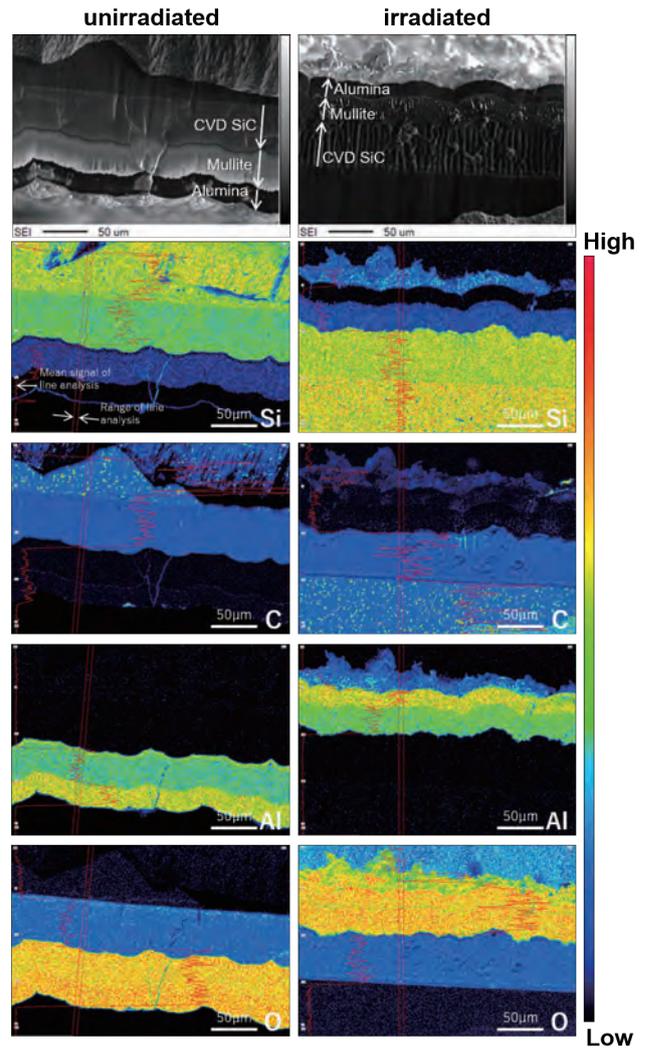


図 2 照射前後の結晶化ムライトを含む断面組織。

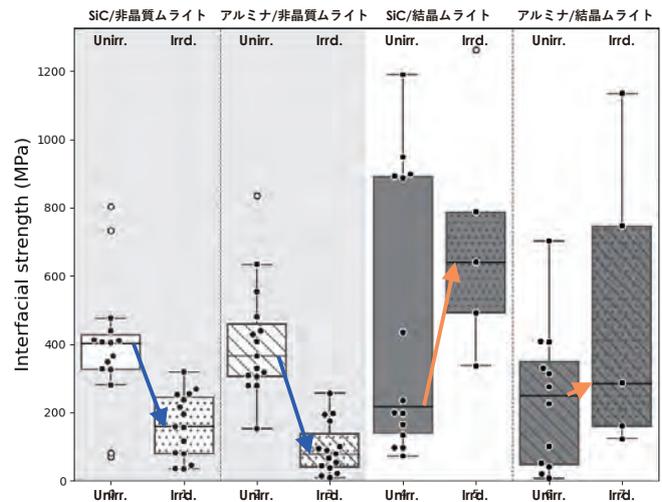


図 3 照射前後の界面強度測定結果。

低密度積層 CNT と高強度レーザーとの相互作用の素過程 に関する実験研究

松井隆太郎^{1,2}, 林 直仁¹, 升野振一郎^{2,3}, 橋田昌樹^{2,3,4}, 阪部周二^{2,3}, 時田茂樹^{2,3}, 岸本泰明^{1,2,5},
松田一成⁵

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

² 京都大学プラズマ科学ユニット

³ 京都大学化学研究所

⁴ 東海大学総合科学技術研究所

⁵ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

近年のレーザー技術の進展により、集光強度が 10^{19-21} W/cm² 領域のフェムト秒極短パルス高強度レーザーが実現している。このようなレーザーを物質に照射することで生成する高エネルギー密度プラズマは、学術・産業・医療等への応用が期待されている一方で、パルス幅と集光径の時空間領域に局在する非平衡状態であり、慣性時間（プラズマサイズを音速で割った時間）で飛散する。したがって、慣性時間を上回るバルクプラズマの生成・保持や、指向性等のプラズマの制御が実現すれば、水素・ホウ素熱核融合反応や小型粒子線がん治療装置の開発などへの幅広い応用が期待できる。我々は先行するシミュレーション研究により、波長オーダー（サブ μm ）の微細構造を付与した有限サイズの物質（ロッド集合体）をターゲットに用いることで、(1)物質内部へのレーザーの TM 波様伝播、(2)比表面積の増大によるバルクプラズマの生成、(3)プラズマ中での自己組織化過程を通じて、プラズマを閉じ込める機能を有する準定常強磁場（kT）の生成が実現可能であることを見いだしている。

我々は「バルクプラズマの生成と制御」を目的として、これを検証する理論・シミュレーション、実験研究を進めている。具体的には、シミュレーション結果に基づき、最新の半導体製造技術を用いて、直径がサブ μm で高さが数 $10 \mu\text{m}$ の高アスペクト比の円柱状ケイ素が多数整列した物質（ロッド集合体）の独自開発に成功し、照射実験の準備を進めている。2022 年度の共同研究課題では、ロッドのアスペクト比を大きくした極限物質としての位置づけで、エネルギー理工学研究所（エネ研）の松田一成教授より貸与のカーボンナノチューブ（CNT、[図 1 参照](#) nm オーダの繊維状炭素の集合体で質量密度が固体炭素の 10-20%。側面(b)と上面(c)で構造が異なる）に注目した。これに京都大学化学研究所（京大化研）の T⁶ レーザー（集光強度領域： 10^{18-19} W/cm²）を照射する実験を実施し、CNT の側面・上面の 2 方向に電子スペクトルメータ（ESM）を用いて電子温度を計測した。その結果、側面・上面の 2 方向でスペクトル構造が大きく異なる等、CNT ターゲットは（レーザー波長に対して構造上の特性を持たない）低密度の一様媒質とは異なる特徴を有することが見いだされた。これを踏まえ、2023 年度の共同研究では、CNT がバルクプラズマの生成と保持（制御）を実現し得るとの着想に基づき、CNT と高強度レーザーとの相互作用に関する照射実験を実施し、高エネルギー電子の空間分布特性の詳細を調べた。

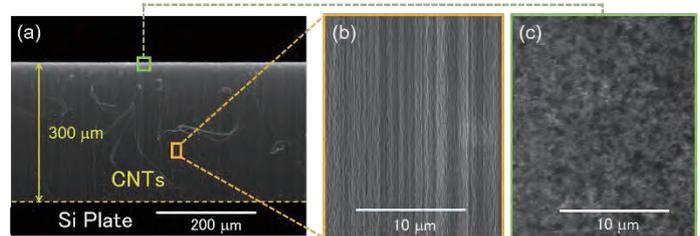


図 1.(a)レーザー照射実験で使用した積層 CNT の SEM 画像。謝辞：エネルギー理工学研究所・松田一成教授提供。(b)側面、(c)上面の拡大画像。高さ方向に指向性を有している様子が確認できる。

2. 研究の方法と得られた成果

エネ研・松田教授により提供を受けた積層 CNT を用いて、これに京大化研の T⁶ レーザーを照射する実験を実施した。具体的には、厚さ $500 \mu\text{m}$ のシリコン基板上に作製された高さ $300 \mu\text{m}$ の CNT に対

して、パルス幅が 40 fs (FWHM) ・集光径が 5 μm (FWHM) で集光強度が $2 \times 10^{19} \text{ W/cm}^2$ の高強度レーザー (中心波長: 0.81 μm) を、図 2 に示すように、(a) CNT の側面方向、(b) CNT のマクロな軸方向 (上面方向)、(c) 面精度の良いシリコン基板の表面方向 (硫酸化水で酸化洗浄処理後スピン乾燥を施している) からそれぞれ照射して、2 方向に設置した ESM (ESM1, ESM2) により電子のエネルギースペクトルの空間分布を同時計測した。なお、CNT のマクロな軸方向 \mathbf{R} (\mathbf{R} : CNT の整列方向の単位ベクトル) とレーザー電場の振動方向 \mathbf{E} (\mathbf{E} : レーザー電場の振動方向の単位ベクトル) に対して、(a) と (b) はそれぞれ側面照射 ($\mathbf{R} \parallel \mathbf{E}$) と上面照射 ($\mathbf{R} \perp \mathbf{E}$) に対応している (図 2 参照)。

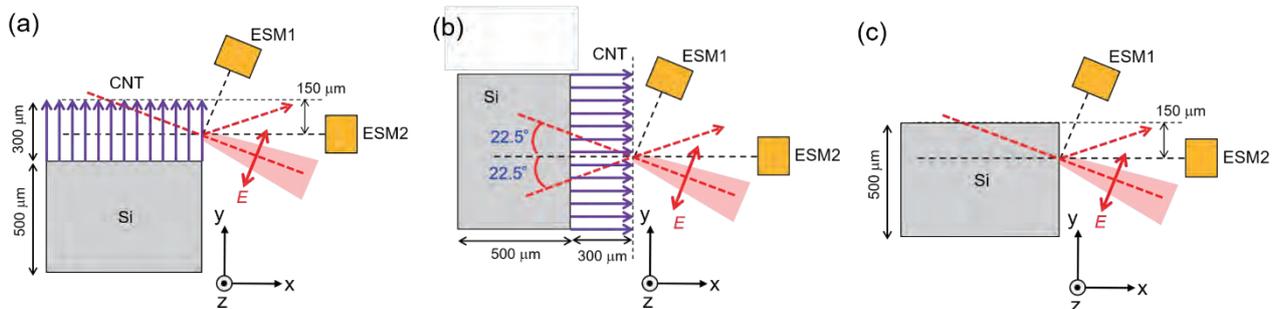


図 2. レーザー照射実験の配位。レーザー光軸は図の x 軸方向に対して 22.5° 傾けて (固定) 照射し、ターゲットを回転させることでターゲットに対する照射方向を変更している。(a) CNT の側面方向から照射。(b) CNT のマクロな軸方向(上面方向)から照射。(c) シリコン基板の表面に照射。

その結果、(a) 側面照射 ($\mathbf{R} \parallel \mathbf{E}$) の場合は、電子の高エネルギー成分 ($> 1 \text{ MeV}$) は側面方向と比較して上面方向が大きく、かつ上面方向の低エネルギー領域 ($< 1 \text{ MeV}$) には特徴的な平坦構造の形成が見られた (図 3(a) の赤点線領域を参照)。一方で、(b) 上面照射 ($\mathbf{R} \perp \mathbf{E}$) の場合であっても、上面方向の低エネルギー領域に同様の平坦構造が形成される (図 3(b) の赤点線領域を参照) ことから、この構造はレーザーの偏光方向 (照射方向) によらず、CNT の上面方向に特有であることが明らかとなった。また、(c) 面精度の良いシリコン基板の表面に照射した場合には CNT で観測された平坦構造は形成されないことがわかり、この構造は CNT と高強度レーザーとの相互作用においてのみ現出する可能性がある。本結果は、CNT が方向性を持つ媒質であることを示唆しており、医療応用可能な指向性を持つプラズマ流の生成 [D. Roa, T. Tajima, G. Mourou, F. Tamanoi et al., *Photonics* 9, 403 (2022).] の観点からも興味深い。2024 年度の共同研究課題では、CNT の表面構造の不均一性およびプレパルスの影響、CNT 内部に MA レベルの電流とそれに伴う kT オーダの磁場が生成されるとする先行研究との関連について調べる予定である。

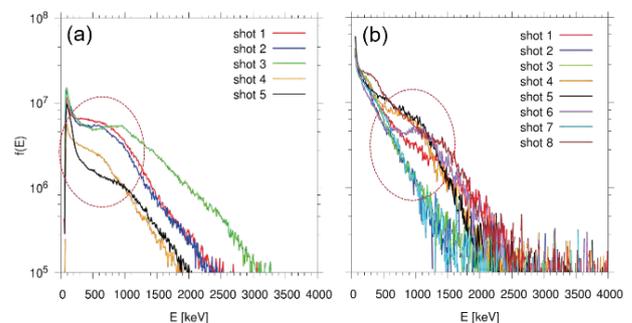


図 3. CNT の(a)側面方向、(b)マクロな軸方向(上面方向)から照射した場合の、CNT の軸方向に設置された ESM による電子のエネルギー分布。

[口頭発表リスト]

1. 松井隆太郎, 林 直仁, 金銅亮弥, 松田一成, 升野振一郎, 橋田昌樹, 阪部周二, 時田茂樹, 岸本 泰明, 「レーザー駆動高エネルギー密度バルクプラズマの生成・制御に向けた CNT ターゲットの異方性の検証と新機能の創出」(口頭), レーザー学会学術講演会第 44 回年次大会. 2024 年 1 月 19 日, 東京。
2. R. Matsui, N. Hayashi, M. Ishihara, K. Matsuda, K. Fukami, H. Sakaguchi, S. Masuno, M. Hashida, S. Sakabe, S. Tokita and Y. Kishimoto, “Exploring high energy density plasmas with exotic character by the interaction between high intensity laser and CNT/rod assembly” (oral), HEDS2023, Yokohama, April 21, 2023.

人工生体材料の開発のための生体高分子の NMR 解析

熊谷紀志¹, 神庭圭介², 万里², 永田佳代子³, 高折晃史³, 片平正人², 永田崇², 坂本泰一¹

¹千葉工業大学・先進工学部, ²京都大学・エネルギー理工学研究所, ³京都大学・院医学研究科

1. 背景

近年、人工核酸および人工ペプチドは医薬品として使用されており、新しい創薬モダリティとして注目されている。このような人工の生体高分子を機能材料として利用する技術は、遺伝しない安全な技術であるので、バイオ燃料となる植物の成長を制御したり、セルロースを糖化する細菌の増殖を制御したりすることに応用すれば、安全で有用な技術となることが期待される。このような技術革新のためには、人工生体高分子の物性を明らかにする必要がある。そこで本研究では、人工 RNA や人工ペプチドの作用メカニズムについて明らかにし、安全に生物の成長や増殖を制御する人工核酸および人工ペプチドの開発の基盤技術を確立することを目的とした。これを実現できれば、ゼロエミッションエネルギーを安全に達成できることが期待される。

HIV-1 の Virion infectivity factor (Vif) は、CBF β , ELOB, ELOC および CUL5 とよばれるタンパク質と複合体 (VCBCC 複合体) を形成し、宿主タンパク質である APOBEC3G (A3G) をポリユビキチン化することが知られている。A3G は、シチジン脱アミノ化活性をもつ抗ウイルスタンパク質である。逆転写反応によって HIV-1 のゲノム RNA から一本鎖 DNA (マイナス鎖 DNA) が生成されると、A3G は DNA の dC を dU に変換する。その結果、プラス鎖 DNA に G から A への変異が導入され、アミノ酸の変異や停止コドンの出現により新たなウイルスの複製が抑制される。そこで本研究では、VCBCC 複合体の働きを制御する人工 RNA を開発し、その制御機構について原子座標レベルで明らかにすることを目的とした。人工 RNA による Vif complex の認識メカニズムを解明することによって、人工 RNA を設計するための分子基盤を確立することを目的とした。

2. 方法

人工 RNA を取得するために、はじめに His タグ付き CBF β の VCBCC 複合体を調製した。次に、天然型の RNA のアプタマー (VN アプタマー)、また C および U のリボースの 2' 位を F 化した RNA のアプタマー (VF アプタマー) を 8 ラウンドの SELEX 実験によって取得した。配列解析には、次世代シーケンサー MiniSeq (Illumina 社) を用いた。

VN アプタマーの転写反応では、鋳型 DNA を北海道システムサイエンス社に依頼合成し、T7 RNA ポリメラーゼを用いた試験管内転写合成法により調製した。VF アプタマーでは、転写反応液に 2' 位を F 化した CTP と UTP を用い、T7 RNA ポリメラーゼの変異体を用いて転写反応をおこなった。転写後は、ポリアクリルアミドゲル電気泳動により精製した。

アプタマーと VCBCC 複合体の相互作用解析では、BiacoreX100 (Cytiva 社) を用いた。5' 末端をビオチン化した poly dT をセンサーチップ SA に固定化した。一方、アプタマーの 3' 末端には poly A を付加し、poly dT と poly A の塩基対形成によってアプタマーをセンサーチップに固定化した。様々な濃度の VCBCC 複合体をアナライトとして注入し、センサーグラムを得た。相互作用解析用の緩衝液として、20 mM Tris-HCl (pH 8.0), 500 mM NaCl, 1 mM MgCl₂, 1 mM DTT, 0.005% Tween20 を用いた。

3. 結果および考察

SELEX 実験の結果、VF アプタマーとして VF1 および VF2 が濃縮された。さらに、VN アプタマーとして VN49 が濃縮された (図 1)。VCBCC 複合体に対する VF1, VF2 および VN49 の解離定数を解析したところ、それぞれ約 4 nM, 約 25 nM, 約 10 nM であった。次世代シーケンサーの配列解析の結果、図 1 の赤字の配列の保存性が高いことが明らかとなった。二次構造を比較すると、どのアプタマーも UAGN

テトラループを持ち、テトラループに隣接するステムには5つの塩基対があり、さらに内部ループを持つことが明らかになった。この内部ループには2つのA残基が共通していることも明らかとなった。これらの二次構造および配列の共通部分は、VCBCC 複合体との相互作用に必要であることが示唆された。そこで、プライマー結合配列およびその近傍の配列を削ったところ、結合活性を保持することが明らかとなった。UAGN テトラループ、AA を有する内部ループおよび2つのステムの約30残基がVCBCC 複合体との結合に必要であることが明らかとなった。

2023年にLiらが、A3GとVif, CBF β , ELOB, ELOCの複合体の立体構造をクライオ電子顕微鏡(Cryo-EM)により解析したところ、A3GとVifの間にRNAが存在することが明らかとなった(図2)。Liらは、A3Gのポリユビキチン化に必要なVifとの相互作用において、RNAが糊のはたらきをしていると考察している。そこで、Cryo-EMで見つかったRNAとVCBCC複合体の相互作用を調べたところ、このRNAはVCBCC複合体に結合しないことが明らかとなった。VCBCC複合体に対して、アプタマーはこのRNAとは異なる様式で結合していると考えられる。今後は、このアプタマーがA3GとVifの相互作用を阻害するか否かを明らかにすることを計画している。

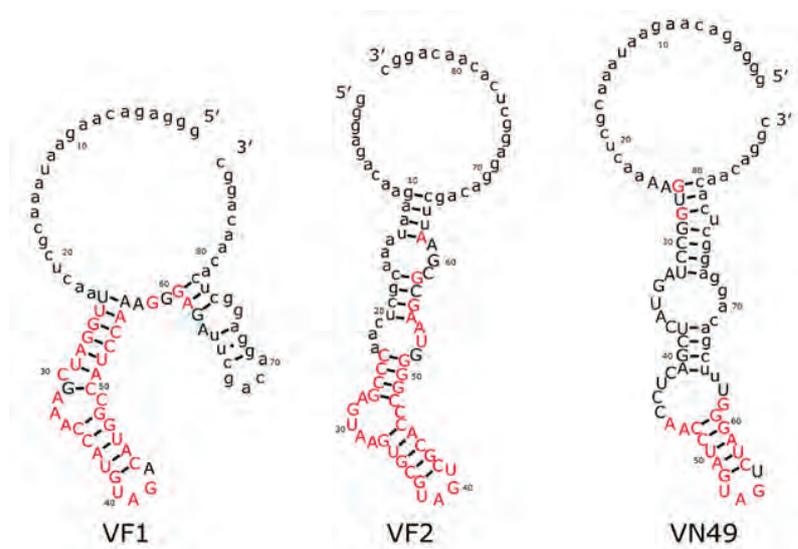


図1 VF1, VF2およびVN49の二次構造
赤字は保存性が高い残基、小文字はSELEX実験のプライマー結合配列

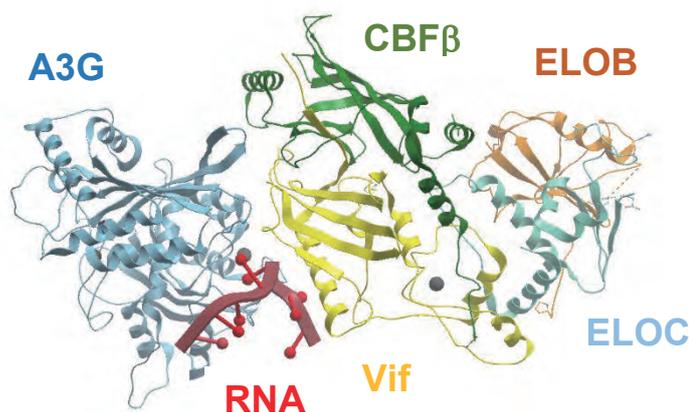


図2 Cryo-EMで発見されたA3GとVifの間のRNA
(Li Y.-L. *et al. Nature*, **615**, 728–733 (2023); PDB ID 8CX0)

4. 口頭発表リスト

- 1) 遠藤朱梨, 伊藤愛純, 関口真裕, 阪本智樹, 片平正人, 永田崇, 石川岳志, 山岸賢司, 坂本泰一, 抗体に結合する aptamer の改変体の結合能の解析, 2023年度日本生化学会関東支部例会, 2023年6月, 山梨, ポスター
- 2) 長谷川 拓矢, 阪本智樹, 関口真裕, 石川岳志, 片平正人, 永田崇, 山岸賢司, 坂本泰一, IgG1 に対する RNA aptamer と Chimera aptamer の構造特性の比較, 第46回日本分子生物学会, 2023年12月, 神戸, ポスター
- 3) 遠藤朱梨, 関口真裕, 阪本智樹, 堀内正隆, 石川岳志, 片平正人, 永田崇, 山岸賢司, 坂本泰一, 抗体に結合する aptamer の改変体の結合能の解析, 第46回日本分子生物学会, 2023年12月, 神戸, ポスター

プラズマ対向材料におけるプラズマ駆動水素同位体透過に 及ぼす照射損傷影響

大矢恭久¹, 星野柚香², 三福寺旭², 奥村慎郷³, 加用敦也³, 早川歩³, 三浦剣士郎³,
檜木達也⁴, 藪内聖皓⁵

¹ 静岡大学学術院理学領域

² 静岡大学大学院総合科学技術研究科

³ 静岡大学理学部

⁴ 京都大学オープンイノベーション機構

⁵ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉では重水素(D)とトリチウム(T)による核反応を利用してエネルギーを得るが、このときプラズマ対向壁は高エネルギー粒子や中性子による熱負荷や損傷を受ける。プラズマ対向材には直接水素同位体が照射され、材料内部へ拡散することにより滞留量が増加する可能性が危惧されている。そのため、燃料リサイクルや安全運転の観点から材料中の水素同位体滞留挙動を理解することが重要な課題となっている。また、核融合炉プラズマは核反応で生成したヘリウムを含むため、水素同位体とヘリウムとの相互作用についても明らかにする必要がある。現在、高融点、低スパッタ率、低水素溶解度という特徴をもつタングステン(W)をプラズマ対向材の候補とすることが検討されている。しかし、タングステンは核融合反応時に発生する高エネルギー中性子により照射欠陥が導入されるとともに、核反応によりレニウム(Re)へと核変換される。そのため、核融合炉プラズマ対向壁を跨ぐ水素同位体透過挙動を予測するためには、タングステン—レニウム(W-Re)合金における透過挙動についての知見が必要不可欠である。本研究では種々の温度における W-10%Re 合金および中性照射試料の水素同位体透過挙動を評価し、その中性子照射損傷影響について考察することとした。

2. 方法

実験にはアライドマテリアル社製の直径 6 mm^φ、厚さ 0.5 mm^tの W と W-10%Re 合金を使用した。この試料に対し、不純物除去のため高真空下(< 10⁻⁶ Pa)で 1173 K にて 30 分間加熱処理を行った。試料に対し、オークリッジ国立研究所の HFIR 炉にて 773 K, 1073 K の温度で 0.45 dpa の損傷量まで中性子照射を行った。その後、静岡大学に設置した線形 RF プラズマ駆動装置(PDP)を用いて水素—重水素(HD)プラズマ駆動透過実験を 673 K~813 K の温度で行った。放電電力 550 W にてプラズマを生成し、重水素プラズマフラックスは 1.0×10²¹ D m⁻² s⁻¹ とした。試料を透過した H, D を質量分析器にて測定した。また、HFIR にて中性子照射試料に対し陽電子寿命測定法(PAS)にて欠陥のサイズ評価を行い Re 添加および照射損傷の影響を評価した。

3. 結果・考察

図 1 に中性子照射を行った W と W-3%Re、非照射 W と W-10%Re に対して 673 K から 813 K の温度で HD プラズマ照射を行った際の H の定常透過フラックスを示す。非照射試料を比較すると、W-10%Re は W に比べて定常透過フラックスが増加しており、水素同位体透過挙動において Re 添加影響が示唆される。HFIR にて照射欠陥を導入した W、W-3%Re の定常透過フラックスはそれぞれ非照射 W、W-10%Re に比べて増加していた。この H の挙動は同様に D の定常透過フラックスの結果中性子照射によって生成された照射欠陥が H 透過、拡散の経路となり定常透過フラックスを増加させたことが示唆される。中性子照射を行った W-3%Re では非照射 W-10%Re に比べて、750 K までは定常透過フラ

ックスが増加し、その後減少した。750 K までの低温領域は、中性子照射による照射欠陥が拡散に影響したことが示唆される。750 K 以上の高温領域では照射欠陥回復による影響が示唆される。図 2 に非照射 W、W-10% Re および中性子照射 W、W-3%Re における陽電子寿命スペクトル、図 3 に非照射 W および中性子照射 W における陽電子平均寿命を示す。図 3 の陽電子平均寿命は図 2 のスペクトルから算出した。中性子照射照射を行った試料は非照射試料に比べて陽電子寿命が長くなっていったことから、中性子放射による照射欠陥の生成が確認された。中性子照射 W と W-Re 試料を比較すると、W-Re の方が W に比べて陽電子寿命が短いことが確認できた。Re 添加による照射欠陥生成の抑制が示唆される。また、中性子照射の温度を比較すると、1473 K で照射した試料は、773 K で照射した試料に比べて陽電子寿命が短く、強度が増加した。中性子照射の温度の上昇により、照射欠陥の回復が進み欠陥の寿命が短くなったことが考えられる。また、中性子照射による照射欠陥回復は 773 K から 1173 K の間で起きることが示唆される。

今後は、中性子をはじめ軽水素やヘリウム、電子線を用いて照射エネルギー、照射損傷量、照射温度をパラメータとして、HD 混合プラズマ照射した際の HD 拡散・透過挙動評価を行い、プラズマ照射温度およびフラックス、フルエンスが様々な照射欠陥を持つ W-10%Re 内部で水素同位体透過挙動へ及ぼす影響について検討する。また、W-K や W-Ta、W-Mo などの W 合金を試料とし、水素同位体滞留量との関係についても調べる。表面構造の観察も行うことで構造変化が透過挙動に与える効果についても照射温度などの条件を変化させて実験を行うことで評価する。さらに、プラズマ照射後の試料に対するグロー放電発光分析法(GD-OES)やβ線誘起X線検出法(BIXS)などの分析手法も用いることで水素同位体深さ分布等のより詳細な検討も行う予定である。

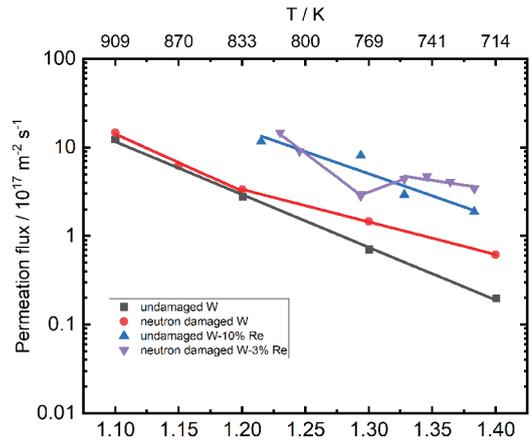


図 1 非照射試料および中性子照射試料における H の定常透過フラックスの温度依存性

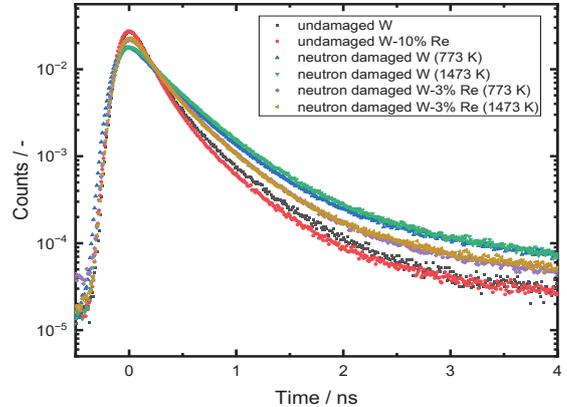


図 2 非照射試料および中性子照射試料における陽電子寿命スペクトル

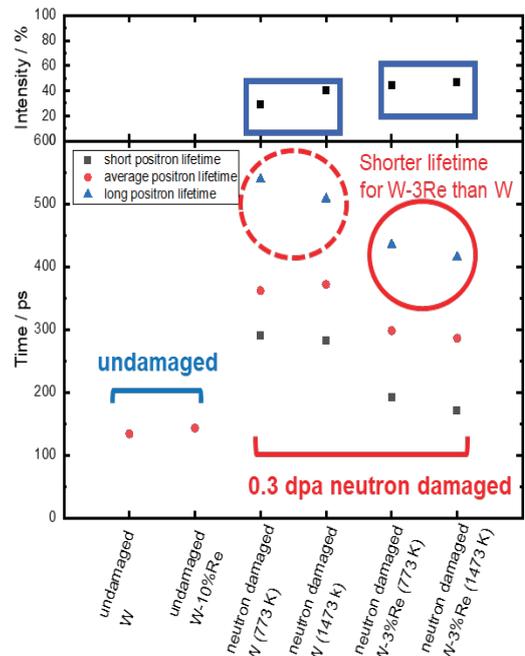


図 3 非照射試料および中性子照射試料における陽電子平均寿命

Investigation on interaction structure and dynamics of room-temperature ionic liquid solvation using pulse-selected MIR free-electron laser

Sakhorn Rimjaem¹, Monchai Jitevisate², Hideaki Ohgaki³, Heishun Zen³

¹ Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University

² School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology

³ Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Outline of Research Project

The objective of this project is to investigate the interaction lifetime and orientational decay of ions in mixtures of ionic liquids (ILs) using a pump-probe (PP) experiment with a pulse-selected mid-infrared free-electron laser (MIR FEL) to mitigate the heating effect. The plasma mirror, employing a YAG laser and a silicon wafer, has been utilized to select the desired number of FEL pulses per macro-pulse for the pump beam. The results indicate a significant reduction in FEL pulse energy, likely preventing the activation of non-linear effects and resulting in the absence of a detected PP signal.

2. Introduction

Room-temperature ionic liquids (RTILs) have been considered as promising electrolytes for modern electrochemical energy storage devices, owing to their unique properties, such as wide electrochemical window, extremely low vapor pressure, high temperature, and chemical stability. One crucial aspect for enhancing the efficiency of these storage devices is the free-charge carrier density in RTILs. This quantity is related to the short-range ion interactions and the short-life interactions between ions and surrounding molecules, typically occurring on the time scale of picoseconds to femtoseconds.

The distinctive properties of the MIR FEL, with high peak power and picosecond pulses, make it suitable for the experiment to study aforementioned interactions. However, the long pulse train structure of the FEL can cause a heating problem due to the excessively high average power. Such phenomenon was observed in our experiment during the experimental period in FY2022. To cope this issue, a PP experiment utilizing only a small fraction of the FEL pulses per macro-pulse has been considered. A plasma mirror, employing a YAG laser and a wafer with the proper material, was used to select the desired number of FEL pulses for the pump beam. The setup for the PP experiment, including optical components and a controlled moving stage developed during the experimental period of FY2023, was modified and employed in this experiment.

3. Methodology

In this project, we aim to investigate the interaction lifetime and orientational decay of ions in the mixtures of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Emim][NTf₂]) and the molecular solvent dimethyl sulfoxide (DMSO) using pulse-selected MIR FEL. Additionally, experiments involving KSeCN dissolved in [Emim][NTf₂] and EmimSeCN dissolved in [Emim][NTf₂] were also conducted to facilitate benchmarking with experiments documented in the literature.

3.1 Sample preparation: To observe the effect of mixing ratio, [Emim][NTf₂] and DMSO were mixed with mole fractions of 1.0, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, and 0.1. Similar mixing ratios for EmimNTf₂/KSeCN and EmimNTf₂/EmimSeCN were also employed. All these chemical substances were purchased and prepared in the ambient laboratory environment at Chiang Mai University (CMU).

3.2 FTIR spectroscopic measurement: Spectral line shifts in the IL/solvent mixtures were investigated using FTIR spectrometer at CMU. During the experiment, the sample was sandwiched between two diamond windows of an IR liquid cell with PTFE spacers for pathlength control. The pathlength in this experiment varied between 50 and 250 micrometers to obtain an optimized signal.

3.3 Experimental setup preparation: The preparation and testing for production of plasma mirror, using a YAG laser and a silicon wafer, were conducted before the experiment with ILs. A schematic layout and a picture of the FEL pulse-selecting setup using a plasma mirror are presented in Fig. 1. Subsequently, the setup for the polarization-selective PP experiment was aligned and installed at the MIR-FEL experimental station (Fig. 2). The plasma mirror was introduced into the pump-beam path upstream of the liquid cell to selectively choose FEL pulses before reaching the sample.

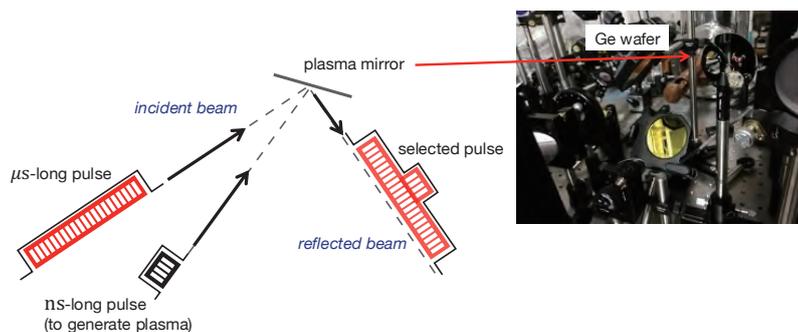


Fig.1. Schematic layout and picture of the FEL pulse-selecting setup using a plasma mirror.

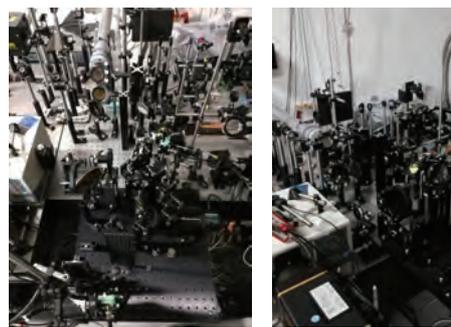


Fig.2. Picture of pulse-selected MIR-FEL polarization PP setup.

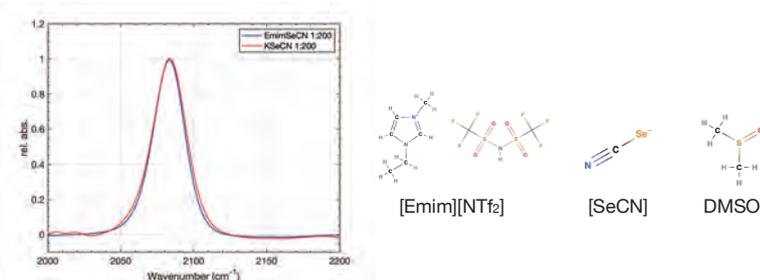


Fig.3. IR absorption spectra of both EmimSeCN and KSeCN with their molecular structures.

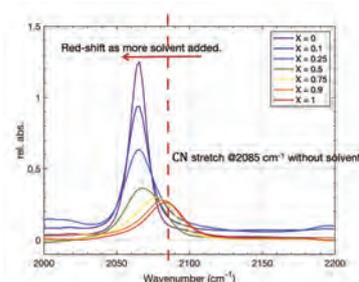


Fig.4. Spectral line shifts in IL/solvent (DMSO) mixture.

3.3 Pump-probe experiment with pulse-selected MIR free-electron laser: The MIR-FEL pump-probe experiment, utilizing a pulse-selecting technique with a plasma mirror, was conducted to measure ion relaxation in both pure ILs and mixtures at varying concentrations.

4. Results and Pitfalls

The linear FTIR spectroscopy of [Emim][NTF₂]/DMSO mixtures, with SeCN added as a vibrational probe, was investigated. The chosen probe exhibits a distinctive absorption band, making it suitable for PP study. The spectra show IR absorption in the range of 2050 - 2120 cm⁻¹ with a peak at 2085 cm⁻¹, indicating CN permanent dipole stretching, for both EmimSeCN and KSeCN (Fig. 3). This shows that addition of SeCN results in linear absorption at this wavenumber in the IL samples. Additionally, the introduction of a solvent (DMSO) clearly reveals the solvation effect, with the vibrational line of the probe shifting (red-shift) as depicted in Fig. 4.

A pulse selection technique was implemented in the PP experiment, utilizing the plasma mirror to reduce average power and prevent sample heating. However, it was observed during the experiment that the FEL pulse energy was also significantly reduced. As a result, the activation of non-linear effects became unattainable, leading to the absence of detected pump-probe signals in our attempted experiments.

5. Conclusion

A proposed experimental study aims to investigate the dynamics of ion interaction in ionic liquid/solvent mixtures using pulse-selected MIR-FEL pump-probe spectroscopy. The project involves investigating the IR absorption spectra of the samples through FTIR spectroscopy at CMU, constructing the pump-probe experimental station equipped with a plasma mirror setup at KU FEL, and conducting the experiments. Unfortunately, no observable pump-probe signals were detected in any of the samples. This challenge is attributed to low FEL pulse energy, rendering it incapable of activating non-linear effects. Based on this current finding, it appears that additional techniques may be necessary in the future to successfully conduct such experiments using the MIR-FEL.

6. List of Research Achievements: None

バイオマスの高度利用に向けた細胞壁リグニンの構造解析： 細胞壁各層におけるリグニン構造の差異の精密解析

松下泰幸¹, 西本泰城¹, 片平正人²

¹東京農工大学大学院農学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的および背景

ゼロエミッションを達成するために、バイオマスの重要性はますます大きくなっている。しかしながら、地球上の有機物の中で2番目に多いリグニンは、未だ有効利用されていないのが実情である。その原因はひとえにその構造の複雑さにある。リグニンは、モノリグノールと言われる前駆物質がラジカルカップリングをくり返すことにより高分子化されるが、モノリグノールラジカルが数種類の共鳴構造体を有するため、数多くの結合様式が形成され、結果的に、リグニンは非常に複雑な構造を持つ高分子となる。植物の種類や組織によってもリグニン構造が異なっており、さらに、細胞壁における細胞間層、一次壁（P）、二次壁外層（S1）、二次壁中層（S2）、二次壁内層（S3）それぞれにおいても、リグニンの構造に差異があることも知られている。

植物バイオマスの有効利用については、多くの研究者が発表しているものの、リグニンそのものの構造がきちんと解析されていないため、なかなか低エネルギーで有効な機能性物質へ変換する方法が見出されていないのが実情である。

本研究では、植物バイオマスの効率的な利用方法の開発のため、リグニンの構造を明らかにすることを目的とした。特に、細胞壁の各層におけるリグニン構造の違いに着目して研究を行った。

2. 実験

試料としてイチョウの正常材とあて材を用いた。試料の柾目面を滑走式マイクロームで切削し、厚さ 120 μm の薄い柾目切片を作成した。柾目切片を、エタノール：ベンゼン=1：2 の溶液を用いてソックスレー抽出（6 時間以上）を行った。ボールミル容器の大きさに合わせたイチョウの円盤状ディスク（ディスク）を作成し、エタノール：ベンゼン=1：2 の溶液にて、3 日間室温抽出を行った。

柾目切片及びディスクを飽水状態にしたのち、図 1 に示すように、柾目切片をボールミル容器の外側に張り付け、その容器の中心にディスクをセットした。遊星型ミル（Pulverisette-6, Fritsch）にて、弱い粉砕処理（wet-beating 処理）を行った。

粉砕試料を 50 mL メスシリンダーに移し、水を加えた後、数日間沈殿させた。上澄みと沈殿物に分け、上澄みはセルロース透析チューブ（MWCO 3500）に移し、メタノールで一晩透析した。セルロース透析チューブ内の内容物を取り出し、風乾させた（透析物）。

得られた透析物を電子顕微鏡にて観察した。また、チオアシドリシスにてリグニン分析を行った。

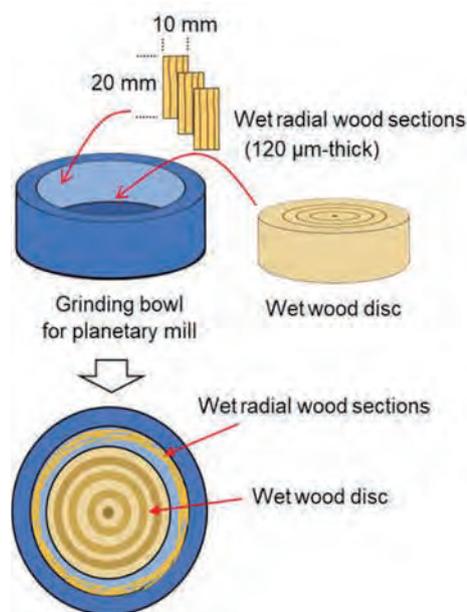


図 1 Wet-beating 法による細胞壁の分画

3. 結果及び考察

得られた試料の電子顕微鏡画像を図2および図3に示す。

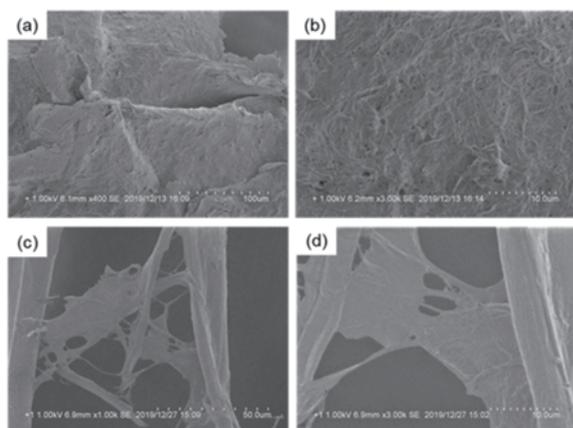


図2 正常材 wet-beating 処理サンプルの SEM 画像; (a) 透析物 (× 400), (b) 透析物 (× 3000), (c) 沈殿物 (× 1000), (d) 沈殿物 (× 3000)

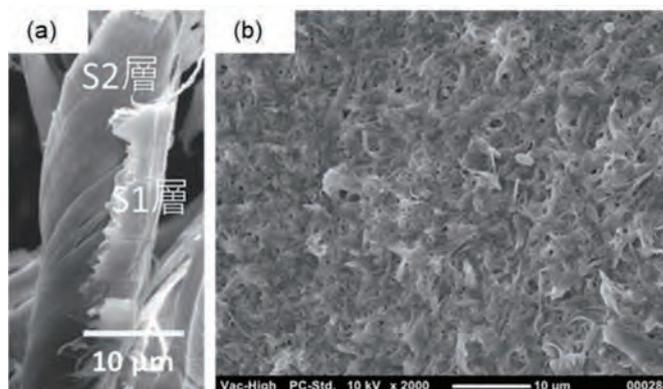


図3 あて材の正常材 wet-beating 処理サンプルの SEM 画像; (a) 沈殿物, (b) 透析物

図2より、正常材を wet-beating 処理を行うことにより、複合中間層と S1 との間に破壊が起こり、主に複合中間層が透析物として得られたことが分かった。

あて材は厚い S1 層を持つことが知られている。あて材を wet-beating 処理に供すると、S1 と S2 との間で破壊が起き、透析物として複合中間層と S1 の混合物が得られることが分かった (図3)。

表1 正常材のチオアシドリシス分析結果

	透析物 ($\mu\text{mol/g}$)	切片 ($\mu\text{mol/g}$)
monomer yield	488	1827
dimer yield		
(5-5)	5	8
(5-5)	33	70
(4-O-5)	6	14
(β -1)	46	91
(β -1)	10	30
(β -5)	33	55
(β -5)	33	56
total	166	324

これらの画分のリグニン分析を行ったところ、正常材、あて材とも透析物には β -O-4 型構造が少なく、縮合構造が多いことが分かった。このことは、複合中間層 (正常材) や S1 層 (あて材) では、リグニン構造が S2 層と異なり、縮合型構造が多いことを示している。

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト

[論文発表リスト]

S. Imamura, M. Hosokawa, Y. Matsushita, D. Aoki, K. Fukushima, M. Katahira. Quantitative analysis of the β -1 structure in lignin by administration of [ring-1- ^{13}C]coniferin. *Holzforschung*, online published, DOI: 10.1515/hf-2023-0100

表2 あて材のチオアシドリシス分析結果 (モノマー)

	透析物 ($\mu\text{mol/g}$)	切片 ($\mu\text{mol/g}$)
total	248	1066
G unit	211	1029
H unit	37	37
H/G	0.15	0.04

表3 あて材のチオアシドリシス分析結果 (ダイマー)

	透析物 ($\mu\text{mol/g}$)	切片 ($\mu\text{mol/g}$)
G-G (5-5)	0	27
G-G (β -5)	0	22
G-G (β -1)	2	31
G-G (4-O-5)	0	4
G-G (β - β)	0	3
H-G (5-5)	0	2
H-G (β -1)	0	0
total	2	89

有機材料アブレーション時の表面反応に対する 化学的アプローチ

藤岡 隼¹, 中嶋 宇史¹, 築山 光一², 全 炳俊³

¹ 東京理科大学総合研究院ナノカーボン研究部門

² 東京理科大学理学部

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

近年、様々な分野で金属材料に替わり、軽量化等、様々なメリットのある樹脂材料の導入が進み、その加工（アブレーション）にはレーザーが多用される。適切な加工法開発は軽量・機能的な材料の普及を促進し、エネルギーの有効活用へ繋がると考えられる。樹脂材料は5~20 μmの中赤外領域に構造に起因する複数の分子振動モードが存在し、光吸収を起こす。しかし、既存のレーザー加工機に実装される光源の発振領域は紫外・可視領域が殆どで（光吸収に乏しい）、中赤外領域に発振する光源は稀である。この為、光吸収を伴う加工が有利であることは既知であるが、光吸収を伴う赤外領域におけるレーザー加工技術は未確立である。樹脂の光吸収は赤外領域に多数存在するが、炭酸ガスレーザー（10.6 μm）を除いて赤外領域に発振する光源を実装する既製品のレーザーは皆無であり、炭酸ガスレーザーを含め樹脂の光吸収に合致するケースは極めて少ない。また、光吸収の波長は樹脂によって異なる複数のピークとして出現する為、全てに対応するレーザーの複数製作は現実的ではない。これらの原因の為、赤外レーザーを用いた切削加工に関する知見は殆ど報告されていない（Sandeep Revi et al, *Procedia Manufacturing* 34 (2019) 316-327）のが現状である。また、加工時の反応機構も未だ不明な点が多く、この解明はレーザー加工のパラメータ決定に大きな貢献をもたらすと考えられる。本拠点における過去3年間の共同利用・共同研究において、様々な種類の樹脂基板に分子の振動準位に対応する赤外レーザーを照射し、波長と加工深さの相関やアブレーション時発生気体の同定を進め、知見を得た。樹脂サンプルの中でもエチレン骨格のハロゲン置換高分子においては難加工性を示す化合物が多く、これまで多種類のサンプルを供試した。一連の実験から得られた結果を踏まえて、本年度はこの種のサンプルを対象として、アブレーション時の気体発生条件を詳細に追跡し、アブレーション時における反応を解明することとした。

【方法】

1, エチレン骨格のハロゲン置換高分子化合物として PCTFE (Poly Chloro Tri Fluoro Ethylene) を被照射サンプルとして選定した。予め FT-IR スペクトルを測定しした FT-IR スペクトルから樹脂サンプルの吸収ピーク波数を算出した。

2, サンプルをガスセルに封入し、ターボ分子ポンプで 2.0×10^{-2} Pa まで減圧した。ガスセルは2軸の対になっている窓から構成されており、1軸には KBr 窓が、もう1軸には BaF₂ 窓材が装着されており、それぞれ照射用、FT-IR 測定用となっている。吸収ピークと共鳴する波長 (8.4 μm, $\nu_{as}CF_2$ に対応) 照射後にガスセルを FT-IR 装置内に設置して発生した気体の FT-IR スペクトルを測定した。照射条件と発生気体の相関を追跡する為、①パルスエネルギー42 mJ における照射パルス数依存性 (60, 120, 180, 240, 360, 600 puls), ②照射パルス数 360 puls におけるパルスエネルギー依存性 (16, 26, 42 mJ) の条件下で実験を行った。②においては、パルスエネルギーは光路内に偏光子を挿入し、減光させることにより照射エネルギーを変化させた。

【結果・考察】

上記①, ②で得られた発生気体の赤外吸収スペクトルを示す (Fig. 1~6)。Fig. 1-3 は①に、Fig. 4-6 は②に対応している。PCTFE に 8.4 μm (ν_{CF}) の FEL を照射した後は 1327, 1212, 1060 cm^{-1} に主要なピークが認められ、CF₃Cl が生成していると考えられる。60 plus では 898 cm^{-1} のピークは不鮮明であるが、240 puls からはピーク形状が明確となってきている。また、照射パルス数の増加と共に主要な気体由来のピーク高さは増加して鮮明なピークとなっている。一方、照射エネルギーは 16 mJ と 26 mJ ではピーク高さに差は殆ど認められないが、42 mJ 照射時のそれは他の低いエネルギー2つよりも低くなっている。1866, 846 cm^{-1} のピークが不明瞭となっていることから、発生気体

の構造に変化が起こっている可能性が示唆される。以上の結果より、PCTFE においては、照射パルス数は 240 plus, 照射エネルギーは 16 mJ が最適であると考えられる。今後、同様の実験を行う際に、今回得られたパラメータが有用であると考えられる。

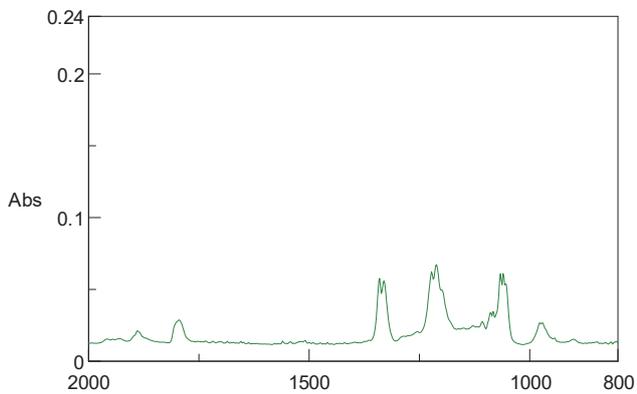


Fig. 1 60 puls 照射後

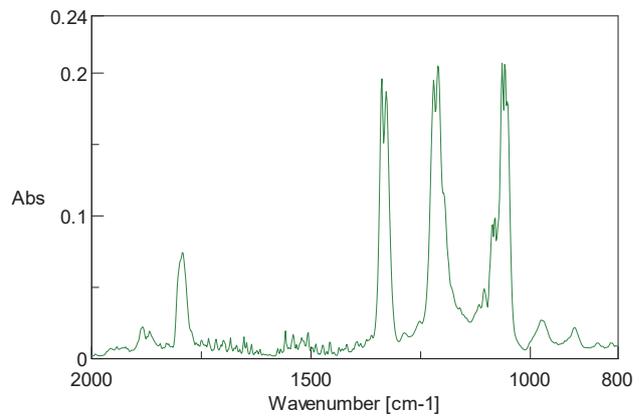


Fig. 4 16 mJ 照射

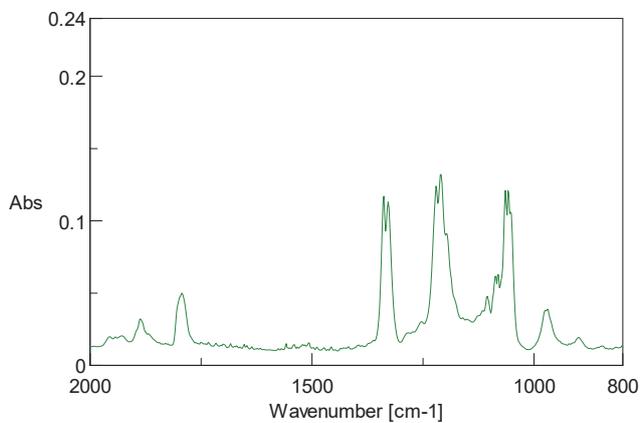


Fig. 2 360 puls 照射後

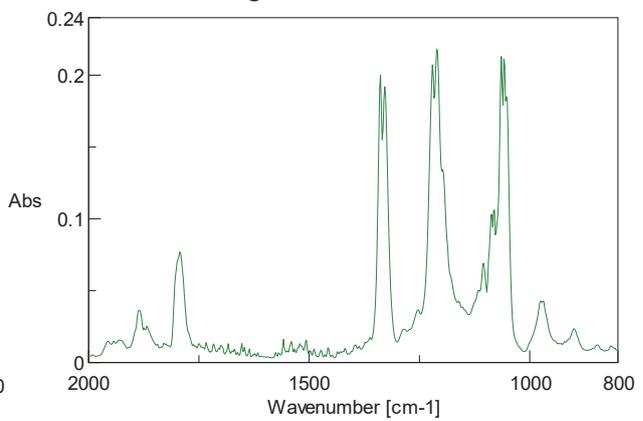


Fig. 5 26 mJ 照射後

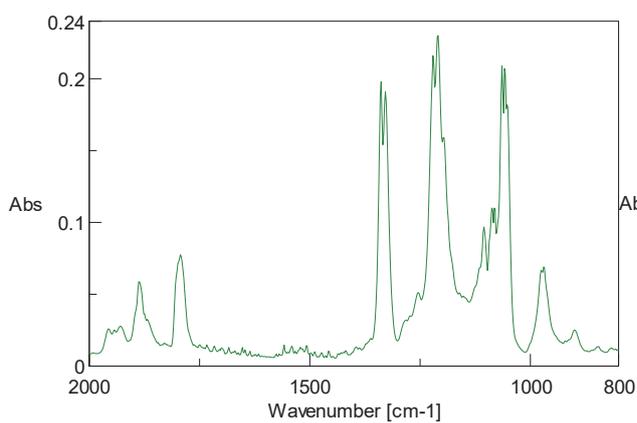


Fig. 3 600 puls 照射後

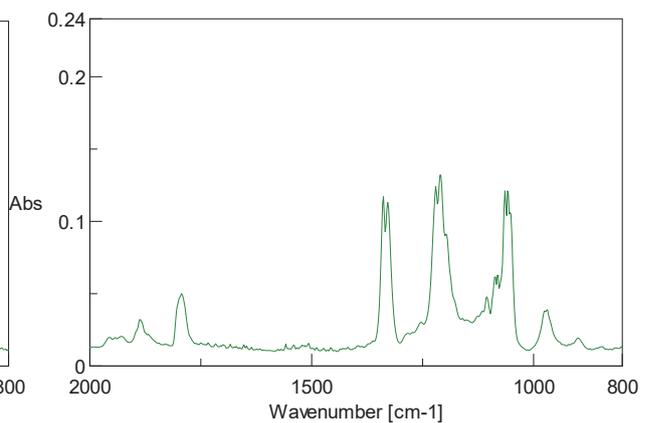


Fig. 6 42 mJ 照射後

形状自由度の高い強力超伝導バルク磁石の開発

元木 貴則¹, 仙波 実怜¹, 下山 淳一¹, 紀井 俊輝²

¹ 青山学院大学理工学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

REBa₂Cu₃O_y (REBCO, RE: 希土類元素) は液体窒素温度(77 K) を超える 90 K 級の高い臨界温度(T_c) を有する高温超伝導体である。磁場中での臨界電流密度(J_c)特性が他の超伝導材料に比べて優れており、高磁場応用に向けた材料開発が盛んに進められている。中でも、REBCO 溶融凝固バルクは、内部を周回する永久電流により永久磁石よりはるかに強い磁場 (最高で 17.6 T @~30 K [J. H. Durrell *et al Supercond. Sci. Technol.* (2014)]) を捕捉可能であることから、強力バルク磁石としての様々な応用が期待されている。超伝導バルク磁石の応用には強磁場だけでなく、磁場の高い均質性や様々なバルクの形状が求められる。例えば、アンジュレーター用途には半月状の、卓上型の小型 NMR 装置には中空リング状の均質なバルクが必要である。従来一般的なバルクは、REBCO ペレット表面中心に小型の種結晶を設置し、溶融状態から徐冷することで種結晶を核としてバルク全体を 2 軸配向させる Top-Seeded Melt Growth (TSMG) 法により育成されてきた。この方法では、円柱状や角柱状といった単純な形状のバルクしか得られない。複雑形状のバルクはこれらバルクを機械的に加工することで成形されるが、クラックの発生といった機械的損傷が課題となっている。また、種結晶を起点とする 3 次元結晶成長機構であるため、大型化が困難で再現性、均質性が低いという課題を有する。このような課題に対して、我々は希土類元素の異なる REBCO の部分溶融温度(包晶温度, T_p) の差を利用して大型溶融凝固バルクを種結晶として一方向のみに結晶成長させる一方向溶融成長(Single-Direction Melt Growth, SDMG) 法を開発して報告してきた[T. Motoki *et al., Supercond. Sci. Technol.* (2022)]。この方法は、結晶成長が鉛直一方向のみに進行するためバルク形状の自由度が高いだけでなく、大型化も容易で均質なバルクを再現性良く得ることができる。最近、この SDMG 法を用いた高機能なリングバルクの直接育成に成功し、77 K におけるリング内磁場の世界記録~1.8 T を達成した[T. Motoki *et al., Appl. Phys. Express* (2023)]。SDMG 法 REBCO 溶融凝固バルクの捕捉磁場特性はこれまで液体窒素浸漬下(77 K) でのみ評価してきたが、実際の応用が想定される 60 K 以下での中低温における 2 次元的な捕捉磁場特性は評価できる設備が世界的にも限られている。本共同研究により、強磁場ソレノイドとヘリウム連続フロークライオスタットを活用することで、SDMG 法 DyBCO バルクの低温捕捉磁場特性を昨年度はじめて評価した。

2. 実験方法

日本製鉄社製 EuBCO 溶融凝固バルクを切り出して seed plate とし、EuBCO よりも包晶温度の低い RE を用いて、様々な形状の REBCO ペレット(RE = Y, Gd, Dy) を seed plate にのせ SDMG 法により溶融凝固し REBCO バルク磁石を育成した。REBCO ペレットには、機械的強度向上と T_p の低下のため 10 wt% の Ag₂O を添加している。一例として、直径 35 mm の円柱もしくはリング状ペレットを用いて育成した YBCO バルクの外観を図 1 に示す。育成したバルクは seed plate から切り離し、酸素雰囲気における長時間の低温アニールを行うことでキャリア量を最適ドープ状態とした。さらに、直径 24.0 mm となるよう研磨し新たに設計した窒化アルミニウム(AlN)製のサンプルホルダに固定し、捕捉磁場特性を評価した。

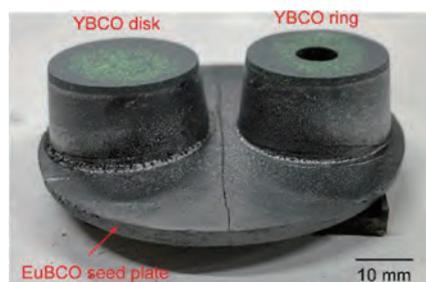


図 1 SDMG 法を用いて EuBCO seed plate 上に育成し YBCO 溶融凝固バルクの外観

図 1 SDMG 法を用いて EuBCO seed plate 上に育成し YBCO 溶融凝固バルクの外観

3. 結果と考察

昨年度の低温評価の結果より、試料ホルダーに無酸素銅を用いた場合は、バルク着磁評価の際の磁場変動時にホルダーにも誘導電流が誘起され捕捉磁場が低く評価される可能性が示唆された。そこで、今年度は絶縁性の AlN ホルダーを新たに開発し、図 1 の左に示す円柱状の YBCO バルクを直径 24 mm に加工し、予察的な実験として液体窒素浸漬下における捕捉磁場特性の AlN ホルダーの有無の影響を評価した。図 2 (a)に AlN ホルダーの外観を、図 2 (b)および(c)にそれぞれホルダーなしおよび AlN ホルダー装着後に測定したバルク表面の 77 K における捕捉磁場分布を示す。AlN ホルダーを用いることで、捕捉磁場の低下は全く見られず、低温測定時の試料ホルダーとして AlN が適していることを実証した。今年度中にこのホルダーを用いた低温捕捉磁場特性評価を実施予定である。

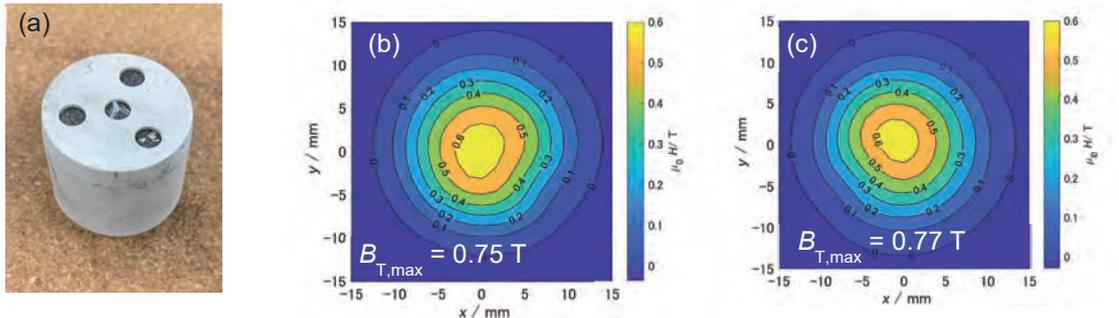


図 2 バルク装着後の AlN ホルダーの外観(a), YBCO バルクのみ(b)もしくは AlN ホルダー装着後(c)に評価した 77 K における同一の YBCO バルク表面の捕捉磁場分布

また、大型化や様々な形状のバルクを育成する試みの一環として、図 3 (a)に示すような一辺 50 mm の大型の角柱状の金型を設計開発し、現在成型、熱処理による大型角柱状のバルク育成(図 3(b))を進めている。得られたバルクを複数枚並べて大型の seed plate とし、さらに大型のバルクを育成する試みも進行中である。

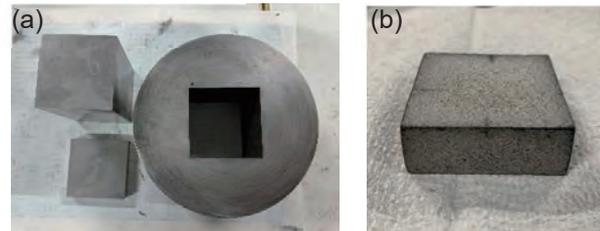


図 3 設計開発した 50 mm 角金型(a)と、金型を用いて成型後緻密化熱処理した GdBCO バルクの外観(b)

[論文発表リスト]

- T. Motoki, M. Miwa, M. Semba, J. Shimoyama, “Greatly Improved Trapped Magnetic Fields of REBCO Melt-Grown Bulks Through Reductive High-Temperature Post-Annealing”, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 33, 6800205, 2023, in press
- T. Motoki, M. Semba, J. Shimoyama, “Direct fabrication of high-quality ring-shaped REBa₂Cu₃O_y bulk magnets by the single-direction melt growth (SDMG) method”, Appl. Phys. Express, Vol. 16, 095501, 2023, in press

[受賞、プレス発表等]

- CONECTUS Award (EUCAS 2023), 2023/9/7, Takanori Motoki, "Development of homogeneous and high-performance REBCO bulks with various shapes by the single-direction melt growth (SDMG) method"

[口頭発表リスト]

- Takanori Motoki, Mirei Semba, Shin-ichi Nakamura, Toshiteru Kii, Jun-ichi Shimoyama, “Advancements in Single-Direction Melt Growth (SDMG) for Preparation of Large and Uniform REBCO Melt-Textured bulks with Various Shapes”(Invited), MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting, 2023/12/16, Kyoto, Japan
ほか 6 件

小型マイクロ波高純度負イオン源の開発と ナノプロセスへの応用

比村治彦¹, 西尾昂¹, 輦津匠人¹, 丹波天晴¹, 堀江凌矢¹, 稲垣滋²

¹京都工芸繊維大学電気電子工学系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

核融合エネルギーの開発研究に付随して見出された学術的知見を他分野へと応用する試みが近年さかんに議論されている（NIFS ユニット検討会、他（2020-2022））。本提案は、核融合プラズマ加熱法の一つ、NBI 加熱法で用いられる水素負イオンを電子デバイス分野での超薄膜の膜質向上に対して寄与させることの可否について調べるために、小型でマイクロ波を用いた不純物のない水素負イオン源を開発し、実際に照射試験を行うものである。

水素負イオンはヒドリドと呼ばれる化学的活性度の高いラジカルである。このヒドリドの反応力が原子層スケールの超薄膜内でも発現する場合、例えば窒化膜生成時にアンモニアガスから予期せずに混入する水素原子をその超薄膜から効率的に引き抜けることになる。これにより膜質が向上するので、超薄膜をさらに薄くできる。これはデバイスの小型化・省電力化に直結する。また、核融合エネルギー開発で培われた水素負イオンをエレクトロニクス分野に応用できれば、当該分野のスピノフの一つになる。これらのゴールは、どれもゼロエミッションエネルギー研究が目的とする革新的技術の開発に寄与するものである。

しかしながら、水素負イオンを用いた超薄膜の膜質改善試験は、我々の研究室が初めてその端緒についた所であり、学術的に未開拓である。この技術開拓には NBI 加熱装置のノウハウが不可欠であるが、申請者の研究室はそのノウハウを有していない。そこで、このノウハウに通じておられる京大ヘリオトロングループとの共同研究で本提案を実施する。

上記のスピノフを狙う装置の技術的ポイントは、DC アークではなく不純物フリーなマイクロ波を使う点、そして、大型ではなく小型である点、セシウムフリーの体積生成の3点である。これらは負イオンの生成難易度が高くなることを意味しており、これらの点にも技術的進歩が得られることが期待される。

2. マイクロ波を用いた体積生成負イオン源の試作と小型負イオン引き出し機構の開発

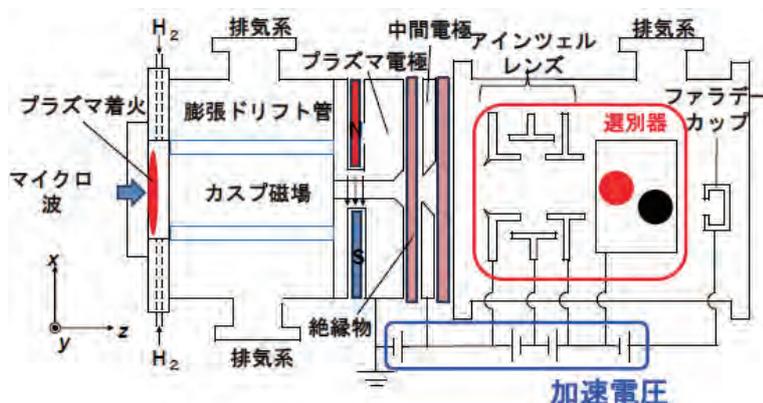


図1 900 MHz 帯マイクロ波を用いた小型負イオン源の鳥観図。左端のセラミックス盤を通してマイクロ波でプラズマを生成して、体積生成で負イオンを作り、その負イオンのみを選別して引き出す構成がとられている。

図1は、マイクロ波を用いた体積生成負イオン源をサイドオンから見た鳥観図である。装置の左側から 900 MHz 帯のマイクロ波がセラミックス盤を介して右側の中空型円筒真空容器内に入る。セラミックス盤の直下にガスが入るように、フランジの側面に電磁バルブが取り付けられている。この電磁バルブから主として水素ガスを入れて動作試験が行われている。

プラズマが着火する場合、プラズマは中空型円筒真空容器内に張られている多極カスプ磁場により、動径方向に膨張することが極力抑えられている。これで真空容器内壁でのプラズマ

損失を抑制し、プラズマ密度の低下を回避している。一般に、プラズマ密度を高く維持することは、プラズマの電子温度を下げる効果を持つことが知られており、同様の効果の発現が期待されている。ことがかつ、右方の1対の永久磁石で張られている磁気フィルター領域により、その磁気フィルターを通過できるのが低速電子と振動励起分子になる。プラズマにならなかったガスは、中空型円筒真空容器内で膨張させる。これで右方にプラズマが流れ出る。

3. シミュレーション

図2は、水素負イオン引き出しのためのシミュレーション結果の一例である。このシミュレーションでは水素負イオンだけが選別できて右方に引き出されていることがわかる。この設定値を実験での基準値として、実際の印加電圧や磁束密度の最適値を求めていく手法をとる。

4. 初期実験結果の一例

図3は、水素負イオンを引き出した時に、中間電極に流れ込む電流値の時間変化を表している。この中間電極でのみ水素負イオンの出力電流が顕著に測定されるが、その値はシミュレーションの10分の1程度にとどまっている。この結果は、プラズマ電極から射出される際の発散角がシミュレーションでの仮定値より大きいことを強く示唆している。現在、この発散角を小さくするための改造をプラズマ電極に施している。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

1. 西尾 昂 他, “コンパクト選別器による高周波プラズマからのH-イオンの選別・引き出し実験”, プラズマ・核融合学会, 2023年11月30日, アイーナ・いわて県民情報交流センター, (ポスター)
2. 梶津 匠人 他, “効率的な反応性負イオン生成に及ぼすガイド磁場の効果”, プラズマ・核融合学会, 2023年11月30日, アイーナ・いわて県民情報交流センター, (ポスター)
3. 堀江 凌矢 他, “レーザー光脱離を用いた負イオン量を最大にするオペレーションの実験的探索”, 応用物理学会, 2023年9月21日, 熊本城ホール
4. 丹波 天晴 他, “反応性負イオンビームの引き出し装置の開発及びフラックス計測”, 応用物理学会, 2023年9月21日, 熊本城ホール

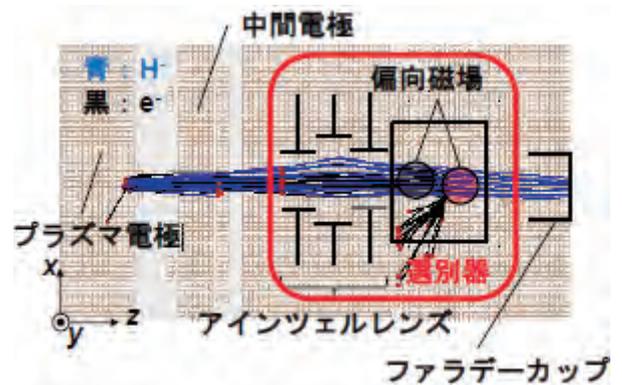


図2 水素負イオンの軌道シミュレーション例。このシミュレーションには自己電場も考慮されている。シミュレーションでは特定のイオンのみが確かに通過している。

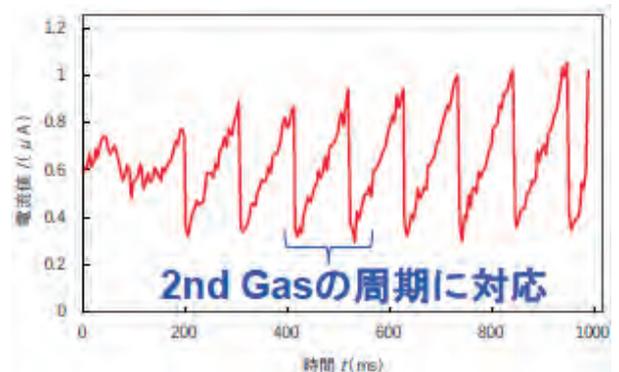


図3 中間電極には水素負イオン引き出し周期に応じた信号が観測される。しかしながらその電流値は $\sim 1\mu\text{A}$ であり、これはシミュレーションから産出される期待値の10分の1程度である。

遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索

田中 陽一郎¹, 永田 崇², 杉本 千佳³

¹横浜国立大学研究推進機構機器分析評価センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

³横浜国立大学大学院工学研究院

1. 背景

バイオ燃料の利用増加に伴い、その合成の効率化と低価格化は重要な課題となっているが、その達成には、遺伝子組換えを用いたバイオ燃料産生生物によるエネルギー生成の高機能化が非常に効果的である。バイオ燃料産生に使われる多くの生物種で共通に利用可能な遺伝子発現調節法を開発すれば、様々なバイオ燃料産生法に応用できる。本研究では、ゼロエミッションエネルギーを達成するためのバイオ技術を利用したエネルギー生成の基盤技術として、新たな遺伝子発現調節法の開発を目指している。

本研究では、モデル生物として大腸菌を使用し、遺伝子発現調節に使用可能な四重鎖を同定し、四重鎖による遺伝子発現調節法の基盤を確立することを目標としている。遺伝子発現を調節可能な四重鎖の候補として、大腸菌ゲノム中の遺伝子発現調節領域に存在し、他の生物種でも保存されている四重鎖を形成すると推定される配列から選択した(表 1)。これまでに開発した原子間力顕微鏡(AFM)を用いた解析によって、MalK と OxyR が明確に四重鎖を形成し、YhiP と TufB は、より安定な条件で測定が可能な NMR によって四重鎖を形成しうるということがわかった。

四重鎖による遺伝子発現調節のレポータープラスミドによる評価系を作製し(図 1)、導入した各四重鎖による遺伝子発現調節能力を調べたところ、OxyR 及び MalK を導入したプラスミドでは、K⁺イオンをトラップして四重鎖を不安定化させるクラウンエーテル(18-Crown-6)と K⁺イオンと競合して四重鎖を不安定化する LiCl を加えることで GFP の発現が増加し、四重鎖によって抑制された遺伝子発現の解除が可能である結果が得られた。しかし、四重鎖を安定化させる試薬 TMPyP4 (5,10,15,20-tetra-(N-methyl-4-pyridyl)porphine)を加えても、MalK 及び OxyR による遺伝子発現の抑制は強くならなかった。そこで、試薬の添加による四重鎖の安定化について検討した。

表 1. 本研究で使用した DNA オリゴマー

Name	Sequence	Length (nt)	remarks
Cont15(16)	(T)TTGTTTGTGGTTTT	15 or 16	single strand
G3T	GGGTGGGTGGGTGGG	15	well-known quadruplex (parallel)
MalK*	CAGGGGGTGGAGGAT	15	expected quadruplex motif (Quad Base)
OxyR*	GGCGATGGAGGATGG	15	expected quadruplex motif (Quad Base)
RpsA*	GGCATGGAGCCAGGTGG	17	expected quadruplex motif (Quad Base)
YhiP*	GGATGGTATTGGAAGG	16	expected quadruplex motif (Quad Base)
TufB*	GGTAAGGGTGAGGTCGG	17	expected quadruplex motif (Quad Base)
GabP*	GGCCGGGTAAGGCGG	15	expected quadruplex motif (Quad Base)

* : DNA の名称は大腸菌ゲノム上で近傍に存在する遺伝子名

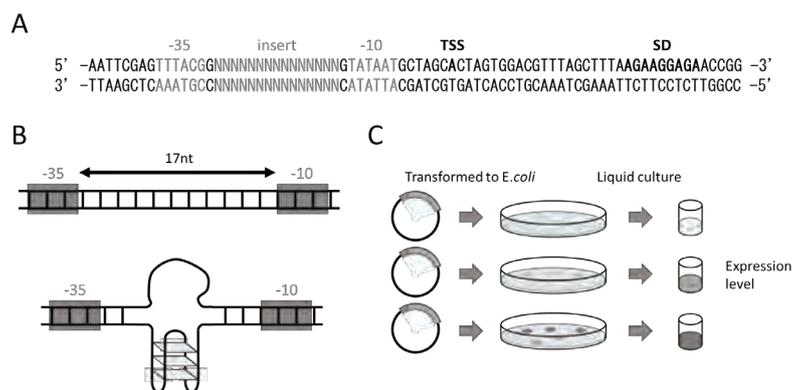


図 1. (A) 作製したレポータープラスミドのプロモーター領域。下流に GFP 遺伝子をコードしている。Insert 部分に四重鎖を導入した。(B) 四重鎖が遺伝子発現に及ぼすモデル図。(C) 作製したレポータープラスミドからの GFP 発現レベルを蛍光測定により評価した。

2. 方法

・非変性 PAGE (Polyacrylamide Gel Electrophoresis)

各 DNA 分子をバッファ(50mM KCl, 10 mM MgCl₂, 20 mM HEPES (pH7.0))で 0.5 μM に溶解し、95°C で 5 分間加熱後、8 時間で 15°C まで徐冷した。試料によって、10 μM となるように TMPyP4 または NMM (N-methyl mesoporphyrin IX)を加えた。16%変性ポリアクリルアミド TBE ゲル及び 14%ポリアクリルアミド TB(Tris-Borate)非変性ゲルにアプライし、泳動後四重鎖特異的に染色可能な Thioflavin T で染色してゲルを撮影した。その後、SYBR Gold 染色液で再度染色して撮影した。

3. 結果及び考察

非変性 PAGE の結果、MalK では変性 PAGE よりも高分子量側でバンドが検出され、さらに、四重鎖を染色する Thioflavin T でもバンドが染色された。また、同様に OxyR も染色され、四重鎖を形成していることを示す結果が得られた(図 2B)。さらに、四重鎖を安定化する 10 μM TMPyP4 存在下で泳動した場合、YhiP では Thioflavin T によってバンドが染色され、試薬による安定化によって四重鎖が形成されたことを示唆する結果が得られた(図 2C)。別の四重鎖を安定化する試薬である NMM でも同様の結果が得られた。YhiP は NMR によって四重鎖を形成していることを確認しているが、MalK や OxyR より安定性が低く、非変性 PAGE の条件では、四重鎖を安定化する試薬を加えた場合にのみ四重鎖を形成していると考えられる。

今後、これらの結果を踏まえて、OxyR と MalK の配列に変異を加え、安定性等の性質を変化させることで、発現を精密にコントロール可能な遺伝子発現調節法の作製をめざす。

さらに、YhiP については四重鎖を安定化することによって遺伝子発現を抑制する方法を検討する予定である。

4. 口頭発表リスト

- 1) Tanaka Y., Nagata T., Sugimoto, C., "Identification of quadruplexes that can regulate gene expression.", The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023 年 8 月 30 日, 京都, ポスター

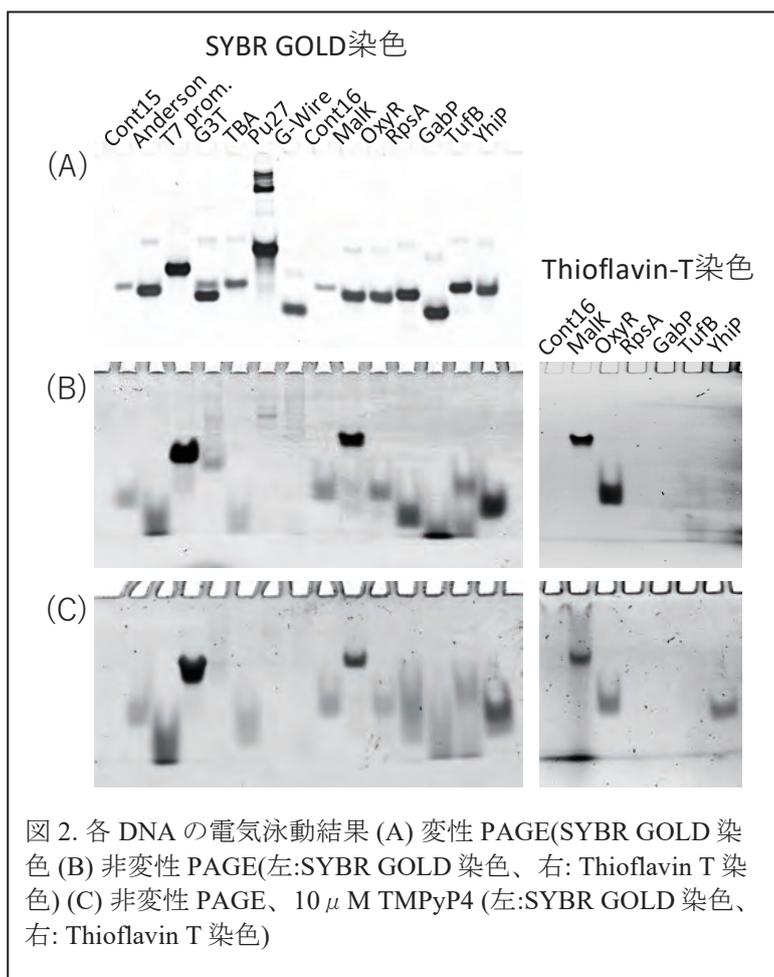


図 2. 各 DNA の電気泳動結果 (A) 変性 PAGE(SYBR GOLD 染色) (B) 非変性 PAGE(左:SYBR GOLD 染色、右: Thioflavin T 染色) (C) 非変性 PAGE、10 μM TMPyP4 (左:SYBR GOLD 染色、右: Thioflavin T 染色)

全固体 Li イオン電池における電極/電解質界面の現象解析、 および界面設計に関する研究

高橋 伊久磨^{1,2}, 梶 瑛裕¹, 渡邊 飛翔¹, 米山 麗凜子², 佐々木 一哉³, 八木 重郎⁴

¹千葉工業大学大学院 工学研究科

²千葉工業大学 工学部

³弘前大学大学院 理工学研究科

⁴京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

ゼロエミッションエネルギーである太陽光発電を有効活用に向けては、電力平準化のための蓄電システムが必要となる。この蓄電システムには、高容量、低コスト、および高温環境下で安全な性能が求められる。本研究では、従来の正極材料の2倍以上の容量を示し、コバルト含有量が少なく低コスト、かつ熱安定性の高いリチウム過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極と、酸化物電解質を組み合わせた上記条件を満たす全固体電池の開発を進めている。

Li-rich 正極は、電解液を用いた系では初回充電時に活物質表面で酸素脱離する特有の現象が生じ、充放電サイクル中に容量の低下、電圧低下する劣化が課題となっている。また、酸化物電解質は、熱的、化学的に安定であるが、Li 酸化物正極/酸化物電解質界面形成時の高温焼成において、Li イオン移動に高抵抗となる不純物相生成の課題が報告されている²⁾。そこで私たちは、Li-rich 正極と酸化物電解質を組み合わせて、酸化物電解質の被覆による Li-rich 正極表面からの酸素脱離抑制と高抵抗相生成の抑制を両立させた界面作製を目標とし、材料構成と作製プロセスの検討をしてきた。これまでに酸化物電解質であるガーネット型の $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、ペロブスカイト型の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (LLTO)、および NASICON 型の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) の粉末を作製、ペレット成型し、イオン伝導率を測定した結果について報告した³⁾。ここでは、最もイオン伝導率の高かった LLZO 電解質を基板として用い、Li-rich/LLZO 界面、および負極として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) /LLZO の界面を作製し、電池評価を行なった内容について報告する。

2. 実験

Li-rich 正極活物質には、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (Li-rich NCM) を用いた。正極と負極薄膜は、ゾルゲル法により合成した活物質粉末をエチルセルロースに分散させたスラリーを作製し、スピコート法により作製した。Li-rich NCM/LLZO 界面は、スピコートにより複数回塗布成膜し、150°C、15 分乾燥後、600°C、5 時間焼結を行った。LTO/LLZO 界面は、同様にスピコートにより複数回塗布成膜後、150°C、15 分乾燥し、600°C、10 時間焼結を行った。作製した Li-rich NCM/LLZO/LTO セルは、走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析分光法 (SEM-EDX) を用いて断面観察、および元素分析を行った。また、電流を一定に制御した充放電測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に Li-rich NCM/LLZO、LTO/LLZO 界面の SEM 像と EDX マッピング像を示す。スピコートにより作製した Li-rich NCM と LTO 薄膜は 30 - 40 μm であった。また、Li-rich NCM/LLZO、LLZO/LTO とともに界面に空隙や亀裂は見られなかった。LTO/LLZO 界面の LLZO 中に一部 Ti の存在が観察されるが、これは断面出しの際に LTO 粉末が付着したものである。以上から、EDX マッピングで観察できる領域においては、Li-rich NCM/LLZO 界面、LLZO/LTO 界面で不純物相や元素の偏析は見られなかった。

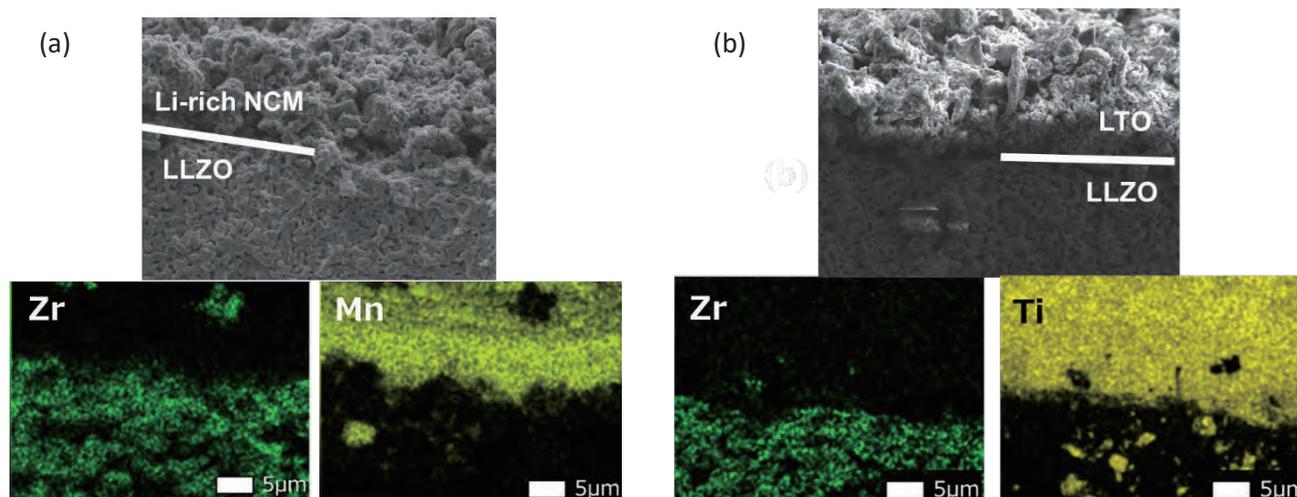


Fig. 1 (a) Li-rich NCM/LLZO、(b) LTO/LLZO 界面の SEM 像と EDX マッピング像

次に、5.0、7.0、および 10 μA で充電した際の充電特性を Fig. 2 に示す。横軸は、厚みから算出した正極の重量換算した容量である。一般的に、Li-rich 正極は充放電で 2.5 – 4.2 V vs. Li/Li⁺、LTO 負極は 1.8 V vs. Li/Li⁺ 付近にプラトーな電位を示すことから、本実験で用いたセル構成では 0.7 – 2.4 V 程度の電圧を示すと見積もられる。しかし、7.0 μA の微小電流で 2.5 V の高電圧を示しており、非常に高いセル抵抗が予想される。これは、LLZO 基板の厚みが約 1 mm と厚く、電解質抵抗が高いことによると考えている。

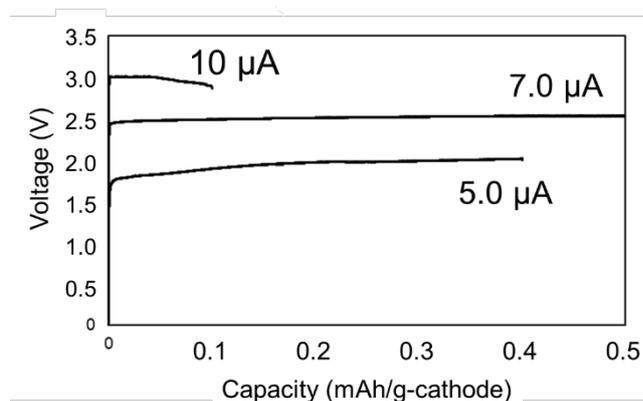


Fig. 2 Li-rich NCM/LLZO/LTO の充電特性

4. まとめ

LLZO を基板とした Li-rich/LLZO/LTO セルをスピコートにより作製し、SEM-EDX による断面観察、および定電流による電池性能評価を行なった。SEM-EDX 観察から、Li-rich/LLZO で不純物相のない均質な界面が形成されていることが確認できた。しかし、電池性能評価では微小電流による充電で高電圧を示し、これは LLZO 基板の高い抵抗が要因と考えている。今後は、酸化物電解質の薄膜化による低抵抗化を行ない、Li-rich/薄膜酸化物電解質界面を作製、評価していく予定である。

References

- 1) Ikuma Takahashi et al, ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 8118–8124
- 2) Younggyu Kim et al, Chem. Mater. 2020, 32, 1928-1943
- 3) 高橋伊久磨ら、2022 年度京都大学エネルギー理工学研究所 ZE 研究拠点 成果報告書 p.88-89

5. 論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

I. Takahashi et al., “Analysis and Design of Electrode/Electrolyte for All-Solid-State Li ion Battery”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy Kyoto University, August 30, 2023, Kyoto, Poster

好冷菌型ハイブリッド酵素による 結晶性セルロース低温分解システムの開発

堀内正隆¹, 片平正人², 永田崇²

¹北海道医療大学薬学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

現代社会における化石燃料の使用は、温暖化を引き起こす要因とされ、社会情勢の変化などによって、その供給の不安定性が生活や産業活動に与える影響は大きい。そのため、バイオマスに由来する代替燃料の生産性を向上させることが、喫緊の課題となっている。バイオマスを利用する際には、それぞれの地域の地形や平均気温に最適な戦略をとる必要があり、代表者が居住する北海道のように、バイオマスは豊富であっても、低温期間の長い地域では、既存の高温型酵素を用いた代替燃料の製造は高コストとなってしまう。

本研究では、研究チームがこれまでに確立したハイブリッド酵素作製のノウハウと、氷温で増殖する好冷菌の酵素群を組み合わせることにより、バイオマスの共通成分である結晶性セルロースをグルコースのレベルまで、低温域でも高効率に分解することのできる“好冷菌型ハイブリッド酵素”を開発し、低エミッション型バイオマス利用の基盤を構築することを目的としている。

2. 結果および考察

2023年度当初は、キャラクターゼーションの済んでいる好冷菌 *Sclerotinia borealis* 由来のβ-ガラクトシダーゼ (*sbBGL*) の結晶化に注力したが、*sbBGL* の結晶の形状が球状晶から変化しなかったことから、X線回折実験には至らなかった。また、セロビオヒドロラーゼ 2 (*sbCBH2*) については、低温でのセロビオース遊離活性が弱いことに加え、構造解析するには発現量が不十分であることから、引き続き生産条件を検討することにした。

そこでより良い好冷菌由来のセルラーゼを増やすべく、セルロースの還元末端側からセロビオースを遊離するセロビオヒドロラーゼ 1 (*CBH1*) と、セルロース表面にニックを入れる小型エンドグルカナーゼ (*EG3*) 遺伝子のクローニングおよびそれらの組換えタンパク質の生産を試みることにした (図 1)。

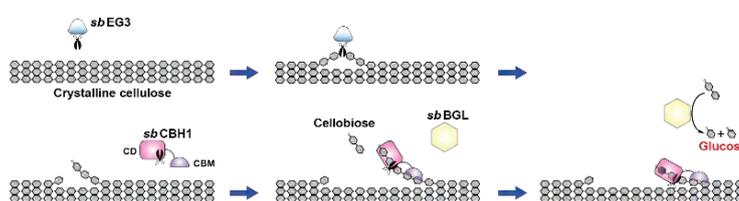


図 1 好冷菌型セルラーゼ *sbEG3*、*sbCBH1* および *sbBGL* による結晶性セルロースの協同的分解モデル

まず既知の *CBH1* である *Trichoderma reesei* *CBH1* (UniProt ID: P62941) のコード領域と相同性をもつ配列を、*S. borealis* のゲノム配列から DELTA-BLAST により探索した。その結果、2種類の *CBH1* 相同配列 ESZ95596.1 および ESZ96488.1 が見出された (図 2A)。*S. borealis* cDNA ライブラリーから、PCRによってこれらの遺伝子の増幅を試みたところ、ESZ96488.1 のみが増幅された。ESZ96488.1 の全長組換えタンパク質を *Brevibacillus* 中で発現させると、培地中に分泌されることが確認された (図 3A)。以後、このタンパク質を *sbCBH1* と呼ぶことにした。さらに *sbCBH1* の触媒ドメイン (*sbCBH1-CD*) のみも分泌発現させることに成功した。分泌量は培地によって異なり、TMNm 培地を用いた方が、SYNm 培地を用いた場合よりも分泌量が多くなることがわかった。

次に、既知の *EG3* である *T. reesei* *EG3* (UniProt ID: O00095) のコード領域と相同性をもつ配列を、*S. borealis* のゲノム配列から探索した。その結果、2種類の *EG3* 相同配列 ESZ95313.1 および ESZ95627.1 が見出された (図 2B)。*S. borealis* cDNA ライブラリーから、これらの遺伝子の増幅を試みたところ、ESZ95627.1 のみを得られた。配列分析の結果から、この cDNA は 3'末端側のスプライシングバリエーションであることがわかった。この断片を *Brevibacillus* において発現させると、培地中に分泌されることが確認された (図 3B)。以後、このタンパク質を *sbEG3* と呼ぶことにした。*sbEG3* も TMNm 培地を使用した方が、SYNm 培地に比べて分泌量が多くなることがわかった。

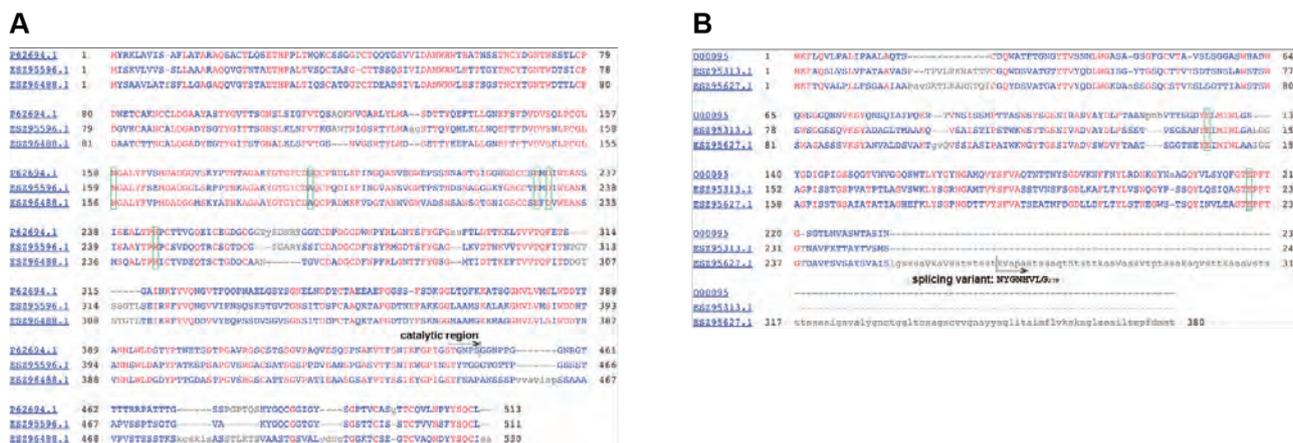


図2 DELTA-BLASTによる *sbCBH1* (A)および *sbBGL* (B) の探索

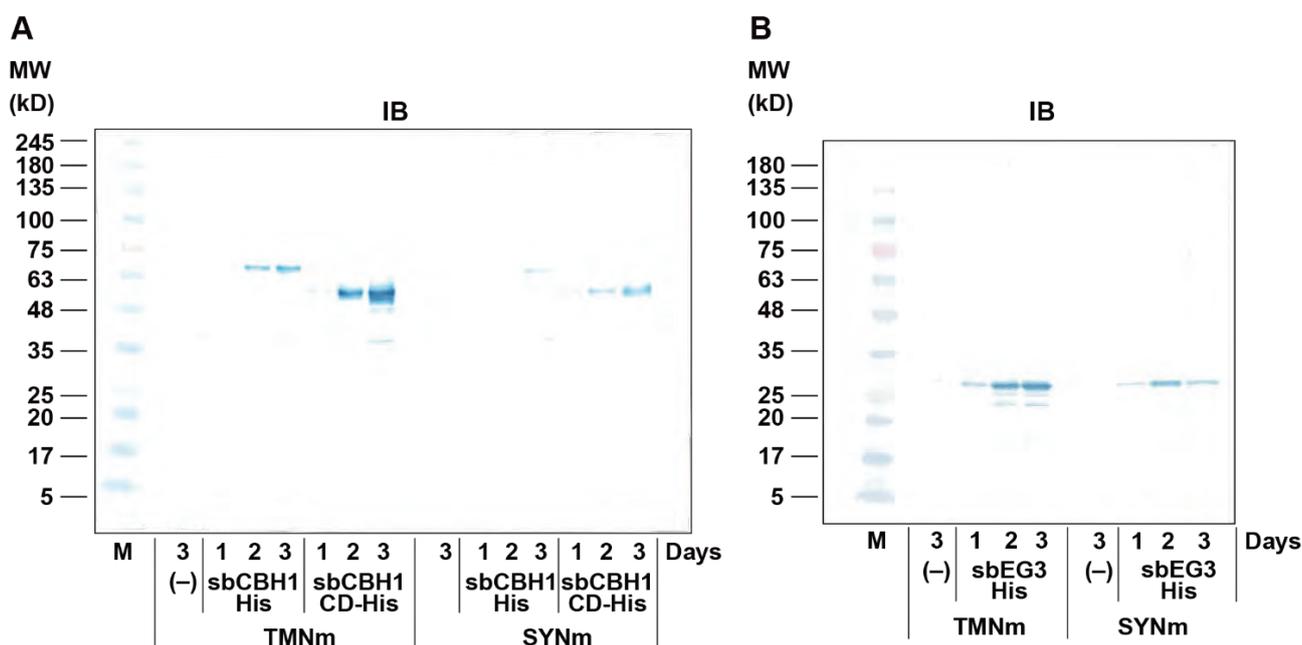


図3 *Brevibacillus* において分泌発現した *sbCBH1* (A)および *sbEG3* (B) のイムノブロットによる確認
TMNm 培地または SYNm 培地中で1~3日間振とう培養を行い、培地画分のみを回収し、各組換えタンパク質のC末端に付加した His-tag を、抗 His-tag 抗体により検出した。

3. 今後の方針

Brevibacillus による分泌発現に成功した *sbCBH1* と *sbEG3* について、低温活性の確認などのキャラクタリゼーションを進める。また、これまでに入手した好冷菌のセルラーゼ酵素群を融合させて、高効率な低温型ハイブリッドセルロース分解酵素を作製する。これらのハイブリッド酵素は精製時の利便性を考慮して培地中に分泌させ、その後、培地組成の影響を受けにくい GRP-tag とカードランビーズを用いたアフィニティシステムを利用して、低コストにハイブリッド酵素を精製する予定である。

4. 口頭発表リスト

M. Horiuchi, S. Kuninaga, I. Saito, M. Katahira, T. Nagata “Development of the crystalline cellulose degradation system consisting of the psychrophilic fungus-type hybrid enzymes.” The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, August 30th, 2023, (ポスター)

原子層ヘテロ構造体の物性解明

岡田晋¹, 松田一成², 高燕林¹, 丸山実那¹

¹筑波大学数理物質系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 六方晶窒化ホウ素に埋め込まれたグラフェンネットワークの電子物性 (文献[1])

原子層物質合成技術の発展により、種々の原子層物質からなる複合構造が注目されている。面内で六方晶窒化ホウ素 (hBN) とグラフェンからなる複合構造は、その典型的な構造として知られている。ここでは、三角形を有する炭化水素 ($[n]$ triangulene: n は三角形の各辺に包含される6員環数) を重合させることによって得られる2次元炭素蜂の巣格子ネットワークが埋め込まれた六方晶窒化ホウ素のエネルギー安定性と電子構造の探索を行った [図 1]。その結果、すべての構造において、グラフェンと hBN の境界に局在した状態に起因する平坦バンドがフェルミレベル近傍に出現することが明らかになった。この平坦バンドは、境界局在状態による0次元的な電子/正孔系に起因するものであり、境界の制御により、ヘテロ構造上の電子/正孔系の次元性を制御できることを明らかにした。また、詳細な電子構造は、グラフェンネットワークを構築する triangulene の種類と組み合わせに依存する。すなわち、同種の triangulene を重合させたネットワーク構造と hBN からなるヘテロ構造は 0.7eV の直接バンドギャップを有する半導体であるのに対して、異種 triangulene の組み合わせからなるヘテロ構造はフェルミレベルに平坦バンドを有する金属、もしくは狭いバンドギャップを有する半導体であることが明らかになった。

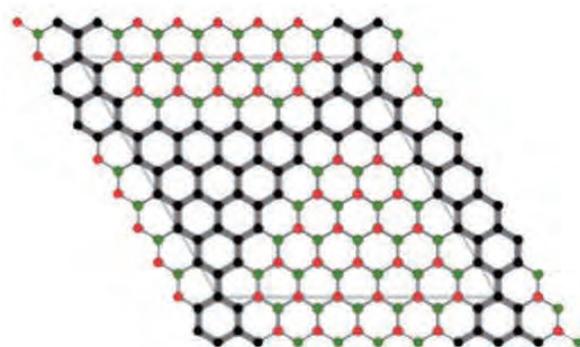


図 1. グラフェン/hBN 面内ヘテロ構造の例。グラフェン領域は[4]triangulene と[2]triangulene が蜂の巣状に配置された構造を有する。黒、赤、緑の丸はそれぞれ、炭素、窒素、ホウ素を表す。

2. 2層 WS₂/MoS₂ 面内ヘテロ構造の電子構造 (文献[2])

WS₂ と MoS₂ が面内で接合したヘテロ構造遷移金属カルコゲン化合物では、その境界において比較的急峻なバンドベンディングが形成され、両者の間でタイプ II のバンド端配列が実現される。ここでは、それぞれ 1.6nm の幅を有する WS₂ 帯と MoS₂ 帯からなる2次元超格子構造の2層積層構造を考えた。積層の際、超格子の方向を互い違いにすることにより、W/W, W/M, Mo/S, Mo/Mo の4通りの面間遷移金属原子の配置が実現される (図 2)。この4通りの面間金属配置を反映して、この系では拡張されたタイプ II のバンド端配置が出現する。すなわち、価電子帯におけるバンド端は、W/W 領域が最も浅く、W/Mo 領域、Mo/W 領域、Mo/Mo 領域の順で深くなる。他方、伝導帯端は Mo/Mo 領域に存在し、Mo/W 領域、W/Mo 領域、W/W 領域の順で浅くなる

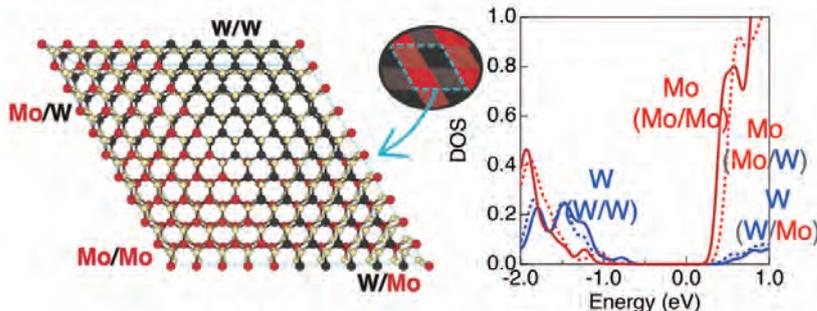


図 2. 2層 WS₂/MoS₂ 面内ヘテロ構造のユニットセル (左図) と局所状態密度 (右図)。原点はフェルミエネルギーに対応。

ることが明らかになった(図2)。この結果は、この系に電界効果によるキャリア注入を行うと、キャリア密度の増加に伴い、蓄積キャリアの次元性が0次元→1次元→2次元と連続的に変化することを示唆したものであり、実際、電界効果による当該系状のキャリア次元性の制御が可能であることを予言した。

3. 2層ヤヌス WSe の物性探索 (文献[4])

異なる上下のカルコゲン原子層により遷移金属原子層を挟まれたヤヌス遷移金属カルコゲン化合物は、新たな原子層内ヘテロ構造として注目を集めている。特に、上下の異なるカルコゲン原子に起因する原子層鉛直方向の電場は、多くのユニークな物性現象を引き起こすことが知られている。ここでは、2層ヤヌス WSe に注目し、その積層構造と電子構造を明らかにした。特に、物性の層間カルコゲン原子配置依存性に注目した解析を行った。層間距離と層間束縛エネルギーについては、カルコゲン原子のイオン半径に依存し、WSe が本質的に有する分極の影響は小さいことが明らかになった。他方、電子構造については、面鉛直方向の分極に起因するバンド構造の変調が誘起されることが明らかになった。特に、ヘテロ界面が存在する場合、面間で並行な分極により、上下層のバンドの混成が抑制され、上下層間でタイプ II のバンド端配置が誘起されることが明らかになった。

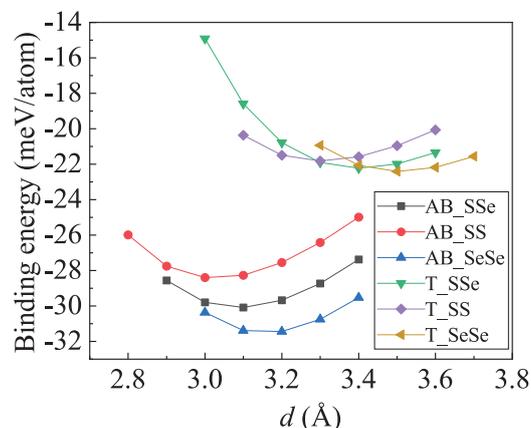


図3. 2層 WSe の層間距離と層間束縛エネルギーの層間距離依存性。

4. 業績リスト

「論文発表リスト」

- [1] H. Zhang, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, Electronic structure of covalent networks of triangular graphene flakes embedded in hBN, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 025001 (2023).
- [2] M. Maruyama, N. Ichinose, Y. Gao, Z. Liu, R. Kitaura, S. Okada, Gate-Induced Trans-dimensionality of Carrier Distribution in Bilayer In-plane Heterosheet of MoS2 and WS2 for electronics applications, *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 5434 (2023).
- [3] N. Sultana, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Electronic structure of graphene thin films under an external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 075001 (2023).
- [4] Y. Gao, S. Okada, Energetics and electronic structure of bilayer Janus WSe, *Appl. Phys. Express* **16**, 075004 (2023).
- [6] H. Zhang, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Trans-dimensionality of electron/hole channels in multilayer in-plane heterostructures comprising graphene and hBN superlattice, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2024). (DOI: DOI 10.35848/1347-4065/ad1718)

「口頭発表リスト」

- [1] M. Maruyama, Field-induced structural modulation of WS2 thin films, 招待講演, The 65th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 9月4-6日(2023) 博多.
- [2] M. Maruyama, Field-effect on two-dimensional materials and their complexes, 招待講演, The 23rd International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 6月4-9日(2023), Arcachon (Bordeaux).
- [3] 丸山実那, vdW ヘテロ構造体の電子物性, 招待講演, 第11回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会, 8月30日(2022) 東京都立大学.
- [4] 丸山実那, 遷移金属カルコゲン化合物ヘテロ構造体の電子物性, 招待講演, MOS デバイス・メモリ・パワーデバイス高性能化-材料・プロセス技術(応用物理学会シリコンテクノロジー分科会), 6月21日(2022) 名古屋大学.

二次元ヘテロ構造の高効率創出法の開発

奥田 純平¹、寺西 開知²、宮内 雄平²、北浦 良¹

¹物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

二次元物質(図1)を構成要素とする多彩な積層・接合構造(二次元ヘテロ構造)の科学が大きく発展し、そのインパクトは基礎科学にとどまらず、太陽電池などのエネルギー技術への応用に渡る広範なものとなっている。これら広範囲にわたる可能性を拓いていくためには、二次元ヘテロ構造の優れたポテンシャルを最大限に発揮させることが必要不可欠であり、ここで重要な役割を果たすのが、「清浄な積層および接合界面をもつ二次元ヘテロ構造を作製し、それを様々なデバイスに組み込む技術」である。しかしながら、広く用いられている手法は歩留まりが極めて悪く、現状では多くの研究で二次元ヘテロ構造およびデバイスの作製過程がボトルネックとなっている。特に、基板によって支えられている二次元ヘテロ構造とは異なり、その架橋構造は作製過程で壊れやすく、架橋構造ならではの物性探索やデバイス開発において大きな障害となっている。

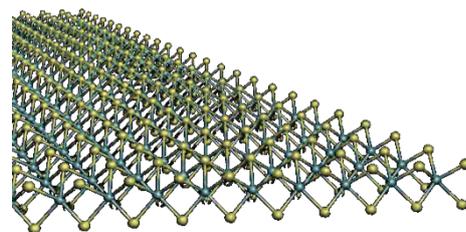


図1 代表的な二次元物質の一つである遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)の構造

以上の背景を踏まえ、本研究では二次元ヘテロ構造の作製過程、特に架橋構造の作製法を開発し、ピエゾ素子を組み込んだデバイスと組み合わせることで、ひずみ制御による機能開拓「ストレイントロニクス」への展開を図った。

2. 実験

本研究で用いたのは、ピエゾ素子と T 型貫通スリット入り基板を組み合わせたデバイスである(図2)。このデバイスでは、ピエゾ素子の伸縮によってスリットに架橋された二次元ヘテロ構造に引っ張りひずみが印加される。スリット幅が約9mmであるのに対しピエゾ素子は0.1nmの分解能で伸ばすことができるため、原理上は0.001%近い精度でひずみ印加が可能である。二次元結晶(MoS₂など)およびスリット入り基板は、粘着性テープを用いた機械的剥離法およびフォトリソグラフィ/ウェットエッチングによってそれぞれ作製した。また、鍵となる二次元ヘテロ構造の架橋構造を作製には、ポリマースタンプを用いた乾式転写をベースとする方法を適用した。作製したデバイスを用いたひずみ印加の評価は、顕微ラマン分光および光電流の測定によって行った。

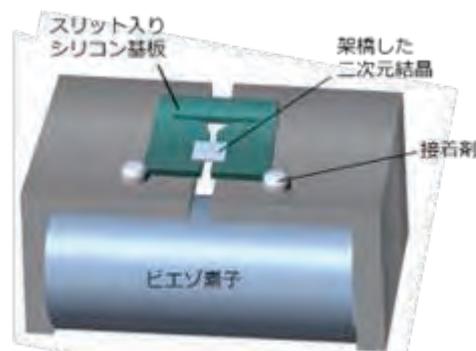


図2 本研究で用いたデバイス構造。架橋構造が中央に配置されている。

3. 結果と考察

架橋デバイスの作製における最大の問題は、スリットに架橋した二次元結晶が壊れやすいという点にある。ここで、六方晶窒化ホウ素(hBN)とのヘテロ積層構造を用いることで、たとえ極薄の二次元物質であっても構造が安定化され、架橋構造が作製できると期待される。なお、hBN とのヘテロ積層構

造とすることは、環境効果の低減を通して二次元物質の高品質化にもつながるため、一挙両得である。

もう一つの大きな問題に、二次元ヘテロ構造と基板の接触面積が小さく、溶媒を用いたポリマー除去プロセスで基板から剥がれてしまうということがある。この問題は、基板へ金を蒸着することによって基板と二次元ヘテロ構造との相互作用の増強した。なお、蒸着した金は光電流計測の際に電極として利用することができるため、こちらも一挙両得である。このようにして作製した架橋デバイスの光学顕微鏡像を図 3 に示しておく。

作製した架橋ヘテロ構造へのひずみ印加を、ラマン分光測定によって評価した。ラマンスペクトルには、今回用いた MoS_2 に特徴的なラマンバンド(A_{1g} モードおよび E_{2g} モードなど)が現れた。他のバンドとの重なりが小さな E_{2g} モードに着目して引張に対するラマンシフトの変化を調べたところ、スリット幅が広がるにつれてラマンモードが低波数シフトすることが確認できた(図 4)。この低波数シフトは、結合長の伸びによってばね定数が小さくなったことに対応しており、本研究で開発した方法がひずみ印加の一手法として機能することを示している。

また、光起電力の測定ではひずみの変化に応じて光電流が増減することが確認できた。詳細はこれから調べる必要があるが、ひずみ印加による対称性の破れが光起電力の出現に関わっている可能性がある。今後は光起電力とひずみの関係を精密に調べるとともに、本研究で確立した動的ひずみ印加手法をモワレ超格子を含む種々の二次元系に適用し、ひずみに起因する様々な物性開拓を進めていきたい

[口頭発表リスト]

Kitaura, Ryo, “2D-materials-based Heterostructures”, 参加者概数 100 名, MANA International Symposium 2023, Nov. 9th 2023, Ibaraki, Japan

Kitaura, Ryo, “Modulated Spectroscopy for Probing Excitonic States of 2D Systems”, 参加者概数 80 名, 13th A3 symposium on emerging materials. 2023, Oct. 29th 2023, Korea Univ., Korea

Kitaura, Ryo, “Heterostructures based on Two-dimensional Materials”, 参加者概数300名, 65th KVS Summer Annual Conference and IFFFM 2023, Aug. 22th 2023, Jeju, Korea

Kitaura, Ryo, “Heterostructures based on Two-Dimensional material”, 参加者概数350名, THE 23RD INTERNATIONAL CONFERENCE on the Science and Applications of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Jun. 6th 2023, Bordeaux, France

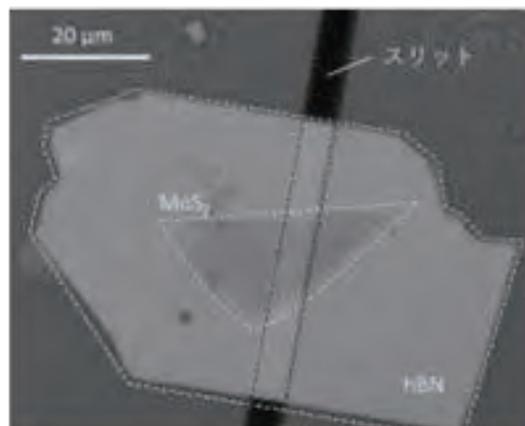


図 3 スリットに架橋したヘテロ構造の写真

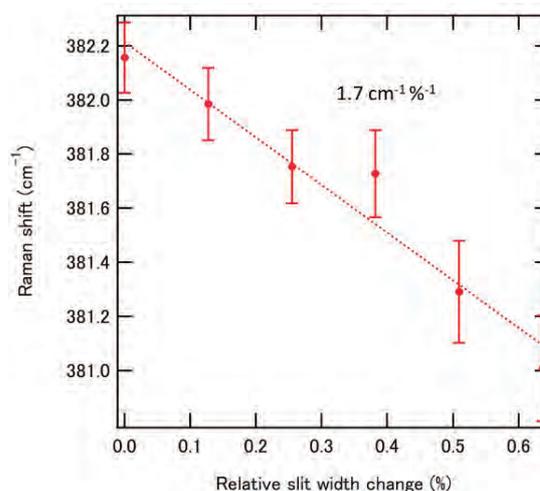


図 4 E_{2g} ラマンモードのスリット幅依存性励起波長は 633 nm を用いた。

グラフェンナノリボンを触媒に用いた半導体の表面加工

深見一弘¹, 坂口浩司²

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

半導体を用いて太陽エネルギーを化学エネルギーや電気エネルギーに変換するにあたり、半導体材料の表面加工は必須の技術である。シリコンは半導体の代表的材料であり、その表面加工は工学的に極めて重要な要素技術といえる。近年、金属触媒を用いたシリコンなどの半導体表面の湿式加工が注目を集めている。リソグラフィを用いれば所望の位置に所望の形状の触媒を担持でき、その直下のシリコンを選択的に溶解させること（一種の局部腐食プロセス）で所望の表面加工が可能である。一方、半導体と金属が接合するとショットキー障壁などのエネルギーバンド構造の変調が生じることや、シリコンと合金を作る金属を触媒として用いることで当該金属が不純物として混入することが課題となっている。炭素材料は金属に代わる触媒材料と期待されているものの、貴金属に比べて触媒性能が低く、金属触媒と比べて桁違いにシリコンのエッチング速度が低い。シート状の2次元炭素材料では、構造の末端が化学反応に対して高い活性をもつと期待されることから、末端構造の比率の高い炭素材料は金属に代わる触媒として大いに期待できる。グラフェンナノリボンはエッジ構造を制御して合成することが可能な炭素材料であり、シリコンのエッチングにおける炭素材料の触媒性能について系統的に考察するうえで大変理想的な材料といえる。そこで、本研究では各種グラフェンナノリボンを触媒として用いることでシリコンの湿式加工が可能か、どのようなエッジ構造を設計すればより高速のエッチングが可能か明らかにすることを目的とした。

2. 実験手法

本研究で用いたグラフェンナノリボンは2Zone-CVD法によってガラス基板上のAu薄膜表面上へ合成した[1]。グラフェンナノリボンの合成後、Au薄膜を化学エッチングすることで基板からグラフェンナノリボンを剥離し、シリコンウエハ上へ転写した。本研究では、アームチェア型エッジ構造をもつ炭素原子5個分幅からなるグラフェンナノリボン（5-Armchair-edged GNR: 5-AGNR）、炭素原子7個分幅からなるグラフェンナノリボン（7-Armchair-edged GNR: 7-AGNR）、および入江型のエッジ構造をもつ六員環3個分幅からなる（3-Cove-edged GNR: 3-CGNR）を合成し、シリコンエッチングの触媒として用いた。転写するシリコンには水素終端処理を施した比抵抗10-20 Ω cmのp-Si(100)を用いた。GNRの合成及びSi基板への転写を確認するためにRaman分光測定を行った。作製した試料を温度50 °Cに加熱した[HF]: [H₂O₂] = 25.9 : 0.19 (mol L⁻¹)のエッチング液の蒸気を満たしたPFAジャーに密封して1時間の気相エッチングを行った。エッチング

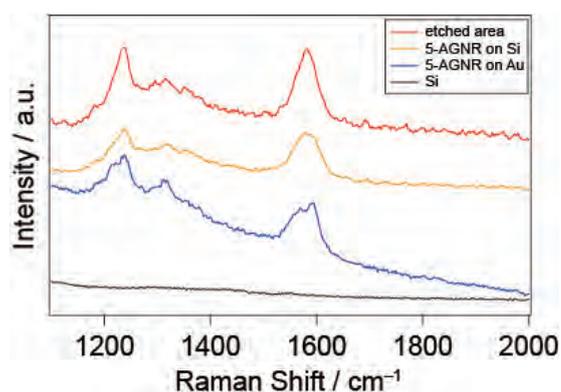


図1. ラマン散乱スペクトル。上から順にエッチングされたシリコン表面、5-AGNRを担持したエッチング前のシリコン表面、5-AGNRを合成したAu表面、水素終端シリコン表面でのスペクトルを示している。

速度の評価は、シリコンの断面を FE-SEM により観察し、エッチングされた領域の深さから見積もった。

3. 結果と考察

Raman 分光測定の結果を図 1 に示す。金/ガラス基板上へ成膜した物質から GNR に由来する D バンド及び G バンドが観測されたこと、および基板表面の STM 観察においてリボン状の構造体を確認したことから、GNR の合成に成功したと判断した。次に、転写作業後の Si 基板からも同様のラマン散乱が得られたことから GNR の転写を確認した。5-AGNR を用いて気相エッチングを行った後のシリコン表面を FE-SEM で観察したところ、シリコンが粗面化した箇所が見られ 5-AGNR 由来のラマン散乱シグナルが確認された。図 2 にはエッチング後の断面 FE-SEM 像を示す。グラフェンナノリボンのグレインごとにエッチングレートは異なるが、5-AGNR 被覆部が周囲のシリコンに比べて 4 時間のエッチングで 4.7 μm 程度深いことが明らかとなり、確かに 5-AGNR がシリコンエッチングの触媒として機能していることが分かった。

図 3 には各種グラフェンナノリボンを触媒に用いた場合、ならびに比較対象として従来から触媒に用いられてきた Au 薄膜の場合のエッチングレートをもとめて示す。これまでグラフェンや酸化グラフェンなどの 2 次元炭素材料はシリコンのエッチング触媒としては機能し難いことが知られていたが、本研究では、5-AGNR や 3-CGNR は Au に匹敵するエッチングレートを達成できる可能性があることが分かった。

参考文献

[1] H. Sakaguchi, *et al.*, *Adv. Mater.*, **26**, 4134–4138 (2014)

4. 成果

[論文発表リスト]

Hiroshi Sakaguchi, Takahiro Kojima, Yingbo Cheng, Shunpei Nobusue, Kazuhiro Fukami,

"Electrochemical on-surface synthesis of strong electron-donating graphene nanoribbon catalyst"

Nat. Commun. (Revision 中)

[口頭発表リスト]

グラフェンナノリボンを触媒とするシリコンの気相エッチング, 多田敦哉, 小島崇寛, 李澤曉, 邑瀬邦明, 坂口浩司, 深見一弘, 第 38 回 ARS 姫路コンファレンス, 2023/11/6 (ポスター)

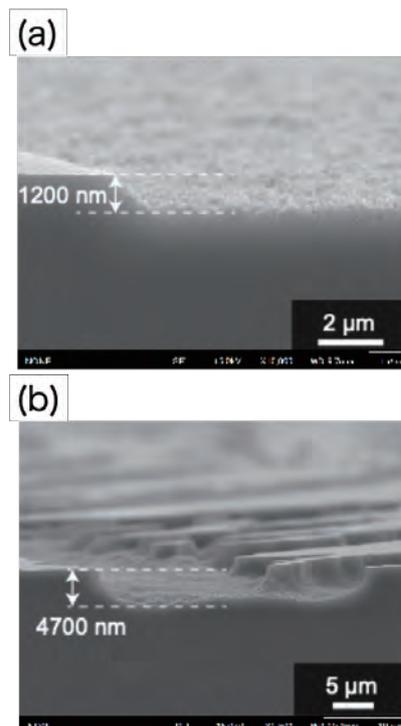


図 2. 5-AGNR を触媒に用いてエッチングしたシリコンの断面 FE-SEM 像。(a)は 1 時間のエッチング、(b)は 4 時間のエッチングを行った試料の観察結果を示す。

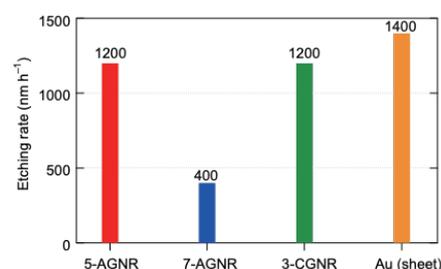


図 3. 各触媒を用いた際のエッチングレート。左から順に、5-AGNR、7-AGNR、3-CGNR、Au 薄膜の結果を示す。

エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発

橋本直幸¹, 岡弘¹, Niu Mengke², 籾内聖皓³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

²北海道大学大学院工学院材料科学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉および次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要不可欠であり、従来構造材料として高い信頼性を有する鋼を基礎に開発が行われてきた。昨今の原子炉用材料開発においては、第4世代炉用構造材料として低放射化のCoフリーミディアム・ハイエントロピー合金(M/HEA)が注目されている。本研究では、高温水蒸気環境下で耐酸化性を有する材料としてCr_{0.8}FeMnNiを選択し、照射下におけるキャビティ形成・成長に及ぼすHeとHの影響について316L鋼と比較した。

2. 実験方法

供試材のCr_{0.8}FeMnNiをアーク溶解により作製し、適切な条件で均質化熱処理を行った。SEMにて熱処理前後における表面組織を観察するとともに、XRDにて試料の結晶構造を同定した。続いて、各試料の断面をSEM及びEPMAにより観察し、合金元素の濃度分布変化を精査した。Fig. 1に均質化熱処理後のCr_{0.8}FeMnNiに対するXRD結果とマトリクス中の化学組成マッピングを示す。作製した試料はFCC構造を有する単相であり、溶質濃度分布も均一であった。この試料のバルク材に対しFe³⁺, He⁺, H⁺イオンを用いてSingle (Fe³⁺), Dual (Fe³⁺+He⁺), Triple (Fe³⁺+He⁺+H⁺)ビームを500°Cで最大60dpaまで照射し、マトリクス中に形成したキャビティのサイズ分布を精査した。Fig. 2に、He及びHイオン照射した際の濃度の深さ分布と損傷量を示した。

3. 結果と考察

Fig. 3にSingle (Fe³⁺), Dual (Fe³⁺+He⁺), Triple (Fe³⁺+He⁺+H⁺)照射したCr_{0.8}FeMnNi及び316L鋼の微細組織(TEM)を示す。試料表面から深さ1.3μmの領域(3000appmH, 1000appmHe, 20dpa)を赤枠で示した。またFig. 4には、Dual及びTriple照射によってCr_{0.8}FeMnNi中に形成したキャビティのサイズ分布を示した。316L鋼について、Single照射試料中にキャビティがほとんど観察されなかったが、Dual照射試料中には平均径数nmのキャビティが高密度に観察され、この条件における316L鋼のSwelling値は凡そ0.8%と試算された。一方、Cr_{0.8}FeMnNiでは、Dual照射試料中に観察されたキャビティの平均径は316L鋼と比較して小さく、試算されたSwelling値も316L鋼の半分以下となり、当該材料の耐照射性の高さが明確に示された。なお、Triple照射試料中に形成したキャビティの平均径はDual照射試料と比較して増大し、数密度は減少することが分かった。この実験結果は、先行研究で提案されたHe及びHのキャビティ形成・成長に及ぼす影響を反映している。つまり、Heはマトリクス中の空孔との相互作用が強く、互いに結合して核を形成することでキャビティの安定化に寄与するのに対し、Hはキャビティ壁面に滞在して表面エネルギーを低下させることでキャビティの成長を促す効果を有すると推察される。また、Cr_{0.8}FeMnNiの耐Swelling特性の向上については、M/HEA特有の局所的な格子歪による空孔易動度の低下に起因しているものと推察されるが、現段階では未解明な部分が多く、引き続き詳細な実験と計算科学によるアプローチが必要である。

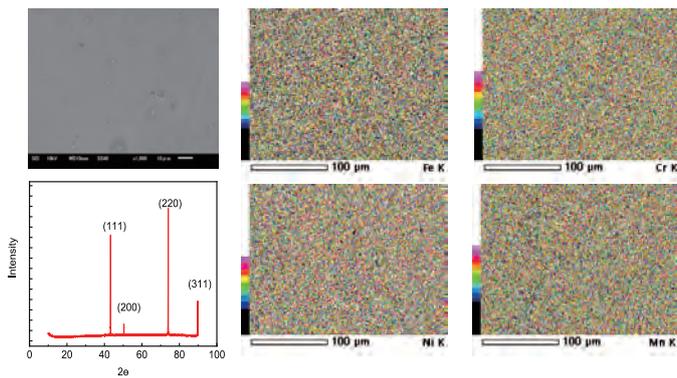


Fig. 1 Chemical composition mapping and XRD profile for $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ before irradiation.

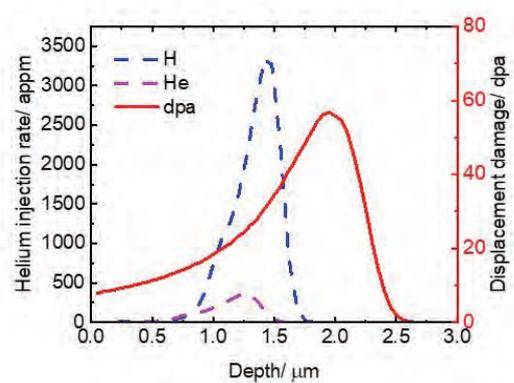


Fig. 2 Depth distribution of He and H and damage calculated by SRIM.

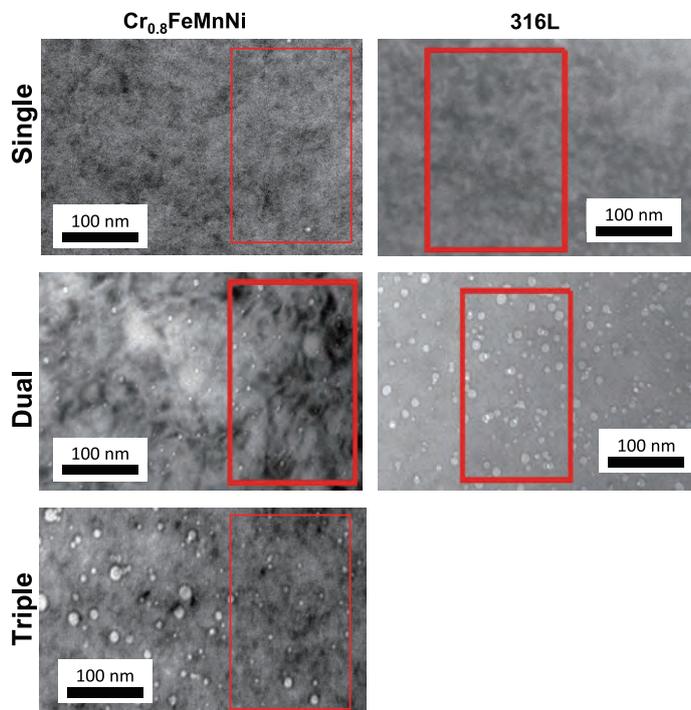


Fig. 3 Cavity distribution in $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ and 316L irradiated at 500°C in various condition.

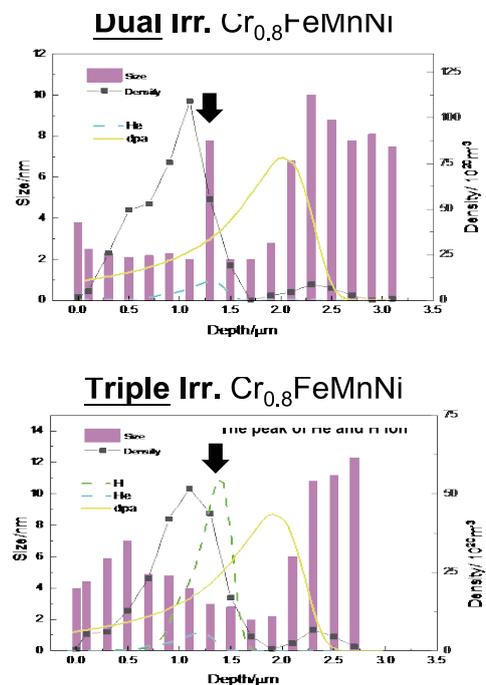


Fig. 4 Size distribution of cavity in $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ dual and triple ion-irradiation at 500°C.

4. 「口頭発表リスト」

- (1) M. Niu, N. Hashimoto, H. Oka, “Helium and hydrogen effect of cavity formation and irradiation hardening on CrFeNiMn high entropy alloy and 316 stainless steel”, PRICM11 (The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing), Jeju, Korea, 2023.11.19-23.
- (2) M. Niu, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, “He effect on cavity formation in single- or dual-beam-irradiated $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ ”, 日本金属学会 2023 年度秋期講演大会, 富山大学五福キャンパス, 2023.9.19-22.
- (3) N. Hashimoto, M. Niu, H. Oka, K. Yabuuchi, “Development of dispersion strengthened high entropy alloys for high burn-up core materials”, 第 14 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム -Research Activities on Zero-Emission Energy Network- 2023.8.30-9.1.
- (4) M. Niu, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, “Irradiation resistance of $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMnNi}$ compared with 316L under single and dual beam irradiation”, 2023 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 室工大学, 2023.7.14.

光エネルギー変換素子の実現に向けた 二次元ヘテロ構造の作製と評価

張文金¹, 牧野恭敬¹, 小川朋也¹, 遠藤尚彦¹, 中西勇介¹, 渡邊賢司², 谷口尚², 宮内雄平², 松田一成², 宮田耕充¹

¹ 東京都立大学理学研究科

² 国立研究開発法人物質材料研究機構

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

The use of nanomaterials is attracting a great deal of attention for device applications such as highly efficient energy conversion. Recently, two-dimensional (2D) heterostructures, which can be created by stacking 2D atomic layers, are quite attractive because of their tunable physical properties. However, conventional 2D atomic layers are generally prepared using micrometer-sized flakes by mechanical exfoliation from their bulk crystals, or transferring grown flakes by using solution assisted or wet etching process of substrate, which severely limits their practical use. In this project, we will use large-area films of 2D atomic layers for energy conversion devices based on 2D heterostructures. In particular, large-area monolayers of semiconducting 2D transition metal dichalcogenides (TMDCs) will be grown by chemical vapor deposition (CVD), and then be stacked by using a customized vacuum transfer system. The optical properties and a scanning transmission microscope (STEM) analysis were used to evaluate the quality of fabricated heterostructures

2. 実験方法

Sample preparation: TMDC monolayers, including MoS₂, WS₂, WSe₂, and MoSe₂, were grown on SiO₂/Si (SiO₂ thickness: 285 nm) substrates by CVD. Thin flakes of hBN were prepared on SiO₂/Si substrates by mechanical exfoliation from bulk hBN.

Transfer process: The transfer of TMDC samples was performed through the polymer-assisted lifting and peeling process using acrylic resin stamps. First, a dome-shaped stamp of acrylic resin with a size of 1 mm was made on glass slide. The glass slide and the SiO₂/Si substrate were fixed in a lab-made transfer system with xyz stages, a hot plate, and an optical microscope (Figure 2a). The TMDC samples or exfoliated hBN on SiO₂/Si substrates was gradually lifted and stacked with the stamp. To peel the sample from the stamp, the stamp was placed on a target substrate at room temperature and melted at 185 °C. Finally, the acrylic resin on the substrate was washed away with chloroform.

Characterizations: Optical images were recorded with an optical microscope (Nikon, ECLIPSE-LV100D). PL spectra were measured by a micro spectrometer (Renishaw, inVia) with an excitation laser operating at 532 nm.

3. 結果と考察

Figures 1a and 1b show the optical and PL images of hBN-encapsulated MoS₂/MoSe₂ heterostructure on an SiO₂/Si substrate, respectively. In Figure 1b, bright PL can be observed from small triangles of monolayer MoSe₂ around the larger grain of monolayer MoS₂. Furthermore, the dark small triangles within monolayer MoS₂ single crystal correspond to MoS₂/MoSe₂ heterobilayers with various twist angles. The weak PL signal in stacked area is mainly from the charge and energy transfer induced PL quenching of A excitons of MoS₂ and MoSe₂. Figure 4c shows the PL spectra of these twisted heterobilayers

measured at room temperature. Here, clear peaks derived from interlayer excitons were observed at 1.35 eV for the heterobilayers with a smaller (or larger) twist angles of 3, 5 and 60 degree. These peaks can be assigned to interlayer excitons. In contrast, such peaks can be hardly detected for the other intermediate twist angles. This indicates a crystal orientation induced variation in interlayer coupling strength. These findings provide a basis for fabrication of high quality vdW heterostructures which can be used for the future optical energy conversion and energy saving devices.¹

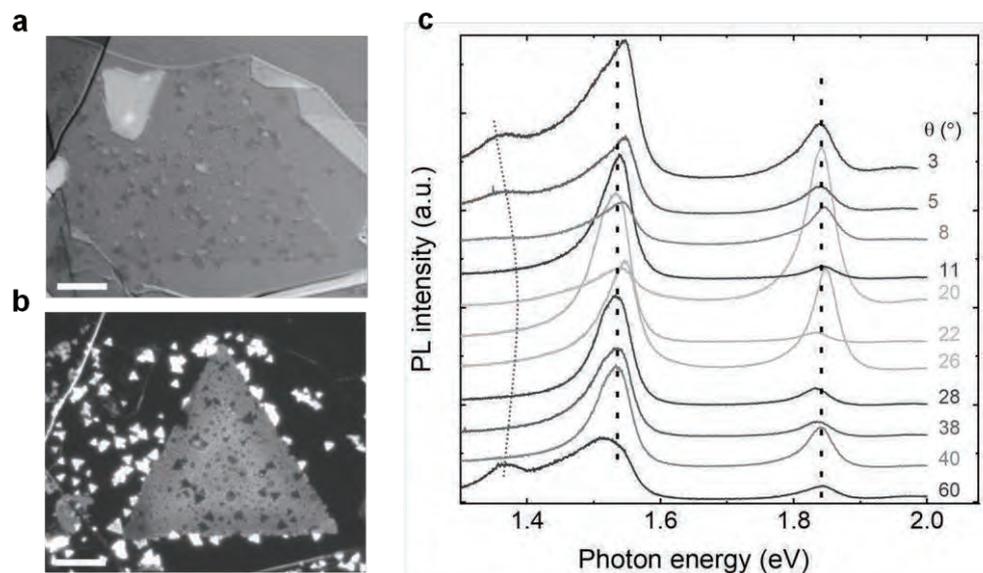


Figure 1. PL properties of MoS₂/MoSe₂ heterobilayers with various twist angles. (a) Optical images of hBN encapsulated MoS₂/MoSe₂ heterobilayers. (b) PL intensity image (smaller white triangles are 1L MoSe₂ and larger triangle is 1L MoS₂, the dark triangles within MoS₂ are twisted area). Scale bars are 10 μm. (c) Room-temperature PL spectra of twisted area with various twist angle. The dashed line indicates the trend of interlayer exciton peak.

4. 発表リスト

[学会発表リスト]

(1) **W. Zhang**, Z. Liu, H. Nakajo, S. Aoki, H. Wan, Y. Wang, Y. Gao, M. Maruyama, T. Kawakami, Y. Makino, M. Kaneda, T. Chen, K. Aso, T. Ogawa, T. Endo, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, M. Koshino, S. Okada, **K. Matsuda**, T. Kato, and Y. Miyata, “Chemically-tailored semiconductor moiré superlattices”, JSAP-OSA, 2023.9, Kumamoto.

(1) **W. Zhang**, Y. Makino, T. Ogawa, T. Endo, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Miyauchi, **K. Matsuda**, Y. Miyata, “Fabrication and characterization of two-dimensional heterostructures for energy conversion applications”. IAE, Kyoto University, 2023. (Poster).

[論文発表リスト] *corresponding author

(1) H. Naito, Y. Makino, **W. Zhang***, T. Ogawa, T. Endo, T. Sannomiya, M. Kaneda, K. Hashimoto, H. E. Lim, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, **K. Matsuda**, Y. Miyata*. High-Throughput Dry Transfer and Excitonic Properties of Twisted Bilayers Based on CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides. *Nanoscale Adv.* **2023**, *5*, 5115–5121.

(2) **W. Zhang***, Z. Liu, H. Nakajo, S. Aoki, H. Wan, Y. Wang, Y. Gao, M. Maruyama, T. Kawakami, Y. Makino, M. Kaneda, T. Chen, K. Aso, T. Ogawa, T. Endo, Y. Nakanishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, M. Koshino, S. Okada, **K. Matsuda**, T. Kato*, and Y. Miyata*, “Chemically-tailored semiconductor moiré superlattice of Janus heterobilayers”, Under revision.

細胞内エネルギー代謝に関するタンパク質の 細胞内動態観察を可能とする基盤技術の創生

佐藤慎一¹, 藤 浩平¹, 中田栄司², 森井 孝²

¹京都大学化学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景と目的】

細胞は、核酸やタンパク質などの機能性生体分子の時空間的な発現量を絶妙に調整することで恒常性を保っている。それら生体分子の時空間的な動態や濃度変化を視覚的に捉えることができれば、複雑な生命現象を解明する上で大きな知見を得ることができる。細胞生物学研究において、これまでも様々な生体分子のイメージング法が利用されてきた。しかし、生細胞内の生体分子の動的・空間的な制御機構の大部分は未だ謎に包まれている。その一因は、細胞自身が生産する内在性の生体分子を天然のまま観察・解析するためのツールが少ないなど技術面の難しさにあった。誰もが簡便かつ合目的に利用可能な研究ツールの開発が課題であろう。本研究提案では、高い分子認識能を付加できる RNA の性質に着目し、細胞自身が生産する内在性タンパク質を生細胞内観察する方法の開発を目的とする。

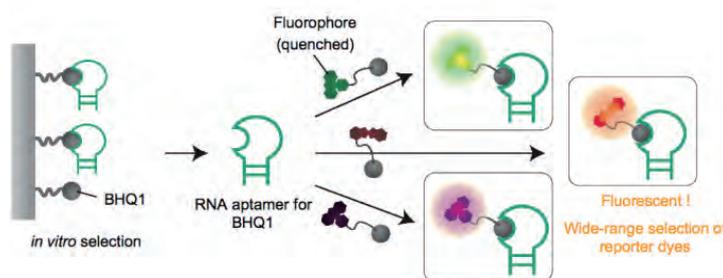


図 1. 蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA 蛍光標識法

これまでに申請者は、種々の蛍光波長で標的 RNA を検出可能な小分子蛍光プローブの開発を行ってきた [Chem. Commun. 2011]。このアプローチでは、まず、蛍光クエンチャー BHQ1 分子に親和性を有する RNA アプタマーを選出する。この RNA アプタマーは、BHQ1 により消光されている「蛍光基-BHQ1 プローブ」の BHQ1 部分に結合し、BHQ1 のクエンチャーとしての機能を無効化することで、プローブの蛍光を回復させる。BHQ1 は幅広い波長領域の蛍光を消光する性質を持つため、様々な「色」の蛍光で標的 RNA アプタマーを蛍光標識することが可能となった(図 1)。また申請者は、この RNA 標識法を哺乳動物細胞内で任意の mRNA を観察可能な方法へと改良した [ACIE 2015, Chem. Commun. 2018] (図 2)。本研究では、BHQ1 認識 RNA アプタマーにタンパク質認識能を付与することで、生細胞内における内在性タンパク質検出法の開発を目指した。

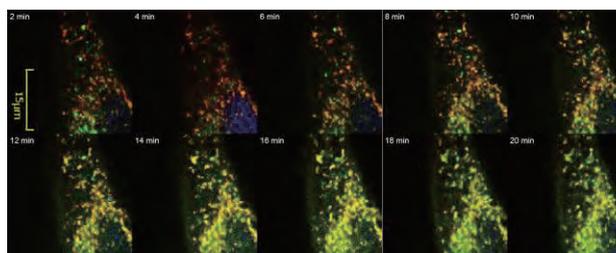


図 2. HeLa 生細胞内 mRNA の顆粒形成過程の可視化 (Chem. Commun. 2018)

【方法と実験結果】

：内在性タンパク質イメージング法の開発：

RNA 標的のアプタマーは、BHQ1 認識ループと相補鎖形成を利用して選択的に標的 RNA を捕らえるアーム配列からなる。そのアーム配列をタンパク質を認識するアプタマーに置きかえることで、標的タンパク質存在下でのみ BHQ1 認識ループが安定化し、BHQ1 プローブを捕えることができるようなタンパク質標的のアプタマーになると予想できる (図 3)。

申請者は、RNA 標的のアプタマーのアーム領域にランダムな配列を組み込んだ RNA ライブラリーを作製し、 β アクチンタンパク質に対する In vitro selection を行った。In vitro selection において、 β アクチンタンパク質に結合する RNA アプタマーの溶出は、抗 β アクチン抗体を利用した。得られた RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。

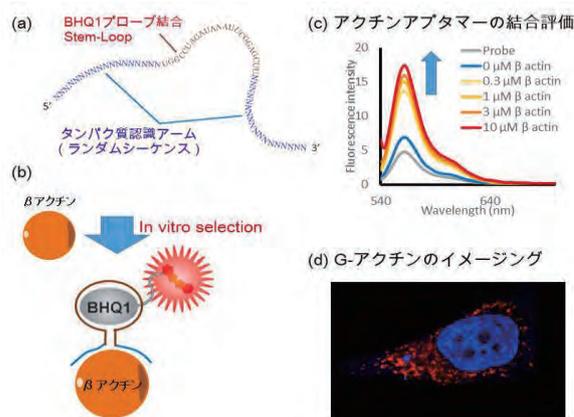


図 3. BHQ1 アプタマーによるタンパク質標識 (a) BHQ1 認識ループとタンパク質認識アームの配置 (b) 標的タンパク質の検出モデル (c) in vitro 実験におけるアクチンタンパク質蛍光ラベル (d) 固定細胞でのアクチンタンパク質染色 (Nucleic Acids Res., 2021)

：プローブ結合性 RNA アプタマーによる生細胞内タンパク質イメージング：

生細胞内タンパク質検出には、BHQ1 クエンチャーと Cy3 をコンジュゲートしたプローブを利用した (図 3)。蛍光プローブは合成後、HPLC で精製し、共同利用機器 MALDI-TOF マスによって分子量を測定した。生細胞内の β アクチンタンパク質を本手法で観察するために、in vitro selection により得られた RNA アプタマーを、shRNA 発現ベクターである pSuper に組み込み、ヒト HeLa 細胞に形質導入することで細胞内に強発現した。次に、RNA アプタマーを発現した HeLa 細胞を蛍光プローブで処理し、 β アクチンタンパク質の観察を行った。その結果、生細胞内においてタンパク質認識アプタマーを発現している細胞で、固定細胞で観察されたもの (図 3 d) と同様の強い蛍光シグナルを観察することに成功した。その成果は、国際的学術論文に報告した。

：細胞内局在を大きく変化させることが知られるタンパク質のイメージングへの適用を検討：

申請者は、方法の有効性を確認するため、細胞膜上からサイトゾルへ移行する KRAS タンパク質を標的としたイメージングを試みる。KRAS タンパク質に結合する RNA アプタマーを In vitro selection による取得し、KRAS タンパク質の生細胞内観察を目指した。In vitro selection には抗 β KRAS 抗体を利用した。得られた RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。得られた KRAS 結合 RNA アプタマーを利用して、試験管内で KRAS タンパク質を蛍光標識できることを確認した。今後、これまでに確立している生細胞内の β アクチンタンパク質の観察条件を基に、KRAS タンパク質の生細胞内動態観察を試みる予定である。

【論文発表リスト】

1. Katsuda, Y., Kamura, T., Kida, T., Saeki, T., Itsuki, Y., Kato, Y., Nakamura, T., Nishida, M., Kitamura, Y., Ihara, T., Hagihara, M., Sato, S., In Vivo mRNA Hacking with Staple Oligomers Prevents Myocardial Hypertrophy, Posted to bioRxiv, 2023.04.18.537290.
2. Toh, K., Nishio, K., Nakagawa, R., Egoshi, S., Abo, M., Perron, A., Sato, S., Okumura, N., Koizumi, N., Dodo, K., Sodeoka, M., Uesugi, M., Chemoproteomic Identification of Blue-Light-Damaged Proteins, J. Am. Chem. Soc., 144(44), 20171–20176, 2022

【受賞、プレス発表等】

該当なし

【口頭発表リスト】

1. 佐藤 慎一, 生細胞内で RNA を操る (招待講演), 愛知, 日本, 名古屋大学, 日本核酸医薬学会 第 8 回年会, 2023 年 7 月 12 日

ゼロエミッションエネルギー社会に貢献する高機能性新素材としての分子修飾カーボンナノチューブの開発

白木智丈^{1,2}, 佐伯颯斗¹, 齊藤里桜江¹, 島一樹¹, 西中間洋紀¹, 西原大志³, 宮内雄平³

¹九州大学大学院工学研究院応用化学部門

²九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I2CNER)

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

炭素原子のみで構成されるカーボンナノチューブ (CNT) は、CO₂の炭素固定先として有望なナノ炭素物質である。CNT は優れた機械的強度、熱や電子の高い伝導性、特異な光学物性を有している。近年、有機化学的に分子を化学修飾した単層 CNT が 1000 nm 以上の波長域に発光効率が向上した近赤外発光 (フォトルミネッセンス: PL) を示すことがわかってきた[1]。すなわち、ナノ材料への分子修飾が飛躍的な機能の向上や全く新しい物性発現を行うためのツールとなることが明らかにされつつある。

この分子修飾の作用機構は、sp²混成の炭素からなる単層 CNT の半導体構造体中において、分子が結合した炭素が sp³型となることを利用して、部分的な構造欠陥の導入を行っている。この欠陥ドープにより、電子構造の変化 (低バンドギャップ化) と励起子トラップ (励起子の局在化により PL への効率的な変換を実現) の機能が得られる。つまり、分子修飾が局所的な電子構造変化を誘起することで、励起子をチューブの特定の場所 (修飾位置) にとらえ、有効活用するための技術をもたらす。よって、分子修飾は単層 CNT への分子機能の複合化だけでなく、欠陥導入による電子構造の変化や励起子の挙動制御が行えるなど、CNT の有用性を飛躍的に高めるポテンシャルを有している。

本研究では、様々な分子を修飾した CNT の合成とそのナノ物性評価を行うアプローチから、欠陥ドープ作用のメカニズム解明および励起子の超有効利用を実現可能な修飾 CNT 開発することを目的とする。ここでは特に、修飾 CNT の基礎物性評価ならびに新たな応用展開の開拓を目指し、生体透過性の高い第二近赤外光領域 (1000~1700 nm) の低エネルギー光子による超解像生体イメージング応用などの可能性を有する二光子励起に基づく修飾 CNT の発光特性評価を行った結果について報告する。

2. 実験

市販の CNT 粉末 (本報告書では CoMoCAT 製の(6, 5)カイラリティーリッチの単層 CNT を用いた結果を示す) を、界面活性剤を溶解させた重水中で超音波照射することで分散させ、超遠心分離後に上澄み (約 80%) を回収することにより、CNT を孤立分散させた CNT 溶液を得た。修飾分子の合成は、種々のアニリン誘導体を合成し、ジアゾ化反応を行うことで CNT を化学修飾するための修飾分子であるアリアルジアゾニウム塩を合成した。修飾 CNT の合成は、CNT 溶液と合成したアリアルジアゾニウム塩を混合し、暗所下で静置することで行った。修飾 CNT のフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った後 (ここまでは九州大学で実施)、京都大学にて二光子励起発光特性評価を行った。二光子励起にはフェムト秒レーザーの出力を光パラメトリック増幅器により波長変換した近赤外超短パルス光 (パルス幅~200 fs, 繰返し周波数 200 kHz) を利用し、検出には液体窒素冷却 InGaAs フォトダイオードアレイ検出器を用いた。

3. 結果と考察

図 1 に合成した修飾 CNT (ここでは代表例として、パラメチルアリアル基修飾のサンプル) の PL スペクトルを示す。ここでは、

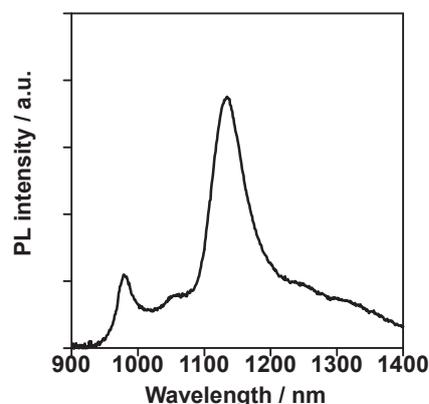


図 1 修飾 CNT の PL スペクトル (励起波長: 570 nm)。

981 nm と 1130 nm にピークが観測された。これらは、それぞれ(6, 5)カイラリティーの修飾 CNT が示す未修飾部位の最低エネルギー遷移に由来する E_{11} PL と修飾 (=欠陥ドープ) 部位が示す欠陥 PL (E_{11}^* PL) に帰属される[2]。以上により観測された E_{11}^* PL を対象として、二光子励起実験を行った。修飾 CNT を 1580 nm の光で励起した際に得られた二光子励起発光スペクトル (図 2a) において、1130 nm 付近にピークが観測され、その波長域が E_{11}^* PL と一致することがわかった。また、図 2b に示すように、二光子励起の励起光強度を変化させた際に検出された発光強度をプロットしたところ、概ね励起強度の二乗に比例する関係が得られた。以上の結果より、今回観測された発光は二光子励起により生じた E_{11}^* PL であると考えられる。さらに、二光子励起 (PLE) スペクトル測定から、 E_{11} の Rydberg 励起子準位の二光子励起を介して本発光が生じる挙動も観測された。この結果から、修飾 CNT の二光子励起で生じた励起子が、チューブ中を拡散する過程で修飾サイトにトラップされて E_{11}^* PL が生じるプロセスが起きうることを示唆された。

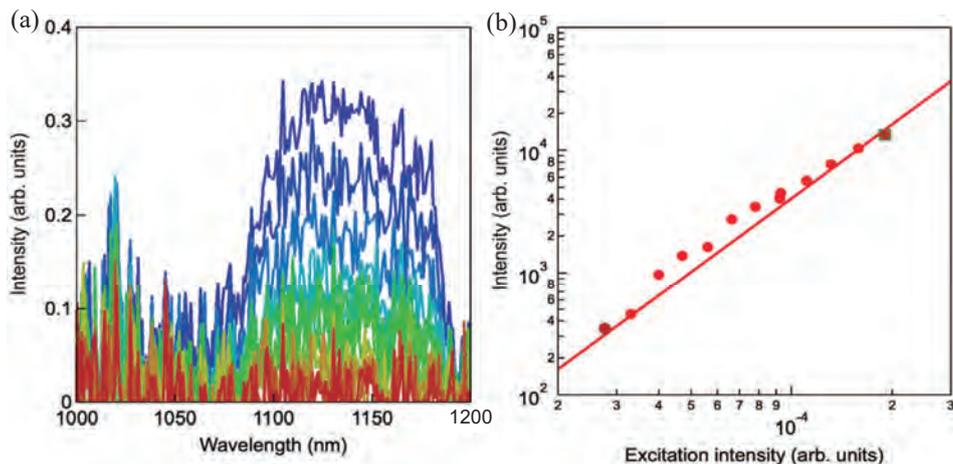


図2 修飾 CNT の (a) 二光子励起発光スペクトル (励起波長: 1158 nm) と (b) 観測された発光強度の励起光強度依存性。(a) 中のスペクトル線の色の違いは(b)に示す励起光強度の違いに対応 (赤: 低強度→青: 高強度)。

4. 結言

本実験により、修飾 CNT の二光子励起によって E_{11}^* PL が生じる挙動を観測することに成功した。この知見から、修飾 CNT の二光子発光材料としての新たな応用展開の可能性が開拓されただけでなく、修飾 CNT を使った近赤外顕微システム構築や低エネルギー光の有効活用技術の開発などにより、ゼロエミッションエネルギー社会の実現に貢献することが期待される。

5. 参考文献

- [1] T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1846. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00294
- [2] B. Yu, S. Naka, H. Aoki, K. Kato, D. Yamashita, S. Fujii, Y. K. Kato, T. Fujigaya, T. Shiraki, *ACS Nano* **2022**, *16*, 21452. DOI: 10.1021/acsnano.2c09897

6. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1) T. Shiraki, Y. Niidome, T. Fujigaya, “Microenvironment Responsiveness of Defect Photoluminescence of Locally Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Sensing Applications”, 564 人, 243rd ECS Meeting, 2023 年 6 月 1 日, ボストン (アメリカ合衆国)
- (2) 白木智丈, “単層カーボンナノチューブの表面修飾による近赤外蛍光特性変調 とバイオセンシング応用への展開”, 第 13 回ナノカーボンバイオサテライト, 2023 年 9 月 2 日, 九州大学西新プラザ (福岡)
- (3) 白木智丈, 余博達, 島一樹, 藤ヶ谷 剛彦, “オルト置換基構造の異なるアリーール基修飾を利用した分子修飾カーボンナノチューブの近赤外発光特性変調”, 第 72 回高分子討論会, 2023 年 9 月 28 日, 香川大学幸町キャンパス (香川)
- (4) 白木智丈, “カーボンナノチューブ上の有機ものづくり戦略”, 第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023, 2023 年 10 月 19 日, タワーホール船橋 (千葉)

レーザーパルスの最適制御による 光化学反応の高効率化

大槻幸義¹, 中嶋 隆²

¹ 東北大学大学院理学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

光子試薬・光子触媒を用いることができれば、物質を用いずに光化学反応を高効率化できる。これを目指し、量子最適制御理論に基づき最適なレーザーパルスの数値設計および最適な制御機構の解明を進めてきた。具体的には (i)非共鳴光を用いる場合、実際に吸収・消費されるのは分子振動・回転の励起に対応する非常に小さな光子エネルギーのみである。すなわち化学反応に伴う原子核の再配置を直接制御でき、エネルギー効率が高い。一方、(ii)近年の AI 技術の進歩により機械学習が実験・理論いづれにおいても盛んに利用されており、ゼロエミッションエネルギーへの効果的な応用も期待される。また、(iii) 応用は限定的であるが小型の量子コンピュータが商品化され、量子化学計算での利用も視野に入りつつある。量子誤り訂正も組み込めるまでに量子ビット数を増やすことができれば、極めて小さなエネルギーで大規模な量子化学計算が可能となることから、化学反応の高効率化に大きく寄与すると期待されている。そのため、量子コヒーレンスを壊してしまうデコヒーレンスの抑制法の開発が急務となっている。本年度は以上の3つの目標の下、以下に説明する具体的な課題を通して共同研究を進めた。

2. 非共鳴ラマン遷移を使った分子振動状態の最適制御 [1]

分子の原子核の運動は振動波動関数で記述される。したがって、安定な原子核の配置（定常状態の反応物）から別の安定な原子核の配置（定常状態の生成物）へ、非定常状態を経由する過程と化学反応を捉えることができる。このような観点からは、光化学反応の制御とは、光を用いて複素確率振幅を高確率で制御すること考えられる。序で説明したように、非共鳴パルスを使えばエネルギー効率を向上できる。一方、非共鳴パルスを用いた場合、分子波動関数と光との振動数の大きなずれのため、（サイクル平均により）光振動数や振動数成分間の相対位相などは制御に使えない。このことから、非共鳴パルスがどの程度、分子波動関数すなわち複素確率振幅を制御できるのかが疑問となる。複素確率振幅は絶対値（分布）と相対位相から成ることから、本研究ではヨウ素分子の電子励起 B 状態の振動波束を場合研究とし、3つの基本制御目的すなわち①選択的な分布遷移（確率振幅の絶対値のみの制御）、②波束整形（絶対値と相対位相の同時制御）③波束変形の抑制（絶対値は一定に保ちつつ相対位相のみを制御）の制御を考えた。

結果、強度や遅延時間を（パルス間隔）を調整したパルス列を使えば、いずれの制御目的も高確率で実現できることを明らかにできた。具体的には、①に対しては、フーリエ成分が目的の分布遷移のラマン遷移振動数に一致するように、等間隔のパルス列を照射することが直観的な制御法である。ただし、十分な振動数分解を得るためには長い制御時間を要する。我々は最適制御シミュレーションを使い、直観的な制御法から予想される時間よりも5分の1程度の時間でほぼ100%の分布性が達成できることを明らかにした。ただし、制御時間が短くなると制御に要するパルスフルエンスは徐々に大きくなる。これは、多準位系における量子干渉を積極的に利用するために、ラマン共鳴条件からずれた

振動数成分を活用するためである。②において、複数の準位に目的の分布を遷移させるため、ラマン共鳴条件を満たさない短時間でのみパルス列が現れる。一方、相対位相は振動ポテンシャル上の振動波束の自由時間発展を利用して調整される。後者の位相制御法は共鳴パルスを用いた時の波束整形制御と同じ機構である。最も非直観的かつ難しい制御③に対しては、ほぼ正確に等間隔であるパルス列を照射中は波束の変形を抑制できることを示した。ただし、この制御法が有効であるには、振動波束には制限がある。すなわち、振動の1周期の間であるならば、ある程度形を保持される波束に限られる。解釈としては、非共鳴（分極）相互作用は振動座標に依存しており、振動波束が空間的に広がってしまうと、各空間部分に異なる力が作用してしまうためである。本研究は場合研究ではあるものの、①～③を通して、非共鳴パルスは共鳴パルスとほぼ同程度に量子制御可能であることを示している。

3. 機械学習を用いた光化学およびレーザー加工への応用 [2, 3]

光化学において重要な「分子の向き」のレーザー誘起の制御法を予測するため、畳み込みニューラルネットワークに基づき機械学習モデルを開発した。剛体で近似すると一般の分子は非対称コマで表され、形から扁平・扁長に分類される。本研究では扁長分子の回転波束すなわち時間に依存した複素振幅の制御を、達成度の俯瞰図（ランドスケープ図とよぶ）を予測することを示すことができた[2]。

共同研究者の中嶋隆先生のグループは昨年、アブレーション支援近赤外ナノ秒レーザー加工とレーザークリーニングの組み合わせによる完全乾式法による光拡散板の作製法を提案した[3]。ただし、もくてきに即した加工パラメータを決めるのは非常に煩雑である。現在、共同研究を通して加工パラメータのスクリーニングを目的に、機械学習モデルの開発を進めている。準備評価として、光拡散板を透過した光のビームプロファイルを予測した。加工パラメータには、レーザーパルス強度 (Power) ・アブレーション用の金属基板とガラス基板との距離・加工回数・加工速度の4つがあり、機械学習モデルに入力する。CNN モデルは、ビームプロファイルの予測と実測のピクセル値の平均二乗誤差 (MSE) が最小になるように訓練される。画像中の各ピクセル値は0.0–1.0の範囲で256分割して表した。

結果の1例を図1に示す。ここでのMSE (平均二乗誤差) は 3.0×10^{-4} であった。CNN モデルはビームプロファイルの特徴をよく再現しており、現在、訓練データ数を増やし、加工パラメータの任意の値から正しくビームプロファイルを予測できるようにモデルを拡張している。

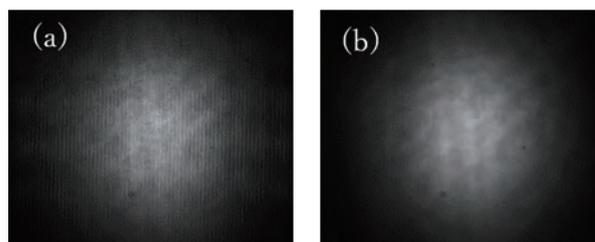


図1 (a) 実験から得られたビームプロファイルと(b) CNN モデルにより予測されたビームプロファイル

4. デコヒーレンスに対してロバストな量子ゲートの開発

昨年度、単一量子ビットモデル系を用いて、デコヒーレンス抑制のための最適なパルスを準備評価した[4]。本年度はそれを拡張しダイヤモンド窒素-空孔中心の電子スピンおよび ^{13}C 核スピンに適用した。両スピンを量子ビットとし、水素分子の full-CI/STO-3G (6-31G) を行う量子アルゴリズムの実装を量子最適制御法によりシミュレーションした。デコヒーレンスが存在しない理想系ではほぼ100%の高精度でアルゴリズムを実現できたが、積極的にデコヒーレンスを抑制するには至っていない。この課題の克服に向けて現在、超高精度 (99.999999%) を実現する量子最適化法の開発に取り組んでいる。

5. 参考文献

- [1] R. Ishii, T. Namba, H. Katsuki, K. Ohmori, and Y. Ohtsuki, arXiv:2310.16440 (2023).
- [2] T. Namba and Y. Ohtsuki, *to be submitted* (2024).
- [3] W. Rong, K. Ando, and T. Nakajima, *Opt. Lasers. Eng.* **167**, 107621 (2023).
- [4] Y. Ohtsuki, S. Mikami, T. Ajikii, and D. J. Tannor, *J. Chin. Chem. Soc.* **70**, 328 (2023).

自由電子レーザー発振中におけるコヒーレントエッジ放射の時間発展の研究

清 紀弘¹, 全 炳俊², 大垣 英明²

¹産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

相対論的電子ビームから効率よくエネルギーを抽出できる自由電子レーザー (FEL) の発振技術開発に貢献するため、産業技術総合研究所は京都大学エネルギー理工学研究所と共同し、FEL 施設 KU-FEL にて、テラヘルツ帯コヒーレント放射源の開発とそれを利用した電子ビーム計測技術の研究を推進している。コヒーレント放射には電子バンチの運動方向の電子密度情報が含まれており、この放射のスペクトルを観測することで電子密度分布を評価することができる。これまでにアンジュレータ上流の偏向磁石から射出されるコヒーレントシンクロトロン放射の観測を行い、電子バンチ長評価技術確立した[1]。さらに既存の光共振器内に、FEL とコヒーレントエッジ放射 (CER) とを分離する中空平面鏡を挿入することで FEL 発振中の CER を観測することに成功し、FEL 発振によって電子バンチが伸縮することを明らかにしている[2]。

KU-FEL のような共振器型 FEL では、電子ビームマクロパルスの中で FEL ミクロパルス出力が著しく変化するため、電子バンチ長も FEL と共に変化していると考えられる。しかしながら、これまで使用していた中空平面鏡は既存真空容器の容量に制約されて小さかったため[2]、CER の取り出し効率が低くて CER スペクトルのマクロパルス内時間発展を計測することができなかった。そこで今年度は、観測可能な CER 出力の増大を目指して、中空平面鏡を含めた CER 抽出システムの改良を実施した。

2. コヒーレントエッジ放射観測系の整備

コヒーレント放射は真空容器にて反射すると位相が反転するため、反射した成分を電子バンチ計測に利用することは不適切である。従って、FEL 相互作用による電子バンチ形状変化の時間発展を計測するためには、真空容器に衝突しない CER の直接成分を広い立体角で観測する必要がある。そこで、下流偏向磁石の真空容器と FEL 用共振器ミラーの真空容器との間の輸送管を ICF70 規格から ICF114 規格へ拡張すると共に、CER 取り出し用の中空平面鏡をより大きくする更新を実施した。図 1 が示すように新たな中空平面鏡は二つの楕円形の孔が開いたアルミニウム製平板であり、一軸導入器によってその位置を遠隔制御できる。FEL 光軸に対して水平面内にて 45 度傾けて配置されており、FEL が通過する中空部分は FEL 光軸に対して円形になり、それらの有効直径は 15 mm および 21 mm である。

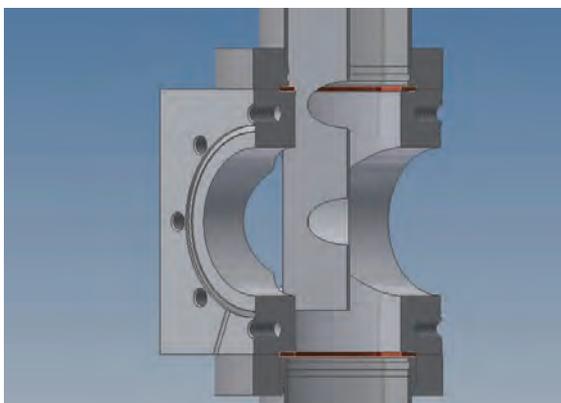


図 1 新中空平面鏡の断面図。

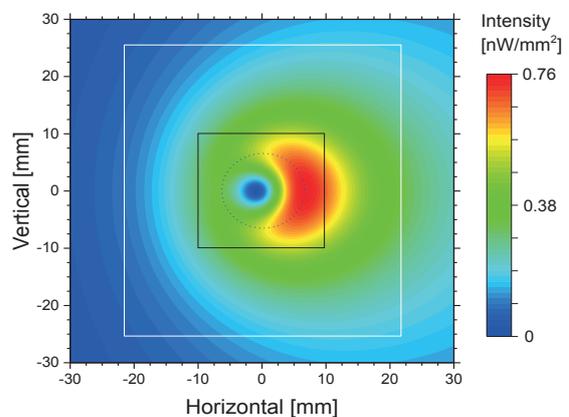


図 2 CER ビーム強度の 2 次元空間分布。

電子エネルギー40 MeV、平均電流 0.67 μA の電子ビームが発生する周波数 0.3 THz の CER について計算した、中空平面鏡の位置における 2 次元空間分布を図 2 に示す。この図において外側および内側の四角形はそれぞれ新旧の中空平面鏡の輪郭を表しており、円形の点線は FEL が通過する孔（直径 15 mm）の輪郭を表している。新しい中空平面鏡は従来よりも約 5 倍の出力の CER ビームを反射して FEL 共振器から取り出すことが可能である。反射された CER ビームは z カット結晶石英窓を透過して大気中に輸送され、スペクトル測定に利用される。CER ビーム出力が増大することで、広範な帯域において CER ミクロパルスの時間発展を計測できることが期待できる。

3. 予備実験

中空平面鏡を設置する前に、既存の干渉計を利用して本研究の実験に使用する z カット結晶石英窓（Torr Scientific 社：BVPZ64NQQZ）の透過スペクトルを測定した。この真空窓の有効直径は 60 mm、厚さは 4 mm である。予備実験に使用した電子ビームの電子エネルギーは 27.1 MeV と低いためにバンチ長が比較的長く、透過率測定に有効な周波数領域は 0.1~1.0 THz であった。測定した真空窓の透過スペクトルである図 3 が示すように、サブテラヘルツ領域において透過率はほぼ一定の 0.8 であり、文献値と一致していた[3]。サブテラヘルツ帯における結晶石英の屈折率が 2.15 であることを考慮すると、真空窓の表面及び裏面による反射が 20%ほどあるので、真空窓における吸収は無視して良いことが確認できた。

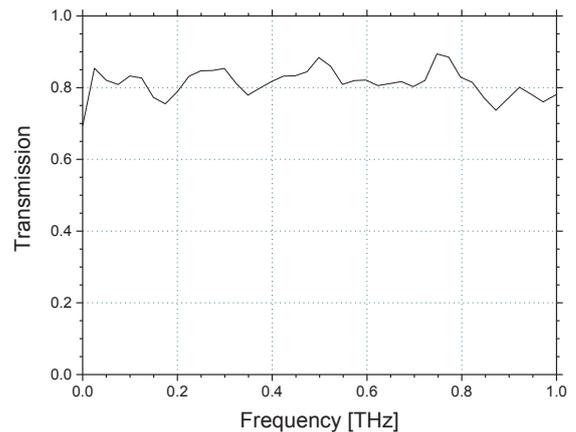


図 3 z カット結晶石英窓の透過スペクトル。

4. まとめ

FEL 発振中の CER スペクトルを観測して電子バンチの時間発展を評価するため、FEL 共振器から CER ビームを取り出す抽出システムを改良した。CER ビームを大気へ抽出するための z カット結晶石英窓は、CER をほとんど吸収しないことを確認した。新しく設置した中空平面鏡は、真空容器に反射することなく FEL 共振器から取り出す CER ビーム出力を従来約 5 倍増大することが期待できる。来年度は広い帯域において、CER ミクロパルスの時間発展を計測することができるであろう。

参考文献

1. N. Sei, H. Zen and H. Ohgaki, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **832** (2016) 208.
2. N. Sei, H. Zen and H. Ohgaki, Phys. Scr. **98** (2023) 025510.
3. D. Grischkowsky et al., J. Opt. Soc. Am. B **7** (1990) 2006.

発表リスト

[論文発表リスト]

- ・ 清 紀弘、「線形加速器施設における共振器型自由電子レーザーが誘起する電子バンチ変形の観測」、放射光 **37** No.3 (2024) 印刷中。

[口頭発表リスト]

- ・ 清 紀弘、早川 恭史、境 武志、早川建、田中 俊成、住友 洋介、大垣 英明、全 炳俊、「自由電子レーザー相互作用観測のためのコヒーレントエッジ放射光源の開発」、日本物理学会第 78 回年次大会、2023/9/17。
- ・ 清 紀弘、大垣 英明、全 炳俊、早川 恭史、境 武志、高橋 由美子、早川 建、田中 俊成、「電子バンチ観測のためのコヒーレントエッジ放射測定システムの改良」、第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2024/1/12 (ポスター発表)

低水素濃度条件で高増殖能をもつ水素酸化細菌株の開発

相澤康則¹, 山崎翔太¹, 森井孝²

¹東京工業大学生命理工学院

²京都大学エネルギー理工学研究所

【目的】

水素酸化細菌は、水素の還元力を使って二酸化炭素を固定化できる独立栄養培養が可能な特殊環境微生物の一種である。そのため同微生物の代謝ネットワークを様々に改変することで、糖成分を加えずに、水素と二酸化炭素のガスを使った培養だけで種々の物質を生産できるポテンシャルがあることから、カーボンリサイクル社会実現に向けて現在注目されている微生物である。しかし、高い水素濃度条件下での培養においてのみ水素酸化細菌の増殖や物質生産能は高いものの、それを実現するためには高水素濃度での培養な可能な安全で大規模な培養施設が必要になってしまうという大きな課題を抱えている。理想的には低水素濃度での培養で、高水素濃度培養の時と同様の高い増殖能と代謝能を発揮できるような株を作成できれば望ましい。

我々はこれまでに、水素酸化細菌の中でも最も研究されている種のひとつである *Cupriavidus necator* H16 (以下、CnH16 株) を対象に、高水素濃度 (80%) と低水素濃度 (4%) での培養において細胞増殖に必須な遺伝子群を同定することに成功している (論文準備中)。そこで本申請研究では、この必須遺伝子データを元に代謝ネットワークを改変するためにゲノム遺伝子改変を施し、低水素条件下でも増殖能の高い CnH16 株の変異体を作製することを目的に研究を実施した。この株作成に成功すれば、この変異株にさらに様々な酵素遺伝子を導入することで、多種多様な物質生産を二酸化炭素と水素から合成する技術プラットフォームが手に入ることになる。

【方法と結果】

我々の仮説では、高水素濃度条件のみで高発現している遺伝子群を CnH16 株のゲノム内で強制的に発現させることで、低水素濃度条件でも増殖が早くなると考えている。我々はすでに、高水素濃度条件のみ発現量が高い遺伝子群を上述の発現解析データからすでに同定している。それら遺伝子の中でも水素を細胞内に取り込むことが知られている 3 遺伝子と、二酸化炭素の固定に中心的な役割を果たしている 9 遺伝子が含まれていたため、本研究では、これら遺伝子を誘導型プロモーターで転写発現するかたちでゲノム上に組み込んだ株の作製を試みた。具体的には、CnH16 株ゲノム DNA を鋳型に各 ORF をクローニングしたあと、誘導型プロモーターとターミネーターの間にサブクローニングした。その後、CnH16 のゲノム上にすでに導入していた Landing Pad 配列上にこれら遺伝子カセットを相同組み換えでゲノム挿入した。現時点では、12 種類の全て遺伝子の挿入株が完成していることを、各株のゲノムに対するシーケンシングによって確認できている。

【考察と今後の展望】

Landing Pad 配列をあらかじめゲノム挿入していた CnH16 株を本研究前に作製していたため、非常に効率よく 12 種類の挿入株を得ることができた。今後は、得られた挿入株をアラビノース存在下かつ低水素濃度条件下で培養し、細胞分裂速度の測定や、CnH16 が元々生産する生分解性プラスチック PHB の生産量測定を行い、遺伝子挿入によってこれら細胞表現型が変化するかどうかを評価する予定である。

現時点では、一度に 1 種類の遺伝子のみを挿入してその影響を調べる計画であるが、それで期待する表現型が観察されない場合は、12 種類の遺伝子すべてを同時に細胞に導入することも視野に入れている。当研究室ではこれまで、150 万塩基対もの出芽酵母染色体の全合成の経験があることから、12 種類の遺伝子を搭載させた長鎖 DNA 合成も実施可能である。

【発表歴】

なし。

Rooftop PV Hosting Capacity in AC Low Voltage Distribution Systems: Future Perspective in Cambodia

Vannak Vai ¹, Hideaki Ohgaki ²

¹ Department of Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

The carbon neutral energy transition changes rapidly with trends of decentralization and electrification with renewable energy sources which will signify a huge change in the traditional way of providing electricity with renewable energy into low voltage (LV) grids. The rooftop PV connected to LV grids is more attractive. However, despite its benefits, the problem of voltage and current beyond limits may rise. In Cambodia, rooftop PVs can be connected to the grid, but with the regulation of capacity and electricity excess. In rural areas, most of the mainline with 3-ph systems are built practically to deliver energy to 1-ph consumers, causing unbalanced current and power loss increase. Therefore, the proposed tariff metering schemes with the optimal LV grid-connected rooftop PV hosting capacity issues for electrification in Cambodia are considered in this paper. This work proposes a techno-economic analysis of the rooftop PV penetration at households integrated into the LV grid with different tariff metering schemes (i.e., no sellback price and with sellback price) between electricity producers and distributors for future LVAC distribution systems in Cambodia. The rest of the paper is structured as follows. The proposed methodology and formulation to achieve the objectives are described in section 2. Section 3 presents the case study, simulation results, and discussion. Lastly, section 4 gives the conclusion and future work.

2. Methodology

The proposed method is carried out in the following steps. First, the input data of location (transformer, poles, and households) and demand (P, Q) with a 3% growth rate is needed for a radial topology and phase balancing using shortest path (SP) and descending order of first-fit bin-packing (D-FFBP). Next, cable modeling and parameters are required for cable and protective device sizing. The penetration levels of rooftop PVs into different

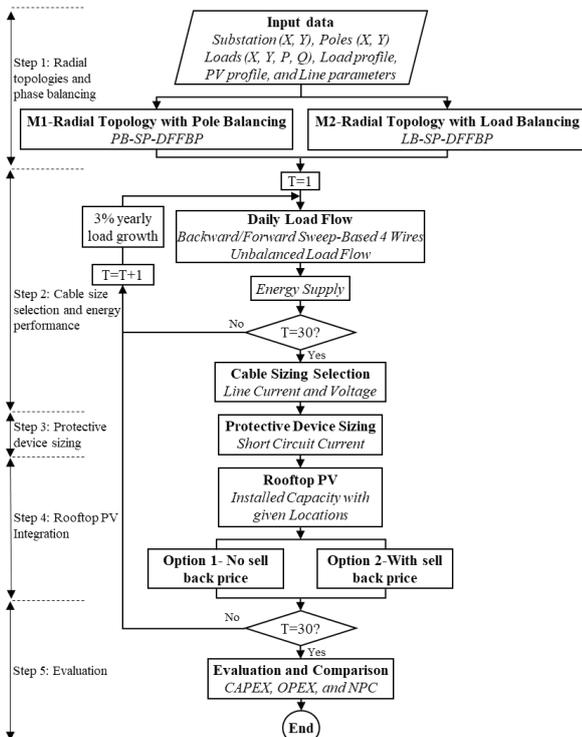


Fig.1. Several Steps of the Proposed Method

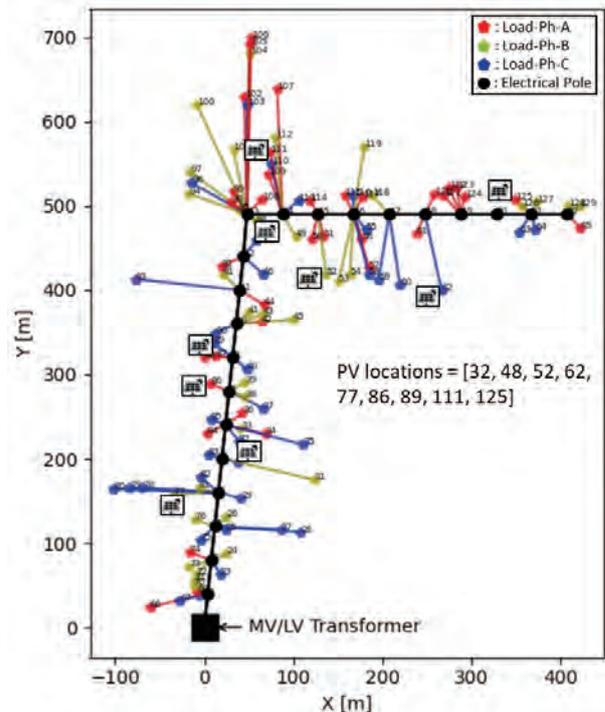


Fig.2. Radial Topology and Load Balancing including Rooftop PV Locations

topologies are then provided. Finally, techno-economic analysis is performed over 30 years of planning study. The different steps of the proposed methodology are shown in Fig. 1. All completed algorithms and concepts (i.e., SP, PB, LB, D-FFBP) and mathematical formulations (i.e., short circuit current and NPC) are provided in a subsection.

3. Simulation Results and Discussion

The LV distribution system in a rural village, in Batheay district, Kampong Cham Province in Cambodia is chosen to validate the method. The location of households, poles, and a transformer of the system is shown in Fig. 2. There are 22 poles and 107 households in the system¹. The load and averaged PV curves for the simulation are shown in Fig. 3. With two different strategies of phase balancing and rooftop PV penetration into the LV distribution system during the planning study, several indicators were found and are shown in Table 1. Based on the result in Table II, we observed that all the cases are profitable except the case that of PV integration without the sellback price. Also, the system with load balancing gives a higher value of NPC compared to that with pole balancing. For the load balancing, the integration of rooftop PV with sellback price provides a good option with the NPC of 41.01 k\$ for the decision in our case study.

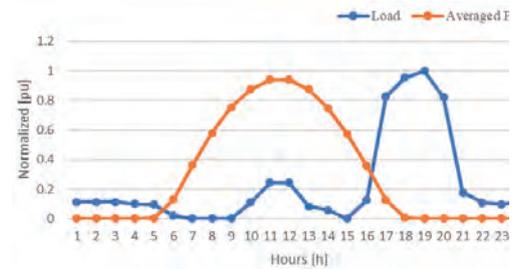


Fig.3. Normalized load and PV curve in the case study

Table 1. Several Indicators of the Proposed Method

Items	Grid without Rooftop PVs		Grid with Rooftop PVs			
	SP-PB	SP-LB	No sellback price (50% PVs)		With sellback price (50% PVs)	
			SP-PB	SP-LB	SP-PB	SP-LB
Total energy sold to consumers [GWh]	4.12	4.12	4.12	4.12	4.12	4.12
Total energy sold back to grid [GWh]	0	0	0	0	2.2244	2.2249
Total energy purchased from grid [GWh]	4.24	4.23	3.55	3.54	3.55	3.54
CAPEX [k\$]	15.97	15.97	96.52	96.52	96.52	96.52
OPEX [k\$]	34.69	35.04	7.92	8.25	137.18	137.53
NPC [k\$]	18.72	19.07	-88.60	-88.27	40.66	41.01

4. Conclusion

The digital tools for optimal radial topologies with phase balancing have been developed and validated. Two methods for phase balancing of the pole balancing (PB) and the load balancing (LB) based on the descending order of first-fit bin-packing (D-FFBP) have been proposed and compared together. Suitable cable sizes and protective devices were also provided. The maximum rooftop PV penetration level for a given number and locations, respecting the current regulations in Cambodia, was analyzed considering different tariff metering schemes. In terms of net present cost (NPC) value over the planning study of 30 years, the LB with a sell-back price is the best option in our case study. The sensitivity analysis of the rooftop PV penetration including sellback price will be investigated in future work.

5. Lists of papers and oral presentations

[1] Vannak Vai and Hideaki Ohgaki, Techno-Economic Analysis of Rooftop PVs in Low Voltage Distribution Systems for Rural Electrification: A Case Study in Cambodia, 2023 IEEE PES 15th Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC 2023), December 6th-9th, 2023.

[2] Vannak Vai and Hideaki Ohgaki, Rooftop PV Hosting Capacity in AC Low Voltage Distribution Systems: Future Perspective in Cambodia, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, August 30 - September 1, 2023, Online, Poster.

¹ L. You *et al.*, "Optimal Topology of LVAC in a Rural Village Using Water Cycle Algorithm," 2022 IEEE International Conference on Power Systems Technology (POWERCON), Kuala Lumpur, Malaysia, 2022.

特殊なマイクロ空間内で形成された 階層性分子組織構造の構造評価

沼田宗典¹, 乃村翔太¹, 中田栄司², 藪内聖皓², 檜木達也³

¹京都府立大学大学院・生命環境科学研究科

²京都大学大学院・エネルギー理工学研究所

³京都大学・オープンイノベーション機構

1. 研究背景と研究目的

我々はマイクロフロー空間を反応場とする独自の分子集積システムの開発を行っている。溶液の微小化に伴い現れるいくつかの性質の中で、超分子形成に主に作用するのは迅速な分子拡散と粘性作用の2つである。前者は主に溶液の混合を迅速化することにより、均質な分子環境を作り出すことに寄与する。一方、粘性応力は流体の運動に伴い必ず発生する溶液内部での摩擦であり、流れというマクロな流体運動を分子会合の駆動力へと変換する作用とみなすことができる(図1)。

これまでに、プロトン化を鍵として超分子会合を引き起こす Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) を使い、マイクロフロー空間内における定常的な溶液の流れが、能動的な分子会合を引き起こす駆動力となることを報告してきた(図2a)。最近、この研究成果を基に、TPPS を基本骨格とし、メソ位のフェニル基に結合した4つのスルホン酸のうち、対称な2か所のみをオリゴエチレングリコール鎖に置き換えた5種類の新規 TPPS 誘導体 (TPPS-TEG2, TEG4, TEG6, TEG8, TEG18) を新たに設計・合成した。

これら新規 TPPS 誘導体は-SO₃⁻間の静電反発が緩和されるため、従来の TPPS と比較して速度論的な会合が起こりやすいと期待されたため、これらをモノマー分子とした

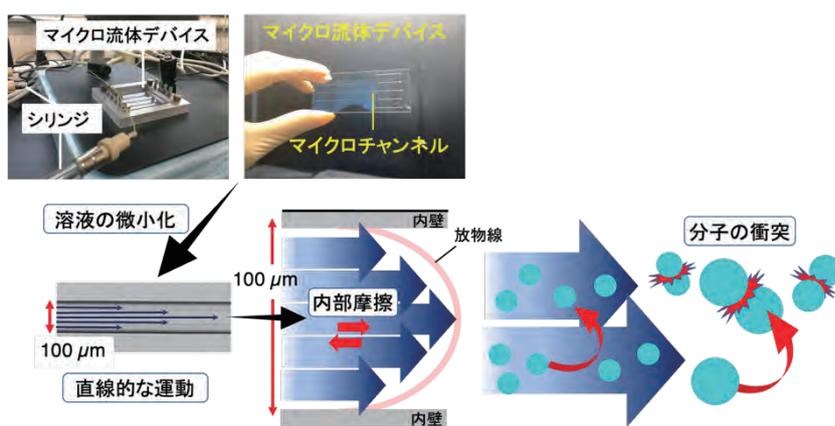


図1: マイクロ流体デバイスと内部における流体運動-分子会合変換機構の模式図

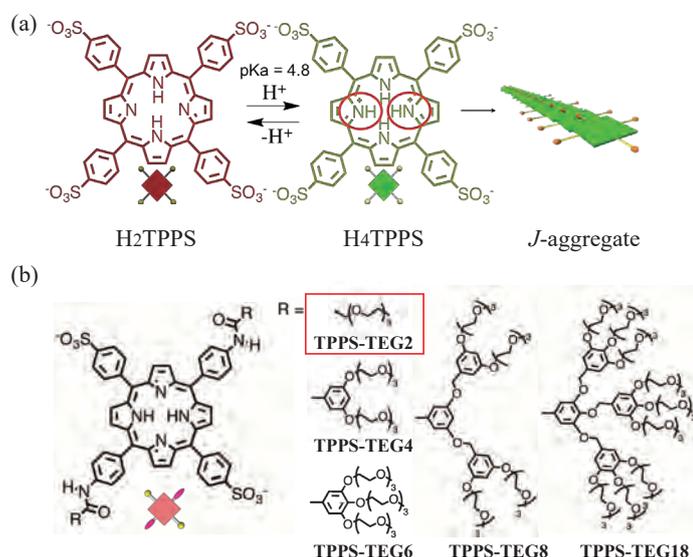


図2: (a) TPPS ポルフィリンの構造と H⁺化によりナノファイバー形成へ至る反応スキーム; (b) 新規 TPPS 誘導体 (TPPS-TEG2, TEG4, TEG6, TEG8, TEG18) の構造。

マイクロフロー空間内における超分子重合を実施することにした。既に、昨年度までに **TPPS-TEG2** を用いた実験を開始し、特徴的な二重らせん超分子構造の創製を確認している。本年度はこの実験の再現性を含めた検証、得られる超分子構造の詳細な構造解析、さらに二重らせん構造が誘起されるメカニズムの検証などを実施した。主に走査型電子顕微鏡(SEM)による二重らせん構造の観察結果を基に、上記課題の検討を行った。

2. 実験

本年度は新規 **TPPS** 誘導体の中で最も側鎖の立体障害が小さい **TPPS-TEG2** を用いた実験を継続して実施した。まず **TPPS-TEG2** のメタノール溶液と弱酸性の塩酸水溶液をマイクロフロー空間で混合し、速度論環境下においてプロトン化させた。塩酸水溶液の pH を段階的に変化させて、それぞれの流出溶液を一定量分取した。これらの溶液の UV-Vis スペクトル測定を実施した (図 2 b)。同時に流出溶液を基板にキャストして、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察及び電子顕微鏡 (SEM, TEM) 観察を実施した。参照実験として、メタノール溶液と水を混合することにより、中性水溶液中における会合挙動も同様に評価した。また、濃度、pH 及びメタノール/水混合比を同じ値に調整した溶液をバイアル管を用いて調製し、これら溶液についても同様の評価を実施した。

3. 結果と考察

UV-Vis スペクトル測定及び AFM を用いた詳細な解析を行った結果、マイクロフロー空間内における H⁺ 化と疎水相互作用の著しい促進効果により、酸塩基平衡下にある 2 種類のモノマー (非プロトン体及びプロトン体) 分子を取り込むランダム共重合体が引き起こされることがわかった。さらに、興味深いことに、この共重合体は時間経過に伴い大きく変化し、UV-Vis スペクトルにおいて 700-800 nm にブロードなピークを与えることが明らかとなった (図 3)。経時変化後の溶液をシリコン基板にキャストして SEM による観察を実施したところ、創製したこの共重合体は表面電荷の解消を駆動力として自発的に会合し、 μm サイズの二重らせん構造へと組織化することが確認できた。さらに、マイクロチャンネルに導入する **TPPS-TEG2** 溶液と塩酸の流速を変化させた実験も実施し、流れの影響が二重らせん構造の形成に及ぼす影響も検証した。その結果、一定の範囲内で流速を速くしても同様の二重らせん構造が形成することを SEM 観察の結果明らかとした。さらに、マイクロチャンネルの材質がらせん誘起に及ぼす影響についても精査することにした。現在、ガラス製のマイクロチャンネルに加え、様々な材質のマイクロチャンネルを用いて検証を試みているところである。今後は、これらの結果を総合的に考察することにより、詳細な共重合メカニズムや共重合体がマイクロスケールの二重らせん構造へと階層化するメカニズムの解明を進めていく予定である。

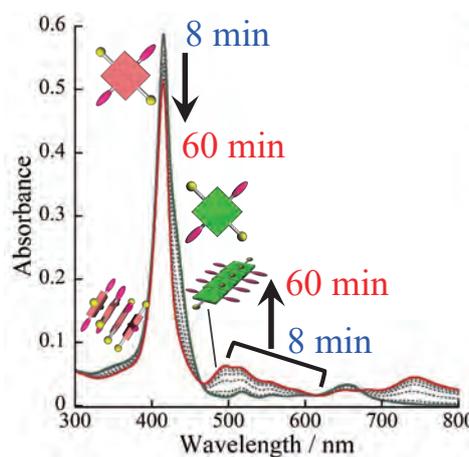


図 3 : 流出溶液の UV-Vis スペクトル
(25 μM , 1 mm cell, r. t.)

4. 論文発表リスト

(1) M. Numata, C. Kanzaki, Supramolecular Chemistry of a Moving Solution: Flow Drives New Non-covalent Bond Formation, *Chem. Lett.* **52**, 602-610 (2023).

メカニカルアロイングにより作製した 酸化物分散強化合金粉末の酸化挙動

岩田憲幸¹, 森園靖浩¹, 木村晃彦², 藪内聖皓²者

¹久留米工業高等専門学校材料システム工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

鉛ビスマス冷却高速炉 (LBE-FR) や超臨界圧水冷却高速炉 (SCW-FR) などの先進原子力システムを実現するためには、高温環境下における強度特性、耐照射性能および耐食性に優れた構造材料を開発することが不可欠である。酸化物分散強化 (ODS) フェライト合金は、Fe マトリックス中にナノサイズの酸化物粒子を分散させた材料であり (図 1)、高温で優れた強度特性や耐照射性能を示すことから、高燃焼度対応型の燃料被覆管材料の最有力候補として広く注目されている。これらの特徴を持つ ODS 合金は、従来の溶解法とは異なり、メカニカルアロイング (MA) 法を利用した粉末冶金技術によって製造される。すなわち、この合金がそれらの性能を発現する主な要因は、母相中に分散されたナノ酸化物粒子のサイズと数密度であり、その分散状態は MA 処理や熱間固化成形など、それぞれの製造工程の条件に応じて変化する。一方、これまでに ODS 合金の酸化挙動については広く調査がなされてきたが、その二次原料である合金粉末の酸化挙動についての調査はほとんど行われていない。本研究では、プレミックス法による MA 処理を施して ODS 合金粉末を作製し、加熱過程における酸化挙動を調査することを目的とした。

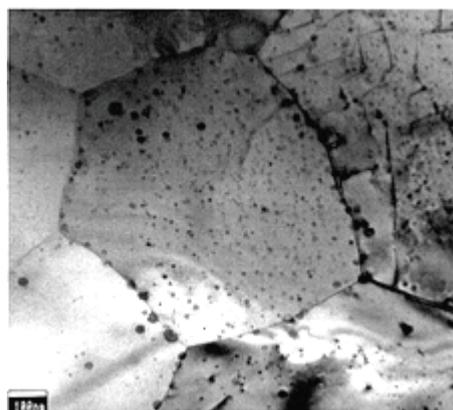


図 1 ODS フェライト合金の組織

2. 実験方法

Fe-2W-0.1Ti-0.35Y₂O₃ (wt%) を基本組成として、これに Ti と Y₂O₃ をともに一定量増大させた合金成分の ODS 合金粉末を準備した。まず、アルゴン (Ar) ガス雰囲気にしたグローブボックス中で所定量の各種金属元素粉末および Y₂O₃ 粉末を秤量・プレミックスした。次に、遊星ボールミルを用いて、このプレミックス粉末にミリングを施し、MA 粉末を作製した。なお、ミリング条件は、雰囲気を高純度 Ar ガス、ミリング時間を 48h、回転速度を 180rpm、粉砕ボールと粉末の重量比を 15 : 1 とした。MA 処理後、電界放出走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光分析装置 (FE-SEM/EDS) により MA 粉末内部の元素分布を観察した。粉末断面試料は、MA 粉末を熱間埋込樹脂に埋設し、鏡面研磨を施して仕上げた。

得られた MA 粉末に対して、昇温速度 10°C/min、ガス流量 200 mL/min の Ar 流通下で室温から最高 1200°C まで加熱を行い、その前後における重量変化を測定した。また、これと同様の熱処理条件下において、各試料粉末の加熱変化を TG-DTA 測定装置により調査した。ここでは、装置に導入される Ar ガス流量合計が上記と同じになるように、パージガス (P) および反応ガス (R) 流量をそれぞれ変化させて測定を行った。さらに、CoK α を線源とした粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、各試料粉末の加熱前後の結晶相を同定した。



図2 メカニカルアロイングにより作製した MA 粉末断面の FE-SEM/EDS 分析結果

3. 結果と考察

図2に MA 粉末断面の FE-SEM/EDS 分析結果を示す。各元素のマッピング像から、すべての成分金属元素が粉末内部で均一に分布していることがわかる。XRD 測定を行った結果、プレミックス粉末では全原料成分の回折線が認められたが、この粉末にミリングを施した MA 粉末では Fe と Ti、 Y_2O_3 の回折強度がそれぞれ減少し、ピーク半値幅が大きくなった。また、Ti および Y_2O_3 の回折線がほとんど見られなくなり、 α -Fe の回折線のみが観察されたことから、母相中に各元素が固溶していると言える。Ar 流通下の TG/DTA 測定で、パージガス (P) および反応ガス (R) 流量 (mL/min) を変化させて測定した MA 粉末の TG 曲線

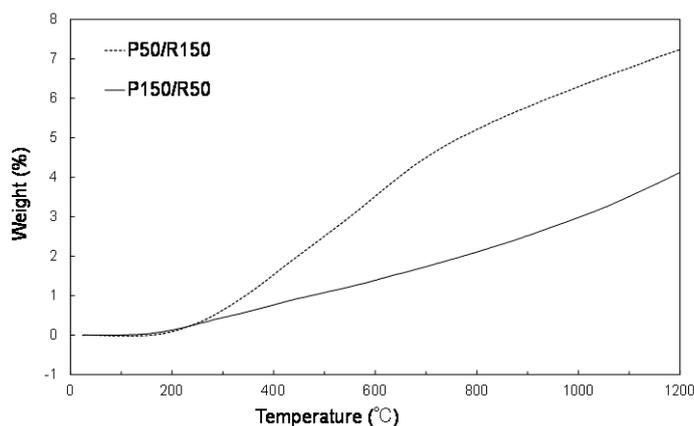


図3 Ar 流通下の TG/DTA 測定で、パージガス (P) および反応ガス (R) 流量 (mL/min) をそれぞれ変化させて得られた MA 粉末の TG 曲線

を図3に示す。P50/150, P150/R50 いずれの条件でも、180°C 付近から重量増加が見られる。さらに加熱温度が上昇すると、P50/150 ではおよそ 700°C までの増加の傾きが大きくなるが、それよりも高温になるとこの傾きが小さくなる。これに対して P150/R50 では、その後ほぼ線形的に重量増加することがわかる。また、1200°C まで加熱した MA 粉末の XRD 測定を実施したところ、いずれのガス流量条件においても、Fe 酸化物や Ti 酸化物、および Y-Ti 複合酸化物が生成していることが確認された。このことから、本研究で使用した TG-DTA 測定装置では、反応ガスよりパージガスの流量を大きくすることで、Ar 流通下における酸化反応を抑制できると考えられる。

4. まとめ

各種金属元素粉末および Y_2O_3 粉末を MA 処理するプレミックス法を用いて、ODS 合金粉末を作製した。Fe-2W-0.1Ti-0.35 Y_2O_3 (wt%) を基本組成とし、これに Ti と Y_2O_3 を複合的に一定量増大させた合金成分の MA 粉末を Ar 流通下で室温から最高 1200°C まで加熱したところ、Fe 酸化物や Ti 酸化物、および Y-Ti 複合酸化物が生成することが明らかになった。

[口頭発表リスト]

- ・ 甲斐友也, 岩田憲幸, 藪内聖皓, 木村晃彦, “先進原子炉用 ODS 鋼原料粉末の合金化過程”, 令和 5 年度国際原子力人材育成イニシアティブ事業フォーラム, 2023.12.26, いわき市生涯学習プラザ, 福島県いわき市, ポスター
- ・ Noriyuki Y. Iwata, Yasuhiro Morizono, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “Oxidation behavior of mechanically alloyed oxide dispersion strengthened alloy powders”, 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023.8.30-9.1, Uji Obaku Plaza, Kyoto University, Kyoto, Japan, ポスター

シグナル増強システムを介したナノ構造形成による 細胞内金属種のAFM/EMイメージング

高嶋 一平¹, 中田 栄司²

¹東北大学多元物質科学研究所、²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究課題の概要

マンガンは主に+2/+3の酸化還元性を活かして、ミトコンドリア内のエネルギー産生における制御因子として機能する重要な微量元素として知られる。しかし、マンガンのミトコンドリアへの移行経路や生体内局在の解明は未だに課題となっている。その要因として、細胞内のマンガンを高解像度で可視化検出する手段がなく、局所濃度を追跡できないことが挙げられる。本研究ではマンガンの機能解析を指向して、ミトコンドリアに取込まれるマンガンの濃度分布を明らかとする。一般的に生化学研究では、金属種の挙動を蛍光解析することで多くの事象を明らかとしてきた。しかし、蛍光顕微鏡はレーザー光の回折限界に伴って解像度が限られており、ミトコンドリア等の組織内での微細な分子挙動を解析できない。加えて、マンガンの常磁性による金属消光やマンガン選択的な結合分子が未開発であるために蛍光解析は困難であった。そこで細胞内微小環境でのマンガンの挙動を解析するために、筆者らは高速原子間力顕微鏡(以下、AFM)や電子顕微鏡(以下、EM)に注目した。これらの技術は高解像度である一方で、小さい分子や金属種(マンガン)は直接に解析できない。そこでこれら顕微鏡観察において高いシグナル比を有するタグ構造を導入する。過去には遺伝子工学的に導入したタグ構造によるAFMイメージ[Y. F. Dufrene, *Integr. Biol.*, 2012]やEMイメージ[R.Y. Tsiens, *PLoS Biol.*, 2011; G. He, *Nat. Methods*, 2020]の報告例はあるものの、その適用範囲は限られた種類のタンパク質のみであった。本研究は、多様な化学種に対してAFM/EMイメージを可能とするタグシステムを提供し、マンガンのミトコンドリア内の濃度分布を高解像イメージングすることを目指している。

2. 研究成果

筆者らはこれまでに亜鉛や銅を標的としたシグナル増強システムの開発に成功してきた。今回は本技術でのシグナルを蛍光分子から変更し、AFMイメージやEMイメージにて検出可能な自己集合体構造の構築へと展開している。通常のプローブ分子は標的分子と1:1で反応するため、生成物の蓄積量が少なく自己集合体形成は難しい。しかし、本戦略ではマンガン特異的に駆動する酵素反応を介して(つまりシグナル増強システムを介して)高濃度に生成物を蓄積させて凝集体を形成する。本凝集体にAFMプローブのリガンドや、EMイメージで観察可能な電子密度の高い元素を取り入れて、凝集体のサイズや濃度から金属種の細胞内分布を解析する。

これまでに筆者らはマンガン特異的に機能するタンパク質 MJ0936 の特性評価を行い、実際にマンガンの活性化を受けることを見出した(図1)。一方で、Mg²⁺やZn²⁺でわずかに酵素活性が見られており、さらに検出濃度域が高い問題が見られた。そこで、本タンパク質での金属選択性や活性を改善するために活性部位の金属配位サイトでの変異構造を検討している。金属配位サイトは図2に示す Arg、His、Asp で構成されており、これらアミノ酸残基を変更することで金属選択性や金属配位能(検出濃度域)への影響を評価する。現在までにPLIC.B2ベクターにコードされるMJ0936について、site-directed mutagenesis kitを用いてD8N、D36N、N59D、N60Dの変異体群のプラスミドを調製した。今後はこれら変異体の評価を順次行っていく予定である。

研究計画での購入計画および電子顕微鏡での検討は予定通り行うことができた。来年度の研究計画としてMJ0936および基質分子の構造最適化を完了させる方向で進めていく予定である。

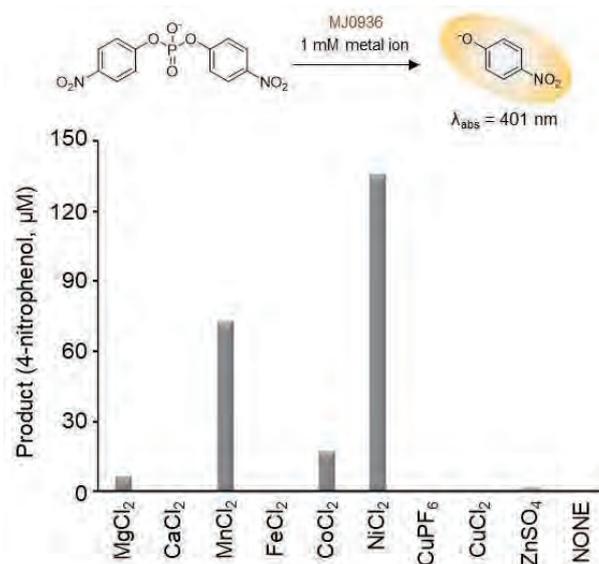


図1 単離した MJ0936 での酵素活性評価。吸光度から生成物濃度を算出。
50 mM diethanolamine, 40 mM NaCl, pH 9.8, at 70 °C for 10 min.

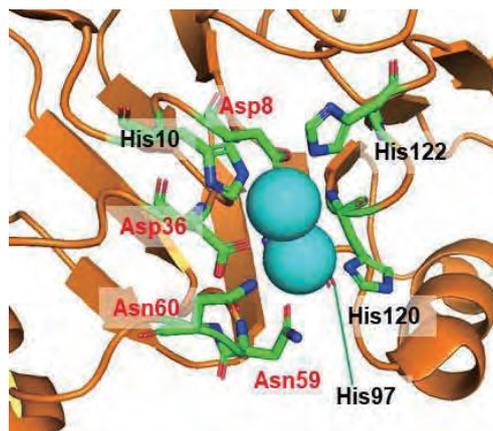


図2 MJ0936 の金属配位サイトの拡大図 (PDB: 1S3N)。
金属配位に関わるアミノ酸残基で変異導入箇所は赤字表記している。

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

特に無し。

[受賞、プレス発表等]

特に無し。

[口頭発表リスト]

Ippei Takashima, Chihiro Ikenaga, Zhimin Yang, Eiji Nakata, Kensuke Okuda, Shin Mizukami, AFM/EM imaging of intracellular metals with nanostructures constructed via signal amplification systems. 第14 エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、Institute of Advanced Energy, Kyoto University / The Joint Usage/Research Center for Zero Emission Energy Research、2023年8月30日-9月1日、京都大学宇治おうばくプラザ。

ゲノムアプローチによるリゾクトニア属真菌の 微生物間競合機能の解明

志波優¹, 原富次郎², 高塚由美子², 横田健治³

¹ 東京農業大学生命科学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東京農業大学応用生物学部

1. 本研究の背景と目的

Rhizoctonia solani D138 株は、イネ、コムギ、ジャガイモなど多くの作物に重要な病害を引き起こす糸状菌 *Rhizoctonia* 属の一種である。特に、D138 株は小麦ふすま培地上で強力な酵母溶菌酵素群を分泌する点が特徴であり、その機構は 1980 年代にエンド型 β -1,3-グルカナーゼやプロテアーゼであると報告された (Totani K et al., *Agric. Biol. Chem.*, 47:1159-62, 1983, Usui T & Oguchi M, *Agric. Biol. Chem.*, 50:535-7, 1986, Totsuka A & Usui T, *Agric. Biol. Chem.*, 50:543-50, 1986)。2019 年に原らは、同じ分泌酵素群に水稲病害性糸状菌として著名なフザリウム属やピリキュラリア属、トリコデルマ属に対する強力な生育阻害活性と分生子形成阻害活性を認め、そのメカニズムにはエキソ型、あるいはエキソ型とエンド型両方の β -1,3-グルカナーゼが関与すると考えられた。微小な電子エネルギー転移に起因する微生物間競合機構の解明にゲノム情報からも迫ることを目指し、本研究では、D138 株の全ゲノム配列をショートリード型とロングリード型の次世代シーケンサーを用いたハイブリッドアセンブリにより取得し、増殖抑制活性に関与する遺伝子の探索とその発現制御機構を明らかにすることを目的とする。

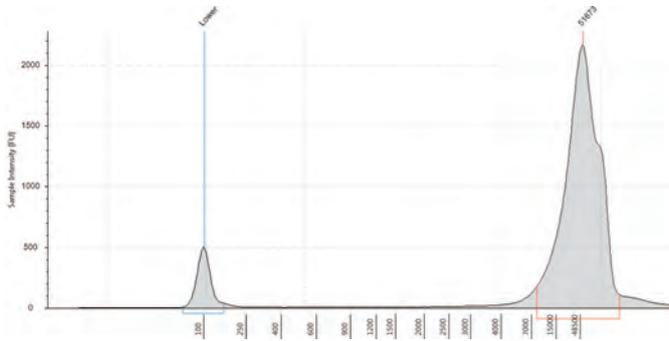
2. ロングリードシーケンスに必要な長鎖・高濃度 DNA の濃縮条件の検討

ロングリード型シーケンサーには長鎖かつ高濃度の DNA が要求される。そこで昨年度の本研究課題において、複数の DNA 抽出キットを比較検討した結果、ISOPLANT (ニッポン・ジーン社製) キットを用いて、最終的に 1.5 g 湿菌重の菌体から DNA 濃度 19 ng/ μ L、DNA 収量約 19 μ g の DNA を得られたが、シーケンスにはさらに高濃度の DNA が必要であった。そこで、今年度の本研究課題において、DNA の鎖長を損なわずに濃縮する手法を検討した結果、高純度なゲノム DNA 抽出・精製キットである Genomic DNA Clean & Concentrator Kit (ZYMO RESEARCH 社) を用いることで、シーケンサーに必要な、長鎖かつ高濃度の DNA を得ることができた (図 1)。

3. ロングリードシーケンス・ハイブリッドアセンブリの実施

前項で得られた長鎖かつ高濃度の DNA からライブラリーを調製し、GridION X5 (Oxford Nanopore Technologies 社) によるロングリードシーケンスを実施した。その結果、約 16 万リード、N50 長 19 kb のシーケンスリード配列を得ることができた (表 1)。続いて、ショートリード配列と、本研究で得られたロングリード配列を用いたハイブリッドアセンブリを実施した。ショートリード配列のみから構築されたゲノム配列とハイブリッドアセンブリから得られたゲノム配列を比較した結果、スキップフォールド数が前回の約 6 万から約 300 配列まで収束し、最大スキップフォールド長が 1.3 Mb から 3.4 Mb まで伸長し、さらにスキップフォールドの N50 長においても 10 kb から 479 kb と大幅に伸長した (表 2)。結果、本研究のハイブリッドアセンブリにより、昨年度の本研究課題で得られたショートリード配列のみで構築されたドラフトゲノム配列と比較し、大幅に質の向上したドラフトゲノム配列が得られた。現在、得られたゲノム配列のアノテーションを実施中であり、その後増殖抑制活性に関与する遺伝子の探索を行う予定である。

表 1 Summary statistics of nanopore reads.



Sample Table

Well	DIN	Conc. [ng/ul]	Sample Description	Alert
BI	9.4	99.1	DI38	⚠

図 1 Length distribution and concentration of genomic DNA.

Metrics	
number_of_reads	160,942
number_of_bases	1,779,145,355.0
median_read_length	7733.0
mean_read_length	11,054.6
read_length_stdev	10,665.0
n50	19,025.0
mean_qual	14.1
median_qual	14.3

表 2 Comparison of genome assembly metrics for hybrid genome assembly (short reads & long reads) and short reads alone assembly.

	Hybrid genome assembly of short and long reads (flye&pilon)	Short read only assembly (SPAdes_scaffolds)
Main genome scaffold total:	328	66,703
Main genome contig total:	328	70,009
Main genome scaffold sequence total:	46.647 MB	55.184 MB
Main genome contig sequence total:	46.647 MB	54.862 MB
Depth scaffold total / num of bases	38.1	131.7
Main genome scaffold N/L50:	19/479.121 KB	758/10.271 KB
Main genome contig N/L50:	19/479.121 KB	2071/4.381 KB
Main genome scaffold N/L90:	141/68.648 KB	25336/206
Main genome contig N/L90:	141/68.648 KB	28865/204
Max scaffold length:	3.402 MB	1.399 MB
Max contig length:	3.402 MB	1.237 MB
Number of scaffolds > 50 KB:	163	102
% main genome in scaffolds > 50 KB:	92.87%	26.59%

[口頭発表リスト]

Yuh Shiwa, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, Kenji Yokota. Elucidation of the novel competitive function between microorganisms of genus Rhizoctonia by genomic approach. The 14th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Research Activities on Zero-Emission Energy Network ~, 2023年8月30日, 京都・ハイブリッド開催 (ポスター)

細胞内エネルギー産生・利用を制御する

RNA 編集核酸の開発

福田 将虎¹, 緒方 悠岐¹, 森井 孝²

¹福岡大学理学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

生物が行うクリーンかつ高効率なエネルギー産生・利用システムは、遺伝情報に従って合成される様々なタンパク質の働きで構築されている。細胞は、エネルギー産生・利用を適切に行えるように、タンパク質の発現量や機能を転写や翻訳の段階で調節している。すなわち、遺伝子発現の過程でタンパク質機能を自在に改変できれば、細胞内のエネルギー産生・利用を人為的に制御することが可能になる。このような技術は、タンパク質により構築されるエネルギーシステムを理解するための基礎研究はもちろん、生体を用いた有用物質の産生を始め、生物のエネルギーシステムの社会実装に応用できる。

これまでに我々は、RNA 編集を原理とする遺伝子改変技術 (RNA 編集技術) を開発してきた。ヒトを含め高等生物には、RNA レベルで塩基配

列情報を変換する A-to-I RNA 編集機構が備わっている。A-to-I RNA 編集機構は、内在的に発現している RNA 編集酵素 (二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ (ADAR)) により、転写中もしくは転写後に特定のアデノシン (A) がイノシン (I) に変換される機構である。mRNA 上に生じた I は、タンパク質翻訳の際にグアノシン (G) として認識されるため、A-to-I RNA 編集は RNA レベルの A-to-G 遺伝子変異と等価の意味を持ち、タンパク質機能が改変することができる。我々は、ADAR の RNA 編集活性を標的 RNA に誘導し、標的部位に A-to-I RNA 編集を導入する機能性核酸 (AD-gRNA) を開発し、それを用いた RNA 編集技術を開発してきた (図 1)。本研究は、AD-gRNA を用いた RNA 編集技術を代謝系遺伝子の適用し、細胞内エネルギー利用・産生を人為的に制御する方法論の開発を目的としている。本方法論の開発には、高効率かつ選択的に標的 RNA を編集することができる RNA 編集核酸が必要である。そこで本研究では、従来の AD-gRNA にリンカー配列を導入することにより、RNA 編集核酸の高機能化が可能であるかを検証した。

【実験方法・結果】

・ AD-gRNA の ADAR 誘導領域 (ARR) とアンチセンス領域 (ASR) の間のリンカー検討

AD-gRNA は、相補的な配列で標的 RNA を認識するアンチセンス領域 (ASR) と、編集酵素 ADAR

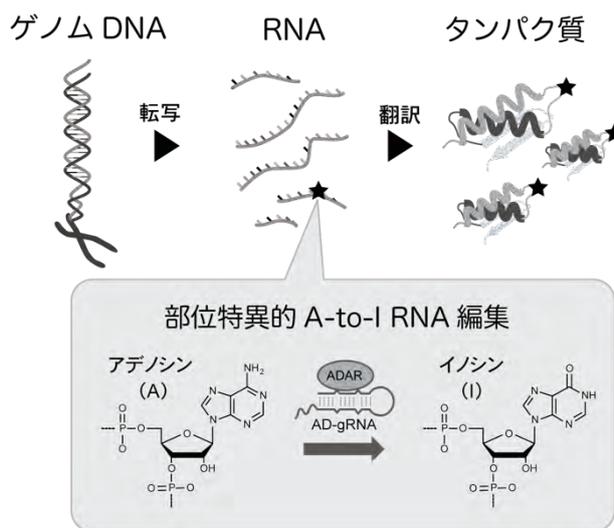


図 1 RNA 編集機構と RNA 編集技術の概要

RNA 編集技術 (部位特異的 A-to-I RNA 編集技術) は、エネルギー産生・利用に関わるタンパク質の機能制御に応用できる。

の編集活性を効率的に誘導するためのステムループ領域（ADAR 誘導領域：ARR）で構成される（図 2a, c）。本研究では、GluR2 pre-mRNA の編集部位周辺構造を基盤とした ARR に ASR を連結した AD-gRNA を用いた。また、ARR の 5' 末端に ASR が連結した 5' AS 型（5'AS_AD-gRNA）と、3' 側に連結した 3' AS 型（3'AS_AD-gRNA）の RNA 編集誘導の特性がそれぞれ異なる 2 種類の基本骨格について検討を行った。本研究では、これら従来型 AD-gRNA 基本骨格に対して、ARR と ASR の間にリンカー配列を導入することで、RNA 編集誘導効率どのように変化するかを解析した。具体的には、GFP_A200 を標的とする 5'AS_AD-gRNA 及び 3'AS_AD-gRNA に対して、10 nt (L10) および 20 nt (L20) の任意の RNA 配列を ASR と ARR の間に導入した各種 AD-gRNA について、組換え ADAR2 タンパク質を用いた *in vitro* RNA 編集アッセイにより RNA 編集誘導能を評価した（図 2b, d）。この時、ARR ステムが機能していることを確認するため、ARR が二本鎖構造を形成しない配列で構成される AD-gRNA 変異体（5'AS_ncAD-gRNA および 3'AS_ncAD-gRNA）も同時に評価した。結果、3'AS_AD-gRNA においてはリンカー配列の導入により編集誘導活性が低下したが、5'AS_AD-gRNA では活性が向上した（図 2b, d）。また、ncAD-gRNA では効率的な編集誘導は確認されなかった。以上の結果より、リンカー配列を用いて ASR と ARR が形成する二本鎖構造の位置関係を最適化することで、従来よりも高い活性を有する AD-gRNA を構築できる可能性を示した。

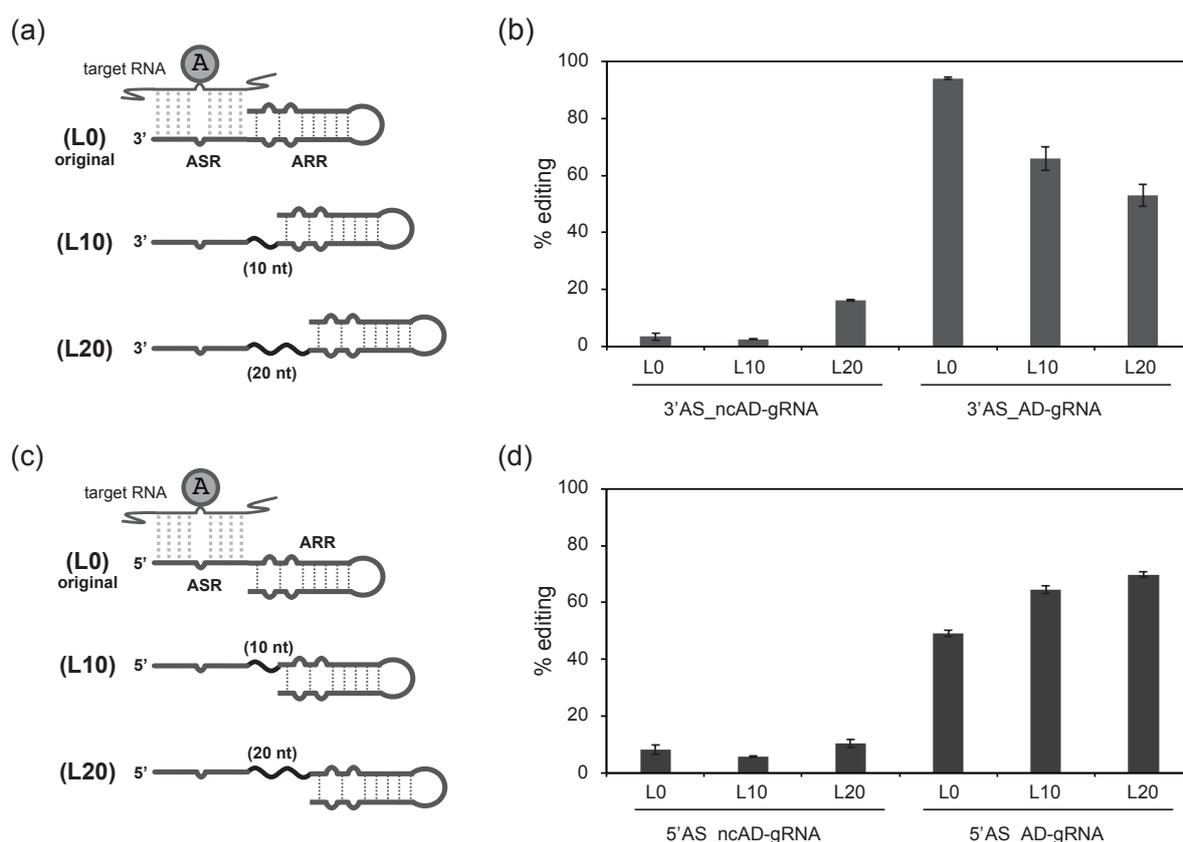


図 2 ARR と ASR の間にリンカーを導入した AD-gRNA の設計と *in vitro* RNA 編集解析

(a) 3'AS_AD-gRNA (L0) とリンカーを導入した変異体 (L10, L20) の設計。(b) 3'AS_AD-gRNA 及びリンカー導入体の GFP mRNA A200 に対する *in vitro* RNA 編集解析結果。ncAD-gRNA は、ARR ステムを形成しないように配列改変した骨格。(c) 5'AS_AD-gRNA (L0) とリンカーを導入した変異体 (L10, L20)。(d) 5'AS_AD-gRNA 及びリンカー導入体の GFP mRNA A200 に対する *in vitro* RNA 編集解析結果。

RNA 高次構造変化を誘起する

新規修飾アンチセンス核酸の開発と遺伝子発現制御

萩原 正規¹, 森井 孝²

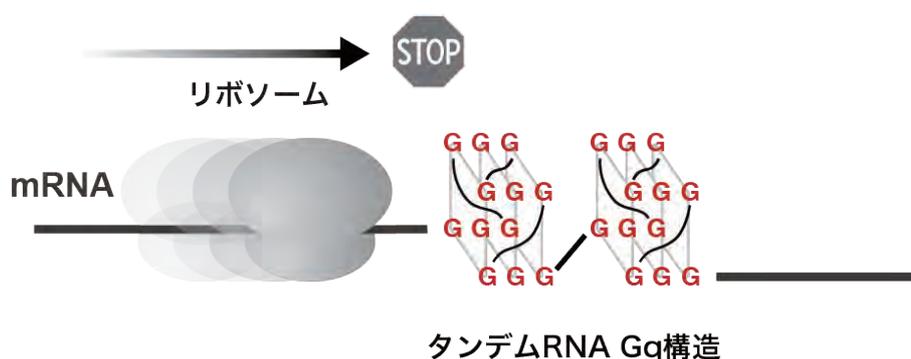
¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

グアニン塩基に富む一本鎖の DNA や RNA は、グアニン塩基間の特異的な Hoogsteen 水素結合により、カリウムイオン存在下で特徴的な四重鎖構造を形成する。ヒトの染色体末端に存在する一本鎖の繰り返し DNA 配列 (5'-(TTAGGG)*n*-3') が形成するグアニン四重鎖構造が、染色体の安定性や、細胞の癌化など生物学的に重要な機能を果たすことが明らかになってきた。また近年、遺伝子上流に存在するプロモーター領域において形成される DNA グアニン四重鎖構造が、遺伝子の転写過程に重要な役割を有することも明らかとなった。

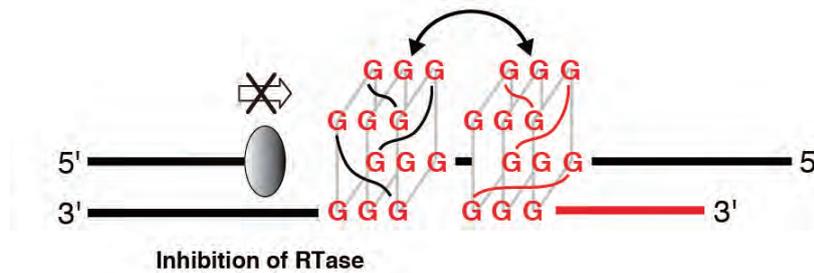
一方、mRNA 配列中に形成されるグアニン四重鎖構造は、リボソームによるタンパク質への翻訳過程を阻害することが明らかにされ、グアニン四重鎖構造はタンパク質発現に重要な役割を果たすことが理解され、RNA グアニン四重鎖構造に選択的に結合する人工分子を用いた遺伝子発現制御の試みがなされている。申請者はこれまでに、人為的に RNA 中のグアニン四重鎖構造を制御することを目的として、RNA 配列中に存在する連続するグアニン塩基を標的としたアンチセンス核酸を開発した。アンチセンスの 5' 末端部に導入したグアニン修飾アンチセンス核酸 (g-AS) は、標的 RNA とワトソンクリック型水素結合形成による配列特異的な二本鎖形成をすると同時に、RNA 中に存在する連続するグアニン塩基とともに、RNA と DNA のグアニン塩基から形成される RNA-DNA ヘテロ四重鎖高次構造を形成し、タンパク質への翻訳過程を効率よく阻害することを示した。

グアニン塩基に富む一本鎖の DNA あるいは RNA は、四重鎖構造間同士が相互作用により安定化された、タンデム型四重鎖構造を形成する。RNA 中に形成されたタンデム型四重鎖構造は、極めて低濃度の KCl 存在条件下でも安定な構造体を形成し、高い効率でタンパク質への翻訳過程を阻害することがわかった (図 1)。



(図 1) 連続するグアニン連続配列が形成するタンデム RNA グアニン四重鎖構造

本研究では、予め末端にグアニン四重鎖を形成するように設計した新たなアンチセンス核酸を作製し、タンデム型グアニン四重鎖構造体を人工的に模倣した RNA-DNA ヘテロタンデム型四重鎖構造体を設計し (図 2) RNA 中へのタンデム型グアニン四重鎖構造形成能、および、タンデム型四重鎖構造形成が遺伝子発現に及ぼす影響を解析した。



(図2) グアニン四重鎖導入型アンチセンスによる RNA-DNA タンデム型グアニン四重鎖構造の誘起

アンチセンスに導入したグアニン四重鎖構造の配列により、グアニン四重鎖構造を有する標的 RNA 中に形成されるタンデム型四重鎖構造の安定性が変化することを、蛍光を利用した融解温度測定、RTase ストップアッセイ法により明らかにした。アンチセンス領域とグアニン四重鎖配列を単独で混合してもタンデム型グアニン四重鎖構造体形成は認められず、標的 RNA 配列の近傍にグアニン四重鎖構造が存在することが安定な RNA-DNA ヘテロタンデム型四重鎖構造体形成に必要不可欠であることを明らかにした。さらに、ヒト細胞に本核酸を導入し遺伝子翻訳に及ぼす影響を確認したところ、mRNA の非翻訳領域にグアニン四重鎖形成配列を有する NRAS 遺伝子のタンパク質合成を阻害することが確認できた。

本結果より、グアニン四重鎖構造体修飾アンチセンス核酸は RNA 構造中に安定なタンデム型四重鎖構造を誘起することにより、タンパク質への翻訳過程を阻害できることを明らかにした。今後、生物学的な安定性を向上させるために、有効な化学修飾法を開発することにより、より効率的にタンパク質翻訳過程を制御可能な修飾アンチセンス核酸の開発を行いたい。

参考文献

1. "Inhibition of protein synthesis through RNA-based tandem G-quadruplex formation" *Chemical Communications*, 2021, 57, 8063–8066
Masaki Hagihara*
2. "Small molecule-based detection of non-canonical RNA G-quadruplex structures that modulate protein translation" *Nucleic Acids Research*, 2022, 50, 8143–8153
Yousuke Katsuda, Shin-ichi Sato*, Maimi Inoue, Hisashi Tsugawa, Takuto Kamura, Tomoki Kida, Rio Matsumoto, Sefan Asamitsu, Norifumi Shioda, Shuhei Shiroto, Yoshiki Oosawatsu, Kenji Yatsuzuk, Yusuke Kitamura, Masaki Hagihara*, Toshihiro Ihara and Motonari Uesugi*

[学会発表リスト]

第14回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム

Masaki Hagihara, and Takashi Morii

Development of novel guanine-tethered antisense oligonucleotides

学生ポスター発表

Yuri Sohma, and Masaki Hagihara

Development of unique antisenses that selectively stabilize guanine-quadruplex structures in mRNA

赤外自由電子レーザーによるグラム陽性菌の殺菌効果の検討

遠山歳三¹, 全炳俊²,

¹ 神奈川歯科大学口腔細菌学

² 京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】。

グラム陽性菌は、歯牙組織の破壊と歯槽骨吸収を特徴とするバイオフィルムを形成するデンタルプラークを構成する。歯周病治療、う蝕治療において、病原細菌および菌体成分・LPSの排除が必須であるが、デンタルプラークは複数の細菌が形成するバイオフィルムである上、思春期以降の口腔に安定して定着している常在細菌であるため、その完全な除去は非常に困難である。また、内毒素であるLPSは菌体内で産生され菌体が破壊されることにより放出され、広範囲な細胞に対して耐熱性の毒性を発揮するため、現在の治療においては切削や発熱を伴うレーザーによる物理的な除去が困難である。光線力学療法 (Photodynamic Therapy : PDT) は、様々な波長の光を用いることで外来色素や生体内分子を励起させ、そのエネルギーを用いて抗悪性腫瘍作用や抗菌効果を発揮する治療法である。とくに、殺菌作用を発揮するPDTは抗菌光線力学療法 (anti-microbial PDT : aPDT) として注目されており、近年歯科治療において新たな殺菌法として目覚ましい発展を遂げてきている。しかしながら、グラム陽性菌と陰性菌などが混在するデンタルプラーク中のLPSに対する失活効果についての検討や殺菌メカニズムの詳細な解析の報告はほとんど行われていないなどの問題点を含んでいる。このような背景を踏まえ、本研究では、波長可変性を有し、温度変化を伴わない赤外自由電子レーザー (FEL) を用いてLPSをはじめとする菌体由来病原因子の失活可能な波長を発見することにより、グラム陽性菌が関与する、バイオフィルム形成の抑制や除去、および菌体由来病原成分の失活を施すことで感染領域における細菌由来因子の不活性化作用の検討を目的とした。

【方法】

1. 本研究ではグラム陽性菌として *Streptococcus mutans* (*S.mutans*) を用いた。培養には brain heart infusion (BHI, Beckton, Dickinson and Company, Sparks, MD) に 0.5% yeast extract (Beckton, Dickinson and Company) を加えた物を用い、必要に応じて Bacto agar (Beckton, Dickinson and Company) を 1.5% 濃度で添加し、平板培地とし嫌気下で培養した。
2. 培養した *S.mutans* の赤外吸収波長の解析は、赤外吸収波長分光計 (FT-IR) を用いて解析を行った。嫌気下にて培養し、発育条件を一定にした後、凍結乾燥機にて一昼夜、乾燥させた後、FT-IR にて吸収波長を解析し、照射波長及び照射時間を決定した。
3. 決定された条件で各波長の FEL の照射を行い、照射後の細菌を各種培地に塗抹、培養し生菌数を算出する Colony Forming Unit 測定により FEL の殺菌効果の評価を行った。また、照射後の各種細菌を走査型電子顕微鏡で観察し菌体の構造変化を観察した。

【結果・考察】

赤外吸収波長分光計 (FT-IR) にて複数の波長のスペクトルが得られた。これらの波長を *S.mutans* に 5 分、10 分、15 分赤外自由電子レーザーを照射した結果、図 2 に示すように波長 6.62、9.26、9.41、10.46 μm において有意な殺菌効果が認められ、電子顕微鏡においても菌体破壊増が認められた。これらの結果を踏まえ、今後、プラーク形成に関与する *S.mutans* の glucosyltransferase 活性に対する影響及びグラム陰性菌が算出する LPS に対しての赤外自由電子レーザーの照射効果を検討する予定である。

「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

遠山歳三, 全炳俊, 藤岡隼, 渡辺清子, 吉田彩佳, 稲葉啓太郎, 築山光一, 吉野文彦, 浜田信城
赤外自由電子レーザーの殺菌効果の検討

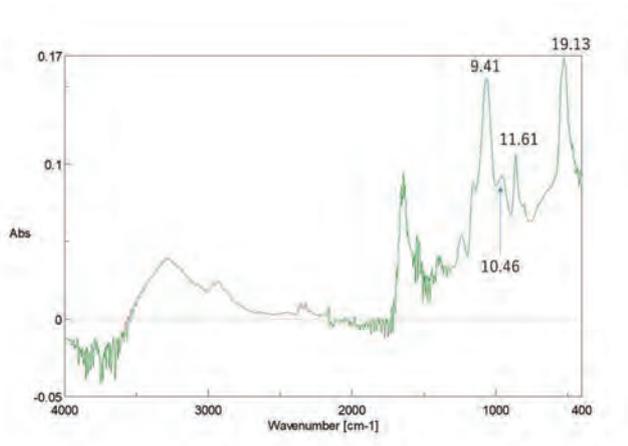


Fig.1 FT-IRにて得られた *S. mutans* のスペクトル

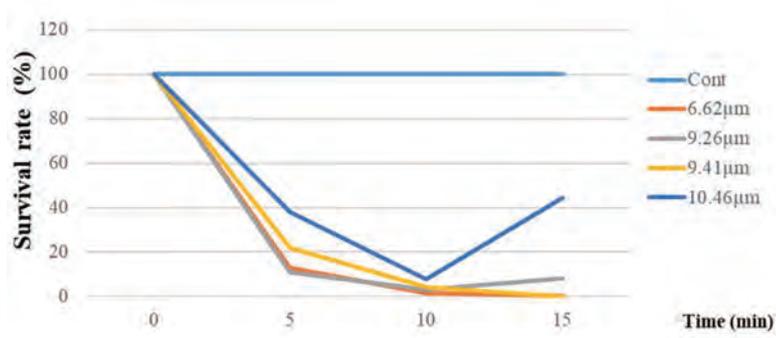


Fig.2 赤外自由電子レーザーの殺菌効果

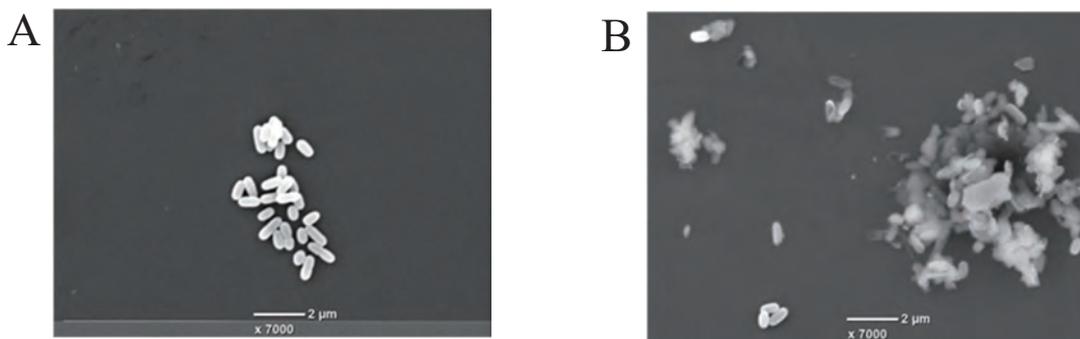


Fig.3 *S. mutans* の電子顕微鏡像
FEL コントロール (A)、FEL 照射後、菌体破壊増が認められた (B)

原子炉圧力容器モデル合金中の照射硬化に及ぼす

Ni, Si 添加効果の研究

福元謙一¹、藪内聖皓²

¹ 福井大学附属国際原子力工学研究所、² 京都大エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉圧力容器を構成する圧力容器鋼は優れた強度と延性を持つが、中性子照射により材料が脆くなる照射脆化が発生することが周知されている。圧力容器の照射脆化については多くの研究がなされており、照射によって圧力容器鋼内部に形成された溶質原子クラスタとマトリックス損傷等の照射欠陥が主な照射脆化要因とされている。近年の研究により低 Cu 圧力容器鋼において Mn-Ni-Si クラスタが形成されることやマトリックス損傷として格子間原子型の転位ループの形成が明らかになっている[1]。しかし Mn-Ni-Si クラスタについては脆化因子とされていた Cu リッチ析出物と比べ知見が少なく、未解明な部分が多い。低 Cu 原子炉圧力容器鋼に発生する Mn-Ni-Si クラスタの脆化への寄与を調べることで現在供用中の圧力容器の安全性の向上に寄与すると考えられる。本研究では Ni および Si を添加した圧力容器鋼モデル合金に Fe イオン照射を実施した。その後 Fe イオン照射した圧力容器鋼モデル合金の TEM 観察を行い、転位ループ形成に対する Ni, Si 添加の影響を調べた。

2. 実験方法

試験片は原子力安全システム研究所から提供された低 Cu 圧力容器鋼の化学組成を模したモデル合金計 7 種を用いた。組成は Fe-1.5Mn 合金 1 種, Fe-1.5Mn-xSi (x=0.25, 0.5, 1.0): Si 添加合金 3 種, Fe-1.5Mn-yNi (y=0.5, 1.0, 2.0): Ni 添加合金 3 種、計 7 種類である。試験片は長さ 13mm、幅 3mm、厚さ 0.5mm の短冊状に加工した。加工後京大エネ理工研 DuET にてイオン照射実験を実施した。イオン照射は Fe³⁺ でエネルギーは 6.4MeV であった。Fe イオン照射のピーク損傷深さは 1500nm で最大飛程は 1800nm であった。試料表面からの深さ約 600nm での照射量/照射速度は 0.17dpa/4.2×10⁻⁵dpa/s, 0.03 dpa/4.2×10⁻⁵dpa/s の 2 条件であった。この条件での最大損傷深さは両条件とも約 1500nm 位置であり照射量はそれぞれ 0.48dpa と 0.08dpa であった。

合金試料から集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて厚さ約 150nm の薄膜試料を切り出した後、精密イオン研磨装置による 0.5kV のアルゴンイオンビームスパッタリングを用いて加工時の Ga イオン照射によるダメージ層を除去した。薄膜試料に対しウィークビーム暗視野法を用いた TEM 観察で転位ループの観察を行った。欠陥の数密度の測定は回折ベクトル g=200 で撮影された暗視野像で行った。

3. 結果

本研究では表面からの深さ 600nm 及び 1500nm の 2 条件で転位ループの解析を実施した。図 1 には照射したモデル合金のウィークビーム暗視野法を用いた TEM 観察像を示す。観察条件は入射方位 B=011、回折ベクトル g=200 で表面からの深さ 600nm の観察像を示す。上側の 0.03dpa では歪コントラストがまばらに分布している。一方、下側の 0.17dpa では転位ループと考えられる歪コントラストが高密度に分布していることから、照射によって多量転位ループが形成されたことが確認された。

図 2 に観察された転位ループの数密度の結果を示す。低照射材(0.03dpa)では照射量や合金組成に関わらず全ての合金で約 1.0×10²²/m⁻³ 程度の転位ループが観察された。また、照射に影響されない損傷領域外(2000nm 以上の深さ)においても同程度の歪コントラストが観察されたため、観察された歪コントラストは転位ループでなく酸化物により生じたコントラストであると推察される。

一方、高照射材(0.17dpa)では合金組成の変化により数密度が大きく変化した。Ni 添加した Fe-1.5Mn-2.0Ni

合金では未添加材と比べ数密度が大きく増加した。しかし Si を添加した Fe-1.5Mn 合金では、転位ループの形成が大きく抑制され低照射材と同程度の値を示した。

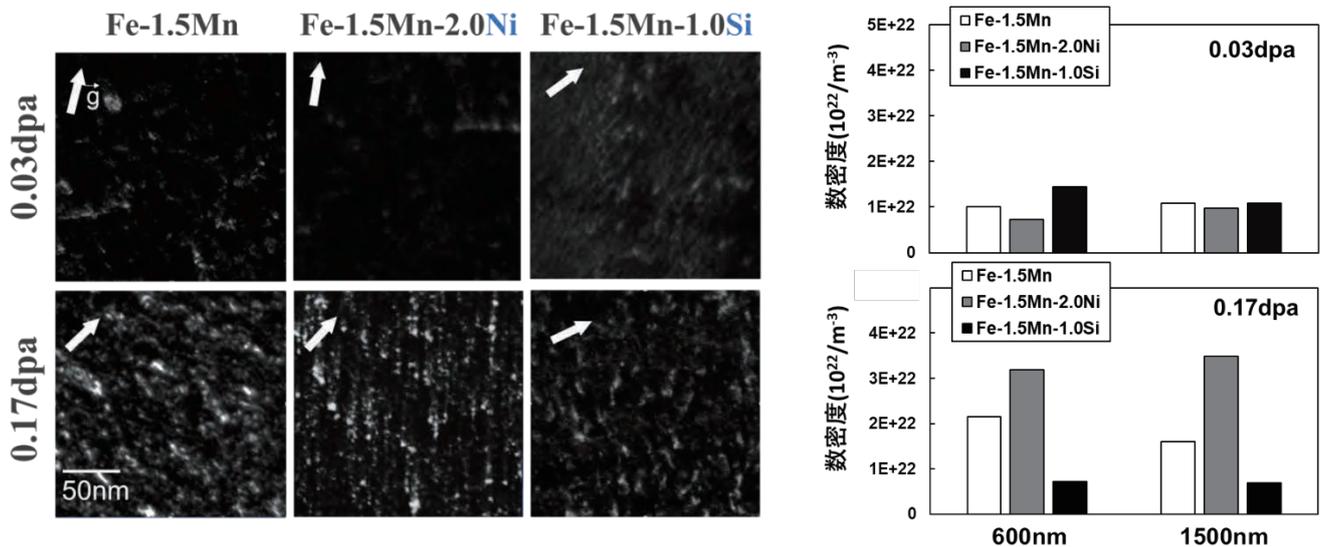
4. 考察

Ni 添加により転位ループの形成が促進される傾向が見られた理由には、溶質原子の転位ループの捕捉作用によるものと推察される。通常、転位ループは転位等の点欠陥シンクに引き寄せられ消滅する。しかし合金中の溶質原子が転位ループを捕捉し移動度を減少させたことで、転位へのループの到達率が減少したと考えられる。その影響でループの生存確率が増加し、数密度を増加させたことが示唆された。

一方、Si 添加では転位ループの形成が抑制される傾向が見られた。第一原理計算を通じて α -Fe 中の溶質原子の拡散機構が調べられており[1]、Si の拡散が空孔機構を介して行われることが示された。そのため Si の増加が Si-空孔の数密度を増加させる可能性があり、空孔と SIA の再結合による SIA の消滅を促進したため転位ループの形成が抑制されたと考えられる。

参考文献

[1] L.Messina, Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe-X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys”acta Materialia 191 ” (2020) 165-185



左 図1 照射モデル合金のウィークビーム暗視野法を用いた TEM 観察像。 上側 : 0.03dpa@600nm 深さ
下側 : 0.17dpa@600nm 深さ

右 図2 転位ループ数密度に及ぼす合金組成と照射量の影響。 上側 : 0.03dpa、下側 : 0.17dpa

長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究

羽島良一¹, 川瀬啓悟¹, 全炳俊², 大垣英明²

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学の共振器型自由電子レーザー (Free-Electron Laser; FEL) 施設、KU-FEL では、発振に寄与する電子数 (N) の二乗でピーク強度が増大し、 $1/N$ に比例してパルス幅が短くなる超放射発振が実現している。このような発振では、FEL パルスを集光した時の光強度が、原子や分子にトンネル電離を生じる強度 (およそ 10^{13} W/cm²) を超え、これを用いた強光子場科学研究の展開が可能となる。また、マイクロパルス列は 2.856 GHz の高い繰り返しを持つ。強光子場科学研究は、チタンサファイアレーザー (波長 0.8 μ m)、Yb レーザー (波長 1 μ m)、および、これらレーザーを波長変換して得られる中赤外パルスを用いた実験が行われているが、長波長赤外 (8-15 μ m) の実験、また、GHz 繰り返しの実験は未開拓である。本研究では、超放射領域で動作する共振器型 FEL で発生する数サイクルパルスを利用した長波長赤外領域の強光子場実験の第一歩として、気体の電離実験を行った。

2. 実験結果

アルゴンガスを封入した容器中に ZnSe 窓を通して FEL パルスを入射し、容器中に設置した非球面レンズにて FEL パルスを集光した。集光位置における電離反応に伴う発光について、時間波形の測定を行った。この際、中性アルゴンおよびアルゴンイオンの発光線 (励起準位間の遷移に伴う) に合わせたバンドパスフィルター (BPF) を用意し、光電子増倍管 (PMT) の前方に BPF を挿入することで、それぞれの励起準位の寿命測定を試みた。

図 1 は、1 気圧アルゴンからの発光の時間波形例である。ここでは、1 価イオン (Ar-II)、中性原子 (Ar-I) の発光線にそれぞれ対応する 488 nm、810 nm の BPF を挿入した時の発光波形を、FEL マクロパルスの波形とともに示した。発光は二つの波長で異なる時間波形を示しており、中性原子の励起準位がイオンの励起準位に比べて長い寿命を持っていることがわかる。

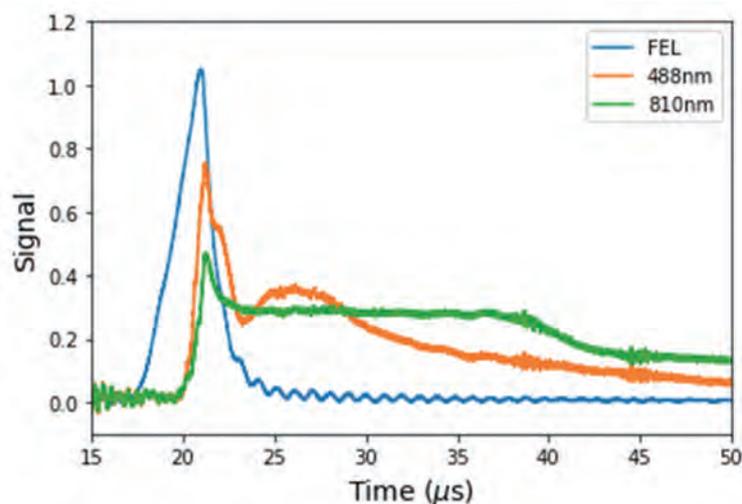


図 1 : 488 nm、810 nm のバンドパスフィルターを通した発光の時間波形と FEL マクロパルス波形。

3. カスケード電離のシミュレーション

観測された電離発光のメカニズムを調べるため、カスケード電離のシミュレーションを行った。シミュレーションでは、Ar 原子の基底準位、第一イオン化準位に加えて、14 の励起準位を考慮し、逆制動放射による電子加熱、電子衝突励起、電子衝突イオン化、三体再結合、放射脱励起、電子拡散を組み込んだ。図 1 に示した 810 nm の発光は、Ar-I の励起準位間の遷移 (810.59 nm: $2p7 \rightarrow 1s4$, 811.7542 nm: $2p9 \rightarrow 1s5$) によるものと考えられる。シミュレーションにて、これら励起準位に蓄積される原子数の変化を調べた。図 2 は、FEL マクロパルス内での励起準位にある原子数の変化を計算した結果である。第一励起準位 (1s)、第二励起準位 (2p) とともにマイクロパルスの繰り返しごとに原子数が増大していることがわかる。

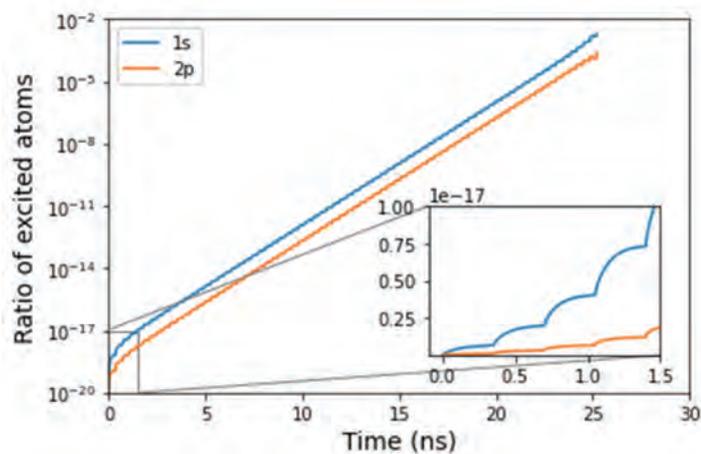


図 2 : FEL ミクロパルス列によるアルゴンの電離シミュレーション。励起準位 (1s、2p) の原子数がマイクロパルスの繰り返しにともなって増大している。

また、実験では、容器の清浄度と放電発光の頻度に相関があることが示されたが、シミュレーションに基づく放電発光モデルでこの実験結果を説明できることがわかった。

[論文発表リスト]

R. Hajima, H. Zen, H. Ohgaki, “Laser-induced gas breakdown at KU-FEL”, Proceedings of the 40th International Free-Electron Laser Conference, DOI:10.18429/JACoW-FEL2022-MOP28

R. Hajima, K. Kawase, J.K. Koga, H. Zen, H. Ohgaki, “Laser-induced gas breakdown by a train of femtosecond long-wave infrared FEL pulses”, 2023 48th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Montreal, QC, Canada, 2023, pp. 1-2, DOI: 10.1109/IRMMW-THz57677.2023.10299282.

[口頭発表リスト]

羽島良一, 川瀬啓悟, 全炳俊, 大垣英明, 境武志, 早川恭史 “赤外 FEL による強光子場科学の開拓”, 第 37 回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, 2024 年 1 月 11 日, アクリエ姫路, 口頭発表
Ryoichi Hajima, Keigo Kawase, James K. Koga, Heishun Zen, Hideaki Ohgaki, “Laser-induced gas breakdown by a train of femtosecond long-wave infrared FEL pulses”, The 48th Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2023) 口頭発表

外部共振器を活用した 広帯域テラヘルツの大強度化技術の開発

本田 洋介¹, 全 炳俊², 谷川貴紀¹

¹ 高エネルギー加速器研究機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究は加速器で生成する短バンチ電子ビームから発生するコヒーレントテラヘルツ光の利用手法を開発する。KU-FELのTHz-CUR装置から発生するコヒーレント遷移放射(CTR)光源は、高次空間モードを持つ広帯域テラヘルツパルスのパルス列を生成できる。外部共振器の技術を用いて、多パルスを重ね合わせるにより、ピーク強度を増大すると同時に空間モード純度を向上できる(図1)。これにより、例えば特殊な空間モードの暗点を利用してモード選択的に物質を励起する、などの応用が期待できる。

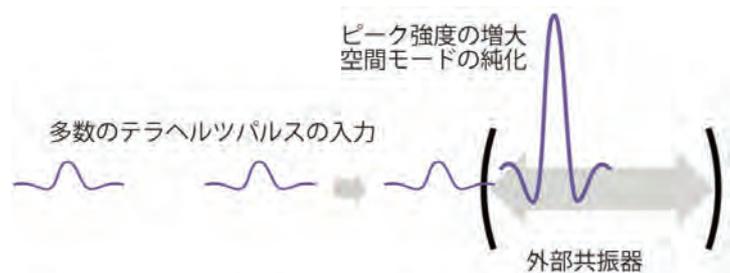


図1 テラヘルツパルス列を外部共振器で重ね合わせる概念

2. 共振器の検討

広帯域のパルスを蓄積するために、外部共振器後には特別な設計が必要である。狭帯域パルスを対象にする通常の場合は、共振器長をパルス間隔の整数倍に合わせる、という条件のみを満たせば良いが、広帯域パルスを対象とする場合は、キャリアエンベロープ位相(CEP)を固定する必要があり、共振器ミラーの曲率に条件が加わる。これは、2枚ミラーの往復型対称共振器の場合は、共焦点型の設計に限定されることが分かる。KU-FELのバンチ繰り返しである、89.25MHzに合わせて曲率半径を決めた共振器ミラーを準備した。

3. 実験セットアップ

実験は2023.7.31-8/2の3日間で行った。RF電子銃で発生した3.3MeV, 36pC/bunch, 8bunchesの電子ビームをビームにたいして45度に挿入された金属標的に衝突して90度方向に発生したCTRをテラヘルツ光源とした。テラヘルツ光は0.2-0.5THzの広帯域のスペクトルを持つ。

まず、大気中に取り出したテラヘルツ光をレンズで平行化し、軸を出す調整を行った。テラヘルツ検出器を2次元スキャンしてプロファイルの中心を確認し、そこにアライメントレーザーを調整する、という手順を複数箇所で行うことで、精度良くビーム軸の指標となるアライメントレーザーを設定する手法を確立することができた。このアライメントレーザーを基準として、外部共振器の設置を行っ

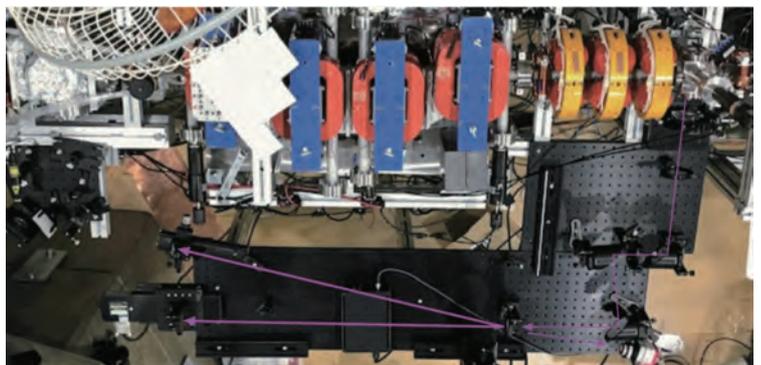


図2 セットアップ写真

た。セットアップ写真を図 2 に示す。

外部共振器は基本的に 2 枚ミラーの対称共焦点型共振器を中央で折り返した V 字型のレイアウトと

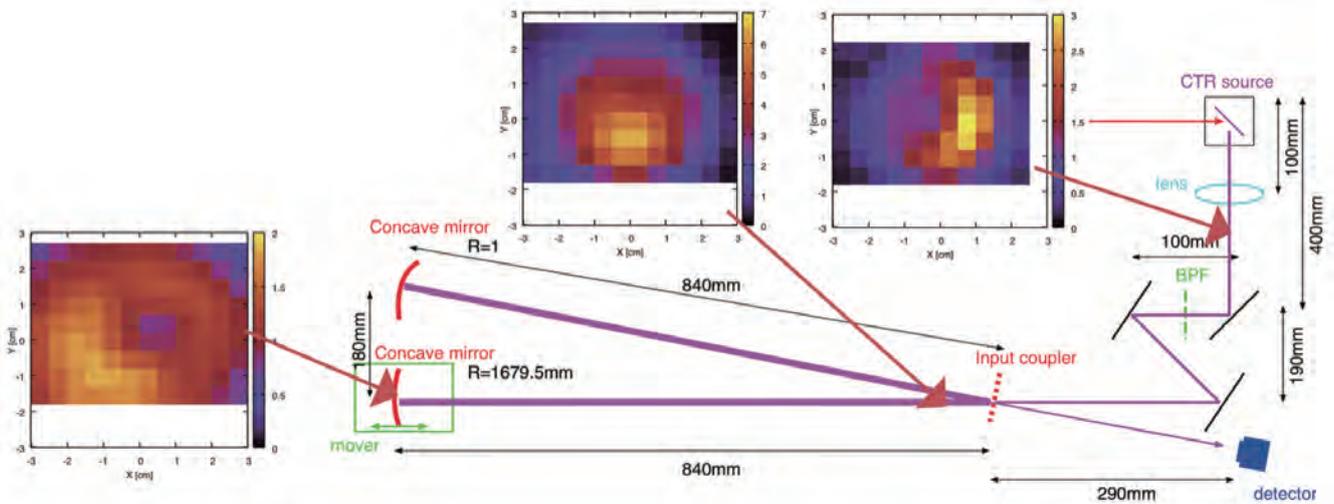


図 3 共振器とテラヘルツ光の経路およびプロファイル

し、折り返し点を入力カプラーとした。入力カプラーにはテラヘルツ帯のバンドパスフィルタとして市販されている金属メッシュ構造のミラーを用いた。共振器のレイアウトと各点での入力テラヘルツ光のプロファイルを図 3 に示す。

4. 実験結果

共振器のエンドミラーの位置を動かし、共振器長をスキャンすることで、共振器の共鳴信号を観測した。図 4 は典型的な結果である。共鳴の特性を示す振動を観測することができた。

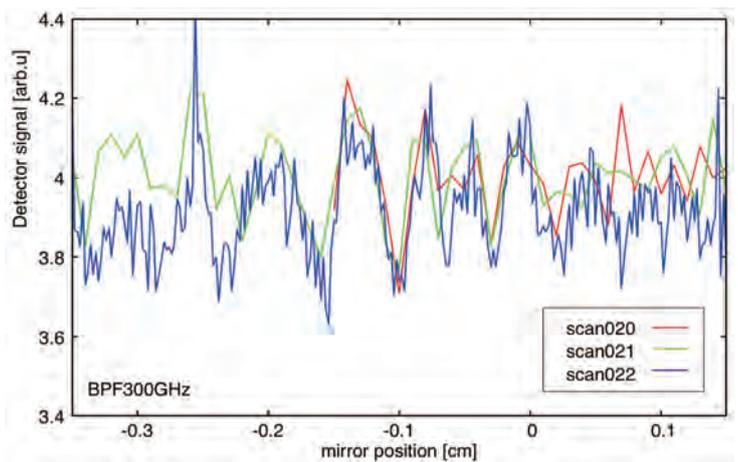


図 4 共振器長をスキャンしたときの入力カプラーからの反射強度の変化

5. まとめ

共振器に CTR のテラヘルツパルス列が入力され、共鳴することが確認できた。今後、広帯域パルス列の効率的な蓄積を実証するには、入力テラヘルツ光のモードサイズの最適化と、入力カプラーの最適化が必要である。これらを踏まえ、より多数のパルスが扱える超伝導加速器での試験を検討したい。

6. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[口頭発表リスト]

本田洋介, 全 炳俊, 谷川貴紀, “広帯域テラヘルツパルス蓄積のための光学共振器システムの開発” 日本加速器学会 2023.8.29-9.1, 日本大学理工学部船橋キャンパス (ポスター)

Y. Honda, H. Zen, T. Tanikawa, “High intensity broadband THz pulse generation using external optical cavity” ゼロエミッションシンポジウム 2023.8.30, 京都大学宇治キャンパス (ポスター)

超高感度電気化学遺伝子センサーの開発

山名一成¹, 高田忠雄¹, 森井孝²

¹兵庫県立大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

DNA や RNA の電気化学検出法は、生化学・生物医学研究および遺伝子診断において高感度・低コストな方法として注目されている。これまでのアプローチには、DNA 補足プローブと標的核酸を電極上でハイブリダイゼーションさせた後、外部の酸化還元メディエーターを用いて表面電荷を検出する方法、表面に固定した DNA プローブの構造変化をモニターする方法、酸化還元応答分子をラベルした DNA を捕捉プローブとして標的核酸とハイブリダイゼーションさせた際の電流シグナル変化を検出する方法などが報告されてきた。また、電気化学バイオセンサーと光化学反応を組み合わせた光電気化学バイオセンサーは、標的分子の高感度な検出をリアルタイムに実現する新しいタイプのバイオセンサーとしても注目されている。DNA や RNA のアプタマーは、標的タンパク質や低分子に特異的に結合する能力を持つ核酸分子であり、核酸版抗体とみなされ、これらを用いたバイオセンサーの設計に応用されている。

本研究では、酸化還元プローブを有する DNA を用いた電気化学センサーの検出感度向上を目的とした技術開発を行った。三次元ナノ加工によって作製したピラー型電極を利用したセンサーの開発と機能評価を行った (図 1)。また、核酸アプタマーを利用した光電流応答型電気化学バイオセンサーの開発を行った (図 2)。

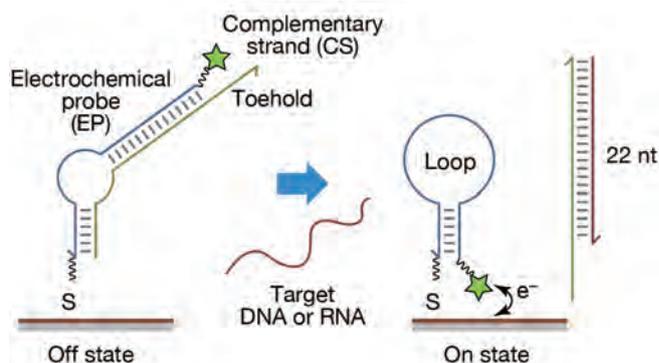


図 1. DNA ハイブリダイゼーションを利用した電気化学検出センサーの概念図。

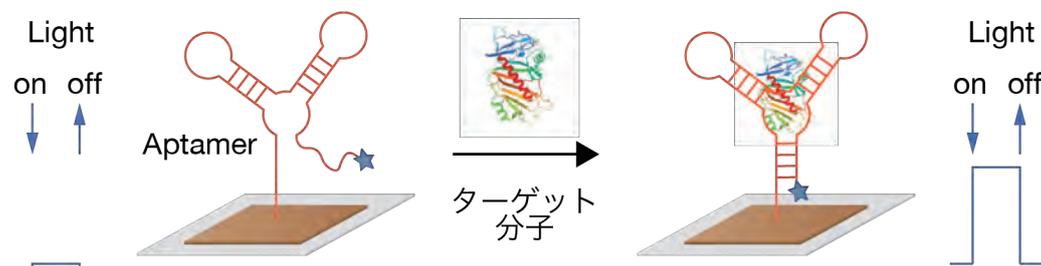


図 2. DNA 光化学バイオセンサーの原理図。アプタマーが標的分子に結合することによって生じる構造の変化が光電流シグナルの変化を引き起こす。DNA アプタマーに組み込まれた光応答分子は、アプタマーのコンフォメーションの変化に伴い、その周囲の環境が変わることで光電流シグナルに影響を与える。この図では、タンパク質との結合が起こった際の光電流強度の予想される変化を表している。

2. 結果と考察

3'末端に SH 基、5'末端にアントラキノンを修飾した Molecular beacon 型 DNA を用いて、SH 基を介して金電極表面に固定した電極 (MB E-sensor) を作製した。二本鎖形成によりプローブ DNA の構造が変化し、これによりアントラキノンと電極表面間の距離が変化し、電気化学応答が減少することが分かった (図 3)。ピラー型電極では良好な応答が確認され、CV 電流のスキャン速度に対する直線的なプロットからアントラキノンの酸化還元に由来することが示された。また、このセンサーは 10 nM の低濃度でも十分なシグナル変化を示し、広い濃度範囲に対応可能であることが分かった。

次に、トロンビン用アプタマーセンサーとして、5'末端に光酸化分子のナフタルイミド (NI) とアントラキノンを (AQ)、3'末端にチオール (SH) 基を持つ DNA を用いた。このセンサーは、ターゲット分子 (トロンビンおよび RNA) との結合に伴う光電流強度の信号変化を通じて核酸バイオセンサーとしての性能を評価するために使用した。NI を修飾した電極表面に 340 nm の光を照射すると、光電流応答が観測され、トロンビン存在下では減少することが確認された (図 4)。この電流強度の変化は、標的分子の結合によって引き起こされるアプタマーのコンフォメーション変化と、それに伴う NI 近傍の塩基配列変化および電極までの距離変化に起因すると考えられる。

3. 結論

本研究では、ピラー型電極を使用した電気化学的 DNA センサーの開発を行い、高感度な DNA 配列検出方法であることを示し、マイクロ RNA などの生物学的および臨床的に重要な核酸配列の電気化学的検出に本手法が有望であることが示唆された。さらに、光増感分子を修飾した DNA アプタマーを表面に修飾した電極を作製し、紫外光照射による光電流の発生を示した。モデル標的分子であるトロンビンに対する光応答 DNA アプタマーの結合は、分光測定および電気化学測定により確認され、標的分子の結合による光電流強度の変化が明らかとなり、DNA アプタマーを用いた光電流応答型バイオセンサーの有用性が示された。

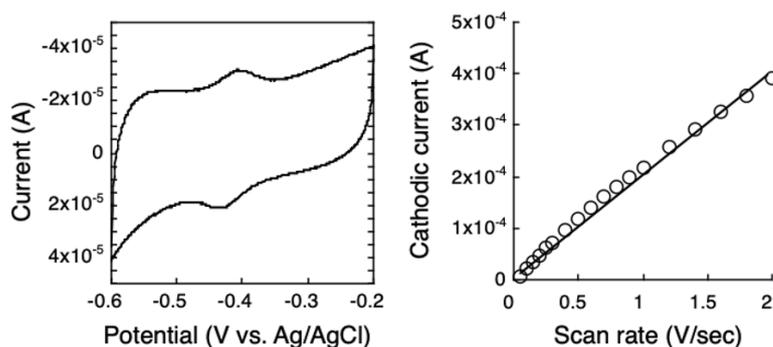


図 3. ナノ構造電極表面上に修飾した MB E-sensor の 0.1V/sec で測定したサイクリックボルタモグラム (CV)、カソード電流と CV スキャン速度の関係。

Thrombin-targeting DNA aptamer (PS2)

5' -X-AAAAGG-TTT-
TGGTTGGTGTGGTTGG-TTT-CCTTTT-C₃-SH-3'

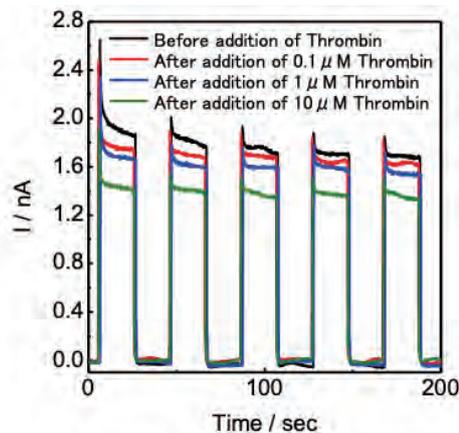
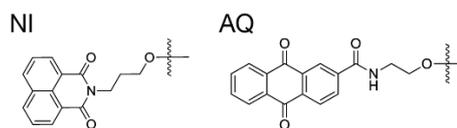


図 4. 光増感剤 NI と AQ を修飾したトロンビンアプタマー、および 340 nm 光照射時

分子振動励起による酵素を使わない

糖鎖の選択的構造制御研究

本田孝志¹, 川西邦夫², 全炳俊³, 久野敦⁴

¹高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

²筑波大学 医学医療系

³京都大学 エネルギー理工学研究所

⁴産業技術総合研究所 細胞分子工学研究部門

糖鎖は第 3 の生命鎖として着目されるが、その合成には酵素が必要である。糖鎖末端に位置するシアル酸分子種のうち、N-glycolylneuraminic acid (Neu5Gc) は Neu5Ac を基質として、特異的な酵素である cytidine-5'-monophosphate(CMP)-Neu5Ac hydroxylase (CMAH) により合成される。Neu5Ac と Neu5Gc の構造の違いは一水酸基 (-OH) のみだが、生体内のシアル酸は多量であり、糖鎖の組成に与える影響は大きい。ヒトは Neu5Gc を合成できないが、ヒトの動脈硬化や癌組織に Neu5Gc が蓄積し、抗 Neu5Gc 抗体との間で生じる微小炎症がその進展メカニズムの一つであることが報告されている。2022 年度に Neu5Gc に対する赤外自由電子レーザー (IR-FEL) 照射実験を行い、照射前後で赤外スペクトルが大きく異なることが観測されている。シアル酸における粉末状態の構造はアノマー状態を有しているが、溶液下では構造が一意に決まっていることが知られていることから、粉末試料を水溶液中に攪拌させた状態での実験を行った。

実験波長は赤外吸収の大きいアミド結合に関する振動励起波長 (6.4、8.8、9.6 μm) を用いて照射したところ、図 1 のように実験終了後溶液の色が用いた波長が長くなるにつれて褐色化することが判明した。照射後試料に対してそれぞれ赤外分光光度計 (FT-IR) でスペクトルを観測したところ、溶液中試料のスペクトルは類似していたが、乾燥後試料において 6.4 μm 照射後試料のみ溶液中構造 (準安定構造) を保っており、8.8 及び 9.6 μm 照射後試料は照射前の粉末試料構造 (環状構造) へ一部相転移していることを観測した。図 2 に Neu5Gc の粉末試料、6.4 μm 照射後の溶液中、乾燥後試料の赤外スペクトルを示す。1500-1700 cm^{-1} の Amide I、II の振動モードに対応するスペクトルが環状構造と準安定構造を区別する指標となっている。現在筑波大学において高速液体クロマトグラフィーによる解析も行っている。

また、医薬品として活用されるヘパリンナトリウム塩の酵素によらない選択的脱離にも成功しており、2022 年度に製作したガスセルを用いた脱ガス成分の評価も行った。ガスセル内の試料に硫酸基に対する振動励起波長 (8.2、9.6 μm) を照射し、脱ガス成分を KU-FEL 付設の FT-IR で赤外スペクトルを測定した。図 3(a) に照射前後試料のスペクトルを、図 3(b) に脱ガス成分のスペクトルを示す。図 3(a) の #2 のスペクトル変化は

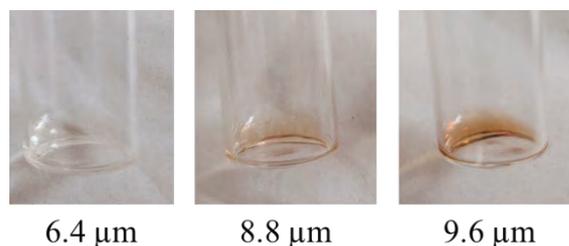


図 1 IR-FEL 照射後の溶液試料。

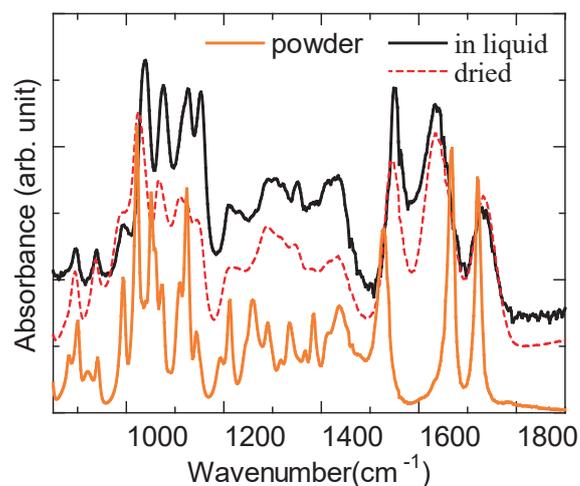


図 2 粉末、6.4 μm 照射後の溶液中および乾燥後 Neu5Gc 試料の赤外スペクトル。

図 3(b)の 1120 cm^{-1} のピークに対応し、硫酸ナトリウムのスペクトルと一致していることを確認した。図 3(a)の #1 の変化も同物質のスペクトルに対応しており、脱硫酸反応が起きていることが明らかとなった。脱硫酸サイトに関して、現在 FT-IR 実験に加えキャピラリ電気泳動などの手法から多角的な評価を行っている。

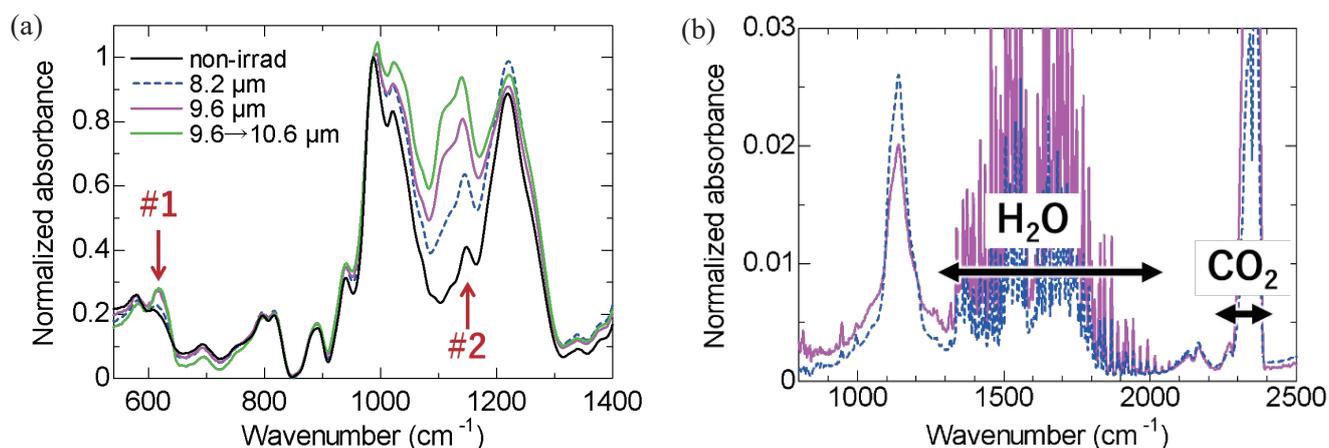


図 3 (a)未照射/照射後試料および(b)脱ガス成分の赤外スペクトル。

[口頭発表リスト]

T. Honda, K. Kawanishi, H. Zen, A. Kuno, “Enzyme-free selective structural control of glycan by means of molecular vibrational excitation”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2023 年 8 月 30 日-9 月 1 日、京都大学宇治キャンパス、Poster Presentation

糖尿病関連インスリンボールに対する赤外自由電子レーザーの適用

土岐明子¹, 中村和裕¹, 全 炳俊²

¹群馬大学大学院保健学研究科 生体情報検査科学

²京都大学エネルギー理工学研究所

目的; インスリンボールに対する治療法として赤外自由電子レーザー(FEL)を用いることを可能かどうか *in vitro*, *in vivo* で検討することを本課題の目的とした。

方法; 遺伝子組み換えヒトインスリンを同量のグリシン-塩酸溶液 (pH2.5) と混合し 55°C で 48 時間震盪させたのち、遠心 (20,000 g; 20 分; 4°C) により生じたペレットを生理食塩水で 5 回洗浄し、インスリン凝集体を作成した。

凝集体を水で希釈して 2.8 mg/ml とし、6 ミクロンの波長の自由電子レーザー (FEL) 照射を行った。照射前後のインスリン凝集体を透過型電子顕微鏡 (TEM) と動的光散乱法(DLS)を用いて観察した。

マウスは ICR (日本エスエルシー株式会社) を用い、背部を剃毛し左右に FEL 照射ありと照射なしのインスリン凝集体 (1mg/ml) を 70 μ l ずつ皮下注射した。1 週間後に解剖し、皮膚から筋組織までを切り取った。4%パラホルムアルデヒドで固定し、スクロースによって脱水後、クリオスタットで 25 μ l の薄切切片を作成しヘマトキシリン・エオジンにより組織を染色後、光学顕微鏡を用いて観察した。

結果; TEM では低倍率で FEL 照射の有無によらず塊状に見えたが、高倍率では照射によってフィブリル構造を持つ凝集体が断片化された状態が観察された (図 1)。

DLS で凝集体の大きさを比較したところ、様々な大きさの凝集体が検出された。照射後の凝集体は照射前の凝集体よりも小さなもの (図 2 矢印) も検出された (図 2)。

マウスの皮下組織を光学顕微鏡で観察したところ、投与したインスリン凝集体による組織破壊の程度は、照射によって大きくは変化しなかった (図 3)。

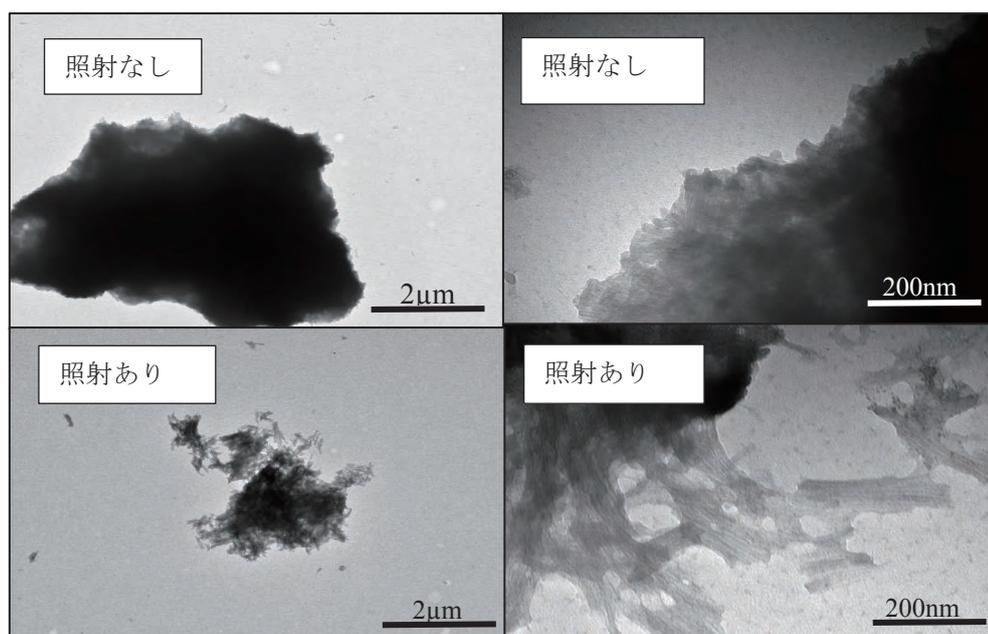


図 1 電顕画像

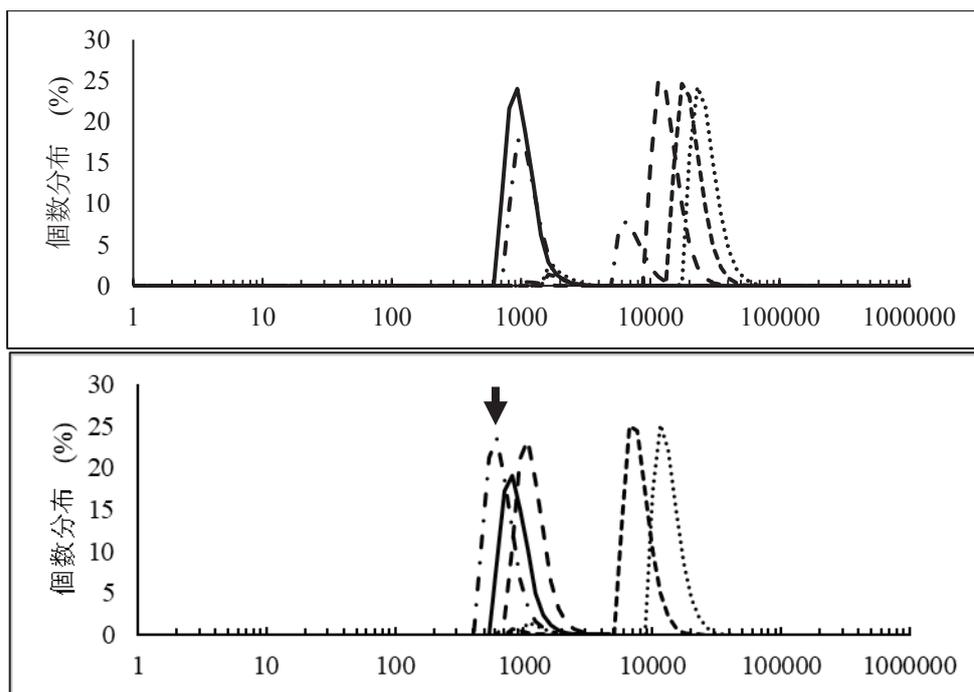


図2 DLSによる凝集体の大きさの解析、上段 照射なし：下段 照射あり

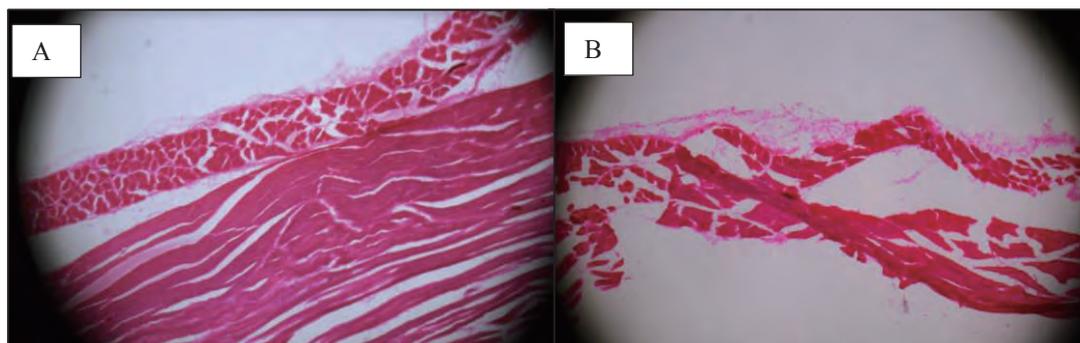


図3 光学顕微鏡によるマウスの皮下組織の観察；AはFEL照射なし、BはFEL照射あり。

考察；インスリン凝集体に対する赤外自由電子レーザー照射は、凝集を解離することが示唆された。しかしながら、マウスにインスリンを皮下注射したときの組織破壊の程度の差については、光学顕微鏡レベルの弱拡大では明らかな変化を検出できなかった。今後は電子顕微鏡による強拡大を試し、また、頻回な皮下注射によって組織への大きな変化を引き起こした時の照射による差異を検討したい。

「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

Okumura H, Itoh SG, Zen H, Nakamura K. Dissociation process of polyalanine aggregates by free electron laser irradiation. PLOS ONE, 18, e0291093, 2023.

[受賞、プレス発表等] 該当なし

[口頭発表リスト]

Katano-Toki A, Yoshida K, Shirota Y, Zen H, Nakamura K.

Contribution of infrared laser irradiation to diabetes-related pancreatic dysfunctions

第14回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2023年8月 京都 ポスター

中赤外自由電子レーザーにより半導体表面に形成される微細周期構造のその場計測

橋田昌樹^{1,2}, 升野振一郎², 全 炳俊³

¹東海大学 総合科学技術研究所、²京都大学 化学研究所、³京都大学 エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本課題ではレーザー誘起微細周期構造 (LIPSS) の中でもこれまで理解がほとんど進んでいなかった微細 LIPSS について、その形成機構解明の手掛かりを得るために形成過程のその場観察を行い、微細 LIPSS 形成の初期状態明らかにすることを目標としている。これまで、中赤外の自由電子レーザー照射によりできる微細 LIPSS をパルスレーザーにより時間分解計測することで微細 LIPSS を形成する表面プラズマ波を捉えることに成功している。表面プラズマ波の初期形成過程を調べるためには、マイクロパルス列を単一にし、単一レーザーパルス照射によりできるプラズマ密度変調を捉える必要があることが推察された。マイクロパルス列を単一にする第一ステップとして本年度は、プラズマミラーによりマイクロパルス列を 6000 程度から 30 程度に切り出す実験を開始した。

2. 実験

プラズマミラーの光学配置を図 1 に示す。中赤外 (ピーク波長 $11.4\mu\text{m}$) 自由電子レーザーはマクロパルス幅 $2\mu\text{s}$ 、繰り返し周波数 0.5Hz で出力されたものを実験に用いた。プラズマミラー (Ge) は 2 枚設置しマクロパルス幅を短くした。プラズマミラーには YAG レーザーを照射することでプラズマを生成し、そのプラズマで中赤外自由電子レーザーパルスを反射させた。中赤外自由電子レーザーのマクロパルス幅は $2\mu\text{s}$ であるがプラズマミラーによりパルス幅は 10ns (FWHM) になった。 10ns のパルス幅中に含まれるマイクロパルス列は 29pulse であった。マイクロパルス列を少なくとも Si 表面には LIPSS が形成されることを確認した。

微細 LIPSS 形成実験では Si の他に SiC も実施し、加工痕周辺にできる微細 LIPSS と中央部にできる LIPSS を確認 (図 2)。微細 LIPSS はレーザーの偏光方向に平行、LIPSS は偏光に垂直方向にできていた。今後、Si の他に SiC にできる微細 LIPSS と LIPSS を観察し、形成時間の違いも観測する計画である。

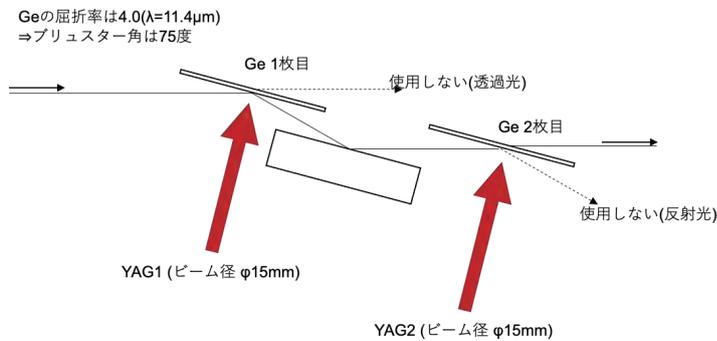


Fig.1 ダブルプラズマミラーによるパルス切り出し

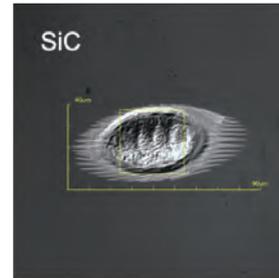


Fig.2 SiC表面にできた微細LIPSS

3. 論文発表リスト

[論文発表リスト]

- (1) R. Miyagawa, D. Kamibayashi, H. Nakamura, M. Hashida, H. Zen, T. Somekawa, T. Matsuoka, H. Ogura, D. Sagae, Y. Seto, T. Shobu, A. Tominaga, O. Eryu & N. Ozaki: "Crystallinity in periodic nanostructure surface on Si substrates induced by near- and mid-infrared femtosecond laser irradiation", *Sci. Rep.* **12**(2022)20955.
- (2) 橋田昌樹、古川雄規、井上峻介、升野振一郎: "レーザー誘起微細周期構造形成機構解明のためのその場計測": *光アライアンス* 2022年7月号 (2022) pp. 6-9.
- (3) Shin-ichiro Masuno, Masaki Hashida, Heishun Zen: "Formation of periodic surface structures on semiconductors under mid-infrared free electron laser irradiation", *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials* **143** (2023) pp.320-324.

[受賞、プレス発表等]

プレスリリース 2023 年 1 月 10 日 LIPSS の結晶性に関する成果 (Sci. Rep. **12**(2022)20955)
<https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/icr/topics/230110/>

[口頭発表リスト]

- (i) S. Masuno, M. Hashida, H. Zen, M. Kusaba, S. Tokita "Pump probe measurement of the periodic surface structure formation by 11.4 μ m laser", APLS2023 2023 年 9 月 6 日 (Hakodate, Japan)
- (ii) 橋田昌樹: "パルスレーザーアブレーションによる微細構造物形成の基礎と応用", 招待講演、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、2023 年 3 月 16 日 (上智大学四谷キャンパス)
- (iii) 升野振一郎、橋田昌樹、全 炳俊、時田茂樹: "中赤外線自由電子レーザーパルス列を用いた微細周期構造形成のポンププローブ計測", 口頭発表、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、2023 年 3 月 17 日 (上智大学四谷キャンパス)
- (iv) 橋田昌樹: "先端ビームによる微細構造形成解明のためのその場観察", 口頭発表、第 9 回 高強度レーザーと物質の相互作用に関する研究会、2022 年 12 月 8 日 (核融合科学研究所)
- (v) 橋田昌樹: "太陽電池性能向上を目指した高品位レーザ加工による表面構造付与" 招待講演、2022 年度天田財団助成式典、2022 年 12 月 3 日 (日比谷コンベンションホール)
- (vi) 橋田昌樹: "FEL による微細構造形成のその場計測", 福井セミナー (レーザー普及セミナー)、2022 年 8 月 103.
- (vii) M. Hashida, S. Masuno, Y. Tanaka, H. Zen, T. Nagashima, N. Ozaki, H. Sakagami, S. Inoue, S. Yamaguchi and S. Iwamori: "In situ measurement of LIPSS formation with high-spatiotemporal resolution", 21 April(2022) SLPC2022, Pacifico Yokohama,
- (viii) S. Masuno, M. Hashida, H. Zen, T. Nagashima, N. Ozaki, H. Sakagami, S. Yamaguchi, S. Iwamori: "Spatial profile measurement of mid-infrared free electron laser for LIPSS research", 21 April(2022) SLPC2022, Pacifico Yokohama. 10 日 (リモート開催)

ヘリオトロン J 装置におけるインコヒーレントデジタルホログラフィを用いた三次元発光分布計測システムの開発

川染 勇人¹, 西野 信博², 門 信一郎³, 宮崎 貴大¹

¹香川高等専門学校情報工学科

²バウヒュッテ

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

ヘリオトロン J 装置は、特徴的な立体磁気軸を有しており、その磁場配位による粒子閉じ込め改善の検証が重要な課題の一つとして挙げられる。立体磁気軸配位は3次元構造であり、それに起因する物理特性を3次元で測定することが、効果的であると言える。通常、分光計測は線積分値であり、このような測定において、2次元分布を得るには、計測視線を複数本並べるアレー等を用いて、アーベル変換やCT法を適用する。また、同様に3次元画像は、2次元画像を残された1軸方向にスキャンすることで得られる。しかしながらヘリオトロン J 装置では、2次元分布を得るために必要な視線アレーの確保や観測ポートの制限によりトロイダル方向へのスキャンが困難であり、また、限られた放電回数内でのスキャンは非効率的であり、現実的ではない。そこで、本研究では、インコヒーレントデジタルホログラフィによる3次元発光分布画像の測定の有効性を検証することを目標とする。本年度は、Off-axis 光学系により検証実験を行った。

2. Off-axis 光学系によるインコヒーレントデジタルホログラフィ

インコヒーレントデジタルホログラフィでは、観測物体にインコヒーレントな光源を照射して、その反射光を用いて自己干渉を起こすことによりホログラムを記録する。本研究では、プラズマ自体が発光体であることを利用するため、参照光の照射は必要ない。令和4年度は He-Ne レーザーを光源とした位相シフト法による検証実験を行った。位相シフトを実現する際に通常は、ピエゾ素子を用いるが予算の都合上、高分解能電動ステージを使用した。その結果、レーザー光源の像再生を行うことが出来た。しかしながら高分解能電動ステージの動作を高磁場下で保証することが難しいことから、本年度は、フーリエ変換法 (FT 法) により物体光を割り出し像再生する手法を検証する事とした。

図1に構成された Off-axis 光学系とその模式図を示す。CCD カメラは、位置を調整出来るように分解能の高い光学ステージ上に置かれている。FT 法では、測定された干渉パターンに2次元フーリエ変

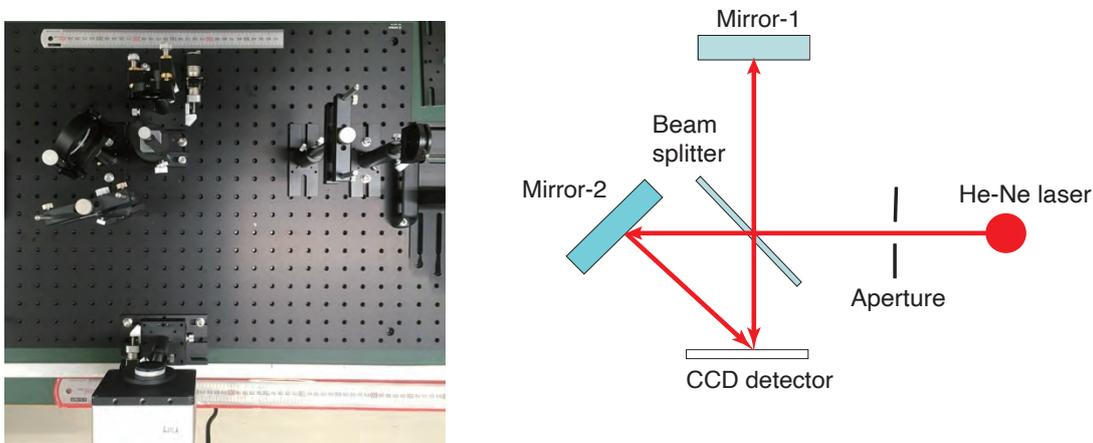


図1 構築した Off-axis 光学系(左図)と off-axis 光学系の模式図(右図)。

換を施し、パワースペクトルとして0次光、物体光および共役像を得る。このパワースペクトルにマスクを施し画像処理を行うことがで、物体光のみを取り出して像再生を施す。この際、物体波と参照波とが同軸でイメージセンサーに入射する On-axis 光学系では、0次光と物体光や共役像が重なってしまうため適切なマスクを設定することが困難となる。一方、物体波と参照波を別々の光路で伝搬させてイメージセンサー上で合流させる Off-axis 光学系では、0次光、物体光、共役像をそれぞれパワースペクトル空間上で分離することが出来る。

3. Off-axis 光学系による干渉縞の測定とフーリエ変換法による像再生

図2にOff-axis 光学系により測定されたパターンとそれに2次元フーリエ変換を施したパワースペクトル図を示す。パワースペクトル図では、共役像、0次光および物体波がそれぞれ分離されているこ

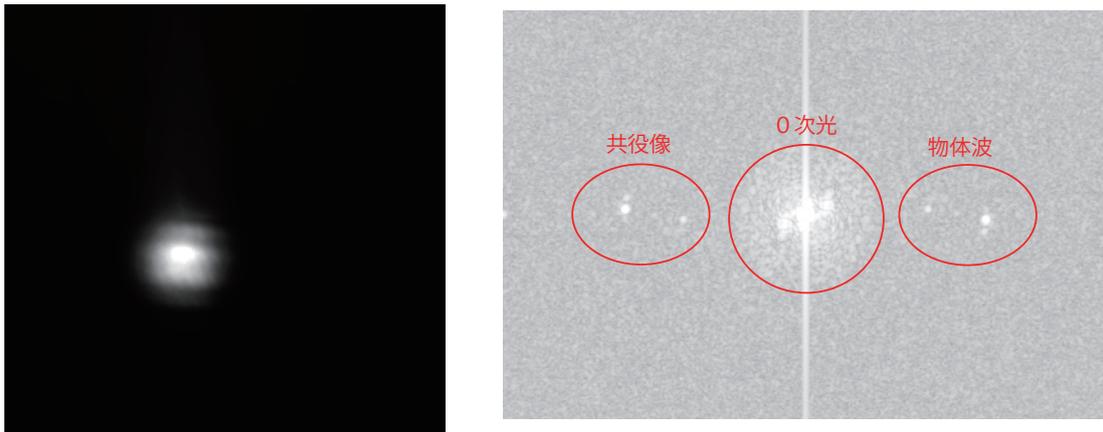


図2 Off-axis 光学系により測定された干渉縞(コントラスト調整済)(左図)とそれに2次元フーリエ変換を施したパワースペクトル(右図)。

とが分かる。像再生に必要なのは物体波のみであるので、それを残すように設定されたマスクを作成して画像処理を施す。その後、画像処理されたものに逆フーリエ変換を施し、さらに光線追跡により像再生したものが図3である。光源は He-Ne レーザーであるので、再生像はそのスポット像を表す。したがって、図3の再生像は妥当であり、Off-axis 光学系により IDH を行うことが十分に可能であると言える。しかしながら CCD 受光面の位置調整が甘く図2の左図に示すように干渉縞が鮮明に測定できておらず、光学的アライメントをシステマティックに行う手法の確立が課題として挙げられる。

4. まとめ

IDH 用いて、ヘリオトロン J 装置において H α 線の発光強度分布を3次元計測することを目標として、He-Ne レーザーを光源とし、Off-axis 光学系による自己干渉縞の測定とその再生像をフーリエ変換法により取得する方法の原理検証を行った。その結果、妥当な再生像を得ることができた。しかしながら、光学アライメントの系統的に実施する手法の開発の重症性が示された。現在、解決策として CCD 受光面の位置調整のための干渉計用レーザーを新たに設置することを検討している。その後、インコヒーレント光である LED と水素ランプを光源とした自己干渉縞の測定と像再生を行う。また、実際にヘリオトロン J 装置での測定に向けて、観測ポートの選定や治具の設計製作および光学系の再構築を行う予定である。

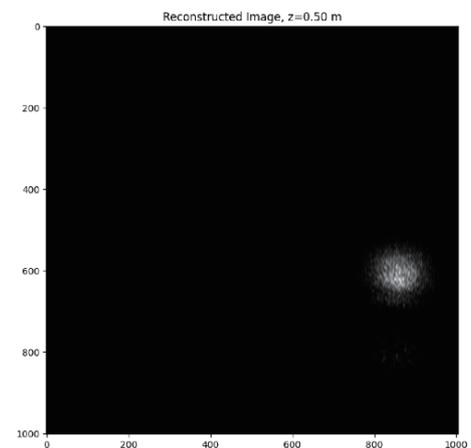


図3 再生像。再生位置は CCD 受光面から光路上 50cm の位置。

高燃焼度炉心材料用粒子分散型ハイエントロピー合金の創製

岡弘¹, 橋本直幸¹, 新野拓夢², 藪内聖皓³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

²北海道大学大学院工学院材料科学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

原子炉および核融合炉などの次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、高温かつ高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要である[1]。既存炉心材料の中でも FCC 構造を有する 316 ステンレス鋼は、優れた高温強度及び耐食性を有するが、燃料の高燃焼度化による長期間の中性子負荷環境下では、照射による原子弾き出し及び照射欠陥の蓄積に起因する体積膨張（ボイドスウェリング）が課題である。近年、特異な材料特性を有するハイエントロピー合金が盛んに研究され、構成元素数やその組み合わせによっては優れた高温強度[2]や耐照射性[3]をもつとして注目されている。特に原子力材料として Co を含まない CrFeMnNi 系 FCC 型ハイエントロピー合金は、中性子照射データが取得され[4]、材料構成原子の拡散挙動や照射欠陥形成挙動に関する報告も増えつつある[5]。一方、機械的特性や耐照射性の向上が期待できる手法として、母相中に高温下でも安定な酸化物を分散させる酸化物分散強化（ODS）が挙げられ、特にフェライト鋼を中心として多数の適用例が存在する。ナノサイズの酸化物粒子と母相の界面は、照射による欠陥の消滅場所となり、材料中に導入することで耐照射性を向上させるものと期待される。本研究では、CrFeMnNi 系 FCC 型ハイエントロピー合金を母材とし、ナノサイズ酸化物を微細かつ高密度に分散することで耐スウェリング性を向上させた新しいハイエントロピー合金を創製し、その引張強度特性及び照射下でのキャビティ形成挙動について調査した。

2. 実験方法

新しい合金の母材として FCC 型ハイエントロピー合金である $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMn}_{1.3}\text{Ni}_{1.3}$ 合金を選択し[6]、 Y_2O_3 粉末及び Ti 粉末を添加して遊星型ボールミル（FRITSCH pulverisette 5）によりメカニカルアロイング（MA）を行った。本研究では、創製プロセスを確立することを念頭に、Cr, Fe, Mn, Ni の各単体金属粉末（純度 99.9 %）から作製する場合と、ガスアトマイズ法で作製した合金粉末を使用する場合の 2 通りを実施した。単体金属粉末の粒径は MA 粉末の収率に大きく影響するため、本研究では $75\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を使用した。また、MA に用いたポッドは高硬度ステンレス（SUS440C 相当；Fe-17Cr-0.5Mo-1.1C）を採用した。MA によって得られた粉末を放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業㈱製、DR.SINTER.LAB SPS-510L、Fig. 1）を用いて、真空度 $0.1\ \text{Pa}$ 以下、 $900\sim 1100\ ^\circ\text{C}$ の条件下で焼結し、バルク焼結体（ $20\ \text{mm}\phi \times 8.0\ \text{mm}$ ）を得た。X 線回折（XRD、リガク SmartLab）にて SPS 前後の結晶構造を同定するとともに、各試料の機械特性、結晶粒径、分散粒子のサイズ分布について、それぞれビッカース硬度試験、室温引張試験、電子後方散乱回折（EBSD）、透過型電子顕微鏡（TEM）により評価した。

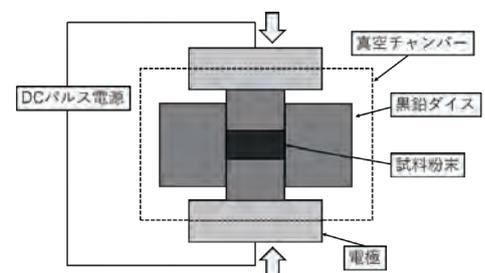


Fig. 1 Configuration of spark plasma sintering equipment

また、照射下でのキャビティ形成を評価するため、500 °C におけるトリプスイオン照射 (Fe^{3+} , 15 appmHe/dpa, 40 appmH/dpa) を行った。照射後、FIB 法にて TEM 観察用薄膜試料を作製し、注入された He 及び H が分布している領域である表面から深さ 1~1.5 μm の領域 (Fig. 2、23.4 dpa に相当) に形成したキャビティの数密度およびサイズ分布を調査した。

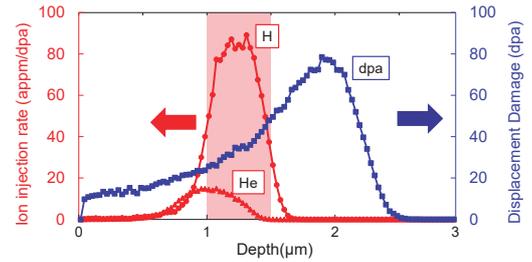


Fig. 2 Depth distribution of displacement damage, helium and hydrogen in triple-ion irradiated specimen

3. 結果

MA 後の XRD 結果からは、いずれの試料においても FCC 構造由来のピークのみが確認されたことから、単体金属粉末は MA により合金化し FCC 単相となることが分かった。また、単体金属粉末または合金粉末どちらの場合においても、MA 後には Y_2O_3 の明確なピークは見られなかったことから、本研究の MA 条件下において Y_2O_3 は $\text{Cr}_{0.8}\text{FeMn}_{1.3}\text{Ni}_{1.3}$ 母相に強制固溶するものと推察される。SPS 焼結材の TEM 観察の結果、Y を含む析出物が確認されるとともに、ビッカース硬度と Y_2O_3 添加量に相関がみられた。従って、SPS 時の入熱により Y 系析出物が再析出し、分散強化機構により強度上昇に寄与したと考えられる。焼結温度と室温引張特性との関係を調査したところ (Fig. 3)、1000 °C 焼結材は 810 MPa 程度の降伏応力及び十分な延性を示した一方で、高温側の 1100 °C 焼結材では降伏応力、引張強さともに低下した。EBSD 及び TEM 観察の結果より、強度低下は高温で焼結したことによる母相結晶粒の粗大化及びナノ粒子の粗大化に起因していることが示された。トリプスイオン照射の結果、 Y_2O_3 無添加試料に比べ、0.5 wt% Y_2O_3 添加試料ではキャビティスウェリングが減少し、キャビティのいくつかはナノ粒子に隣接しているものが観察された。これは、ナノ粒子界面が点欠陥のシンクサイトとして機能し、空孔と格子間原子が再結合して消滅することで、キャビティの核生成頻度が減少したことを示唆している。一方、焼結体中に形成する粗大 CrMn 酸化物近傍には粗大なキャビティの形成がみられる傾向にあることから、さらなるスウェリング抑制のためには粗大 CrMn 酸化物の形成を抑制する必要がある。

References

- [1] J.L. Straalsund et al., J. Nucl. Mater. 108–109 (1982) 299.
- [2] Y. Lu et al., Sci. Rep. 4 (2014) 1–5.
- [3] C. Lu et al., Nat. Commun. 7 (2016) 13564.
- [4] C. Li et al., J. Nucl. Mater. 527 (2019) 151838.
- [5] C. Parkin et al., Acta Mater. 198 (2020) 85–99.
- [6] N. Hashimoto et al., J. Nucl. Mater. 566 (2022) 153767.

4. 「口頭発表リスト」

- H. Oka, T. Niino, K. Ono, N. Hashimoto, “Microstructure and tensile properties of reduced activation ODS medium-entropy alloys” The 21st International conference on Fusion reactor materials (ICFRM-21), Granada, Spain, 2023.10.22-27.
- [招待講演] 岡 弘、原子力用粒子分散ハイエントロピー合金の開発研究、東北大学金属材料研究所大洗・アルファ合同研究会、東北大学東京オフィス、東京、2023.9.27.
- [基調講演] 岡 弘、新野 拓夢、佐藤 幹、橋本 直幸、ナノ構造を有する原子力材料用 MEA の開発研究日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会、富山大学五福キャンパス、2023.9.19-22

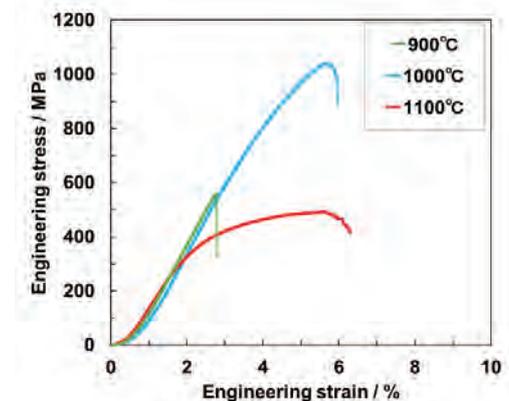


Fig. 3 Stress-strain curves of particle-dispersed high entropy alloy sintered at different temperature

大気圧プラズマ照射による活性酸素ラジカル 生成過程の最適化

松浦寛人^{1,2}, ブイスアンニャットソン², 仲野匠², 吉永直樹²,
朝田良子^{1,2}, 土戸哲明¹, 坂元仁¹, 武村祐一朗³, 門信一郎⁴

¹大阪公立大学研究推進機構

²大阪府立大学大学院工学研究科

³近畿大学理工学部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

プラズマプロセスは20世紀後半に製造業の基盤技術として発展し、その応用の対象が生体を含んだ医療、農業、環境保全の分野に広がってきている。申請者は、これまでに一連の研究課題で、これらの新しい分野に適用可能な、熱的非平衡大気圧プラズマ源の開発、分光法およびこれを補う計測法の開発を進めてきた。また、申請者のグループが開発改良しているプラズマ源を用いて、液中の有害化学物質の分解や大腸菌の不活化に大気圧プラズマジェットが生成する活性酸素ラジカルが有効な働きを示すことを見出してきた。

本研究課題では、プラズマ照射界面での化学反応を物理的に計測する触媒プローブをプラズマ源の最適化研究に新たに導入する。触媒プローブ法は、大気圧プラズマと固体触媒表面での化学反応を、熱量計測を通して定量化するものであるが、熱量モデリングの共通化にはいたっておらず、特に日本では久しく研究が途絶えている。エネルギー理工学研究所で永年培われたプラズマ分光計測を適用することにより気相中での活性酸素ラジカルや分子イオンの挙動、ラジカル生成の効率化のための基礎データを習得できると期待される。これまでの、本拠点での共同研究で開発した化学プローブは、プラズマ源周りの気相中およびプラズマ照射された液相中のラジカル研究に有用なツールとなった。本申請の触媒プローブは両相での化学過程を結びつける知見を与えると期待される。また、熱量計測に関しては、本拠点での研究とは直接の関係がないが、双方向共同研究でのダイバータプラズマの熱流計測での知見を流用し、本研究での知見を逆に波及したりする可能性がある。

2. 酸素ガス混合の効果

図1は、誘電体バリア放電プラズマジェットを照射した水ターゲットの温度上昇から評価した熱流束をターゲットの設置位置の関数としてプロットしたものである。低圧プラズマと異なり、プラズマ熱流束はターゲットバイアスの影響がこれまで認められておらず、電子などの荷電粒子ではなく中性粒子、例えば化学活性種が主なキャリアとなっていると考えられている。放電ガスへの酸素混合がない場合、活性種の元になる酸素はジェット外周から拡散または混合によってのみ供給されるのに対し、酸素ガスを混合すると効率的に活性種の生成反応が促進され、そのために熱流束が50%ほど増加していると考えられる。

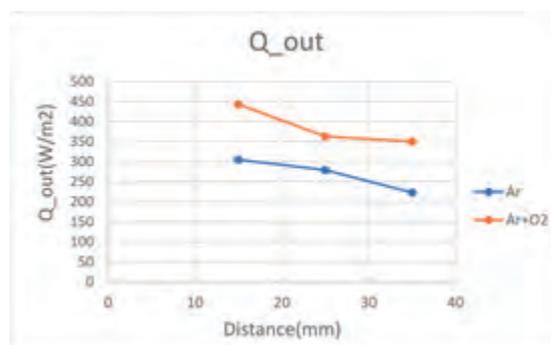


図1 プラズマジェット軸方向の熱流束分布に対する酸素ガス添付の効果。

3. 水表面パルス放電の基礎

大気圧プラズマジェットは一般にサイズが小さいため、農業や環境応用を考えると必ずしもベストのプラズマ源ではない。しかしながら、電極の一つを水に置き換え、プラズマの生成を気液界面で起こせば処理すべき水中に効果的に化学活性種を送ることができるかと期待される。既存の針電極と金属円盤を用いた研究を元に、界面放電の特性を調べた。図2にその例を示す。設置電極を沈めた水の深さが大きいためか、既存の直流電源では放電は起こらなかったが、パルス電源を使うことで安定な放電が維持できた。用いた電源の優劣を評価するため、放電維持電力の大小の評価を開始している。今後は、DBD プラズマジェットと同様にラジカル計測を進める予定である。

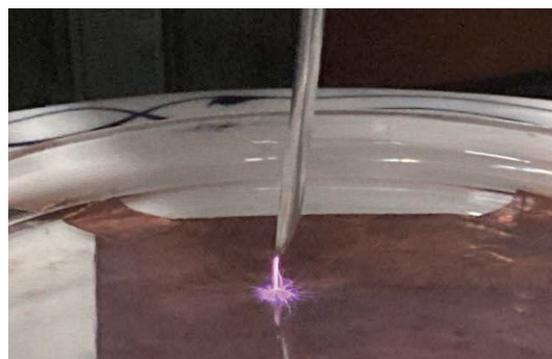


図2 金属針と水面の間のパルス放電。生成されたプラズマが界面に1センチ程度広がっている。

[論文発表リスト]

T. N. Tran, M. Hu, T. Ogasawara, Y. Iwata, H. Suzuki, J. Sakamoto, M. Akiyoshi, H. Toyoda, H. Matsuura, “Polyvinyl alcohol-potassium iodide gel probe to monitor the distribution of reactive species generation around atmospheric-pressure plasma jet”, Plasma Science and Technology, Vol. 25, 2023, (発行済)DOI 10.1088/2058-6272/ac9891.

[口頭発表リスト]

H. Matsuura, T. Nakano, Y. Okamoto, M. Hu, T. N. Tran, R. Asada, Y. Iwata, H. Suzuki, H. Toyoda, “Study on oxygen gas addition effect on radical production of argon atmospheric pressure plasma”, 15th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 6, 2023, Gifu University, (ポスター).

松浦寛人、トラントラングエン、岡本陽太、胡敏、仲野匠、岩田悠揮、鈴木陽香、豊田浩孝, “大気圧プラズマによるラジカル生成に及ぼす酸素ガス混合の効果”, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 令和5年3月15日、上智大.

仲野匠、胡敏、トラントラングエン、朝田良子、松浦寛人, “触媒金属が受けるプラズマ熱流束の増加現象を用いたラジカル密度測定”, 第70回応用物理学会春季学術講演会, 令和5年3月15日、上智大.

H. Matsuura, T. Nakano, “Consideration on heat generation by catalytic reaction of platinum plate”, 25th International Symposium on Plasma Chemistry, May 26, 2023, Kyoto.

関林、松浦寛人、仲野匠, “パルス電源を用いた気液界面放電の基礎特性”, 応用物理学会関西支部2023年度第2回講演会, 令和5年11月2日、関西学院, (ポスター).

H. Matsuura, T. Nakano, L. Guan, R. Asada, “Comparison of chemical probe reaction and biological effect of atmospheric pressure plasma jet under radical production promotion condition”, 13th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, November 7, 2023, Busan, (ポスター).

T. Nakano, H. Matsuura, M. Akiyoshi, R. Asada, “Study on Energy Carriers’ contribution of Atmospheric Pressure Plasma Jet”, 44th International Symposium on Dry Process, November 22, 2023, Nagoya, (ポスター).

松浦寛人、中野匠、ブイスアンニャットソン、朝田良子, “プラズマ熱流束のエネルギーキャリアに関する再考察”, プラズマ・核融合学会第40回年会講演会, 令和5年11月27日、盛岡.

複雑なエネルギーシステムの先進的な故障診断・信頼性評価手法の実験研究

吉川榮和¹、森下和功²、小林進二²、新田純也³、松岡猛⁴、黒江康明⁵、辻倉米蔵⁶、安部正高⁷、五福明夫⁸、李徳衡⁹、出町和之¹⁰

¹ 京都大学名誉教授、² 京都大学エネルギー理工学研究所、
³ アルカディア・システムズ(株)、⁴ 宇都宮大学地域創成推進機構、
⁵ 京都工芸繊維大学、⁶ (元) 関西電力、日本原子力研究開発機構、
⁷ 京都大学エネルギー科学研究科、⁸ 岡山大学ヘルスシステム統合科学研究科、
⁹ Redasen Co.、¹⁰ 東京大学大学院工学系研究科

1. はじめにー2022 年度の研究と 2023 年度の研究計画

本研究は昨年度から 2 年間継続の提案型共同研究で、その趣旨は、京大エネルギー理工学研究所にはゼロエミッションエネルギーインフラを構成する計測器、電動機、変圧器、弁、配管、電線ケーブル等が多数の実験設備で用いられているので、個々の機器の劣化や故障診断手法の開発検証の場として活用し、設備全体の信頼性評価やリスク予測解析手法の開発検証を実験的に行い、複雑なエネルギーシステムの運用管理のための高度 ICT 基盤の構成に役立てるものとした。

昨年度はシンビオ社会研究会主催の令和 4 年度第 1 回研究談話会で、リスク情報に基づく保全 (risk-informed maintenance) に移行する機運にある原子力発電事業におけるリスク情報に基づく保全の指向する方法論の講演や原子力施設でのセキュリティ対策の一環として施設の監視カメラ画像に AI 画像認識を適用する研究状況の出町氏による講演を発表した。⁽¹⁾ また機器構成が比較的単純なエネルギー理工学研究所の DuET 実験施設に電気機器の高調波診断システムを設置しその施設を構成する電動機等の電気機器の劣化検知診断実験を行った。令和 4 年度の ICT 適用による保全工学高度化に関する共同研究計画の紹介、実験結果の新田純也氏による報告、松岡猛氏によるシステムの動的信頼性解析法 GO-FLOW の解析機能の向上について、令和 4 年度第 2 回研究談話会で発表した。⁽²⁾

今年度の研究では、機器構成の複雑なヘリオトロン核融合実験施設を対象にその構成機器の劣化診断、故障検知実験を行うだけでなく GO-FLOW による信頼度解析モデルにより動的信頼性の定量評価を行うことにした。また核融合プラズマのシミュレーションにデータ同化の概念を適用する新たな研究課題を調査することとした。

2. 2023 年度の研究実施結果の要約

本年度に行った共同研究について実施順に概要と結果を述べる。

(1) 令和 5 年 5 月 11 日の第 1 回シンビオ講演会で小林進二氏によるヘリオトロン J

実験装置の紹介とプラズマ計測についての講演。⁽³⁾

(2) 令和5年6月29日エネルギー理工学研究所でZOOM併用のハイブリッド形式で共同研究の全メンバーによるワークショップを行い、令和5年度の共同研究の実施計画を討議するとともにヘリオトロン核融合実験施設の実験設備の見学会を行った。その結果、本年度ヘリオトロンJ設備を対象に、①電気機器の高調波診断システムによる劣化診断（新田純也）、②GO-FLOWによるヘリオトロン実験設備の信頼性評価（松岡）、③データ同化の適用によるプラズマシミュレーションの高度化（黒江康明）の3つのテーマを実施することとした。

(3) 2023年8月30日、上記(2)に述べた3つの研究テーマの結果報告と今後の予定を第14回先進エネルギー科学国際シンポジウム（ゼロエミッションエネルギーネットワークの研究活動でのZeポスターセッションで英文ポスター発表した。⁽⁴⁾

(4) 上記以降は、3つのテーマのグループが個々にヘリオトロンの小林進二氏と連絡を取りながら個別に研究を実施した。

(5) その後令和5年12月13日に令和5年度第1回研究談話会を開催し3つの個別テーマの実施結果の報告とレビュー、核融合科学研究所六ヶ所研究センター横山雅之氏による招待講演「核融合研究におけるデータ駆動アプローチから統計数理核融合学の提案」ののち、今後の共同研究課題を討議した。⁽⁵⁾

3. 結論と今後の展望

本年度実施の3テーマのうち、①、②は今後もヘリオトロンJ装置を対象に今年の結果を踏まえ研究を深化したいとする一方で、③は本年度にはヘリオトロン装置を対象に実験や解析が行われたわけではなく、今後新たに共同研究メンバーを募って別途に研究計画を立てたいとの黒江氏の希望を踏まえ、ヘリオトロンを対象にしたテーマ①、②の継続発展を図るとともに昨年度着手のシステム故障や劣化診断、リスク解析による信頼度評価による安全対策やセキュリティ対策に関する高度ICT技術の研究調査と統合して、企画共同研究テーマ3（エネルギー科学におけるデジタルトランスフォーメーション）へ発展を期すことにした。

参考文献

- (1) Symbio N&R, Vol.12, No. 1, 2023 (symbio-newsreport. jpn. org)
- (2) Do, Vol. 12, No. 2, 2023 (do).
- (3) Do, Vol. 12, No. 3, 2023 (do).
- (4) Do, Vol. 12, No. 6, 2023 (do).
- (5) Do, Vol. 12, No. 8, 2023 (do).

ホウ素イオンを含む溶融塩のラマン分光測定

片所優宇美¹, 法川勇太郎², 大石哲雄¹, 野平俊之²

¹産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景および目的

高純度ホウ素は、太陽電池をはじめとし、半導体産業におけるドーパント材として重要な原料であるが、現在は引火性や爆発性が高いジボランを経由する方法で合成されている。溶融塩電解による単体ホウ素の製造は、上記ジボランを扱う必要がなく、単一工程で製造できるという利点がある。最近、著者ら(片所・大石)は、LiCl-KCl ベース浴における単体ホウ素の生成を報告し、溶融塩電解によるホウ素製造の可能性を示した¹。一方、より適切な溶融塩組成や電解条件の導出には、溶融塩中へのホウ素化合物の溶解形態に関する知見が必要であるが、現状では未知な部分が多い。本研究では、ホウ素イオンを含む溶融塩のラマン分光測定により、ホウ素イオンの溶解形態を考察し、最終的にはこれと電解挙動および溶融塩組成との因果関係を明確化することにより、ホウ素電解に最適な溶融塩組成の特定を目指す。また、本研究において溶融塩中のホウ素化合物の挙動が明らかになれば、この知見をホウ素製造プロセスの開発だけでなく、溶融塩を用いたホウ素を含む廃製品(太陽光パネルやネオジム磁石)のリサイクルプロセス開発にも生かすことができる。

2. 実験方法

昨年度に引き続き、本研究ではホウ素源としてこれまでの研究¹⁻³で実績のあるテトラフルオロホウ酸カリウム(KBF₄)を用いた。初めに、ラマン分光測定用の溶融塩の調整および採取を行った。LiCl-KCl-KBF₄(モル比 48 : 35 : 17) 20 g をグラッシーカーボンるつぼにセットし、電気炉付きグローブボックス内で 723 K に昇温した。その際、溶融塩採取時の操作性のため、電気炉の蓋にパイレックスガラスを採用した。パイレックス管(内径 3 mm× 外径 5 mm)およびピペットポンプを用いて塩を採取した。採取した塩は、グローブボックス内で保管した。試料の持ち運び時には、グローブボックス内で真空パックした状態を保ち、オープンドライチャンバー内(露点-50℃以下)での作業直前まで、大気中の水分との接触を避けた。同様に LiCl-KCl-CsCl-KBF₄(モル比 52 : 12 : 26 : 10) 25 g をグラッシーカーボンるつぼにセット・溶融し、パイレックス管で塩を採取した。次に、これらの塩および試薬の KBF₄ をラマン分光測定に使用した。試料はオープンドライチャンバー内で大きさ約 1~3 mm の粒状に砕き、白金パンに充填し、顕微鏡用加熱ステージ(リンカム社製)にセットした。その後、加熱ステージを顕微ラマン分光装置(Nanofinder30、東京インスツルメンツ社製)にセットし、LiCl-KCl-KBF₄ は室温から 723 K、LiCl-KCl-CsCl-KBF₄ は 623 K の条件下で波長 532 nm もしくは 632.8 nm のレーザーを使用して、ラマン分光測定を行った。試薬の KBF₄ は 298 K および 723 K で同様の測定を行った。ラマンスペクトルのピーク波数の計算値は、Materials Project⁴ から得た LiBF₄、KBF₄、CsBF₄ の結晶構造を用いて Quantum ESPRESSO 6.5⁵ の Phonon パッケージを使用し算出した。

3. 実験結果

図 1(a)に LiCl-KCl-KBF₄ (723 K)のラマン分光測定結果を示す。室温から 573 K 付近までは複数のピークが見られていたが、623 K 付近から 723 K までのスペクトルでは 767 cm⁻¹ のピークのみが検出された。一方、昨年度は同様の系で 773 K において複数のピークが見られたと報告した。一般的に、無機固体では、結晶構造が残存している状態の方がピーク数は多くなるため、昨年度の測定ではおそらく温度制御の不具合か加熱時間が十分でないなどの理由で溶融した状態で測定されていなかったと考えられる。図 1(b)に LiCl-KCl-CsCl-KBF₄ (623 K)のラマン分光測定結果を示す。LiCl-KCl-KBF₄ よりも低波数側の 729 cm⁻¹ に比較的明瞭なピークが見られた。図 1(c), (d)にそれぞれ 723 K、298 K における KBF₄ のラマン分光測定結果を示す。298 K ではピークが多数見られたが、723 K ではピーク数が減少し、361、529、771 cm⁻¹ にのみピークが見られた。

表1に結晶構造から算出されたラマンピーク波数の計算値と KBF_4 (298 K)で得られた実験値の比較を示す。実験値が計算値より高波数になる傾向があるものの、 KBF_4 のラマンスペクトルのピーク位置は、報告値⁶とおおよそ一致した。一方、今回の測定では、文献⁶で報告されている 1010 cm^{-1} 付近のピークは見られなかった。この原因については現時点で不明であり、今後さらなる検討が必要である。

KBF_4 を含む熔融塩のラマンスペクトルは、 CsCl の有無に関わらず明瞭なピークは 700 cm^{-1} 台に観測された。このピークは、 $[\text{BF}_4]^-$ の対称伸縮運動 ν_1 に由来すると考えられる。各種アルカリイオンホウフッ化物塩(ABF_4 , $\text{A}=\text{Li, K, Cs}$)の $[\text{BF}_4]^-$ の ν_1 の計算値と実験値を表2に示す。 LiCl-KCl-KBF_4 のピーク位置は KBF_4 の $[\text{BF}_4]^- \nu_1$ の位置に近く、 Li^+ イオンより K^+ イオンの影響をより大きく受けていると考えられる。 $\text{LiCl-KCl-CsCl-KBF}_4$ の $[\text{BF}_4]^- \nu_1$ に由来するピークは、 LiCl-KCl-KBF_4 よりも低波数側に見られた。これは、 Cs^+ イオンの影響を強く受けたためと考えられる。ただし、 CsBF_4 のラマンピークは著者による計算値以外に報告例が無いことから、今後実験値を得る必要が有る。

4. まとめと今後の課題

熔融 LiCl-KCl-KBF_4 および熔融 $\text{LiCl-KCl-CsCl-KBF}_4$ の顕微ラマン分光測定を実施した。その結果、 $[\text{BF}_4]^-$ の対称伸縮振動に由来すると考えられるピークが検出され、 Cs 含有浴では、このピーク位置がより低波数側に存在した。また、上記の傾向は、 KBF_4 および CsBF_4 の結晶構造から第一原理計算により得られたラマンスペクトルでも同様であり、熔融状態でも $[\text{BF}_4]^-$ イオンの挙動に対して Cs^+ イオンが強く影響していることが示唆された。今後の課題として、 CsBF_4 のラマンスペクトルの測定、 $\text{LiCl-KCl-CsCl-KBF}_4$ 浴中におけるホウ素イオンの電気化学挙動の解明等が挙げられる。

参考文献

1. Y. Katasho and T. Oishi, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 122503 (2021).
2. S. Majumdar, *J. Electrochem. Soc.*, **167** 062507 (2020).
3. Q. Wang, Y.L. Wang, H.J. Liu et al., *RSC Adv.*, **6**, 55953–55960 (2016).
4. A. Jain, S.P. Ong, and G. Hautier et al., *APL Materials*, **1**, 011002 (2013).
5. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009)
6. O. Zavorotynska, M. Corno, A. Damin et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**(38), 18890–18900 (2011).

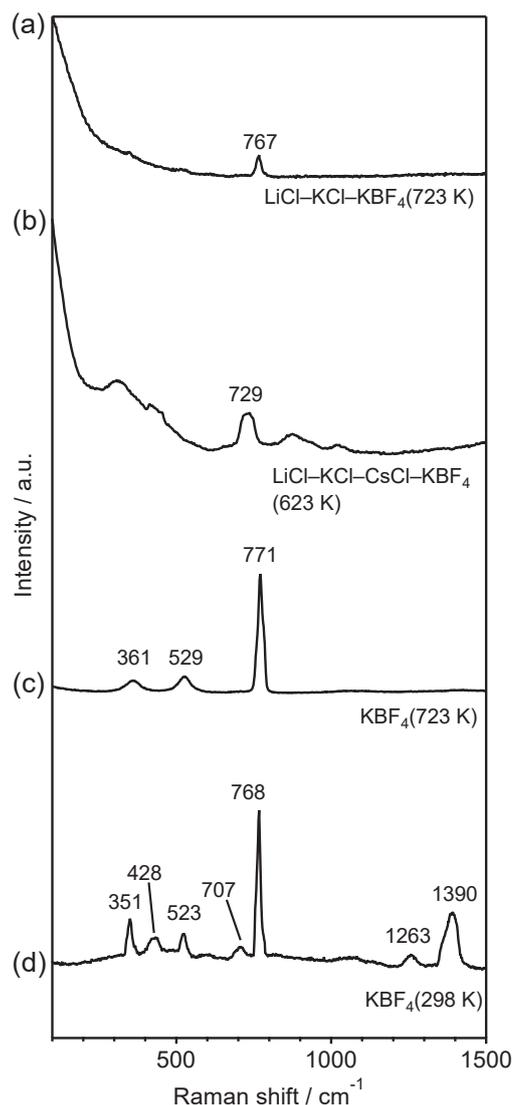


図1 顕微ラマン分光測定結果(a) LiCl-KCl-KBF_4 (723 K)、(b) $\text{LiCl-KCl-CsCl-KBF}_4$ (623 K)、(c) KBF_4 (723 K) (d) KBF_4 (298 K)。

表1 KBF_4 ラマンピーク波数の計算及び実験値

計算値 (cm^{-1})	実験値 (cm^{-1})
343	351
464	428
500	523
747	767

表2 ABF_4 ($\text{A}=\text{Li, K, Cs}$)の $[\text{BF}_4]^- \nu_1$ 計算値及び実験値

	計算値 (cm^{-1})	実験値 (cm^{-1})
LiBF_4	762, 763 ^[6]	794 ^{[6]*}
KBF_4	735, 746, 747, 736 ^[6] , 738 ^[6]	767, 771 ^[6]
CsBF_4	732, 741, 742	文献なし

アパタイト被覆表面修飾有機高分子微小球の常温常圧合成

藪塚 武史¹, 高井 茂臣¹, 藪内 聖皓²

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

アパタイトは哺乳動物の骨や歯を構成する主要な無機物質であることから、生体親和性および生体活性を有することが知られており、人工骨や歯科材料として広く臨床応用されている。さらに近年では、アパタイトの極めて高い生体親和性に着目した新規ドラッグデリバリーキャリアへの応用も研究されている。筆者らはこれまでに、種々の機能性微小球表面に低結晶性リン酸カルシウム微粒子（アパタイト核）を導入し、これをヒトの血漿と類似の無機イオン濃度を有する擬似体液に浸漬することで、微小球をアパタイトで被覆する研究を報告してきた。

本研究では、カルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基で表面修飾されたポリスチレン微小球表面にカルシウムイオンを導入し、その後ポリスチレン微小球をリン酸カルシウムに対して過飽和な水溶液に浸漬することにより、ポリスチレン微小球表面をアパタイト膜で被覆したアパタイト被覆ポリスチレン微小球の形成を行った。表面を修飾していないポリスチレン微小球に対しても同様の実験を行い、表面修飾の有無が微小球表面でのアパタイト形成に与える影響を調べた。

2. 方法

$3.75 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ 、 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HPO}_4^{2-}$ 、 $2.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Mg}^{2+}$ を含むリン酸カルシウム過飽和水溶液を調製し、 $\text{pH}=7.25$ 、 $36.5 \text{ }^\circ\text{C}$ に調整した。 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩化カルシウム水溶液中で 24 時間処理したカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球を上述のリン酸カルシウム過飽和水溶液に添加し、超音波分散させた。このリン酸カルシウム過飽和水溶液をポリプロピレン製スクリーバイアルに入れ、 $36.5 \text{ }^\circ\text{C}$ のインキュベーター内で回転振盪器を用いて 3 日間振盪し、アパタイト被覆表面修飾ポリスチレン微小球を作製した。リン酸カルシウム過飽和水溶液浸漬後のカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球を平均孔径 $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ のニトロセルロースメンブレンフィルターを用いた吸引濾過で回収し、蒸留水で洗浄後、 $36.5 \text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥させた。

本研究で使用もしくは作製した試料について、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、粉末 X 線回析装置 (XRD)、電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いて観察した。XRD 測定では、X 線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。比較のため、非修飾ポリスチレン微小球を用いて同様の操作を行った。

3. 結果

塩化カルシウム水溶液処理に次ぐリン酸カルシウム過飽和水溶液浸漬後のカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球の FT-IR スペクトルにおいて、ポリスチレンの芳香環に由来する微弱な吸収バンドが検出され、さらに 560 cm^{-1} 、 600 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 付近にリン酸基に由来する吸収バンドが新たに検出された。これらの結果より、カルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球を塩化カルシウム溶液で処理した後にリン酸カルシウム過飽和水溶液に浸漬することで、リン酸塩が形成したことが分かった。一方、非修飾ポリスチレン微小球では、上述のリン酸基に由来する吸収バンドは検出されなかった。

未処理のカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球の XRD パターンにおいて、 $2\theta = 15^\circ \sim 30^\circ$ の走査角度領域にポリスチレンに由来するブロードなピークが観察された。一方、塩化カルシウム水溶液処理後にリン酸カルシウム過飽和水溶液に 3 日間浸漬したカルボキシ基な

らびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球の XRD パターンでは、新たに $2\theta = 26^\circ$ 付近および $2\theta = 32^\circ$ 付近にアパタイトに帰属するブロードな回折ピークが検出された。このことから、カルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球を塩化カルシウム水溶液で処理した後にリン酸カルシウム過飽和水溶液に浸漬すると、微小球表面に低結晶性のアパタイトが形成したことが分かった。一方、非修飾ポリスチレン微小球では、アパタイトに帰属する回折ピークは検出されなかった。

塩化カルシウム水溶液処理に次ぐリン酸カルシウム過飽和水溶液浸漬後のカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球では、微小球表面がアパタイトの鱗片状結晶で構成される膜で被覆されている様子が観察され、EDX ではアパタイトの主要構成元素であるカルシウムとリンのピークが観察された。塩化カルシウム水溶液処理によって表面にカルシウムイオンが導入されたカルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基修飾ポリスチレン微小球は、リン酸カルシウム過飽和水溶液に浸漬することによって微小球表面でアパタイト形成が誘起され、微小球全体がアパタイトで被覆されたことがわかった。一方、非修飾ポリスチレン微小球表面では、アパタイトによる被覆は認められなかった。これらの結果から、カルボキシ基ならびにヒドロキシメチル基による表面修飾が、ポリスチレン微小球表面におけるアパタイト形成能の発現に有利に働くことが示唆された。

4. 論文発表リストおよび口頭発表リスト

[論文発表リスト]

- [1] 藪塚 武史, 「常温常圧プロセスによる生体・環境適合アパタイトマイクロカプセルの開発」, *Phosphorus Letter*, **108**, 24-33 (2023), 発行済.

[口頭発表リスト]

- [1] 藪塚 武史, 中西 晃太, 高井 茂臣, 「水溶液法による低結晶性アパタイト被覆表面修飾ポリスチレン微小球の作製」, 一般講演 (国内) 100 名, 無機マテリアル学会第 146 回学術講演会 (2023.06.01-02), 明治大学生田キャンパス.
- [2] 藪塚 武史, 「アパタイト核の生体活性能に着目した表面制御による生体環境適合材料の創出」, 招待講演 (国内) 200 名, 日本セラミックス協会関西支部第 17 回学術講演会 (2023.07.14), 近畿大学東大阪キャンパス.
- [3] 藪塚 武史, 中西 晃太, 高井 茂臣, 「コアシェル型アパタイト被覆ポリスチレン微小球の形成における表面修飾の影響」, 一般講演 (国内) 100 名, 第 32 回無機リン化学討論会 (2023.09.21-22), 熊本大学黒髪南キャンパス.
- [4] 藪塚 武史, 中西 晃太, 高井 茂臣, 「水溶液法によるカルボキシ基修飾ポリスチレン微小球表面でのアパタイト被膜合成」, 一般講演 (国内) 100 名, 第 25 回生体関連セラミックス討論会 (2023.12.01), 名古屋工業大学御器所キャンパス.
- [5] Takeshi Yabutsuka, “Fabrication of Bioactive Functional Materials Utilizing Apatite-forming Ability of Apatite Nuclei”, 基調講演 (国際) 50 名, The 21th Asian BioCeramics Symposium (2023.12.17), Viettel Tower, Ho Chi Minh, Vietnam.

高効率・高機能エネルギー変換に向けた 量子材料の熱放射の解明

小鍋哲¹, 宮内雄平²

¹法政大学生命科学部環境応用化学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

量子材料は、トポロジカル電子状態や低次元電子状態に起因した様々な量子効果を示す。量子材料が示す量子効果をうまく利用することができれば、既存の物質には無い全く新しい高効率・新機能エネルギー変換プロセスが得られる。本研究では、特にトポロジカル物質であるワイル半金属に注目し、従来の物質では困難であったプランクの法則に従わない熱放射の可能性を理論的に明らかにする。

2. 背景

熱放射は、有限温度のすべての物体が示す普遍的な物理現象であり、そのスペクトル分布はプランクの法則に従う。そのため、熱放射エネルギーの利用においては、プランク分布で表される黒体限界が原理的な制約を与える。しかし、近接場放射のような熱波長未満の距離にある物体間の放射熱伝達においては、プランクの法則に従う必要が無いため、物体を十分に近づければ黒体限界を超えることができる。本研究では、ワイル半金属のトポロジカルな性質を利用することで、近接場放射が成り立つような特殊な状況ではなく、遠視野においてもプランク則に従わない熱放射の可能性を検討した。

ワイル半金属は、トポロジカル特性を持つ3次元量子物質であり、その低エネルギー電子状態は、右巻きと左巻きのワイルフェルミオンで表される。このような系では、量子異常(=古典力学で成立していた保存則が量子効果により破れる現象)の1つであるカイラル異常が存在するため、異常ホール効果やカイラル磁気効果などの特徴的な輸送現象を引き起こす可能性がある。特に、本研究で注目するのはカイラル磁気効果で、これは磁場の方向に電流が流れるというものである。物質の熱放射特性は、物質の電磁応答特性に密接に結びついていることから、カイラル磁気効果のような異常な電磁応答は、熱放射特性に大きな影響を及ぼすことが期待される。

3. 結果

ワイル半金属表面からの反射率から熱放射を特徴づける放射率を計算することができる。放射率 η は、振動数と放射角度の関数となり数値的に求める必要があるが、振動数と放射角度がゼロの極限では以下のような解析的な表式を得ることに成功した。

$$\eta = \frac{2\sigma_H\sigma_M[c(\sigma_E^2 + \sigma_H^2) - \sigma_H\sigma_M]}{(\sigma_E^2 + \sigma_H^2)[(c\sigma_H + \sigma_M)^2 + (c\sigma_E)^2]}$$

ここで、 $\sigma_E, \sigma_H, \sigma_M$ はそれぞれ、電気伝導率、異常ホール伝導率、カイラル磁気伝導率で、ワイル半金属の電磁応答を特徴づける量である。また、 c は光速を表す。

通常、放射率は $0 \leq \eta \leq 1$ の値を取る。しかし、上式を見ると明らかのように、 $\sigma_M < 0$ のとき、放射率は負になる。その物理的な原因は、 $\sigma_M < 0$ のときには、カイラル磁気効果により、ワイル半金属中で磁場が動的不安定性を起こすことにより、その大きさが時間とともに増大し、反射率が1を超えるためである(カイラル磁気効果が生じるためには、磁場とともに電場を印加する必要がある、これら外部電磁場からエネルギーが供給されているため、反射率が1を超えても物理的に問題は無い)。このような磁場の不安定性をカイラル磁気不安定性という。

また、 $\sigma_M > 0$ の場合にはカイラル磁気不安定性は生じないが、 $\sigma_H\sigma_M > c(\sigma_E^2 + \sigma_H^2)$ のときにやはり放

射率が負になる。これは、カイラル磁気効果のために、放射光に含まれる右円偏光と左円偏光の間で相互変換が生じることによる(放射率を σ_M (を適切に無次元化したもの)の関数としてプロットすると図1のようになる)。

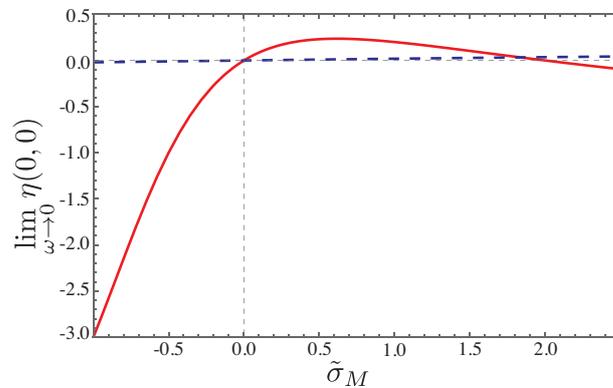


図1 放射率の σ_M 依存性

放射率が負になると、熱が低温から高温に移動することが可能になるため、熱放射エネルギーの全く新しい利用方法につながる。ところで、熱が低温から高温に移動すると熱力学第二法則に抵触するように見えるが、そもそもここで得られた現象は外部電磁場を印加した非平衡状態であるため、第二法則を破っているわけではない。また、この現象は振動数の低い領域に限られており、全ての振動数について積分すると熱放射は $0 \leq \eta \leq 1$ の間の値を取る。

4. 「論文発表リスト」

[論文発表リスト]

Satoru Konabe, “Anomalous thermal radiation due to the chiral magnetic effects in Weyl semimetals”, Physical Review B, 投稿中。

量子物質メタマテリアルによる新たな熱ふく射制御法の展開

鈴木 佳那¹, 熊谷 希生², 西原 大志³, 宮内 雄平³, 櫻井 篤¹

¹新潟大学工学部工学科機械システムプログラム

²新潟大学自然科学研究科材料生産システム専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

新潟大学の研究グループは、ナノ構造を活用したメタマテリアルを用いて、熱放射の波長選択性制御に関する研究を推進し、自然材料では達成できない新たな熱放射材料の開発を提案してきた。しかしながら、熱放射は温度が上昇するほどエネルギーの価値が増す一方で、従来のメタマテリアルの構造では、一般的には金や銀などの貴金属が多く使用されるため、耐熱性に課題があり、高温環境での工学的な応用が制限されていた。

一方で、京都大学の宮内教授の研究グループは、カーボンナノチューブ膜（以下、CNT 膜）などの量子物質を使用することで、高温環境（1000℃以上）でも安定し、新たな物理現象（熱励起子放射）に基づく熱放射材料の研究を推進している。この研究では、CNT 膜を使用した新たな高温熱放射メタマテリアルについての共同研究が行われている。

具体的な応用例としては、太陽光の熱エネルギーを利用した熱光電力発電システム（Solar-Thermophotovoltaic : STPV）がある。太陽エネルギーを効率よく利用するために、本システムのアブソーバーには波長選択性太陽光吸収材料(Solar Selective Absorber: SSA)が必須である。この材料は、可視光域では吸収率が高く、赤外波長域では放射率を低く保つことで、太陽エネルギーを効果的に熱エネルギーに転換できる。従来、メタマテリアル構造を用いた SSA では、耐熱性や構造の複雑性などに課題があったが、その解決策の一つとして CNT 膜を主要要素として、できる限りシンプルな構造の新たな SSA 用のメタマテリアルを提案することを目指している。

2. 計算方法と計算モデル

本研究では、構造体の数値解析手法に厳密結合波解析(Rigorous Coupled-Wave Analysis : RCWA)法を用いた。

本研究では、高い熱安定性と反射率を持つタングステン(W)を基板として、その上に誘電体層と CNT 層を重ねた構造を使用する。誘電体層には可視光の反射を抑えて吸収を高める性質を持つ MgF_2 を用いて比較する。この構造モデルを図 1 および図 2 に示す。図 1 のモデルでは、CNT(10,3)および MgF_2 で構成された SSA であり、図 2 のモデルでは CNT(10,3), CNT(6,5)および MgF_2 で構成された SSA を示している。括弧内の数値は、CNT のカイラリティを示す。これらの CNT 膜の厚さや MgF_2 層の厚さを変化させながら最適化し、太陽光吸収特性を調査した。

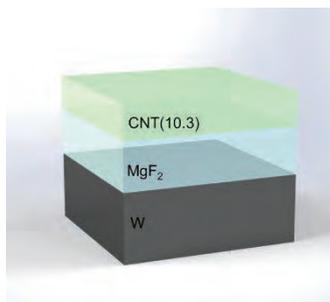


図 1 CNT(10,3)および MgF_2 で構成された SSA

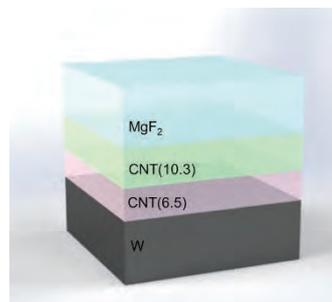


図 2 CNT(10,3), CNT(6,5)および MgF_2 で構成された SSA

3. 結果と考察

図3にCNT(10,3)およびMgF₂で構成されたSSAの吸収率/放射率特性を、図4にCNT(10,3), CNT(6,5)およびMgF₂で構成されたSSAの吸収率/放射率特性を示す。図中のFOMとは、太陽光吸収性能指数を示しており、1に近いほど性能が良いことを示す。図3の結果よりCNT(10,3)のみを用いたSSAでは、可視光帯から近赤外光帯にて若干の吸収率が低下している部分があるものの、FOMは0.76と比較的良好な性能を示している。一方、図4の結果より、異なるカイラリティを持つCNT(6,5)を含めて最適化した場合には、CNT(10,3)のみを用いたSSAで低下した吸収率を補完する吸収特性が現れ、FOMが0.78まで上昇した。

図5および図6に、それぞれの構造ごとに電力散逸密度を可視化した結果を示す。図5の結果より、W基板とCNT(10,3)層は、0.5~2.0 μmの波長領域でエネルギーを吸収することがわかる。図6では、CNT(6,5)層が吸収を補完する働きをしていることが明らかであり、良好なFOMが得られた理由を説明できる。

以上の結果より、CNT膜を用いることにより、できる限りシンプルな構造の新たなSSAを実現できる可能性が示唆された。作製が比較的用意であるCNT膜一層の場合でも良い太陽光吸収性能を示すことから、今後はこれらの構造を主として実証実験を進めていく予定である。

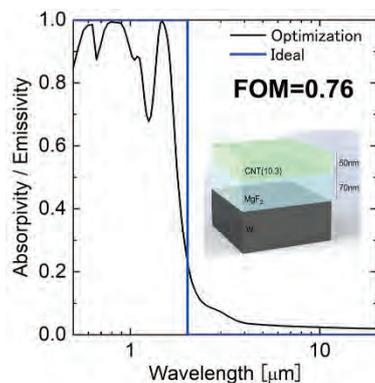


図3 CNT(10,3)およびMgF₂で構成されたSSAの吸収率/放射率特性

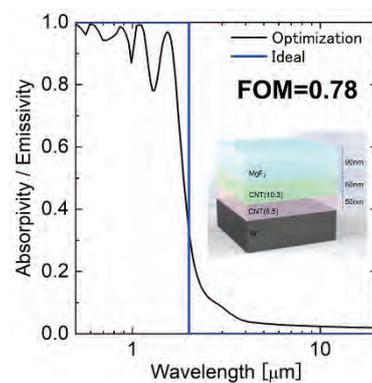


図4 CNT(10,3), CNT(6,5)およびMgF₂で構成されたSSAの吸収率/放射率特性

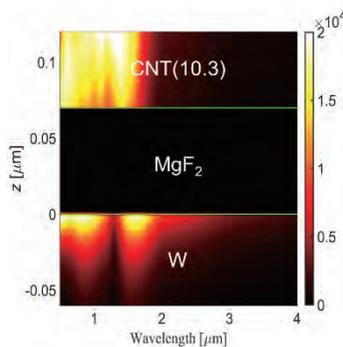


図4 CNT(10,3)およびMgF₂で構成されたSSAの電力散逸密度

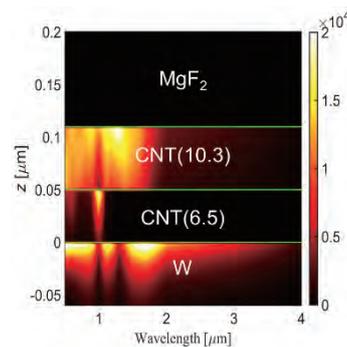


図5 CNT(10,3), CNT(6,5)およびMgF₂で構成されたSSAの電力散逸密度

口頭発表リスト

1. Kana Suzuki, Kio Kumagai, Taishi Nishihara, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi, Atsushi Sakurai, "Development of a New Method for Controlling Thermal Radiation by Quantum Metamaterials", The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023.
2. Kio Kumagai, Hiroto Shibuya, Taishi Nishihara, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi, Atsushi Sakurai, "Development of a New Method for Controlling Thermal Radiation by Quantum Metamaterials", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022.

高速カメラ画像解析の自動化アルゴリズムの開発

西野信博¹, 大西春歌², 川染勇人², 宮崎貴大², 岡田浩之³, 門信一郎³

¹バウヒュッテ

²香川高等専門学校情報工学科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

高速カメラは、1秒間に撮影できるフレーム数が多いビデオカメラとして知られており、プラズマからの可視光画像を高い時間分解能で取得することができる。そのため、核融合プラズマ分野における高速カメラ計測で、比較的短時間で挙動する周辺揺らぎ（フィラメント状揺動、単に、フィラメントとも呼ばれる）を含むプラズマの巨視的な動きを捉えることができる。従って、高速カメラ計測の主な目的は、画像解析技術を用いてプラズマの巨視的な動き、特に周辺部のフィラメントの挙動を推測することである。従来の画像解析では、画像中のフィラメントを研究者の目で確認していた。この場合、判定基準が人の目であるため、画像ごとに判定結果が異なる場合があるという問題がある。また、本研究で解析対象とするヘリオトロンJ装置の実験では、計測の収集は半自動で行われており、画像データは膨大となっている。従って、人間の目による解析は将来的に間に合わなくなる。そのため、人為的なミスの回避や、目視による判定の要する時間の節約のためにも解析を自動化する必要がある。

本研究では、自動化への第一歩として、入射されたペレットが分裂しているか否かを判定するソフトウェアモジュールを開発することを目的とした。これは、入射されたペレットが分裂している画像は、後段のフィラメント解析を困難にするため、その画像を排除する必要があるためである。

2. 事前処理モジュールによる二値化処理

図1は、入射されたペレットが溶発過程で、分裂して2つに分れた様子を高速カメラで撮影した画像である。前述した様に分裂した状態では、フィラメントを正確に識別することが困難なため、このような画像は、以後の解析対象から除外する必要がある。本システムではフィラメント状の揺らぎを認識しやすくするために、入射されたペレットが分裂しているかどうかを判定するための、画像の前処理を行うソフトウェアモジュールを開発した。以下に、その判定方法を示す。

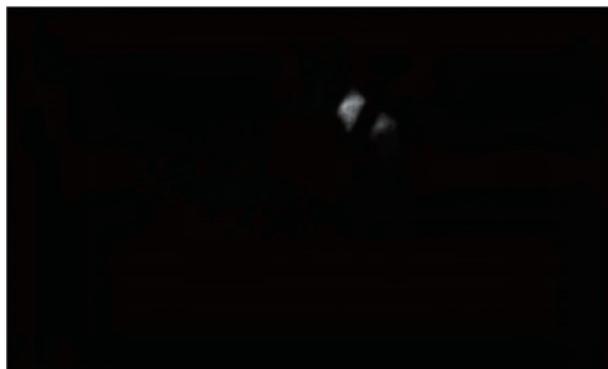


図1 高速カメラで撮影したペレット溶発雲。

1) 二値化閾値の自動設定

画像中の溶発雲を検出するために、Python-OpenCVを用いた。このライブラリでは、画像中の物体のカテゴリや位置を判別することができる。まず、解析したい画像(図1)を読み込み、読み込んだ画像を最適な閾値で二値化処理する。閾値の設定は、従来は研究者の目視により主観的に決定されており、この手順に、多くの時間が費やされていた。しかし、本モジュールでは、閾値はOpenCVで実装した大津の手法¹（判別分析法）を使い、自動的に決定される。大津の手法は、クラス間分散とクラス内分散から求められる分離度が最大となる閾値を用いることで、最適な二値化処理を行う手法である。図2に図1の分離度を示す。横軸は二値

化の際に用いる閾値であり、縦軸は分離度である。図より分離度が、閾値 65 において最大となることが分かり、それを設定閾値として二値化する。

2) 輪郭の抽出

次に、1)の作業で二値化した画像から、溶発雲の輪郭を抽出する。抽出した輪郭の個数を数えることで、割れているかどうかを判別することができる。検出された輪郭の個数が 1 なら割れていない、1 以外ならば、割れている揺動だと判定する。輪郭の抽出には、Canny 法²を用いた。図 3 に、元画像(図 1)を大津の手法で求めた閾値 65 による二値化処理の結果と、検出した輪郭(赤色)を示す。

3) 画像の保存と解析対象外のファイルの選別

分裂しているペレットの画像を記録し、ペレットが映っていない画像は自動的に判定して除外する。大量の画像ファイルに対して、1)と 2)の手順を一括して処理を行う。

3. 結果

高速カメラから得た画像を二値化処理により、画像中の溶発雲を検出し、ペレットの分裂を判定する。二値化処理では、画像によって適切な閾値を自動的に計算するため、毎回適切な値で画像が出力される。図 4 に、二値化されて解析対象外として設定された画像を示す。ここで、本アルゴリズムを用いることで、解析に掛かる研究者の手作業が大幅に減ると思われる。

4. まとめ

ヘリオトロン J における高速カメラ計測の解析を自動化するために、ペレット溶発過程におけるペレットの分裂を判定するソフトウェアモジュールを開発した。このモジュールは、フィラメント画像の処理を行う前に、ペレットの分裂を描写する画像を除外することができる。その結果、第一段階の画像選択が自動化され、研究者の作業負担が軽減される。今後の作業では、自動化スキームの残りの要素を実行する予定である。

参考文献

1. 大津, "判別および最小 2 乗基準に基づく自動しきい値選定 法," 電子通信学会論文誌, Vol.J63-D, No.4, pp.349-356, 1980.
2. Canny, J., A Computational Approach To Edge Detection, IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 8(6):679-698, 1986.

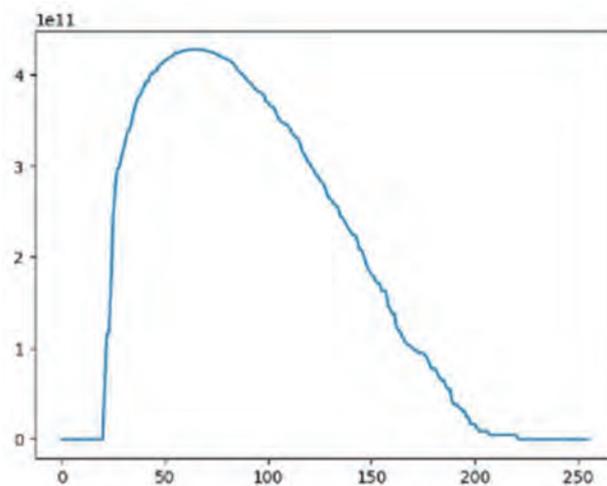


図 2 図 1 の分離度。

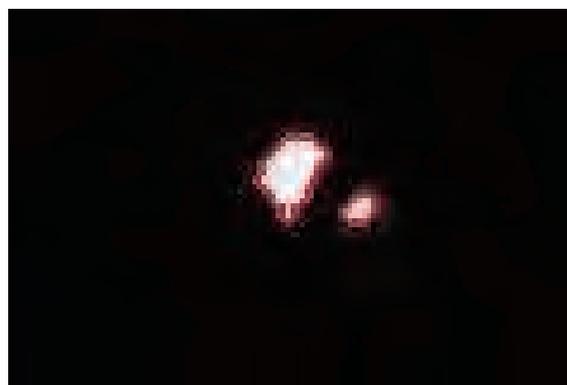


図 3 図 1 の二値化と輪郭の抽出。

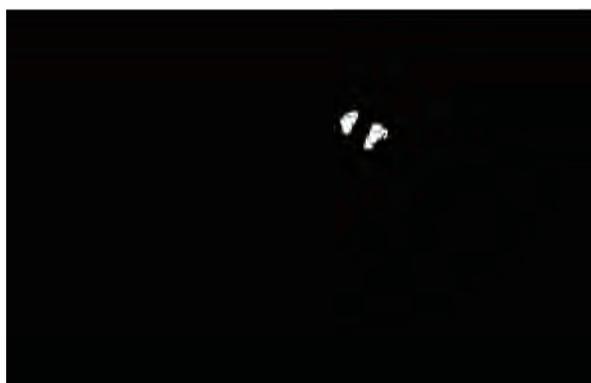


図 4 本モジュールにより二値化された図 1 の画像。この画像は解析対象から除外される。

エネルギー高効率利用を実現する可視光誘起リビングラジカル重合の反応機構の解明

三宅祐輔¹, 岩見崇大¹, 田鍋果歩¹, 中前唯楓¹, 葛野砂風¹, 小笠原濤¹, 金折賢二¹, 坂口浩司²

¹京都工芸繊維大学 分子化学系

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 序

近年、温暖化や大雨などの災害といった環境問題解決のためにあらゆる分野において SDGs の実現が求められている。ポリマー材料分野において注目されるのは、低環境負荷を考慮した新規機能性ポリマーの開発であり、材料生成の過程で用いられるエネルギー消費量の低減であると言える。開始反応には系内のラジカル発生の均一性から熱重合がよく用いられているが、自己集合体形成によるポリマーデザインの更なる発展とエネルギーの高効率化から光誘起反応の利用が注目されている。[1] 可視光は紫外光に比べて太陽光分量が多く、材料劣化をもたらすリスクが低いため有効な活用が期待される。本研究は環境負荷の低減を考慮し、重金属を含まない RAFT 添加剤を用いるリビングラジカル重合法である RAFT 重合に着目した。可視領域から近紫外領域に吸収極大を有する光重合開始剤や RAFT 添加剤の光分解反応、または、増感剤利用によるエネルギー移動反応や光誘起電子移動(PET)反応を利用した光誘起 RAFT 重合において、未だ報告例のないラジカル反応過程と反応性の解明を目指した。光開始剤使用の反応においては、ポリマー機能低下において憂慮される RAFT 剤との副反応の経路と反応性評価を、PET においては発生ラジカル種の構造特定と発生効率の評価を、各種電子スピン共鳴(ESR)分光分析法を用いて試みた。

2. 実験

サンプルは、近紫外可視領域に吸収波長を有する光重合開始剤 Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TMDPO、図 1(a))、TMDPO 由来のラジカル種との反応速度定数が既知である複数種のビニル系モノマー(図 1(b))、置換基構造(図 1(c)中の R 基、Z 基)の違いにより吸収極大波長が異なる 6 種類の RAFT 添加剤、PET の報告例がある各種光増感剤、短寿命ラジカル計測に有効なスピントラッピング(ST)剤 2-Methyl-2-nitrosopropane (MNP、図 1(d))を用い、各種有機溶媒によってサンプルを調整した。ESR 計測には X-band ESR 装置 (TE-100/300, JES-X310, JEOL)を用い、シリンジポンプ (PHD2000, HARVARD)によって一定送液下で測定系内に押し出された酸素脱気処理済のサンプルを光照射下において測定した(概略は図 2)。光源には LC-8 (HAMAMATSU)を用い、各種バンドパスフィルターによって波長のコントロールを行った。DFT 計算には Gaussian16/GaussView6(Gaussian Inc.)を用いた。[2]

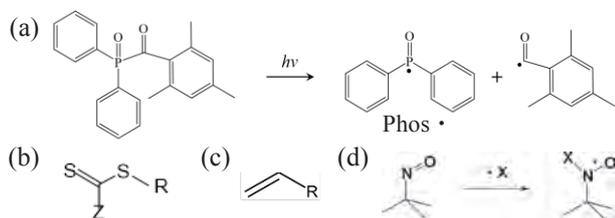


図 1 各種サンプルの構造式。(a) TMDPO、(b) ビニル系モノマー、(c) RAFT 剤、(d) MNP。

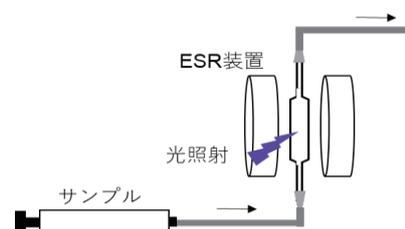


図 2 流通型 ESR 装置の概略図。

3. 結果と考察

図 3(a), (e)に光照射下で測定した TMDPO と RAFT 剤 1, 2(構造は表 1)のサンプルの ESR スペクトルをそれぞれ示す。RAFT 1, 2 は Z 基が共通構造であり、R 基に異なる構造を有する。(b), (f)は各シミュレーションスペクトル((b)は(c), (d)、(f)は(g)-(k))の合計であり(a), (e)とそれぞれ良い一致を示した。

いずれの RAFT 剤も開始剤 TMDPO から生じた 2 種のラジカル種との反応を生じ RAFT 2 では 2 種、RAFT 2 では 5 種類の異なるラジカル種の発生が確認され、DFT 計算との比較から構造特定に至った。他の RAFT 剤も同様の測定、解析を行った結果、観測された信号のほとんどは RAFT 剤の C=S 結合へのラジカル種の付加および R 基の脱離により予測されるラジカル種の構造に帰属された。帰属されなかったラジカル種の存在は RAFT 剤の光分解が寄与する可能性を示唆する。

表 1 に TMDPO より生じたリン中心ラジカル(Phos \cdot)と各種 RAFT 剤の反応速度定数 k を示した。この値は、添加した各種モノマーの濃度に伴う Phos \cdot 由来の ESR 信号強度の変化率と、Phos \cdot と各種モノマーの反応速度定数の文献値[3]から検量線を作成し、同様に添加した各種 RAFT 剤の濃度に伴う Phos \cdot 由来の ESR 信号強度の変化率から導出した値である。いずれも 1×10^7 [$M^{-1} s^{-1}$] を超える値を示しており、Phos \cdot とモノマーとの k の値 $10^6 \sim 10^8$ [$M^{-1} s^{-1}$] と同等の値を示した。これは、重合の素反応である開始、生長反応を上回る副反応が開始ラジカルと RAFT 剤との反応より生じることを意味する。

PET では、エネルギー移動反応とポリマー生成の報告例[4]がある複数種の光増感剤と RAFT 剤を組み合わせ用い、同様の系による反応過程の観測を試みたが、ラジカル種の発生量が不十分だったためか観測には至っていない。一方、液体窒素デューワー内または常温下で ST 剤 MNP を添加したサンプルの光照射下 ESR 測定を行った結果、光増感剤の無い条件で RAFT 剤の自己分解反応に由来する信号が確認された。これは提唱されている PET 以外に RAFT 反応を優位に進行する経路の存在を示唆する。

4. まとめと今後の予定

光誘起リビングラジカル重合のうち、光重合開始剤ではラジカル反応の測定および解析法を確立し、生成過程で生じる短寿命ラジカル種の構造決定と数値的評価から RAFT 重合へ影響を与え得る副反応の提示を行うに至った。PET では、低温条件または ST 法を用いた ESR 分光法によって生成ラジカル種の構造特定と提唱されている経路以外の反応の可能性の提示に至った。今後、副反応を防ぐために、反応速度定数と RAFT 構造の相関性を明らかにすると共に、流通型 ESR 法と ST 法、低温系を組み合わせ PET-RAFT のラジカル反応過程解明および発生効率評価に取り組みたい。

(参考文献) [1] J. Tan *et al.* *Polym. Chem.* **8**, 6853 (2017). [2] Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch *et al.*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. [3] H. Takahashi *et al.*, *JPC A* **119**, 8261 (2015). [4] M. D. Thum *et al.* *JPC A*, **124**, 4211 (2020).

[発表リスト]

- 1) 三宅祐輔, 田鍋果歩, 岩見崇大, 金折賢二, 坂口浩司, “RAFT 剤の構造が光重合開始剤ラジカルとの反応機構に与える影響”, 第 62 回電子スピンスイエンシ学会年会, 2023 年 11 月 3 日, 神戸.
- 2) Y. Miyake, T. Iwami, M. Ogasawara, K. Kanaori, H. Sakaguchi, “Study on reaction mechanism of visible light-induced living radical polymerization for highly efficient energy utilization”, The 14th International symposium of Advanced Energy Science, 30th, Oct. 2023, Kyoto (Poster).

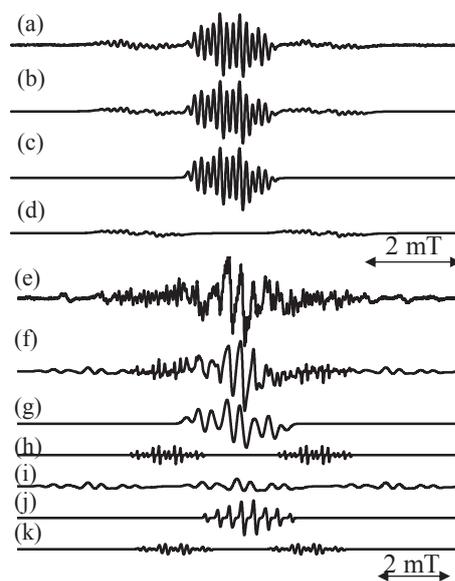


図 3 RAFT1, 2 サンプルについて観測された ESR スペクトル((a), (e))とシミュレーションスペクトル。
表 1 各 RAFT 剤と Phos \cdot の k 。

No.	Structure	$k / 10^7 M^{-1} s^{-1}$
1		2.76
2		3.00
3		1.79
4		3.95
5		6.38
6		2.32

統計加速を利用した先進ヘリカルプラズマの高ベータ化

吉川正志¹、小林進二²、中嶋洋輔¹、小波蔵純子¹、門 信一郎²、羅 茂原³、張 朋飛³、宮下 顕³、
Wang Chenyuu³、藤田智大³、山戸瞭雅³、田附勇人³、加藤駿人⁴

¹筑波大学プラズマ研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学エネルギー科学研究所

⁴筑波大学数理物質科学研究群

1. 本研究の目的

高性能プラズマの制御手法の確立はプラズマエネルギーの高度利用にとって必須の課題である。ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置（以下ヘリオトロン装置）では、プラズマのベータ値の増加に伴い、磁場配位のポロイダル対称性の向上、捕捉粒子閉じ込めの改善を狙って磁場配位が設計されている（ベータ効果）。そのため、このベータ効果を実験的に検証することが、先進ヘリカル配位の将来性を議論するためにも非常に重要である。代表者らは非共鳴のマイクロ波加熱により予備電離を行い、続く中性粒子ビーム入射（NBI）を適用することで、磁場強度に依らないプラズマ実験を可能にした。本研究課題では、この手法を応用し高ベータプラズマ生成実験を行い、熱輸送・エネルギー閉じ込めに関する解析を行った。

2. 予備電離を活用した高ベータ NBI プラズマ生成の手順

予備電離プラズマは非共鳴マイクロ波である 2.45GHz のマグネトロンを入射して生成した。図 1 に予備電離プラズマと、続く NBI を用いた主放電の波形を示す。非共鳴の 2.45GHz マイクロ波は、主放電のおよそ 400ms 前から入射されている。マグネトロン入射中は連続的にガス導入を行っており、 $2 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ 程度の線平均電子密度 (\bar{n}_e) が維持されている。その後 NBI 入射に移行したのち、高強度短パルスガスパフ (HIGP) を導入することで、高密度プラズマを生成した。NBI の入射パワーは 0.6MW、磁場配位は

本研究ではこの手法を利用して磁場強度を 1.4T から 0.7T まで変化させて実験を行った。FIR 干渉計で計測された線平均密度は 1.4T の場合で $6 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ であるが、0.7T まで磁場強度を下げると、その半分の約 $3 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ まで低下した。この実験では、各磁場強度でそれぞれ最大の蓄積エネルギーが得られるように HIGP 強度を調整している。蓄積エネルギーは 1.4T の場合に 6kJ あり、磁場強度を下げるにつれて 0.7T では 2kJ まで低下した。なお、0.6T の磁場強度では有意な蓄積エネルギーを持つプラズマが生成できなかった

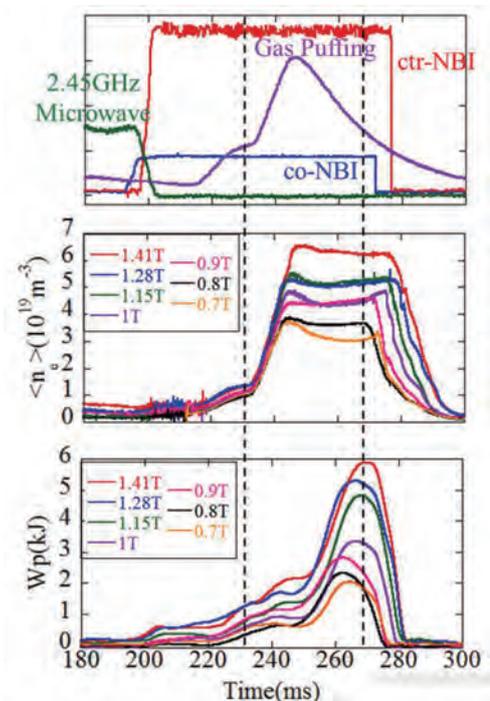


図 1. 非共鳴マイクロ波による予備電離プラズマ生成を利用した NBI プラズマ着火。B = 0.7T から 1.4T にわたり広範囲の磁場強度でプラズマ実験を行った。

た。NBI 入射後に放射障壁を超えた効率的な加熱が行われなかったためと考えられる。

3. イオン温度・エネルギー閉じ込め時間の磁場強度依存性

図2に荷電交換再結合分光 (CXRS) 計測によるイオン温度の径方向分布の磁場強度依存性を示す。全般的に磁場強度が高い場合にはフラットで高いイオン温度分布が得られた。1.4T の場合には中心イオン温度が 200eV 近く、 $r/a=0.6$ 程度まで 150eV 程度の高い温度が観測されている。一方で磁場強度が下がるとともに分布の形状が細くなり中心の温度も下がった。0.7T の場合には中心イオン温度が 120eV であり、放物線型の分布が得られた。

NBI 吸収パワー解析からエネルギー閉じ込め時間を算出し、国際ステラレータスケーリング則 ISS95 から得られる閉じ込め時間で規格化することで、閉じ込め改善度 H_{ISS95} を評価した。この結果 1T の条件において最も高い改善度が得られた (図3参照)。このデータを用い、電子温度・イオン温度・電子密度分布より kinetic なベータ値 $\langle\beta\rangle$ に対してプロットしたところ、kinetic ベータ値の増加に伴い、閉じ込め改善度が良くなることがわかった (図4参照)。

ベータ値の上昇に伴って閉じ込め改善度が良くなった要因はまだ明らかになっていない。想定されるシナリオとしてはベータによるポロイダル対称性の向上がポロイダル流速およびそのシアを大きくし、乱流が抑制されること、もしくはベータ値により捕捉イオンの輸送が改善すること、等が想定される。これらのシナリオを実験的に検証するために、ポロイダル CXRS 計測や乱流計測、イオン輸送解析を進める必要がある。

4. 成果報告

- 第40回プラズマ・核融合学会年会, 吉川正志, “GAMMA 10/PDX における粒子補給制御を用いた高密度プラズマ流束による非接触プラズマへの影響”, 27Bp01, 口頭
- 日本物理学会 2023 年年会, 小林進二, 他, “ヘリオトロン型磁場配位における非共鳴波動加熱を利用した統計加速モデルの考察”, 18pA105-6, 口頭
- 第40回プラズマ核融合学会年会, CY. Wang¹, S. Kobayashi², その他, “Improvement of Core Heat Transport in NBI Plasmas of Heliotron J using High-Intensity Gas Puffing”, 27P17, ポスター
- 第40回プラズマ核融合学会年会, 藤田智大, 小林進二, その他, “ヘリオトロン J における非共鳴マイクロ波加熱プラズマ中の X 線エネルギー分布のシミュレーション”, 29P15, ポスター
- 第40回プラズマ核融合学会年会, 田附勇人, その他, “ヘリオトロン J におけるビーム放射分光を用いた二次元密度揺動解析”, 28P31, ポスター

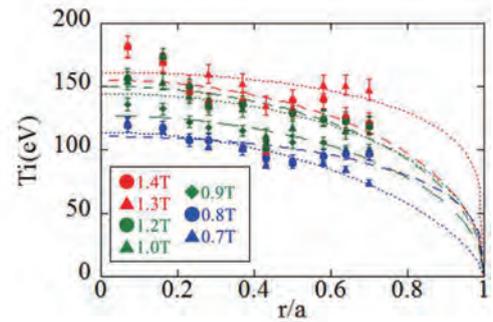


図2. CXRS 計測によるイオン温度分布の磁場強度依存性。

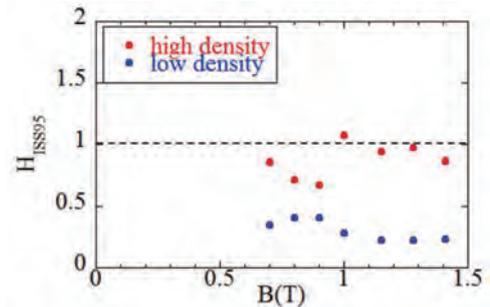


図3. 閉じ込め改善度 H_{ISS95} の磁場強度依存性。

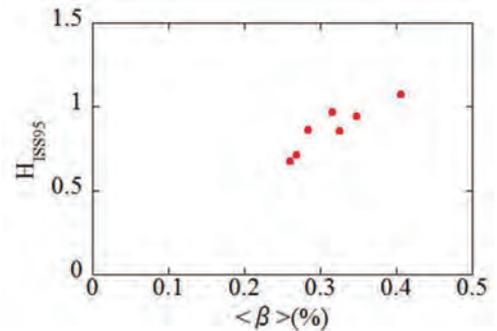


図4. Kinetic ベータ値 $\langle\beta\rangle$ に対する閉じ込め改善度。

ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

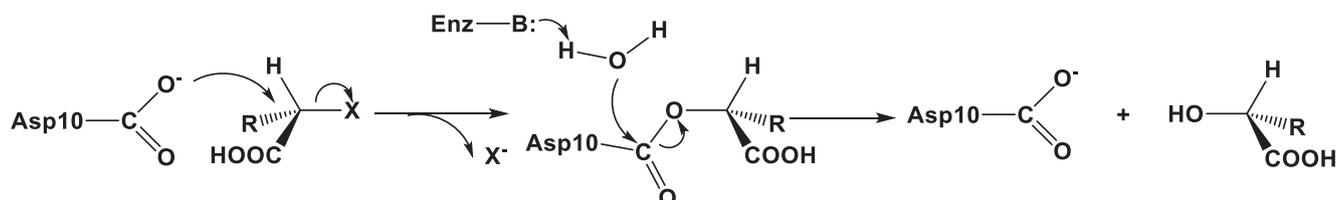
中村 卓¹, 中田 栄司², 森井 孝²

¹長浜バイオ大学バイオサイエンス学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

(研究背景と目的)

ゼロエミッションエネルギーシステムの実現には、有害物質の排出を可能な限り抑制することが必要である。我々は、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物の分解研究のために、*Pseudomonas sp.* YL 由来の L-2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素 (L-DEX YL) の反応機構解析を行っている。L-DEX YL は、2 位の炭素にハロゲンのついたカルボン酸 (2-ハロ酸) を加水分解して、対応する 2-ヒドロキシ酸に変換する酵素で、2 位の炭素が不斉炭素の場合、L-体の 2-ハロ酸選択的に反応する (Scheme 1)。代表的な基質は、L-2-クロロプロピオン酸 (L-2-CPA, R=CH₃, X=Cl) やモノクロ酢酸 (MCA, R=H, X=Cl) など塩素のついたハロ酸である。一方、フッ素のついたフルオロ酢酸 (MFA, R=H, X=F) については、塩素のついたハロ酸の 1/100 から 1/1000 しか分解できないことが知られている。



Scheme 1. L-DEX YL が触媒する脱ハロゲン化反応の反応機構 B は酵素内の塩基性残基、R は水素又はアルキル基、X はハロゲンを表す。

これまでに、L-DEX YL の酵素活性はチオシアン酸水銀による塩化物イオンの比色定量法などで測定されてきたものの、比色定量法では検量線の範囲に適合する反応生成物の濃度範囲が限られており、反応性の低い基質の活性や反応しない化合物の結合親和性を測定することが出来ない。そこで、等温滴定型熱量計 (Isothermal Titration Calorimeter, ITC) を使って、反応しない、あるいは反応性が低い基質である D-2-CPA や MFA の L-DEX YL への結合親和性が観測できるのではないかと考えた。ITC は、温度一定下の条件において 2 種の分子が相互作用するとき生じる反応熱を直接測定する。そのために、結合パートナーが混合されるとき生じるリファレンスセルとサンプルセルとの間の温度差をゼロに保つためにセルヒーターにかかる電力の差を測定している。従って ITC を利用して反応熱を測定することで、L-DEX YL と反応しない化合物 (D-2-CPA や乳酸、グリコール酸のような反応生成物) の結合定数や、基質の速度論的パラメータ (K_m , k_{cat}) を算出できると期待されたため、実際に測定した。

その結果、2017 年から 2019 年度の結果として、MFA との反応については、Single Injection Method (SIM) による反応熱のグラフから、反応は進行するとみられるものの生成物阻害が起きていると見られ、既存の解析ソフトでは K_m , k_{cat} を決定できなかったものの、L-DEX YL の代表的な基質である L-2-CPA や MCA に対する K_m , k_{cat} を決定するための最適な測定条件を探索し、文献値とよく一致する K_m , k_{cat} 値を算出できた。

2022 年度からは特定毒物にも指定されている MFA の酵素反応による分解機構に注目し、L-DEX YL よりも MFA を分解する能力が高い *Burkholderia sp.* FA1 由来のフルオロ酢酸脱ハロゲン化酵素 (MFA-DEX) の K_m , k_{cat} を算出し、L-DEX YL と活性や至適 pH、生成物阻害の違いなどを比較して酵素が MFA を効率よく分解する機構を明らかにすることを目的とした。本研究の成果は、化学的に非常に安定な炭素—フッ素結合を酵素がどのようにして効率よく切断するのかを明らかにするとともに、環境中で非常に安定な有機フッ素化合物の分解技術の開発につながることを期待される。

(方法)

ITC は Spectris 株式会社 Malvern 事業部の MicroCal™ iTC₂₀₀ System を使用した。MFA-DEX の精製や基質溶液 (MCA)、バッファー (0.1 M グリシンバッファー pH 9.5) の調製は研究代表者の所属機関 (長浜バイオ大学) で行った。主に反応のエンタルピー変化を求めるための SIM と、 K_m 、 k_{cat} を算出するための Multi Injection Method (MIM) の 2 つの方法で測定した。30°C の条件下で酵素を含む 0.1 M グリシンバッファー (pH 9.5) をサンプルセルに入れ、同じバッファーに溶解した基質溶液を滴定シリンジに入れて、基質を酵素に滴定する形で測定した。SIM では、170 μM の酵素溶液と 5 mM の基質溶液を、MIM では 1150 nM の酵素溶液と 500 mM (MCA) の基質溶液を使用した。また、1 回の基質添加から次の基質添加までの時間 (spacing time) については、SIM の場合、1000 sec で測定し、MIM の場合、60 sec で測定した。滴定は SIM では 10 μl を 3 回、MIM では 1.0 から 4.0 μl の滴定を複数回ごとに分けて合計 19 回行った。データ解析は、測定機に付属のソフトウェアを使用した。

(結果・考察)

今年度は 2022 年度の結果と比較するために MFA-DEX による MCA (MFA よりも反応性が低い基質) の脱塩素化、加水分解反応に関する K_m 、 k_{cat} 算出を目指した。SIM 測定において、3 回の測定結果に大きな熱量の変化はなく、L-DEX YL と MFA との反応で見られた生成物阻害は確認できなかった (図 1a)。この結果より K_m 、 k_{cat} を算出するために必要なエンタルピー変化 (ΔH_{app}) を $-14699 \mu\text{cal/mol}$ とした。次に MIM 測定の結果 (図 1b) と ΔH_{app} から pH 9.5、30°C の条件で MFA-DEX の MCA 分解反応に対する K_m 、 k_{cat} は $34 \pm 8 \text{ mM}$ 、 $1.4 \pm 0.2 \text{ sec}^{-1}$ ($n=5$) となり、比色定量で得られた文献値の K_m (15 mM)、 k_{cat} (1.5 sec^{-1}) とほぼ同程度の値となった。この結果を 2022 年度の MFA-DEX による MFA の脱フッ素化、加水分解反応に関する結果 (K_m が $11 \pm 1 \text{ mM}$ 、 k_{cat} が $21 \pm 4 \text{ sec}^{-1}$ ($n=5$)) と比較すると、 K_m 、 k_{cat} ともに MFA の方が MCA よりも高い基質親和性と反応性を有していることが示され、 k_{cat} の違い (15 倍) が活性に大きな影響を与えていることが明らかになった。

MFA-DEX では脱離するフッ化物イオンと相互作用するアミノ酸残基が 3 つあり、MFA の脱フッ素化反応に適した配置になっているものの、フッ素より大きな塩素原子に対してはこれらの相互作用の様式がうまく機能せず、MFA に対する脱フッ素化反応より MCA に対する脱塩素化反応の効率が低下するものと考えられる。

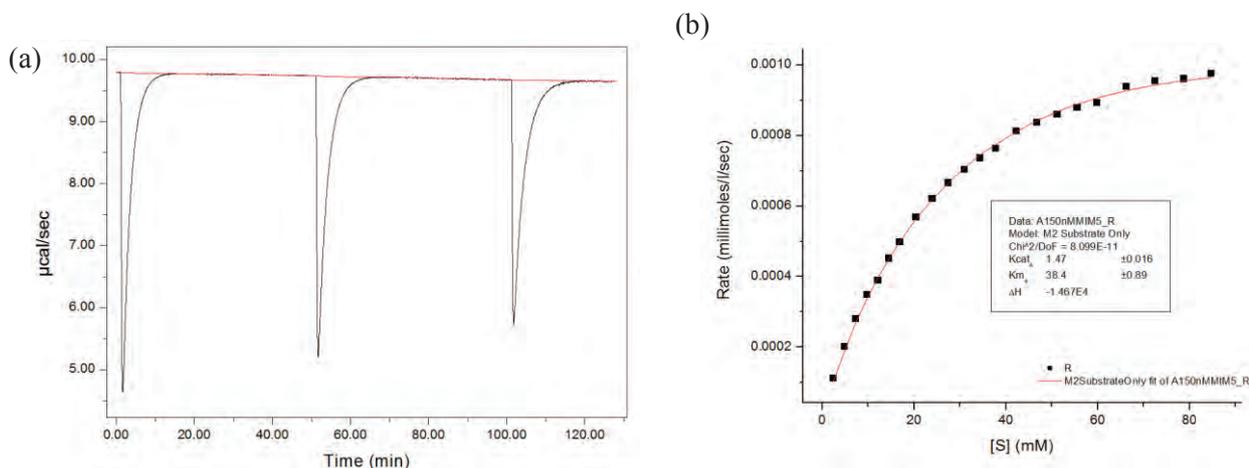


図 1. フルオロ酢酸脱ハロゲン化酵素 MFA-DEX とクロロ酢酸 (MCA) の pH 9.5 における反応の (a) Single Injection Method, (b) Multi Injection Method の測定結果。等温滴定カロリメーターに付属の解析ソフトで解析した結果を示している。

(口頭発表リスト)

Nakamura, T., Nakata, E., and Morii, T. “Analysis of reaction mechanism of haloacid dehalogenase”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, 2023 年 8 月 30 日、京都大学宇治おうばくプラザきはだホール、ポスター発表

Kinetic study on the Paraquat Dichloride removal in the water.

Pannipha DOKMAINGAM¹, Hideaki OHGAKI²

¹Mea Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand, ²Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

1. Introduction

In northern Thailand, there is mainly agricultural land. Some pesticides and herbicides are used and contaminate water bodies. The highest concentrations of paraquat can be found in natural water bodies for fresh water. Food and Drug Administration the Ministry of Public Health announced in the Government Gazette that a high concentration of paraquat results in harm to human health. If prolonged exposure to large doses of chemicals can cause carcinogens.

Diseases caused by pesticide poisoning. We can protect ourselves by using water treatment technology such as ozone bubbles, micro nano to purify the water, and can protect ourselves by using some water treatment technology such as membrane as a microbial mixture to remove wastewater. Ozone micro-nano bubble technology has become popular because micro-nano-ozone bubbles with unique physical properties have the potential to purify water, so in this project, the use of Ozone micro-Nano Bubbles technology in the treatment of pesticides and herbicides in wastewater has been studied to guide the development of Ozone micro-Nano Bubbles technology.

2. Methodology

Microbubbles and Nanobubbles (MBs and NBs) concepts are tiny bubbles with a diameter of 10–50 nm and have been explored for a wide range of applications. The total free energy of the system should increase with the formation of the nanobubbles. Small bubbles tend to gradually shrink and collapse due to prolonged stagnation and the dissolution of the internal gas into the surrounding water. The methodology is summarized in Fig.1.

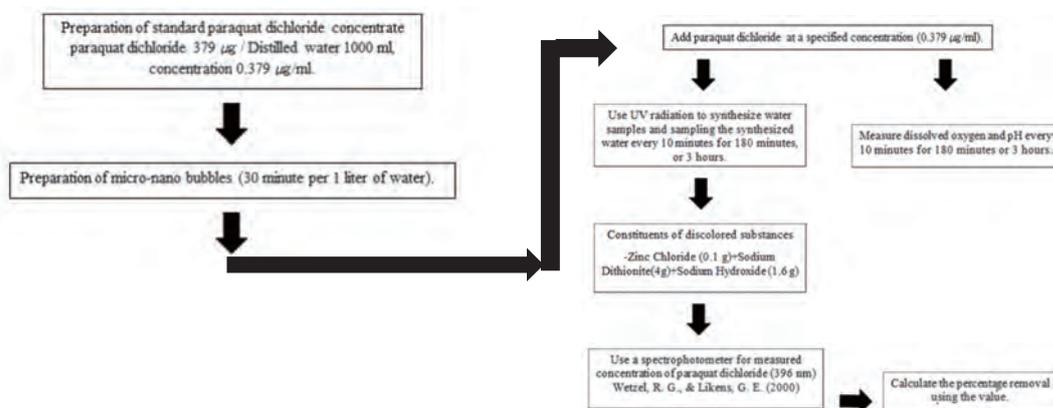


Fig. 1 Conceptual framework of study

3. Results

Firstly, the sample was added micro-nano bubbles and exposed in ultraviolet (UV). After that pH, DO and paraquat dichloride removal were analyzed for 30-330 minutes. It was found that pH drops to a minimum over a 70-minute period due to the use of oxygen for paraquat degradation. The pH average is around 6.29, as shown in Fig.2. Meanwhile, DO values improve due to the presence of oxygen in the bubbles. The average DO is approximately 8.28 mg/L, as shown in Fig.3. The percentage of Paraquat dichloride removal is 96.97%

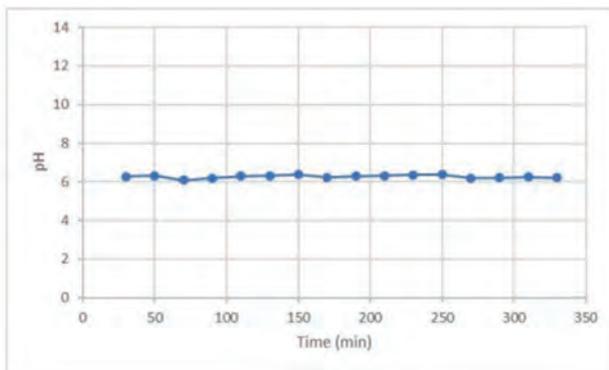


Fig. 2 pH of Air Micro-Nano bubble mixed with Paraquat dichloride 0.379 $\mu\text{g/ml}$ exposed in ultraviolet

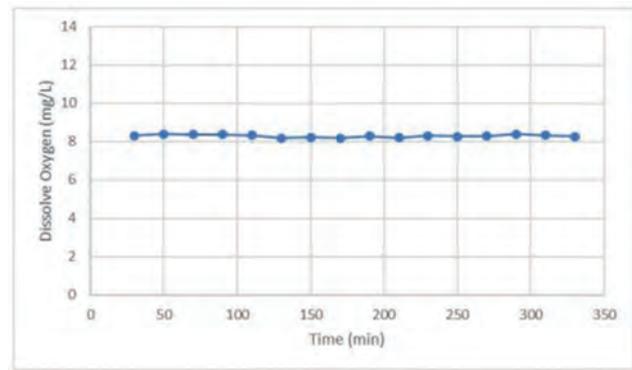


Fig. 3 DO of Air Micro-Nano bubble mixed with Paraquat dichloride 0.379 $\mu\text{g/ml}$. exposed in ultraviolet.

Other conditions, the sample was added micro-nano bubbles without exposed in ultraviolet (UV). pH was dropped to a minimum over a 60-minute period due to the use of oxygen for paraquat degradation. The average pH is around 6.43, Fig. 4. DO average is around 8.35 mg/L, Fig.5. And The percentage of Paraquat dichloride removal is 97.82%

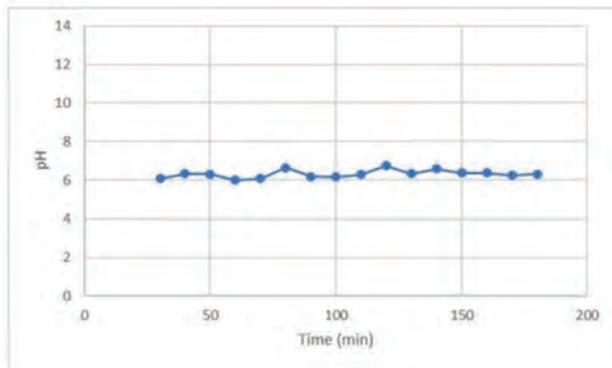


Fig. 4 pH of Air Micro-Nano bubble mixed with Paraquat dichloride 0.379 $\mu\text{g/ml}$ without ultraviolet

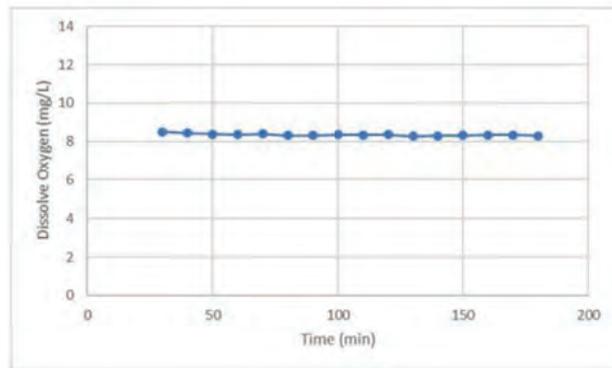


Fig.5 DO of Air Micro-Nano bubble mixed with Paraquat dichloride 0.379 $\mu\text{g/ml}$. without ultraviolet

4. Conclusion

This is because it is a widely used paraquat. The use of ozone in water treatment therefore requires consideration of its impacts. The purpose of this manuscript is to study the feasibility and efficacy of using ozone. The basic characteristics and mass transfer behavior of MNB in ozone have been studied and the efficiency of water regeneration in ozone MNB has been studied through laboratory tests. This study examined an integrated method using nanobubble technology to treat paraquat wastewater. As a result, there is a high probability of successful adhesion to suspended particles. This experimental micro-nano-foaming technology uses paraquat to eliminate the pH value drops to as low as 6.29 due to the use of oxygen from micro-nano bubbles to break down the paraquat contained in synthetic wastewater. In addition, DO is reduced by the binding of oxygen to paraquat. However, some contaminants still require further investigation of disposal efficacy when using micro-nanobubble technology. This experiment used paraquat for elimination. It was found that the paraquat contained in the water gradually decreased and the pH DO in nano foamed paraquat water tended to decrease. This indicates that paraquat passes through nano bubbles as oxygen in water binds to paraquat and decomposes. The pH of water decreases. However, experiments using only air as a pump yield less oxygen than an ozone pump and because the pH of DO increases, oxygen increases to $[\text{OH}^-]$.

5. Acknowledgements

We are grateful to Kyoto University's Institute of Advanced Energy and JURC for Zero-Emission Energy Research for their crucial support, which has greatly enriched our pursuit of sustainable energy solutions.

核融合炉における電子サイクロトロン波による 高効率電流駆動

飛田 健次¹, 長崎 百伸², 清野 智大¹, 福山 淳³, 前川 孝³, 柳原 洸太⁴

¹東北大学工学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学, ⁴量研機構

1. 研究の背景と目的

電子サイクロトロン波 (EC 波) による電流駆動 (ECCD) は、核融合炉システム工学の観点からみて有力なプラズマ電流駆動方式である。実際、EC 波発振管の故障に際してもバックアップ用発振管への切り替えにより入射パワーの低下を補償できるためトカマク運転の計画外停止を抑制できること、さらには、核融合炉の近傍に設置する真空窓によって導波路や発振管のトリチウム汚染を回避できることは、他の電流駆動方式にはない特筆すべき特長といえる。他方、電流駆動効率が課題とされることから、本研究では、核融合原型炉に対して、EC 波の周波数、入射位置、入射角等の重要な入射変数について網羅的な ECCD シミュレーションを行い、高効率 ECCD が可能になる条件を探索・分析した。

2. 研究の方法

図 1 に示すように、EC 波の入射方向を 3 つの変数 $\alpha, \vartheta, \varphi$ で定義する。プラズマ外部の EC 波入射 (出射) 位置に相当する角度 α は、低磁場側赤道面から高磁場側赤道面まで、プラズマの上半分となる $\alpha = 0 \sim 180^\circ$ (角度刻みは 5°) の範囲を 13 点の入射位置でカバーする。EC 波の入射方向を示す 2 つの変数 (ϑ, φ) については、 5° 刻みで変化させ、さらに、周波数 f は $100\text{--}300\text{ GHz}$ の間を 10 GHz 刻みでスキャンした。EC 波は O モード、入射パワー 1 MW とした。本研究では、光線追跡コード TRAVIS [N.B. Marushchenko *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **185** (2014) 165–176.] を解析コードとして採用した。これは、短時間で EC 波のパワー吸収及び駆動電流の解析が可能のため、大量のパラメータスキャンに向くからである。一連の解析では、核融合原型炉 JA DEMO のプラズマ条件を入力として与え、プラズマの中心電子温度および密度を、それぞれ、 34 keV , $1.0 \times 10^{20}\text{ m}^{-3}$ とした。

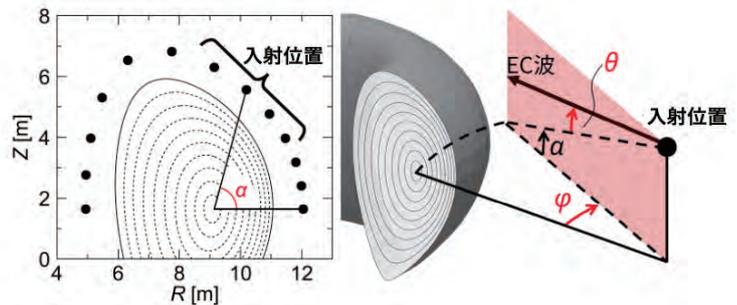


図 1. EC 波の入射方向に関する 3 つの変数 $\alpha, \vartheta, \varphi$ の定義

3. 解析結果

(1) 高効率 ECCD の条件

ECCD 解析は $\alpha, f, \vartheta, \varphi$ の 4 つの変数に対して実施した。高効率 ECCD となる入射条件に注目するため、与えられた 2 つの変数 α, f に対する最大電流駆動効率 $\eta_{max}(\alpha, f)$ を次式で定義する。

$$\eta_{max}(\alpha, f) = \max_{\vartheta, \varphi} [\eta_{cd}(\alpha, f, \vartheta, \varphi)] .$$

η_{max} を (α, f) 空間のカラーマップに整理したものが図 2(a) である。合わせて、 η_{max} となる条件での EC 吸収パワーが最大になる半径 ρ を同図 (b) に示す。これらの結果から以下のことが明らかになった。

- 低磁場側入射 ($0^\circ \leq \alpha < 90^\circ$) の場合 : f が適正值 ($180\text{--}250\text{ GHz}$) のとき、高効率 ECCD ($\eta_{max} > 35\text{ kA/MW}$) となる (ϑ, φ) の組み合わせが存在し、これは中心駆動 ($\rho < 0.5$) に対応する。低磁場側入射の場合、赤道面入射 ($\alpha \sim 0^\circ$) から上部入射 ($\alpha \sim 90^\circ$) まで広い範囲にわたって高効率入射条件が存在することは重要な知見である。これは、EC 入射ポートの選択にはフレキシビリティがあり、他の機器との干渉を避けるようにポートを配置しても高効率 ECCD を実現する入射条件を見

出しうることを示唆する。ただし、駆動効率の低下を招く高次高調波の吸収を避けることが肝要である。 f が適正值でないときには、周辺駆動 ($\rho > 0.7$) となり、電流駆動効率は $\eta_{max} < 20$ kA/MW の低効率に留まる。

- 高磁場側入射 ($90^\circ < \alpha \leq 180^\circ$) の場合：高次高調波共鳴により EC 波パワーの多くは周辺で吸収され、全般的に低効率 ($\eta_{max} < 25$ kA/MW) である。

(2) ECCD による電流分布制御性

原型炉 JA DEMO は、ブートストラップ電流 (BS 電流) 割合が約 60%、外部駆動電流割合が約 40% で定常運転が可能になるように設計されている。このときの BS 電流は $\rho \sim 0.5$ 及び 0.95 で大きく、中心領域 ($\rho < 0.5$) では大きく減少するため、そのままでは強い負磁気シアになる。安定で制御性に優れた弱い負磁気シアにするためには、中心領域での電流分布制御性が求められる。そこで、中心領域での電流分布制御性及び電流効率に着目して解析結果を分析した。

EC 波の赤道面入射 ($\alpha \sim 0^\circ$) の場合には、 $f = 210$ GHz のとき高効率 ECCD ($\eta_{max} > 35$ kA/MW) が $0 \leq \rho < 0.5$ で可能であり、角度 φ の刻み幅 $\Delta\varphi = 5^\circ$ に対する電流駆動位置の分解能は $\Delta\rho = 0.05 - 0.1$ となった。弱磁場側斜め上入射 ($\alpha \sim 60^\circ$) の場合には、同じ周波数のときやや広い $0 \leq \rho < 0.6$ で高効率 ECCD が可能であり、電流駆動位置の分解能はやや粗い $\Delta\rho = 0.15 - 0.2$ であった。実用上は、赤道面入射、斜め上入射とも高効率での電流分布制御性があると考えられる。

4. 発表リスト

[論文発表リスト]

- 1) Tomohiro Seino, Kota Yanagihara, Hiroyuki Takahashi, Kenji Tobita, Kazunobu Nagasaki, Atsushi Fukuyama, Akinobu Matsuyama, Tetsutaro Oishi, Takashi Maekawa, "Systematic numerical analysis of ECCD exploring injection conditions with high CD efficiency and current profile controllability in JA DEMO", Fusion Engineering and Design (投稿中)

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

- 1) 清野智大、柳原洸太、高橋宏幸、大石鉄太郎、飛田健次、福山淳、長崎百伸、前川孝、小田靖久、"核融合原型炉を対象とした高効率 ECCD と駆動電流分布制御の両立性", 第 40 回プラズマ・核融合学会年会, 2023 年 11 月 27 日 - 11 月 30 日, アイーナ・いわて県民情報交流センター, ポスター
- 2) T. Seino, R. Yanagihara, K. Tobita, K. Tobita, A. Fukuyama, K. Nagasaki, T. Maekawa, Y. Oda, "High-efficient plasma current drive by electron cyclotron waves in fusion reactor," 14th Int. Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 30th Aug., 2023.
- 3) Y. Oda, K. Nagasaki, A. Fukuyama, T. Maekawa, H. Idei, T. Seino, K. Yanagihara, N. Aiba, R. Ikeda, K. Kajiwara, S. Kubo, K. Tobita, H. Utoh, Y. Sakamoto, "Physics and Engineering Design of Electron Cyclotron Current Drive System for JA DEMO," IAEA Fusion Energy Conference 2023, London, UK, Oct. 2023.

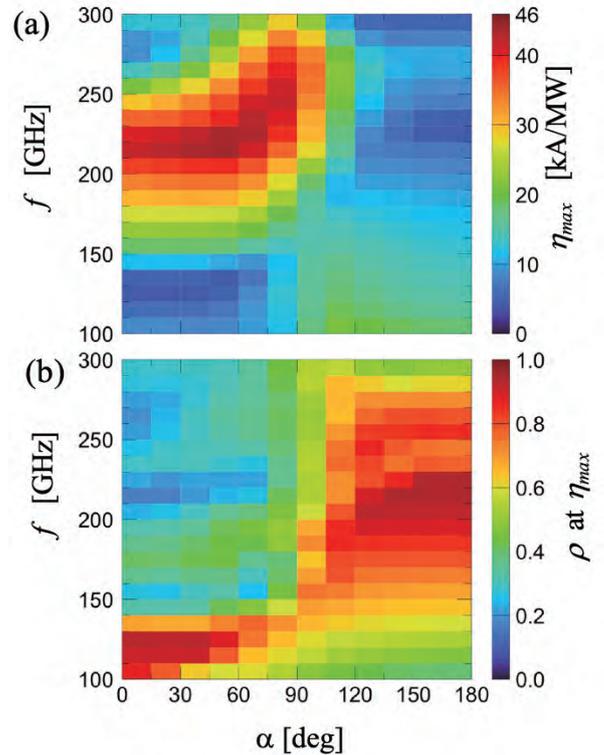


図2 (a) η_{max} の (α, f) 依存性、及び (b) η_{max} となる条件における EC 波吸収パワー (駆動電流) が最大となる半径 ρ

カーボンニュートラルを目指した新型半導体

電力制御デバイスの開発

—ペロブスカイトダイスターの試作—

岡本研正¹, 岡本賢一郎², 森下和功²

¹ 特定非営利活動法人光半導体デバイス応用技術研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. まえがき

本研究は既存のトランジスタとは原理も構成も全く異なる新型電力制御デバイス、パワーダイスターを開発しようとするものである。昨年度まではダイスターにおける受光素子として Si 太陽電池を使っていたが、今年度は将来 Si 太陽電池に取って代わることが期待されているペロブスカイト (PVSK) 太陽電池を使ってもダイスターを作ることができるかどうか実験研究を行った。本報告ではその成果について述べる。

2. PVSK 太陽電池の特性と PVSK ダイスターの試作

図 1 は高光力赤色 LED を 3 個直列につないだ光源と 3cm 角太陽電池 1 枚からなるパワーダイスターを使ってモータ制御を行う基本回路である。我々はこのような方式でもってすでにシニア用電動カート of 駆動制御に成功している。本研究では図 1 の Si 太陽電池の代りに図 2 のペロブスカイト薄膜太陽電池(桐蔭横浜大学の宮坂力教授、池上和志教授ご提供)でもダイスターが作れるかどうか調べた。試作に先立ち、まずはこの PVSK 太陽電池試料膜 (図 2) の I_p - V_p 特性 (電流電圧特性) を調べた。

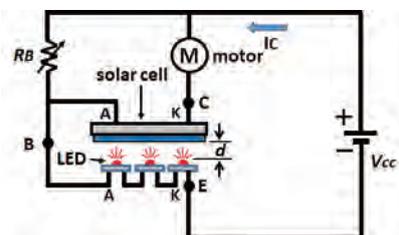


図 1 LED3 個と Si 太陽電池 1 枚からなるダイスターを用いたモータ制御回路

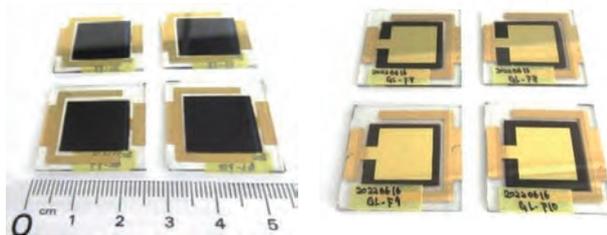


図 2 本研究で用いた PVSK 太陽電池膜 (受光面積 1cm 角). (右) は裏面の金電極膜. 桐蔭横浜大学にて作製.

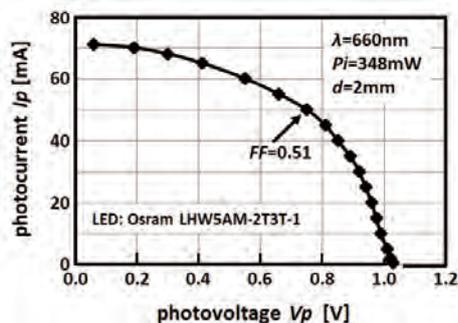


図 3 4 枚並列とした PVSK 膜に波長 656nm の赤色 LED 光を照射(全光量 348mW)したときの I_p - V_p 特性. FF 値は 0.51.

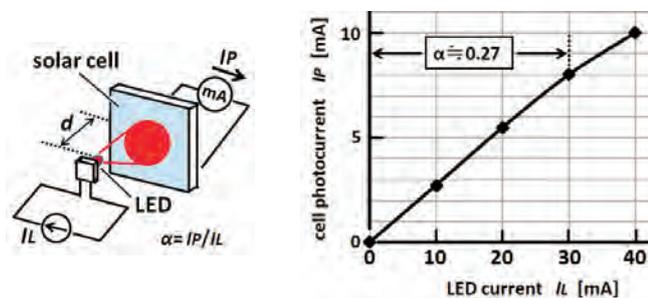


図 4 1 枚の PVSK 膜に赤色 LED1 個の光を照射したときの LED 入力電流 I_L と PVSK 膜に流れる光電流 I_p の関係. $\alpha = I_p/I_L > 0.9$ ならダイスターができる.

図 3 がその結果であり、この特性から PVSK 膜の FF 値を求めると $FF=0.51$ となった。この FF 値は Si 結晶太陽電池の一般的な値 $0.72 \sim 0.75$ と比べると非常に低い。だがこれは PVSK 膜を代表するよう

な値ではなく、大学研究室において作製された試料の一例にすぎない。LED と太陽電池でダイスターができる条件は、図4(左)のようにLED と太陽電池を対向密着 ($d=0$ mm) させLED に電流 I_L を流したとき太陽電池に生じる短絡光電流 I_p の比 α (トランジスタのベース接地電流増幅率に相当) $=I_p/I_L$ の値が概ね 0.9 以上となることである。(より詳しく言えば $1 > \alpha > 0.9$ の場合はトランジスタモード、 $\alpha \geq 1$ の場合はサイリスタモードとなる。) 図2の 1cm 角 PVSK 膜 1 枚について照射 LED 1 個の入力電流 I_L と I_p の関係を調べたものが図4(右)のグラフである。 I_L が 30mA 付近までは I_p は I_L に比例する。そこでこの点で α 値を求めると $\alpha \approx 0.27$ となる。このことから図2の PVSK 膜で $\alpha > 1$ ないしは $\alpha \approx 0.9$ とするには PVSK 膜を照射する LED の数を 4 個直列とする必要がある。図5はこれらの実験データを基に試作した PVSK ダイスターであり、図6はこの PVSK ダイスターを用いて DC モータの駆動に成功した写真である。

本研究において Si 太陽電池の代わりに PVSK 太陽電池を使ってもパワーダイスターを作れることが明らかになった。今後もっと性能が良く耐久性のある PVSK 膜が開発され商品化されれば、電力制御デバイス (= 新型パワー transistor) という PVSK 膜の太陽光発電以外の新たな用途の開拓につながるであろう。

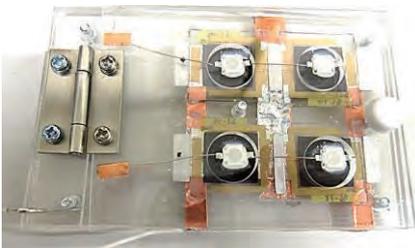


図5(左) 4枚並列のPVSK膜と4個直列の赤色LEDからなる試作PVSKダイスター。

図6(右) 試作PVSKダイスターを用いた回転翼付モータの駆動。

3. 論文発表リストおよび口頭発表リスト

[論文発表リスト]

- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功 (京大)、池上和志 (桐蔭横浜大)、宮坂力 (東大先端研)、「ペロブスカイト太陽電池使用光電変換トランジスタを用いたモータ制御」、電子情報通信学会電子通信エネルギー技術研究会 (EE) 信学技報 (IEICE Technical Report)、Vol.122、No.418、pp.7-12、2023年3月6日。
- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功 (京大)、奥野敦史 (グリーンプラネッツ)、「新增幅デバイス・ダイスターとバイポーラトランジスタの静特性比較における形状同一性」、電子情報通信学会技術研究報告(信学技報) IEICE Technical Report EE2023-14、pp.73-78、2023年7月21日。

[口頭発表リスト]

- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功 (京大)、池上和志 (桐蔭横浜大)、宮坂力 (東大先端研)、「ペロブスカイト太陽電池とLEDからなる光電パワー transistor」、2023年応用物理学会春季学術講演会、講演番号 15a-A401-2、3月15日。
- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功 (京大)、池上和志 (桐蔭横浜大)、宮坂力 (東大先端研)、「ペロブスカイト太陽電池のソーラー発電以外での新応用」、2023年第3回日本太陽光発電学会学術講演会、講演番号 PB-28、2023年6月29日、京都テルサ。
- Ken-ichiro Okamoto, Kensho Okamoto, Kazunori Morishita, Masashi Ikegami, Tsutomu Miyasaka, “Development of New Semiconductor Power Control Aiming for Carbon Neutrality – Development of Perovskite Distar –”, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science ZE, 2023B-41, August 30, 2023, Kyoto University.
- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功、「高光力ダイスター交流発振器を用いたメガソーラーシステムからの無歪低ノイズ、三相交流発電」、令和5年度電気・電子・情報関係学会四国支部連合大会、講演番号 5-2、講演論文集、p.89、四国電力屋島研修所、2023年9月23日。
- 岡本賢一郎、岡本研正、森下和功 (京大)、奥野敦史 (グリーンプラネッツ)、「正弦波発振器と高出力ダイスター交流アンプを用いた低ひずみ・低ノイズ三相交流電源の開発」、令和5年度電気・電子・情報関係学会関西連合大会、講演番号 G6-12、関西学院大学、2023年11月26日。

高繰り返しナノ秒ファイバーレーザーを用いたレーザー除染

Laser decontamination using a high repetition-rate nanosecond fiber laser

小菅 淳¹, 曾田 圭亮², 中嶋 隆²

¹ 日本原子力研究開発機構 敦賀総合研究開発センター レーザー・革新技術共同研究所

² 京都大学 エネルギー理工学研究所

● 緒言

福島第一原子力発電所や運転期間を終えた原子炉の廃止措置において大量の放射性廃棄物が発生する。廃棄物の大部分は低レベル放射性廃棄物であり、この放射能レベルの低い原子炉配管などの金属部品を効率的に除染を行うことにより、廃棄物の量を減らし、保管コストを大幅に下げることが可能となる[1]。一般的に用いられている化学除染や機械除染などと比較して、レーザーを用いる除染は、非接触で遠隔操作が可能であり、作業員の被ばく量の低減や二次廃棄物の発生を大幅に抑制することができる。

ステンレス鋼の金属配管や隔壁などの除染を行う場合、表面に付着した汚染物を取り除くだけでは完全に除染することはできず、金属母材の亀裂の中に入り込んだ汚染物を取り除く必要がある。そのため金属母材の表面を数十 μm 程度の深さまで削り取らなくてはならない(アブレーション除去)。原子力機構では高出力連続波レーザーを用いたレーザー除染の研究開発を進めてきた[2]が、強いレーザーを照射すると金属母材と表面の汚染物質が溶融してしまい、汚染物が金属母材内部にもぐりこんでしまう問題がある。本研究では、金属母材が溶融することなく瞬時的に蒸発除去することを目指し、より熱の影響の少ない高繰り返しナノ秒パルスファイバーレーザーを用いてパルスレーザー除染のための最適なレーザー照射条件の探索を行った。ただし、今回は取り扱いを簡単にするため、汚染物質の付着していない金属試料を用いた。

● 実験結果

除染試験には波長 1064 nm の高繰り返しナノ秒パルスファイバーレーザーを用い、ファイバーからの出射光を平行光にコリメートし、2枚の高速で動くミラーで反射した後、 $f\theta$ レンズで金属試料(厚さ 5 mm の SUS304 ステンレス鋼)上に集光する。2枚のミラーを高速で動かすことにより集光スポットを高速で掃引することができる。図 1 に(a)レーザー照射装置の配置図と(b)レーザーの照射パターンを示す。

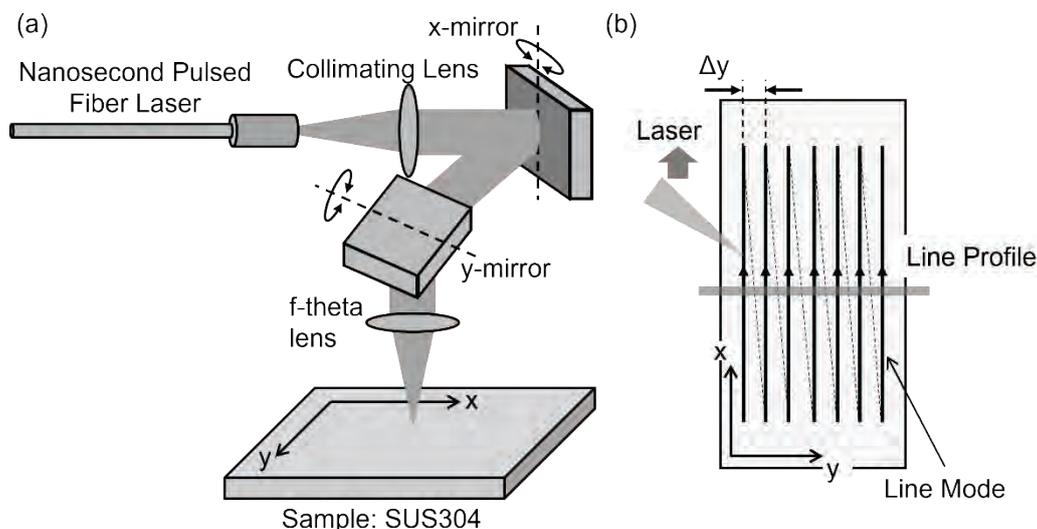


図 1 (a) レーザー照射装置の配置図 (b) レーザーの照射パターン(Line Mode)

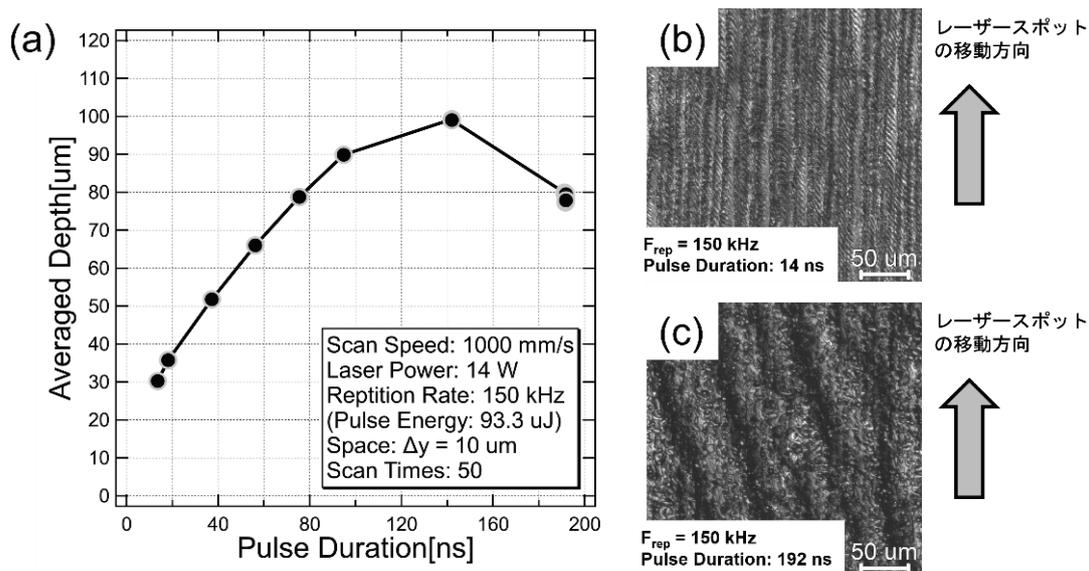


図 2 (a)平均剥離深さのパルス幅依存性、レーザー照射後の表面の顕微鏡画像(b)パルス幅: 14 ns、(c)パルス幅 192 ns

レーザーの照射パラメータとして、レーザー出力、パルス時間幅、掃引速度、掃引間隔、掃引繰り返し数などが考えられるが、今回はパルス時間幅を変化させた時に金属が除去される深さを調べた。可変パラメータとしてパルス時間幅を 14 ns から 192 ns まで 8 段階に変化させた。パルス時間幅以外のレーザーパラメータは、レーザー出力 14 W、繰り返し周波数 150 kHz (= パルスエネルギー 93.3 μJ)、集光ビーム径 50 μm、掃引速度 1000 mm/s、ライン間隔 (Δy) 10 μm、掃引回数 50 回に固定し、3 x 10 mm² の範囲をレーザー照射した。平均除去深さは、レーザー照射後、レーザーの掃引方向と垂直の方向のラインプロファイルを白色共焦点顕微鏡を用いて測定し、除去深さの平均値とした。

図 2(a)に平均除去深さのパルス時間幅依存性のグラフと(b)にパルス時間幅が一番短い 14 ns、(c)にパルス時間幅が一番長い 192 ns でレーザー照射後の試料表面の顕微鏡画像を示す。パルス時間幅が長くなりにつれて平均除去深さは増大し、パルス時間幅が 150 ns 付近で最大となっている。さらにパルス時間幅が長くなると平均除去深さは減少する。また、レーザー照射後の顕微鏡測定によると、パルス幅が短い (14 ns) 場合、レーザースポットの移動方向と同じ方向の照射痕が観測されたのに対し、パルス幅が長い (192 ns) 場合は、レーザースポットの移動方向とは異なる方向の構造も現れた。これらの実験結果から、レーザーの総照射エネルギー (レーザーパワー x 照射時間) が同じであっても照射するレーザーパルスの時間幅によって SUS304 表面の除去深さや表面構造に違いが現れることが確認できた。

● まとめ

我々は、レーザーフルエンスが同一の場合、短いパルスの方がアブレーション閾値が低くなることから知られていることから[3]、平均除去深さも増大するであろうと考えていた。しかし、今回の結果から、最大除去深さを得るためにはパルス時間幅に最適値があり、パルス時間幅はある程度長い方が良いということがわかった。今後、さらにレーザー出力、掃引速度、掃引間隔、掃引繰り返し数なども変化させることによって除染に最適なレーザー照射条件の探索を進める予定である。

● 参考文献

- [1] OECD. R&D and Innovation Needs for Decommissioning Nuclear Facilities: Radioactive Waste Management 2014. Paris: OECD Publishing; 1-313 (2014).
- [2] 小菅 淳 他, 日本原子力学会 2022 年春の年会など
- [3] T. Endo, et al., Opt. Exp. 31, 36027-36036 (2023)

光温度計測を可能とする カーボンナノチューブの発光熱特性

青田 駿¹, 劉 知銳², 西原大志², 松田一成², 宮内雄平²

¹兵庫県立工業技術センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

近年、情報化社会における IoT 機器、ネットワーク設備、データセンターなどで使用されている集積回路の数と密度は爆発的に増加しており、CO₂ のゼロエミッション化に向けて集積回路の熱損失低減による更なる省エネルギー化が求められている。一方で、熱損失対策のため極微細構造をもつ集積回路の発熱解析を行う際に、従来の赤外線熱放射を用いたサーモグラフィカメラなどの熱計測方法では空間分解能に制限があるため、極微細構造内の温度分布を測定することが出来ず解析に限界があった。そこで本研究では、従来の解析限界を凌駕する高空間分解能な光温度計測機能を有した貼り付け型カーボンナノチューブシートを開発を研究目的とする。

今年度の目標は、カーボンナノチューブの極薄膜化と、カーボンナノチューブの室温から 150°C 程度までの発光スペクトルの温度依存性を利用した光温度計測に利用出来る特徴とその感度評価を行う。

2. 実験方法

本研究では、直径が約 0.7 nm の半導体型単層カーボンナノチューブ(以下ナノチューブ)の孤立分散水溶液を用いた。この水溶液をシート形状にするため、吸引ろ過^[1]を用いた極薄膜シートの作製を行った(図 1(a))。シートの光学特性を把握するため、吸収スペクトルと PLE(Photoluminescence excitation)測定を行った。また、ナノチューブのアップコンバージョン発光の熱特性(励起波長: 1064 nm, 試料加熱温度: 295.2 K~432.1 K)を測定し、光温度計測として用いるための温度計測方法の検討と感度性能を評価した。

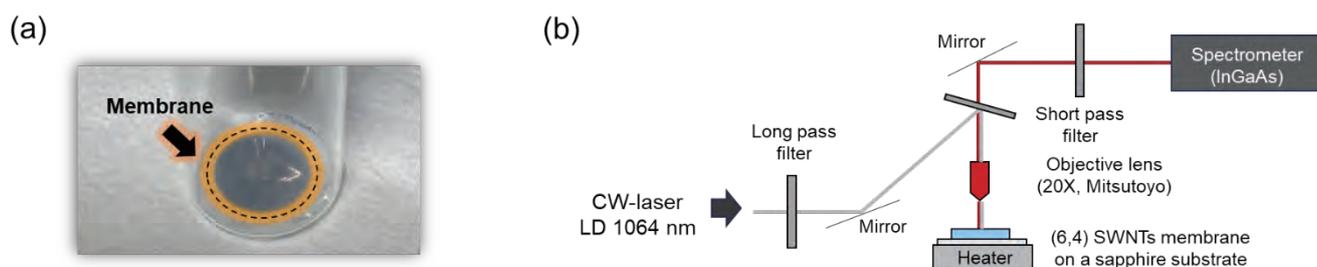


図 1 (a) 吸引ろ過用のメンブレンフィルター上に形成されたカーボンナノチューブ極薄膜シートの外観写真,
(b) 発光熱特性測定用の光学系システムの概要図。

3. 結果と考察

吸収スペクトルと PLE 測定の結果を図 2 に示す。図 2(a)より 0.7 nm 程度の直径のナノチューブに起因する吸収ピーク (E_{11} , E_{22}) が確認された。また、図 2(b)よりナノチューブの自由励起子準位由来の発光ピーク (E_{11}) が確認された。また、 E_{11} よりも長波長側(低エネルギー側)に、ナノチューブ作製時に偶発的な酸素ドーピングによる局在励起子準位ピーク (E_{11}^*) も確認された。酸素ドーピングされたナノチューブは、ストークス発光だけでなくアップコンバージョン発光が発現する^[2,3]。ナノチューブにおけるアップコンバージョン発光は、照射した励起光により生成された局在励起子が熱励起され、自由励起子準位から発光するユニークな発光現象である。

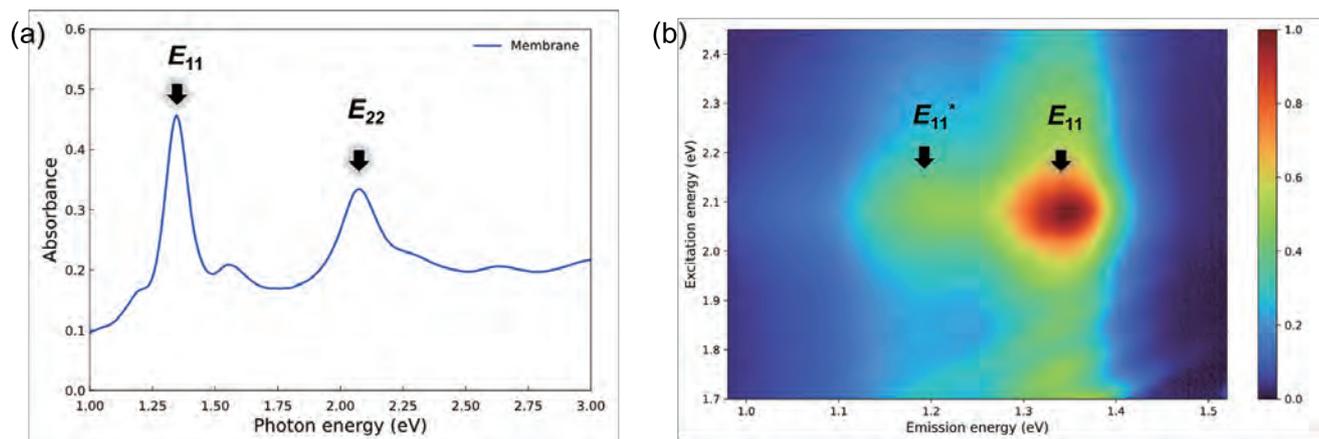


図 2 (a) ナノチューブ極薄膜の吸収スペクトル, (b) ナノチューブ極薄膜の PLE.

そこで、ナノチューブを加熱した際のアップコンバージョン発光スペクトルを図 1(b)の測定装置を用いて測定した結果を図 3(a)に示す。加熱温度を上昇させると、自由励起子準位 (E_{11}) からの発光強度が増加している。そこで、1.35~1.41 eV 領域の発光強度を積算した値を温度に対してプロットした結果を図 3(b)に示す。温度増加と共に発光強度が単調増加していることが確認された。また、室温 (295.2 K) の発光強度に対して規格化することで、発光強度比を用いた温度計測の可能性があることがわかった。最後に感度評価として相対感度 S_R 値^[4]を用いて評価すると、平均 1.4 %/K となった。

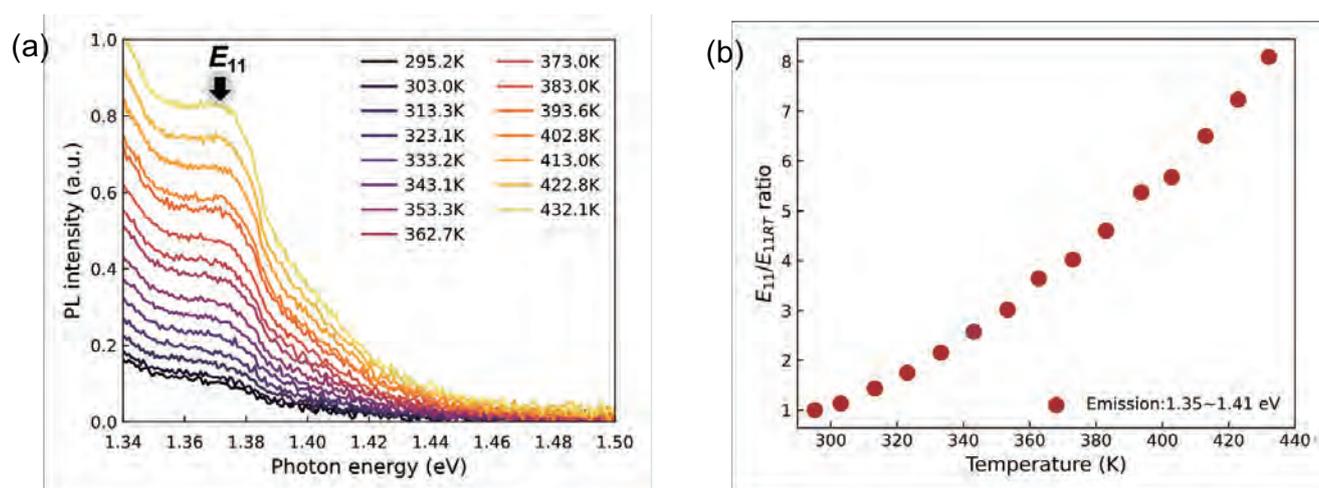


図 3 (a) アップコンバージョン発光の温度依存性, (b) 温度に対する発光強度比 (295.2 K で強度を規格化)。

4. まとめと今後

水溶液試料を吸引ろ過法で極薄膜シート化したナノチューブ試料を作製した。アップコンバージョン発光の温度依存性より、室温から 150°C まで発光強度が単調増加することを確認した。室温を基準に強度比を用いることで、平均 1.4 %/K の感度を持つ温度計測の可能性があることがわかった。一方で、温度計測方法として室温基準の計測方法は実用性に乏しい。そこで今後は、励起波長を変更することで、複数の準位からの発光ピーク強度比を用いた計測方法を検討し、実用性の高い計測技術を模索する。更に、取り扱い性の良い貼り付け型シート材料を目指すため、ナノチューブ極薄膜を用いたシート材料の開発も同時に検討する予定である。

5. 参考文献

[1] T. Nishihara, *et al.*, *Nanophotonics* 11, 5, 2022. [2] N. Akizuki, *et al.*, *Nat. Commun.* 6, 8920, 2015. [3] S. Aota, *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* 9, 045103, 2016. [4] L. Marciniak, *et al.*, *Coor. Chem. Rev.* 469, 214671, 2022.

マイクロ/ナノ構造化電極面における水素および酸素発生

安東航太^{1,2}, 曾田圭亮², 中嶋隆²

¹公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

アルカリ水電解による水素製造は脱炭素社会を実現する基盤技術である。電解性能の向上には、電解反応表面積の増大と電解生成した水素気泡の速やかな電極離脱 (=電解反応表面積の確保)、をともに満たすような、電極表面のマイクロ/ナノ構造化が有効であるが、我々は安価で高出力かつ高繰り返し性のナノ秒パルスレーザーでこれを実現するレーザー構造化プロトコルの開発を目指している。レーザー構造化後の電極表面には、サイズや形状の異なる様々なマイクロ/ナノ構造が混在しているが、気泡生成は高電流密度においてもかなり局所的である。そこで、話を簡単にするために、レーザー構造化で生じる多数のマイクロ/ナノ構造の基本ユニットとなる単一のレーザー誘起構造を研磨 Ni 電極面に作成し、その構造内における水素気泡生成を光学観察したところ、単一レーザー誘起構造の中心にある浅く広いクレーター部分で気泡は全く生成しないが、その周囲の急峻なリム上には多数の水素気泡生成サイトが現れることを明らかにした。これは、レーザー構造化によって生成した電極面の多数のマイクロ/ナノ構造のうち、特定の構造が気泡生成の促進および電極面からの気泡離脱に影響することを示唆している。同様のことは、水素生成だけでなく、酸素生成でも起こっているはずであり、電極面上のマイクロ/ナノ構造が水素気泡および酸素気泡の生成と離脱にどの程度どのように寄与するのかを明らかにすることは、水素発生のみならず酸素発生時の過電圧の低下 (=電解効率の向上) を目指す上で重要な情報となる。

以上のような背景から、本課題では電極面に作製した単一のレーザー誘起構造内に現れる複数の水素気泡生成サイトが、電極電位を反転させて酸素生成を行った際に酸素気泡生成サイトとしても機能するのかどうかを確かめ、水電解効率の性能向上に最適なレーザー構造化条件を検討した。

2. 実験および結果

水素、酸素ともに水電解効率の高い Ni を電極材料として用いた。板厚 0.1 mm の Ni を鏡面研磨して表面の凹凸を数 nm 程度とした後、レーザーパルス (2 mJ、 $\Phi 180 \mu\text{m}$ 、5 ns) を 1 回照射して中央にレーザー誘起構造を作製した。これを図 1(a) のように樹脂製のホルダーに入れ、1 mol/L の KOH 溶液が入ったセル中に電極面が垂直となるように設置した。このレーザー構造化電極との間に電流を流すための対極には Ni、電極電位を計測・制御するための参照極には可逆水素電極を用いた。これらを図 1(b) のようにレーザー構造化電極の正面を避けて配置し、ガルバノ・ポテンシostat (北斗電工、HZ-7000) で電流密度が一定となるように制御した。気泡観察には顕微鏡用対物レンズ (ミットヨ、M Plan Apo 10x、光学倍率: 10 倍) と高速カメラ (Optronis、CP70-1-M-1000、素子サイズ: $6.6 \mu\text{m}$) を用いた。気泡生成の再現性を確認するため、水素、酸素、水素、酸素の順で計 2 回ずつ交互に行った。

図 2(a) にレーザー誘起構造内で見つけた -20 mA/cm^2 における水素気泡生成サイト (白丸)、 $+80 \text{ mA/cm}^2$ における酸素気泡生成サイト (青丸) を示す。電流密度は水素気泡、酸素気泡の両サイトの数がほぼ同じになるように調整している。まず、1 回目の水素気泡生成 (左上) と酸素気泡生成 (右上) を比較すると、どちらもレーザー誘起構造 (赤線で囲んだ領域) を取り囲むように気泡生成サイトが点

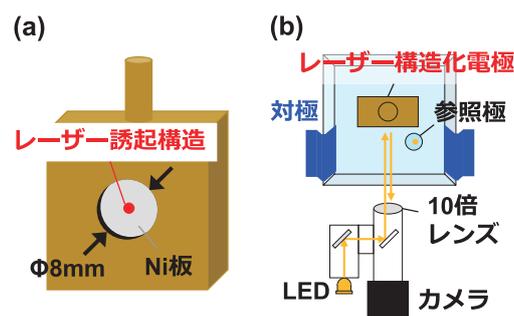


図 1 レーザー構造化電極の正面図 (a) と水電解セルを上から見た全体図 (b)

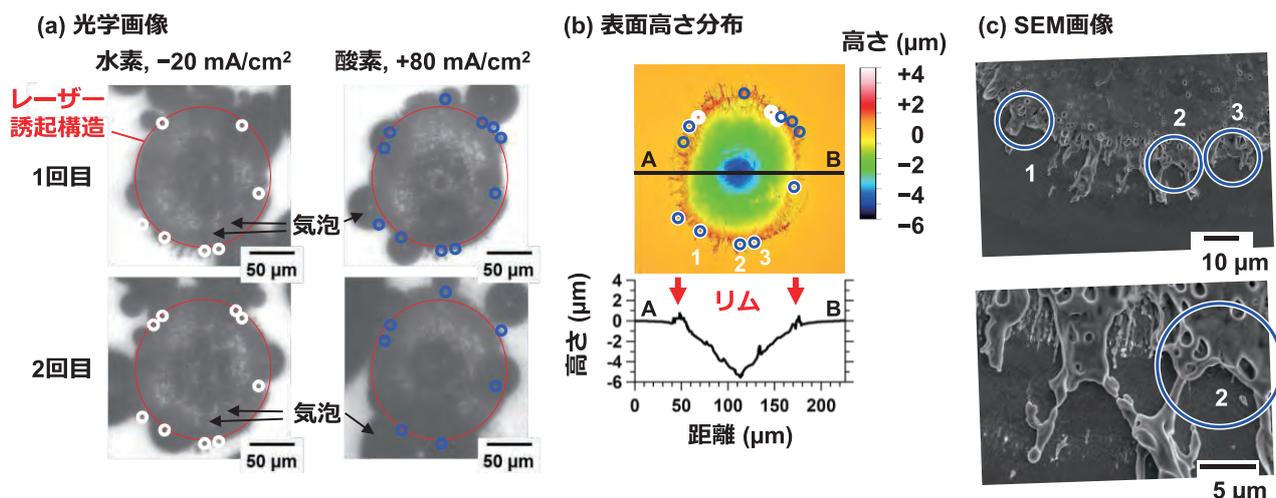


図 2 光学観察によりレーザー誘起構造（赤線で囲んだ領域）内で見つけた水素（白丸）／酸素（青丸）気泡生成サイト (a) と対応する範囲の表面高さ分布 (b)、気泡生成サイト 1~3 の SEM 画像 (c)

在していることが分かる。両者の下半分の 5 サイトに注目すると、位置までほぼ正確に一致しており、全てではないものの我々の予想通り水素気泡生成サイトは酸素気泡生成サイトとしても機能することを確認した。1 回目（上段）と 2 回目（下段）の水素／酸素気泡生成の比較から分かるように、生成サイトの数は若干増減するものの、水素／酸素生成を繰り返しても（電極電位を反転させても）気泡生成サイトの位置は変化しない。次に、これらの気泡生成サイトをレーザー誘起構造のマイクロ／ナノ構造と対応させるため、レーザー誘起構造の表面高さ分布を測定し、そこに気泡生成サイトを重ねた結果を示す（図 2(a)）。レーザー誘起構造はレーザーのビームプロファイルを反映して、直径約 $100 \mu\text{m}$ 深さ約 $5 \mu\text{m}$ の浅く広いクレーターとなっているが、気泡はクレーター中央（青色部分）では生成せず、逆にその周囲の $1 \mu\text{m}$ ほど盛り上がった急峻なリム（赤色部分）で生成している。リムを細かく見ると単純な段差や壁というよりは多数のマイクロ凹凸構造の集合体であり、より詳しく見るため SEM（走査型電子顕微鏡）観察（図 2(c)）も行った。その結果、気泡生成サイトは数 μm のマイクロ凹凸構造が複合してできた半閉鎖的な空間であることが分かった。こうした半閉鎖的な空間では平坦のような開けた空間と比べて溶存気体を含む液の滞留が起きやすく、溶存気体の濃度が増加しやすいため気体の種類に関係なく気泡生成が起きやすいと考えられる。つまり、気泡生成が起きづらい電極を作るには、高いレーザーフルエンスで表面を深く抉るように構造化するよりも、サブマイクロ／ナノ構造を狙って適度なレーザーフルエンスで構造化の方が好ましい。大きな凹凸構造は電極面を滑るように浮上する気泡の障壁にもなるため、気泡離脱の点から考えても同様の構造化条件が好ましいと考えられる。

3. まとめ

電極面に作製した単一のレーザー誘起構造内に現れる複数の水素気泡生成サイトが、電極電位を反転させて酸素生成を行った際に酸素気泡生成サイトとしても機能することを確認した。気泡生成サイトはマイクロ凹凸構造が組み合わさってできた半閉鎖的な構造であり、このような空間における溶存気体濃度が増加しやすいため気泡生成が起きやすい。マイクロよりも小さいサブマイクロ／ナノ構造を生成する適度なレーザーフルエンスでの電極面の構造化が、高効率な水電解用電極を作製する上で好ましい。

4. 論文発表リスト

- [1] Kota Ando, Yoshiharu Uchimoto, and Takashi Nakajima, “Comparative study of bubble forming sites at the laser-induced microstructure on a Ni electrode during hydrogen and oxygen evolution reactions”, Int. J. Hydrogen Energy 49, 449-457, 2024 (2 January) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.097>

一電子入射によるシンチレーション発光素過程の理解、および、暗黒物質探査用異方性結晶の中性子応答評価

黒澤俊介^{1,2,3}, 山路晃広^{1,2}, 浦野雄介², 松倉大佑², 全 炳俊⁴, 大垣英明⁴

¹東北大学 未来科学技術共同研究センター

²東北大学 金属材料研究所

³大阪大学 レーザー科学研究所

⁴京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解

シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されており、高発光量・優れたガンマ線のエネルギー分解能 ($\Delta E/E$) を持つシンチレータ材料が多く応用で求められている。

無機物シンチレータでの発光機構は、図1のようにバンド構造で説明でき、(a)放射線によって生じた電離電子がさらに多くの電子を電離させ、(b)それらが価電子帯から電子を励起させ、伝導帯を輸送されて発光中心に到達し、(c)脱励起（ホールとの再結合）で発光が生じる。各シンチレータのバンドギャップエネルギー E_{gap} と発光量の関係は、図2のようにプロットでき、 E_{rad} 、 S および Q をそれぞれ入射ガンマ線のエネルギー、電子正孔対が発光中心に輸送される効率および発光中心での発光効率（量子収率）とすると、式1のように書ける。

$$(\text{発光量}) = \{E_{rad} / (\beta \times E_{gap})\} \times S \times Q \quad <1>$$

ただし、 $0 \leq S \times Q \leq 1$ 、 β は現象論的に 2.3~2.5 程度で、 β は E_{gap} に対する電子・ホール生成エネルギー (w) との比 ($\beta = w/E_{gap}$) と解釈できる。

発光量を向上させるためには、 E_{gap} を小さくすることが有効な手段の一つではあるが、その場合、発光中心である Ce^{3+} の励起準位 (5d 軌道) と伝導帯が被ってしまい、消光してしまう問題がある。そこで、われわれは式1の中で、 S や Q を理想値の1に近づけるような材料の探索を行っており、その結果、開発した Ce 添加 $(La, Gd)_2Si_2O_7$ (以下、Ce:La-GPS) が該当することが分かっている[1][2]。

今年度は La で Gd の一部を置換していない Ce 添加 $Gd_2Si_2O_7$ の調査を進め、La 置換による効果について議論を進めた。現在、論文作成に向けて実験を進めているところであるが、La 置換による発光量の向上について、蛍光寿命などから推定する電子輸送の効率に関与していることを議論している。

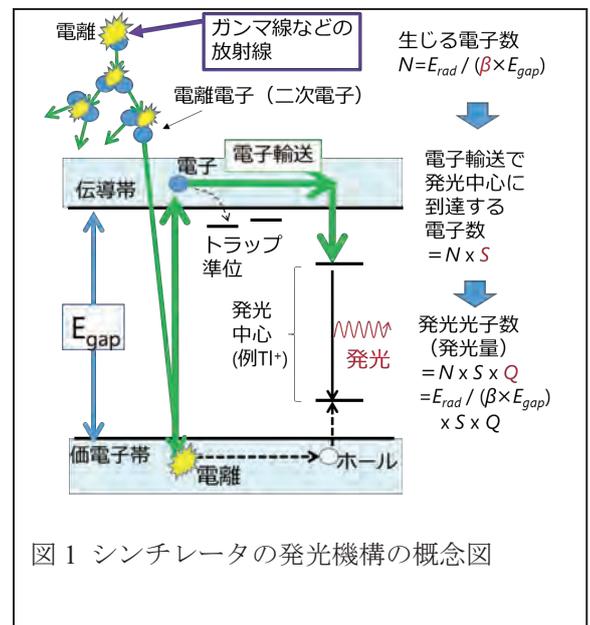


図1 シンチレータの発光機構の概念図

2. 暗黒物質探査用異方性結晶の電子線応答

宇宙の構成成分の約 23% を占めるとされる仮説上の「物質」である暗黒物質 (ダークマター) の正体を突き止めることは現代物理学の 1 つの大きなテーマであるが、その 1 つの候補となっているのが Weakly interacting massive particles (WIMPs) と呼ばれる質量があり (重力相互作用がある)、弱い相互作用は起こし、電磁相互作用は無視できるほど小さいか 0 である物質である。この WIMPs は銀河に付随

していると考えられ、太陽系が天の川銀河内を約 230 km/s の速度で円周運動をしており、地球からみて白鳥座の方向に進んでいるため、あたかも WIMPs の風が白鳥座から吹いているように見えると期待されている。

暗黒物質がシンチレータ内の構成元素の中の原子核との弱い相互作用によって原子核を散乱させれば、散乱で生じたエネルギーの解放としてシンチレーション発光が見える。さらに、暗黒物質が入射する結晶面ごとの発光量が異なる場合には方向の推定が可能になる。従来、シンチレーション現象での発光量は入射する放射線の到来方向

に依存しない、発光現象が起きた時に、その発光は一様等方であるというのが「常識」であった。しかし、 $ZnWO_4$ をはじめとするいくつかの結晶ではその常識から外れることが、ここ 8 年程度のアルファ線や陽子線などの再現性実験を経て、信憑性を帯びてきている。

これまで、KU-FEL の電子源を用いて、入射する放射線の結晶方位ごとに発光量が異なるか（光学的異方性の調査）を $ZnWO_4$ に電子を照射させて調査を進めている（図 2）。電子線は原子核ではなくシンチレータの電子と電磁相互作用を起こして電子線のエネルギーをシンチレータに渡して発光しているため、アルファ線や陽子線とは電子の電離までの過程およびエネルギー輸送過程が異なる。これまでの結果から、電子線については顕著な発光量と入射面との関係性を見ることができなかった。これは、これまでのアルファ線やガンマ線などとは異なった結果であり、非常に興味深い。当該現象はいままでの「常識」を覆すため、慎重に反例を集める必要があり、今後も結晶のサイズ、組成の異なる結晶、入射電子線のエネルギーなど様々な条件を変えて実証する。また、同様に $PbWO_4$ などの似た構造をもつ材料についても同様に測定を進めている。

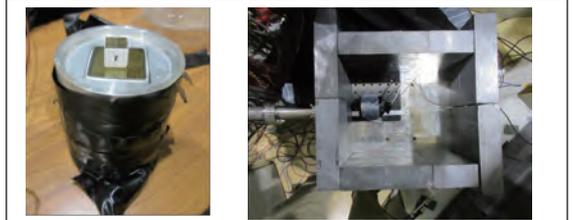


図 2 KU-FEL での光学的異方性の調査の様子

なお、今年度（昨年度の報告書後からの差分を含む）の関連受賞、対外発表は以下の通り。

[口頭発表リスト]

1. Shunsuke Kurosawa, Heishun Zen, Daisuke Ohsawa, Masakazu Oikawa, Yusuke Urano, Hiroki Kochi, Yasuhiro Nakajima, Hideaki Ohgaki, Koichi Ichimura, Hiroyuki Sekiya, “Anisotropic Effect of $ZnWO_4$ Scintillator for Direction-Sensitive Dark Matter Search”, The XVIII International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics (TAUP2023)、TAUP2023 IOC/LOC(実行委員会)主催、2023 年 8 月 31 日発表
2. Shunsuke Kurosawa, Shohei Kodama, Chihaya Fujiwara, Akihiro Yamaji, “History of Halide Scintillations Materials with Red and Infrared Emissions” OPTICS & PHOTONICS International Congress 2023, 2023 年 04 月 21 日（招待講演）

ほか 2 件

[参考文献]

- [1] S. Kurosawa et al., NIMA744 30 - 34 (2014)
 [2] S. Kurosawa et al., IEEE TNS 65(8) 2136-2139 (2018)

マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発

高山定次¹, 向井啓祐², 八木重郎²

¹自然科学研究機構 核融合科学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉用燃料のトリチウムは、自然界にほとんど存在しないため、天然リチウム (Li) 中に約 7.8% しか存在しないリチウム 6 (${}^6\text{Li}$) を含むセラミックスの微小球に中性子をあてて、人工的に製造 (増殖) する必要がある。トリチウム増殖材料は、核融合炉のプラズマの周りを覆う、ブランケットと呼ばれる箱の中に装荷され、トリチウム燃料製造を行う。ブランケット内には多くのトリチウム増殖材料を装荷したいが、生成したトリチウムを水素添加したヘリウムガスで回収するため、粉末状では充填できない。そこで、直径 1 mm 程度の微小球状態にて、ブランケット内に装荷する。この微小球は、例えば ITER は 400 秒のパルス運転に対し、核融合原型炉は高温 (最大 900°C)・長時間 (2 年程度) 連続運転と、より過酷な条件に耐える材料が必要である。さらに、高エネルギー中性子の照射を受けた構成部材中の原子核が核反応を起こして水素、重水素、三重水素やヘリウムなどの軽元素が発生し、粒界間などで泡となって現れる。この泡のガス圧によって結晶内の内部圧力が上昇し結晶破壊に至るボイド・スウェリングともいう現象も生じる。

これらの条件でも結晶破壊に至らない工夫が必要となる。そこで、粉末表面にナノカーボンを分散させショックアブソーバーとして機能させることで、熱膨張やボイド・スウェリングなどによる内部圧力を緩和し結晶破壊を防ぐ、製造方法の開発を目的とした。

2. 実験方法について

図 1 にマイクロ波加熱炉と加熱試料の写真を示す。このマイクロ波加熱炉は電子レンジと同じマルチモードで、スターラーと呼ばれる金属製の回転盤によって反射面が時間変化することでマイクロ波が均一化されようように設計されている。試料は、石英管内部に石綿で固定し、マイクロ波加熱炉の中心位置に固定した。石英管の周囲はアルミナシリカを主成分の断熱材で囲い、断熱材の内壁に補助加熱源となる SiC が 1 mm 程度の塗布されている。加熱試料は、 Li_2TiO_3 粉末に 10weight% のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を混合し、一軸プレス成型で製作した。



図 1 マイクロ波加熱炉 (左) と加熱試料 (右)

3. 実験結果と考察について

図2にマイクロ波加熱した時のCO₂の発生挙動と温度変化を示す。マイクロ波出力800Wで最高温度まで昇温し、20分間保持した。600℃の加熱実験では、20分間保持でCO₂は十分下がっているが、450℃での加熱ではCO₂の発生は下がりきっていなかった。

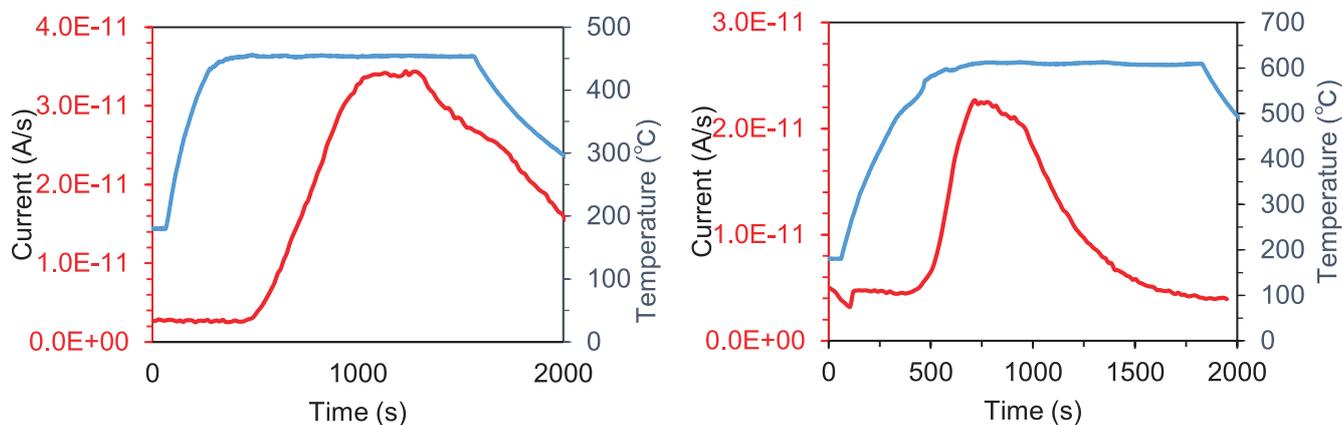


図2 450℃加熱（左）と600℃加熱（右）

図3に加熱前、450℃加熱後、600℃加熱後の写真を示す。加熱中のCO₂の放出は下がりきっていなかったが、加熱後の資料状態から450℃での加熱でも炭化処理は進んでいた。今後、炭化物の状態を確かめるために微構造観察を行う予定である。



図3 加熱前（左）と450℃加熱（真ん中）と600℃加熱（右）の写真

4. 論文発表リストおよび口頭発表リスト

[論文発表リスト]

なし

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

高山定次、向井啓祐、八木重郎、「マイクロ波照射によるLi₂TiO₃とナノカーボンの複合化手法の開発」、第14回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2023年8月30日、ポスター発表

トロイダルプラズマ周辺乱流の径方向相関解析と配位間比較

永島芳彦¹, 大島慎介², 藤澤彰英¹, 稲垣滋²

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の背景と目的

核融合プラズマ研究では、核融合反応を発生させる上で求められる高性能プラズマの実現に向けて、プラズマの乱流輸送の大域的構造とその形成メカニズムの解明が急務である。プラズマの境界から離れたスクレイプオフ層ではブロップと呼ばれる非拡散的輸送が注目され、スクレイプオフ層の密度勾配が拡散モデルと比較してフラットになる原因とされ、ブロップが周辺部のプラズマ分布構造を支配している。ブロップをトリガーする粒子や熱の起源はプラズマ境界の強い乱流揺動に内在すると考えられるが、両者を直接結びつける研究は希少である。本研究課題では、究極には境界乱流揺動データの統計解析を通じて、両者の関係性を明らかにすることを目的としている。乱流揺動は主に強く線形不安定性な微視的揺動を起源とし、スペクトルではピーク周波数と同オーダーのスペクトル広がり観測され、ライフタイムが短く時空間に局在構造を持つ。波の情報がある程度保存されている場合はウェーブレット解析が有用であるが、そうでない場合は統計解析が有用である。本研究課題では、統計解析によって乱流揺動場に内在する見えにくい局在構造を捉えることを目標としている。本研究に先立ち、閉じ込めプラズマではないが準乱流状態の大域的揺動駆動粒子・運動量輸送の確率密度関数の非ガウス性特に大偏差統計にかかわる研究を行ってきた[1]。また、統計解析には観測物理量として高時空分解能が求められる、通常観測可能なイオン飽和電流や浮遊電位よりもより輸送の統計量を得るのに必要な電子温度揺動や電子密度揺動を局所的にプローブで取得し[2]、大域観測が可能な発光トモグラフィシステムとプローブ計測を比較しトモグラフィ計測から局所電子温度・電子密度揺動を得る手法の開発[3, 4]など、多角的に研究を行っている。

2. 本研究課題に於ける前年度の研究の進捗

前年度はヘリオトロン J の多チャンネルプローブ[5]の周辺乱流データに対し、因果律の向きを特定可能とされている Transfer Entropy 解析[6]を適用した。#79398 の観測位置の異なる 2 つのイオン飽和電流データ $X[x_1, x_2, \dots, x_n, \dots]$ と $Y[y_1, y_2, \dots, y_n, \dots]$ を用い、クロススペクトル解析から得られたコヒーレンスと位相データから推定される支配的な波動の伝播方向と、Transfer Entropy 解析から推定される因果律の向きを比較した。

まず線形スペクトル解析では、パワースペクトルに 15 kHz 付近のコヒーレントなピークが観測され、クロススペクトル解析からその揺動は Y から X に伝播していることが示唆された。

次に、Transfer Entropy 解析では、2 つの時系列データ $X[x_1, x_2, \dots, x_n, \dots]$ と $Y[y_1, y_2, \dots, y_n, \dots]$ に対し、現在のデータに対し $k+1$ の時系列ステップ分だけ過去のデータの条件を指定した条件付確率密度関数を用い、Transfer Entropy $T_{Y \rightarrow X}$ (Y から X) もしくは $T_{X \rightarrow Y}$ (X から Y) を計算した。情報の流れは双方向だが、両者の差から Net Transfer Entropy の向きが判明し、値の正負が情報の向きを決める。計算の結果、 $k=0$ と 9 で計算すると、Net Transfer Entropy はそれぞれ ~ 0.032 と ~ 0.016 となり、いずれも Y から X への情報の流れを支持していた。すなわち、線形スペクトル解析と Transfer Entropy 法のいずれも Y から X への情報の伝播を示唆する結果が得られた[7]。

3. 本年度の研究の進捗

本年度は、改良した計測回路を用いた実験データの解析によって、周辺乱流揺動の領域とブロップが存在する領域を網羅した同時観測データが得られた。図 1 は、#83937～#83972 において多チャネル

ルプローブをショット毎に径方向にスキャンして得られた揺動量の径方向分布である。(a,b)ではそれぞれ浮遊電位揺動およびイオン飽和電流揺動の3次モーメント(歪度)の径方向分布を示している。歪度が0から乖離するにつれ、揺動のガウス分布からのズレと正負の凸構造が顕著となり、ブロップ様の揺動時系列構造が卓越する。横軸のRadiusが増大するにつれてコアプラズマから離れた観測点となる。補正式トリプルプローブ回路であるため、同じ径方向位置に浮遊電位とイオン飽和電流データが2つあり、黒と赤(灰)でプロットされている。R~50-55mm付近の赤(灰)の縦線を境に、プラズマ外側で歪度が急激に変化する様子がわかる。この実験データは、観測点が外側に移動するにつれて揺動の構造が質的に変化していることを示している。(c-e)では、R~50mm付近の、径方向位置が異なる3つの観測点における浮遊電位揺動の波形のスナップショットを示す。(c,d,e)の順に径方向外側へ向かうデータを示しているが、このデータの中に(コアプラズマ側の)乱流揺動と(周辺プラズマ側の)ブロップ的揺動の関係性の有無が潜んでいると考えられる[8]。現在データを検証しつつ解析中である。

4. 今後の課題

本実験で得られたデータは補正トリプルプローブデータの径方向分布であり、原理的には電子温度揺動やプラズマ電位揺動を取得可能であるため、それらが算出可能かどうか現在データの検証を行なっている。また、同じ径方向位置で浮遊電位揺動を2点測定していることから、擬似的にポロイダル電場揺動の情報を得て揺動駆動径方向輸送の情報を得られる可能性がある。輸送量は周辺プラズマへの密度供給に関わる量であり、因果律の特定には決定的に重要である。例えば、今回得られた径方向空間3点の同時計測データによって、密度連続の式から因果律を特定できる可能性がある。現在はデータの精度を検証しつつ、スペクトル解析や統計解析などこれまで本拠点で培われてきた揺動解析法を適用して、径方向の揺動の因果関係の有無を慎重に調べており、今後も解析を継続する予定である。

5. 参考文献

- [1] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701
- [2] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 063501
- [3] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 89 (2020) 093501
- [4] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 92 (2023) 033501
- [5] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009
- [6] B. P. van Milligen, et al., Nucl. Fusion 58 (2018) 076002
- [7] Y. Nagashima, et al., 第13回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2022年9月6日
- [8] Y. Nagashima, et al., 第14回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2023年8月30日

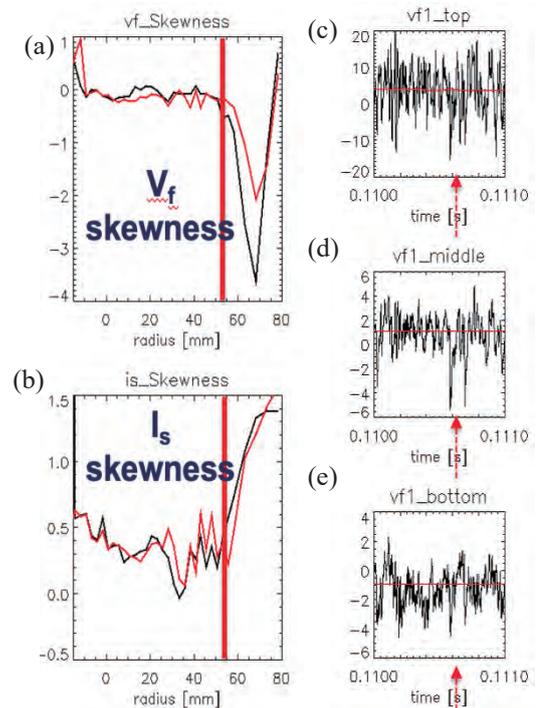


図1 揺動3次モーメントの径方向分布。(a)は浮遊電位揺動、(b)はイオン飽和電流揺動。黒と赤(灰)は2つの電極のデータ。縦線は3次モーメントが変化する空間位置。(c-e)計測器が(a)の縦線に設置された時の、径方向空間3点同時計測による浮遊電位揺動波形。(c),(d),(e)の順に径方向外側に向かっている。赤(灰)の矢印は突発的揺動イベントを示している。

重イオン照射タングステンからの等温制御 による重水素脱離効果

芦川直子^{1,2}, 笠井一輝³, 鳥養祐二³, 濱地志憲¹, 藪内聖皓⁴,

¹核融合科学研究所 ヘリカル研究部

²総合研究大学院大学 数物科学研究科

³茨城大学 理学研究科

⁴京都大学 理工学エネルギー研究所

1. 研究背景

核融合原型炉における定期メンテナンスの実施を想定し、固定された構造物に対するトリチウム除染法の確立が必要となる。現在稼働中の核融合実験装置も含め、このような構造物の温度調整は緩やかに行われる。特にプラズマ対向面では、プラズマ照射と共に中性子照射負荷による損傷が想定される。原型炉ブランケット材料のうち、トリチウム蓄積の観点からプラズマ対向面に被覆されるタングステン(W)材への蓄積量評価が重要であり、同材料を対象にした水素同位体の除染効果の研究を行っている。対象となる材料の中性子照射効果の考慮が重要であるが、実際の中性子照射実験および同試料が取り扱い可能な施設は世界的にも限定されているため、本共同研究によって中性子照射効果の模擬として複合ビーム材料照射装置(DuET)を使いW試料に対して鉄イオン照射を実施している。2022年度の本報告では、前述のようにDuETによる鉄イオン照射を施したW試料に対し、等温脱離法による水素同位体の脱離特性評価を行ってきた。2023年度は同様の照射履歴を有するW試料を使った派生效果として、主に残留トリチウム評価法の確立を目的とした研究を実施した。

2. 実験

本研究で対象とする材料は径6mm、厚み1mmの再結晶W(アライドマテリアル社製)である。DuET装置において、セシウムスパッタリングイオン源を有するタンデム型加速器により鉄(Fe)ターゲットへのスパッタリングを経て、最終的にターゲット試料が設置される複合ビーム材料照射ステーション(Dualbeam Materials Irradiation Station; DuMIS)にて6.4MeV Fe³⁺イオンを得、W試料に対して照射を行った。DuMISの試料背面にある黒鉛ヒーターによって、鉄イオン照射時の温度は300℃となるよう設定した。またW試料に対する弾き出し損傷量(dpa: displacement per atom)はDuET装置を利用した文献の事例を参考にし、十分なはじき出し損傷量として3dpaとした。

イオン照射後のタングステン試料は、量研機構六ヶ所研究所が有する直線型プラズマ装置にて重水素プラズマ曝露を行った(注:別共同研究枠による実施)。同プラズマ照射はW試料表面近傍における照射損傷による変質と、W試料への水素同位体滞留(本プラズマ実験では重水素)を目的としている。W試料は大気中に取り出し、次の処理、例えばトリチウムガス曝露実験(注;富山大学との共同研究で実施)等を行った。

3. 結果およびまとめ

図1は走査型電子顕微鏡(SEM)による、重水素

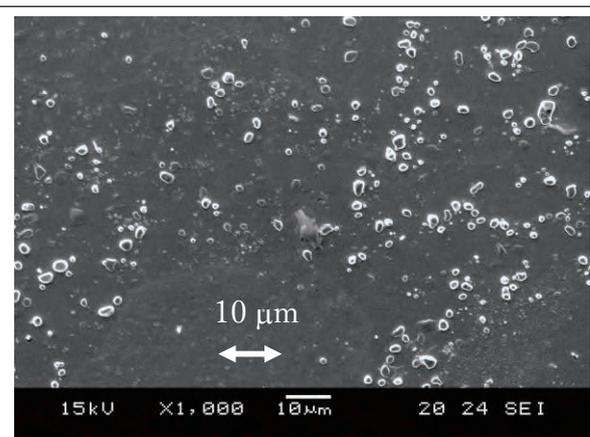


図1 走査型電子顕微鏡による、重水素プラズマ照射後のW試料の表面変化。直径数μmのブリストアが多数観測されている。

プラズマ照射後の W 試料の表面変化を示す。直径 2-3mm 程度の表面変化が多数観測され、重水素プラズマ照射環境であることと径の大きさから水素ブリストアであると考えられる。同 SEM 像では、すでに破裂したもの（図中では白く生じされている）や、破裂前の表面変質が少ない状況のものなどを含めると、全体にわたりブリストアおよびその予備軍が観測されている。本実験の W 試料の一部は、別途 DuET による Fe イオン照射を行っており、水素同位体吸蔵という観点からは、プラズマ照射および鉄イオン照射共に、捕捉要因となる可能性があった。

2023 年度の研究では、このような履歴を有する W 試料に対し、1) トリチウムガス曝露処理、2) その後の残留トリチウム測定（トリチウム・イメージング・プレート(TIP)法による測定)、および3) 化学エッチング処理によるトリチウム深さ情報分析、を行った。

図2はプラズマ照射、鉄イオン照射を有する W 試料へのトリチウム残留量評価に関する初期データである。これら W 試料をトリチウムガスへの曝露を行った後、化学エッチング前の TIP 測定および化学エッチング後の TIP 測定の結果である。図2で示す5枚の試料のうち、4枚は鉄イオン照射履歴を有する試料である。非鉄イオン照射履歴である19試料と、他の4か所の試料の結果と比較すると、19試料では1度のエッチング(約0.5mm)後の事後測定ではTIP値がNDであったことに対し、他の4枚では化学エッチング後にもトリチウム濃度が観測されている。従来より本DuET実験のような鉄イオン照射材ではより深い領域に対して照射欠陥が生じることを示されていたが、本結果ではTIP法によって視覚的に残留トリチウムが最表面よりも内部にあることを示した。

図2で取り扱った W 試料では、プラズマテープで化学エッチング処理以外の領域を保護している。しかしながら、化学エッチング(化学反応)により同処理中のテープ粘着効果の低減など懸念事項がいくつかあった。15-18試料では試料半面をテープにより保護をしたが(保護した面については図2に記載)、その結果17-18試料では化学エッチング後のTIP測定結果で、マスクの下部で強いタングステン濃度があることを示した。これは、最表面トリチウムが高い、もしくは表面から約0.5mm程度の深さ領域までの間でトリチウム量の勾配がある、といった状態を示唆している。このように、プラズマ照射および鉄イオン照射を組み合わせ、かつトリチウムガス曝露を行った W 試料を用いることで、W 試料表面近傍のトリチウム深さ方向分析が可能であることを示した。また、TIPによる表面トリチウム濃度測定に関するこれまでの結果では、化学エッチング直後と1か月以上経過した後で、少なくともトリチウム量の増加は見られないことも明らかとなった。

この結果を踏まえ、化学エッチング法を用いたトリチウム測定は別共同研究にて実施している JET 装置の ITER 様 W 材における残留トリチウム分析に適用され、2023年12月の段階で最初のデータ取得に成功することが出来た。

「発表リスト」

特になし

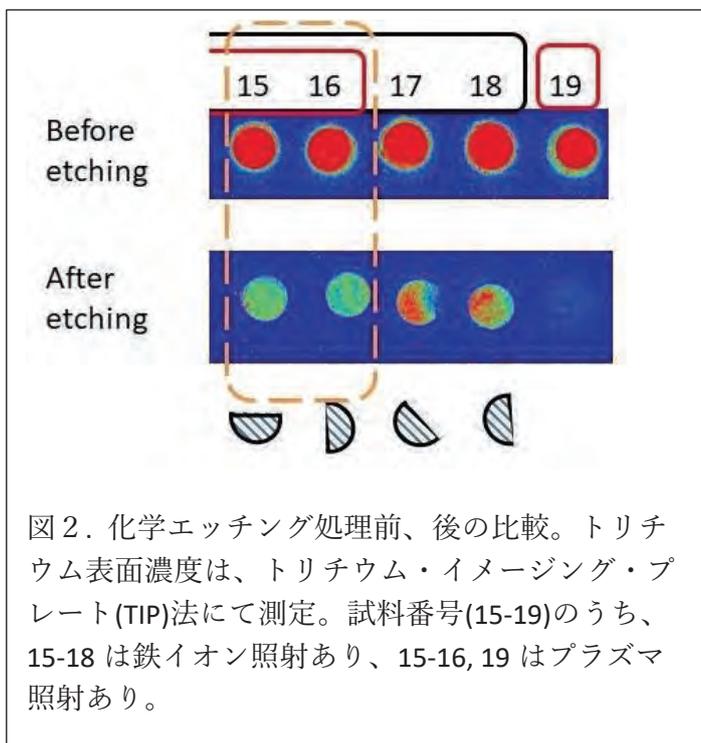


図2. 化学エッチング処理前、後の比較。トリチウム表面濃度は、トリチウム・イメージング・プレート(TIP)法にて測定。試料番号(15-19)のうち、15-18は鉄イオン照射あり、15-16, 19はプラズマ照射あり。

Role of irradiation defects in the formation of plasma induced surface structures on tungsten

M. Zhao¹, S. Masuzaki^{1,2}, K. Yabuuchi³

¹National Institute for Fusion Science, National Institutes of Natural Sciences

²Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Abstract

Two kinds of ITER grade tungsten (W) samples were exposed to the LHD helium (He) plasma at the divertor Leg position. One is the un-irradiated W sample. The other one is the iron (Fe) ions irradiated W sample. The periodic structures are formed on these two kinds of samples after exposing to the He plasma. The evaluation or the distribution of the periodic structure on the W samples as well as the irradiation defects effect are studied in this work.

2. Introduction

Tungsten (W) is a leading candidate plasma facing material for fusion reactor. As a plasma facing material, W will be exposed to the hydrogen isotopes and helium (He) plasma and fusion neutron. Various surface structures can be formed on W surface by the interaction with He plasma, such as pinholes, fuzz and periodic structures. Such surface modifications will degrade the mechanical and thermal properties of W. Therefore, understanding of the hydrogen isotope plasma induced surface modifications of W are crucial to fusion reactor from the view points of wall security and steady state plasma operation. The previous studies show that the He plasma induced W surface modifications are closely associated with the plasma parameters. In fusion reactor, the plasma parameters on divertor are un-uniform. On the other hand, the fusion neutron induced irradiation defects distribution uniformly throughout W which means the irradiation defects always exist in the plasma surface interaction process. In order to obtain a comprehensive picture of the expected material degradation during the operation of fusion reactor, the experimental results under a actual divertor environment, where is a combination of un-uniform plasma parameter distribution and uniform neutron irradiation defect in depth, is necessary. Therefore, the ITER grade W with and without irradiation defects were exposed to the LHD deuterium plasma at divertor leg position in work. The distribution of divertor plasma induced surface modifications as well as the irradiation defects effect are studied.

3. Experiments

The ITER grade W purchased from A.L.M.T. Corp. was used in this study. The surface perpendicular to the rolling direction was mirror finished and used as the experimental surface, which is consistent with the ITER specification. To remove the residual stress, all the samples were heated to 1173K and kept for 30min under high vacuum. Part of the samples were irradiated by iron ion (Fe^{3+}) through Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET). The Fe ion irradiation experiment was carried out under room temperature with the ion beam perpendicular to the sample surface. The Fe ion incident energy and fluence are 6.4 MeV, and 1.23×10^{15} ions cm^{-2} . Fig.1 shows the depth profile of the displacements per atom (dpa) which is calculated by the SRIM results by using the Norgett-Robinson-Torrens (NRT) NRT formula. The peak damage 0.92 dpa occurs at a depth of 1.12 μm .

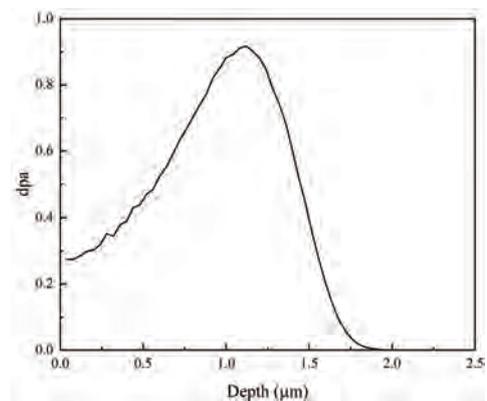


Fig. 1. The depth profile of dpa.

The un-irradiated and pre-irradiated W samples were exposed to the LHD He plasma at the divertor leg position by the retractable material probe of 10.5 low port. The He plasma flux at strike point is around 1×10^{21} ions $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. And the exposed time is 400 s. After the plasma exposure experiments, the PSI induced

surface modifications were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

4. Results and discussion

The pictures of He plasma exposed W samples are shown in Fig. 2. The surface color of samples is changed due to the plasma surface interactions induced surface modification. And the surface color shows a position dependence which is due to the un-uniform distribution of divertor plasma. The strike point of LHD on divertor generally has a few millimeter width, the black color region at 15 mm- 19 mm is considered to be the strike point.

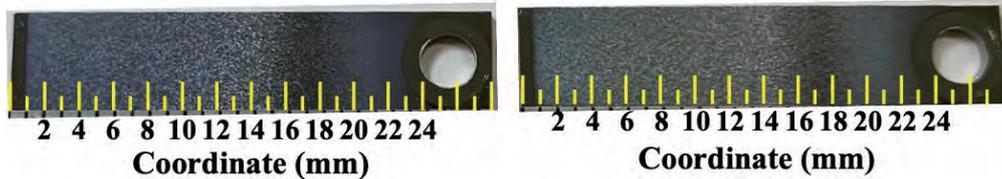


Fig. 2. The pictures of W samples after the He plasma exposure. The left one is the un-irradiated W sample. The right one is the Fe ions irradiated W sample. The yellow lines represent the coordinate on sample.

As shown in Fig. 3, three kinds of structures are formed by the He plasma, wavy structure (Fig. 3(a)), pyramidal structure (Fig. 3(b)), flat surface (Fig. 3 (c)). The structures show a grain orientation dependence. As shown in Fig. 4 (a), the possible formation mechanism of the wave structure is that relative large size He bubbles (marked by the red ellipse) are formed under surface at a specific direction. And the He bubble chain (marked by the red line) may enhance the sputtering at a specific direction leading to the formation of wave structure. The flat surface is considered to be due to the uniform distribution of the he bubbles under surface, as shown in Fig. 4(b). The detail analysis of the structures distribution and the irradiation defects effects is undergoing.

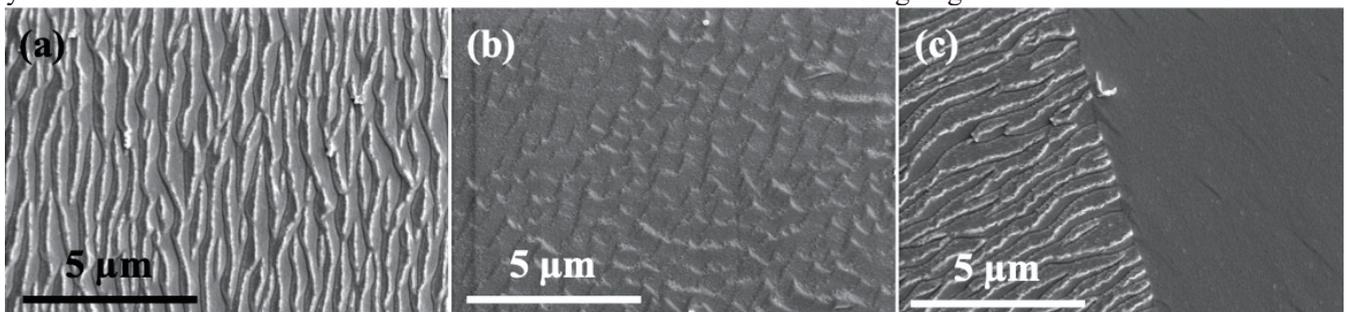


Fig. 3. The W surface morphology after the He plasma exposure. (a) and (b) are taken at the 2 mm of un-irradiated W sample. (c) is taken at the 12 mm of the irradiated W sample.

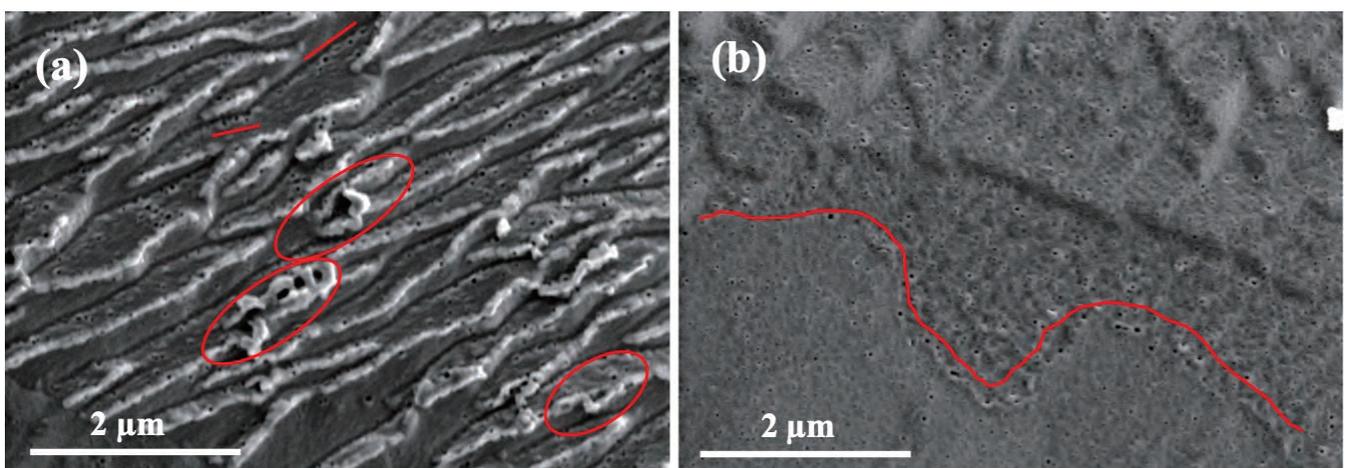


Fig. 4. The surface morphology of the irradiated W sample. (a) is taken at 4 mm. (b) is taken at 2 mm.

Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel

Jingjie Shen ¹, Kiyohiro Yabuuchi ²

¹ National Institute for Fusion Science

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

Abstract

In this study, it is to investigate the stability of nanoscale oxide particles in the oxide dispersion strengthened steel and clarify the hardening mechanisms under ion irradiation at elevated temperatures, the effects of the dual-beam ions irradiation on microstructure evolution and hardening behavior of as-fabricated and recrystallized 12 Cr ODS steel were studied. Hardening was not obviously characterized for the as-fabricated specimen, while hardness increased a little for recrystallized specimen.

1. Introduction

Owing to the proper high-temperature strength, high thermal stability, and good irradiation damage resistance, Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels are considered as a candidate structural material for blanket application in fusion reactors. Nanoscale oxide particles, introduced by mechanical alloying, can act as barriers for dislocation migration during deformation and sinks for irradiation induced defects. This alloy is generally shaped by hot extrusion and/or cold rolling process, which produces elongated fine grains with preferred orientations and high density of dislocations, leading to anisotropic mechanical properties and poor ductility for the ferritic matrix. Aiming at improving the ductility and formability, a novel thermomechanical process, namely, multi-directional cold rolling and subsequent annealing, was developed to obtain recrystallized microstructure that consists of coarse grains with much less dislocations, making easily figure out the response of nanoscale oxide particles under ion irradiation. In the present study, it aims at investigating the microstructural stability of recrystallized ODS steel under high energy helium and iron ion irradiation. The effects of dual-beam ions (Fe^{3+} , He^+) on the microstructure evolution (e.g., irradiation defects formation, oxide particle changes) and hardening behavior of recrystallized ODS steel were investigated.

2. Experimental

The material used in this study is a 12Cr ODS steel, which has a nominal composition of Fe-12Cr-2W-0.3Ti-0.25Y₂O₃, in wt%. This alloy was fabricated by powder metallurgy, including mechanical alloying, consolidation by hot extrusion at 1423 K, and hot forging at 1423 K. Then, it was annealed at 1373 K for 1 h, cold rolled with a thickness reduction of ~40% and finally annealed at 1323 K for 1 h with air cooling. To obtain recrystallized microstructure, the multi-directional cold rolling process and annealing were subsequently performed. That is, about 3 mm thick specimens were prepared by cutting through the original normal direction (ND)-transverse direction (TD) section from the as-fabricated plate. Then, specimens were cold rolled on the original ND-TD section with a thickness reduction of 90%, giving rise to a final thickness of about 0.3 mm. Specimens were then annealed at 1373 K for 3 h in a vacuum for recrystallization.

3 mm in diameter disks were punched out and mechanically ground by series of SiC abrasive papers. Then, they were electropolished on one-side to remove the deformation surface layer by TenuPol-5 with 5 vol% perchloric acid and acetic acid at room temperature. 6.4 MeV Fe^{3+} and 1 MeV He^+ irradiation experiments were conducted for as-fabricated and recrystallized 12Cr ODS steel at 973 K using dual-ion beam irradiation experimental test facility (DuET) at Kyoto University. The non-irradiated specimens were mounted on the same holder to experience the same heat treatment as the irradiated specimens during the irradiation experiments. The irradiation dose is about 10.5 displacements per atom (dpa) at the damage peak of 1500 nm, and the helium concentration is about 8900 appm at the depth of 1000 nm. After the irradiation experiments, nano-indentation tests were

performed on the irradiated surface up to a depth of 200 nm, and the load was parallel to ion implantation direction. An average value was obtained by examining 90 points with a spacing of 20 μm for each specimen.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the nanoindentation hardness of the as-fabricated and recrystallized specimens before and after irradiation. No obvious hardening was observed in the as-fabricated specimen, while the hardness slightly increased for the recrystallized specimen after dual-beam irradiation at 973 K. TEM observations were conducted. The results showed that helium bubbles were seen in the irradiated regions. As for the as-fabricated specimen, the average diameter of helium bubbles at the grain boundaries and grain interior were 5.8 ± 1.3 nm and 1.6 ± 0.3 nm, respectively. Helium bubbles located at the grain boundaries were larger than that of the grain interiors, indicating that helium bubbles preferentially nucleate at the grain boundaries. Regarding the recrystallized specimen, helium bubbles in the grains have an average diameter of 1.7 ± 0.3 nm, which is almost the same as the as-fabricated specimen. It suggests that reducing the grain boundaries and dislocations by recrystallization process seems to have no significant effects on helium bubble formation after dual-beam ions irradiation at 973 K. It is probably due to more uniform distribution and much finer oxide particles after the recrystallization process. In addition, the barrier strength factor for helium bubbles is estimated at 0.077, which is much smaller, suggesting that helium bubbles do not result in evident hardening in the present experiment conditions.

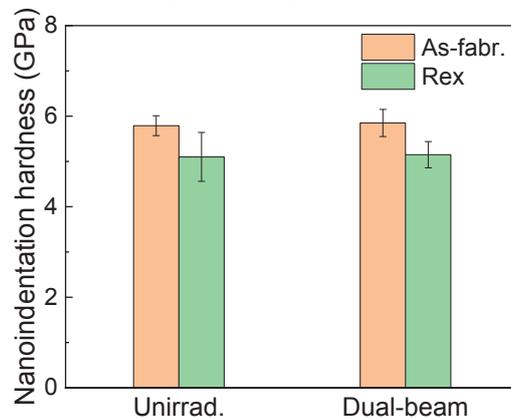


Figure 1 Nanoindentation hardness of the as-fabricated and recrystallized samples before and after irradiation.

4. Lists of papers and oral presentations

- [1] Jingjie Shen, Kiyohiro Yabuuchi, Irradiation effects of as-fabricated and recrystallized 12Cr ODS steel under dual-ion implantation at 973 K, Nuclear Materials and Energy, under review.
- [2] Jingjie Shen, Kiyohiro Yabuuchi, Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel, The 14th International Symposium of Advanced Energy Science, August 30-31, 2023, Kyoto University, Kyoto. Poster
- [3] Jingjie Shen, Takeo Muroga, Kiyohiro Yabuuchi, Sho Kano, Hiroaki Abe, Ion irradiation effects of 12Cr ODS steel after a novel recrystallization process, 2023 Fall Meeting of AESJ, September 7, 2023, Nagoya University, Nagoya. Oral
- [4] Jingjie Shen, Kiyohiro Yabuuchi, Huilong Yang, Sho Kano, Hiroaki Abe, Ion irradiation effects on as-fabricated and recrystallized 12Cr ODS steel at 973 K, 21st International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM21), October 22-27, 2023, Granada, Spain. Poster

グラファイト-SiO コンポジット負極の緩和時におけるリチウム移動

高井茂臣¹, 森井孝², 付佳瑋¹, 藪塚武史¹, 八尾健³

¹京都大学大学院 エネルギー科学研究科, ²京都大学 エネルギー理工学研究所, ³京都大学

1. はじめに

電気自動車への世界的シフトや再生エネルギーの平準化の必要性から、リチウムイオン電池の需要は増加の一途をたどっている。現在リチウムイオン電池の負極材料はその性能や価格からグラファイトが主に使われているが、近年では Si や SiO, 合金系負極なども部分的に実用化されるようになってきた。我々はこれまでグラファイトに Li を電気化学的に挿入・脱離し、その後の構造緩和の挙動について X 線回折を用いたステージ構造の観点から詳細に研究を行ってきた。一方、Si や SiO などでは Li と反応すると生成物は微細な構造となるため X 線回折ピークがほとんど検出できず、同様の構造緩和解析は困難であった。一方これらの物質は導電性や電極反応の速度を維持するため、一般にグラファイトとのコンポジットが用いられる。したがって、グラファイト側の緩和解析を行うことにより緩和時におけるグラファイトと SiO との間のリチウムの移動を観測できる。とくにグラファイト-SiO コンポジット系では、単純なインターカレート反応のグラファイトに対して複雑な電極反応を伴う SiO 側では充電時のリチウム挿入速度が遅く、充電終了直後では平衡状態に比べてグラファイト側では Li が過剰になり SiO 側では Li が不足し、その後緩やかにリチウムがグラファイト側から SiO 側に移動するものと考えられる。

そこで本研究はグラファイト-SiO コンポジットにリチウムを電気化学的に挿入し、充電停止後から経時的にコンポジット中のグラファイトのステージ構造の変化を観測し、リチウムのグラファイト-SiO コンポジット内での移動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

活物質には SiO(Sigma Aldrich, 325 mesh)およびグラファイト(日本炭素, LB-GC)を用い、SiO およびグラファイト、AB(導電材)、PVdF(結着剤)を Table 1 のような重量比で混合し、NMP とともに Cu 箔に塗布・乾燥し、試験極を作製した。対極には金属リチウムを、電解液には 1 M LiPF₆/EC/DMC 溶液を用いて 2 極式セルを構成し、0.04 C および 0.1 C の定電流でリチウムを電気化学的にリチウムをコンポジット試料に挿入した。グラファイトの容量を 372 mAhg⁻¹、SiO を 1710 mAhg⁻¹ とし、それぞれのコンポジット試料において重量比で定格容量まで充電を行った。

Table 1 Weight ratio of the SiO-graphite composites.

	Si	Graphit	AB	PVdF
30-SiO	30	60	3	7
45-SiO	45	45	3	7
60-SiO	60	30	3	7

充電終了後直ちにグローブボックス内で電池を解体し、集電体ごとアルゴンガスでパージした気密試料ホルダにセットし、X 線回折(Rigaku, Ultima IV)をおこなった。本研究では、充電終了直後から 3 時間ごとに 12 時間までおよび 24 時間後の X 線回折データを収集した。得られた回折データは集電体および SiO 成分はバックグラウンドとして取り扱い、1 次元 Rietveld 法(RIEVEC)でグラファイト(Li-GIC)成分の解析を行い、ステージ構造の変化からグラファイト側から SiO 側に移動したリチウム量の時間変化を見積もった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 45-SiO についてリチウム挿入後に測定した X 線回折パターンを示す。2 θ = 24~25°付近の Stage I の 001 反射および Stage II の 002 反射に着目すると、挿入直後ではほとんどが Stage I であったのに対し、緩和時間の増加とともに次第に Stage II の割合が増加する挙動を示した。この回折パターンに対して Rieveld 解析を行い、Stage I および Stage II のモル分率を求めた。Fig. 2 にそれぞれの試料で得られた Stage I のモル分率の緩和時間依存性を示す。

Stage I と II の 2 相共存で解析しており、1 から Stage I のモル分率を差し引いた値が Stage II のモル分率である。いずれの試料でも緩和時間とともに Stage I のモル分率は低下しており、SiO の割合が多いほど低下量は顕著となった。これはリチウムの供給源のグラファイトの量が少なく、リチウムを受け取る SiO の量が多いほど相対的に残るリチウムの割合が少なくなることと整合性を示す。

Stage I の組成を LiC_6 、Stage II を LiC_{12} と仮定し、縦軸を Li_xC_6 のリチウム濃度に変換して緩和曲線をプロットすると Fig. 3 のようになる。リチウム移動の駆動力がグラファイトと SiO の平衡状態からのリチウム化学ポテンシャル差であると仮定すると、緩和曲線は 1 次反応で近似できる。実際に 1 次反応の減衰でフィットすると実線のようによくフィットでき、確かにモデルと一致したと考えられる。今後はラマン散乱などでこのモデルの検証を行ってゆく予定である。

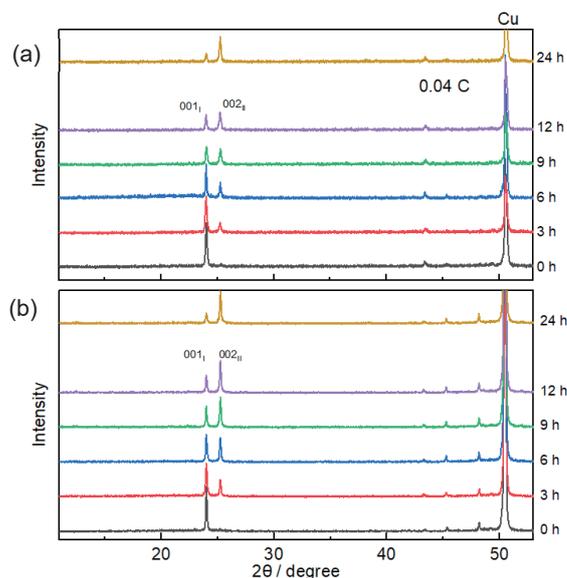


Fig. 1 XRD patterns of 30-SiO composite obtained for various relaxation times. Current density: (a) 0.04 C and (b) 0.1 C.

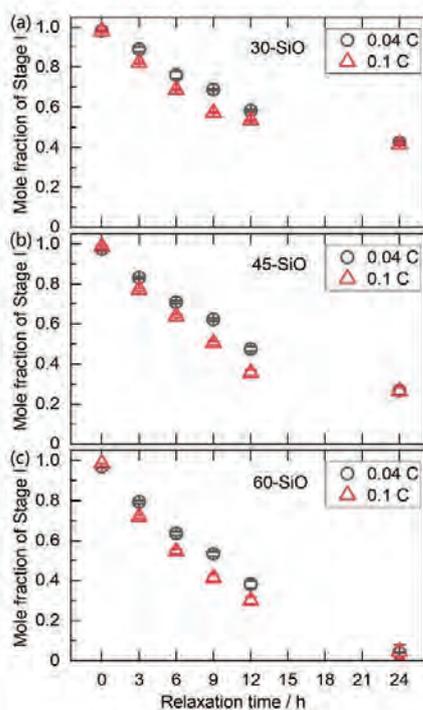


Fig. 2 Mole fraction of stage I plotted versus relaxation time. The rest of the unity is of stage II.

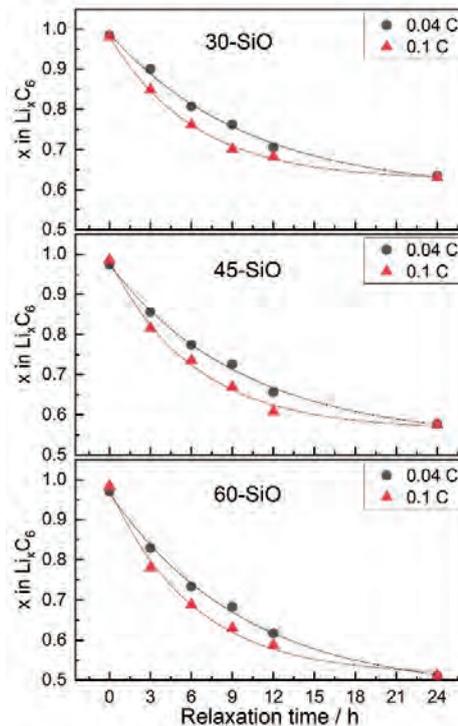


Fig. 3 Variation of lithium amount in Li-GIC expressed as Li_xC_6 during the relaxation time.

Corynebacterium matruchotti への FEL 照射による 菌体内石灰化の変化

河野哲朗¹, 寒河江登志朗¹, 岡田裕之¹, 境武志², 早川建², 早川恭史²,

全炳俊³, 紀井俊輝³, 大垣英明³

¹ 日本大学松戸歯学部

² 日本大学 量子科学研究所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

レーザーの応用分野はきわめて広く、精密計測、製品加工、光通信、情報処理などの他、臨床医学などでも利用されている。レーザーは従来の光源とは異なり、単色性、指向性、収束性および干渉性など優れた特性を有している。ただし、市販のレーザー機器で発生する光の波長は、波長が限られる欠点がある。そこで、注目されたのが加速器で発生する自由電子を利用する自由電子レーザー(Free Electron Laser: FEL)である。FELは波長可変で、遠赤外から軟X線領域まで利用可能である¹⁾。

日本大学電子線利用研究施設 Laboratory for Electron Beam Research and Application; LEBRA)では、高調波への波長変換を含め、波長 400 nm~6 μm の範囲で FEL が得られる。一方、京都大学エネルギー理工学研究所(Kyoto University: KU)では、波長 3.4~24 μm の範囲で FEL が得られる。両 FEL 施設を共同利用することにより、分子の指紋領域(5~20 μm)に対応する中赤外線領域の主要な波長の照射実験に対応できる環境がある。また、短波長側の中赤外線領域は両施設の FEL は重複波長になるので、実験の追試ならび検証に貴重な波長となっている。そこで、当研究グループでは中赤外線領域の FEL が生物の生理作用にどのような影響をもたらすか、両施設の FEL を照射することで炭酸ガス固定の増進を指標に、先行研究として、貝類にて光生物反応の研究を行ってきた。

今回の研究は、実験対象生物において培養実験が容易かつ石灰化能を有する *Corynebacterium matruchotti* (*C. m.*, ATCC: 14266[®]) を選択した。*C. m.* は成熟した歯垢のプラーク中にみられる cornucob の芯の部分に位置する細菌であり、カルシウムやリンの存在下で菌体内に石灰化が起きる。いくつかの動物において歯石はヒドロキシアパタイト結晶を成分とする報告がある²⁻⁴⁾。本研究の目的は *C. m.* の光依存性を確かめるために、さまざまな波長領域での石灰化物生成能の多寡を調べることである。

2. 方法

C. m. は Brain Haert Infusion (BHI)+0.5 %Yeast 液体培地にて培養したものを BHI+0.5 %Yeast 寒天培地を 24 well plate (ϕ 2.0 cm/ well)上に作製し、播種したものを用意した。24 well plate は FEL 照射直前まで冷温下にて保存し、細菌の成長を抑制した。実験群は KU-FEL を波長 10.6 μm , 9.6 μm , 8.17 μm , 7.0 μm , 6.45 μm および 5.75 μm で、1 plate あたり 1, 5, 10 および 20 分間照射した。いずれもエネルギー密度は偏光板を介して 4.0 mJ/cm² に設定し行った。対照群は同じ環境下で FEL が照射されない箇所に同じ時間、静置した。照射後、実験群および対照群の Plate は 37 $^{\circ}\text{C}$, 5 % CO₂ の恒温器内でコロニー形成が確認できるまで培養を行った。コロニー形成を確認後、実体顕微鏡下による観察を行い、コンタミネーションが無いことを確認した。24 well plate 上に増殖した *C. m.* をさらに ϕ 8.0 cm の plate に分離培養用と増殖培養用にそれぞれ plate 2 枚に播種し、先程と同じ条件で恒温器内にて培養した。分離培養用の plate からは、独立したコロニー形態を実体顕微鏡にて観察した。石灰化評価セット(PG リサーチ株式会社, 東京, 日本)を用いて石灰化物(リン酸カルシウム)を染色し、 $\lambda=450$ nm にて吸光度測定を行い。石灰化の評価を行った。また、増殖培養用の

plate からは、増殖した細菌を全て回収し、1.5 mL マイクロチューブ中に蒸留水にて懸濁後、直ちに -80°C にて凍結し、凍結乾燥器にてフリーズドライ化した。フリーズドライ化した菌体は、エックス線回折装置(XRD)にて菌体内の結晶構造や分子構造の変化を測定した。また、微小部フーリエ変換赤外分光光度計(micro-FTIR)にて、*C.m* の菌体の組成変化を探索した。

なお、本研究で使用した菌は国立感染症研究所病原体等安全管理規定において BSL1 であり、日本大学松戸歯学部バイオセイフティー委員会に届出済みである。

3. 結果および考察

前年度までのデータでは、照射したすべての FEL 波長において、FTIR では 1740 cm^{-1} 、 3300 cm^{-1} 付近のピークに変化みられた。粉末 XRD の結果では、一部の試料からハイドロキシアパタイトの前駆物質である Octacalcium phosphate (OCP) と考えられる回折線が確認された。今年度、我々はアリザリンレッド染色を用いた吸光度測定の方法を確立した。その結果、FEL 波長と照射時間の関係から菌体の石灰化物生成量に差が出ることを示唆された。特に FEL 波長 $8.17\text{ }\mu\text{m}$ では、照射時間 1 min でも石灰化物生成量が減少する可能性が考えられた。他に FEL 波長 $5.75\text{ }\mu\text{m}$ や $10.6\text{ }\mu\text{m}$ では、照射時間に比例して石灰化生成能が抑制される傾向が確認された (Fig.1 統計処理は現在実施中)。波長 $5.75\text{ }\mu\text{m}$ 、 $8.17\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ はそれぞれ、C=O 伸縮振動モード、C-O 伸縮振動モード、O-H 変角振動モードに対応している。これらが *C.m* 菌体内に生成される石灰化物の生成過程に対し、分子振動を励起することで、OCP 生成抑制や OCP からハイドロキシアパタイト結晶への成長抑制が現れる可能性が示唆された。また *C.m* の分離培養において、石灰化物生成の抑制が見られるに従い *C.m* のコロニー形態に変化があることを確認した。

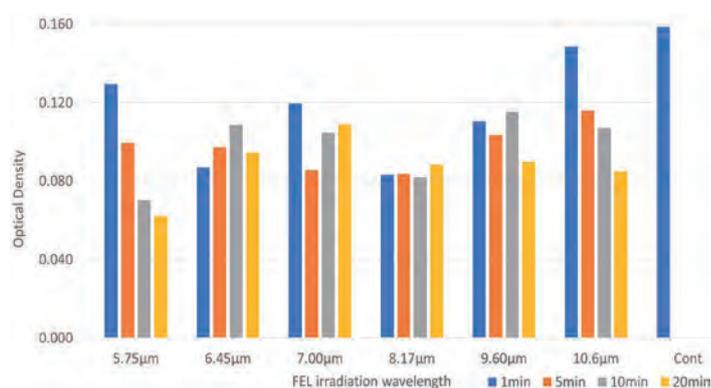


Fig.1 Evaluation of *C.m* mineralization

4. 参考文献

- 1) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構: 自由電子レーザー装置(08-01-03-15) https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_08-01-03-15.html (Accessed 2024-01-17)
- 2) 高添一郎: 菌体内石灰化現象, 日細菌誌, 28: 489-497, 1973
- 3) 伊藤康雅: 口腔衛生と口腔内細菌, 耳展, 45: 226-234, 2002
- 4) Ooi SW, Smillie AC, Kardos TB, et al.: Intracellular mineralization of *Bacterionema matruchotii*. Can. J. Microbi, 27: 267-270, 1981
- 5) Sammons R, Wang A, Thackray A, et al.: Bacterial Calcification: Friend or Foe?. Nano Biomed, 2: 71-80, 2010.
- 6) Toyama T, Fujioka J, Watanabe K, et al.: Investigation of bactericidal effect of a mid-infrared free electron laser on *Escherichia coli*, 12: 18111, 2022. doi: 10.1038/s41598-022-22949-9

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

- Sasamoto Y, Kono T, Sakai T., Dependence of Pit Formation in Hard Tissue of Human Teeth on Free Electron Laser Pulse Structures., Int J Oral-Med Sci 21(4):137-146, 2023. doi.org/10.5466/ijoms.21.137

[口頭発表リスト]

- Kono T, Sakae T, Okada H, Hayakawa Y, Sakai T, Zen H, Kii T, Ohgaki H., C Effect of FEL irradiation on the efficiency of carbon dioxide fixation in bacterial cells., 京都大学, 第 13 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2023 年 8 月 30 日

「広帯域エネルギー融合科学の概念に基づく非線形・非平衡プラズマの物性・制御」に関する分散型研究集会の開催

岸本泰明^{1,2}, 松田一成²

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科・非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット

²京都大学エネルギー理工学研究所

開催概要：本提案は、非線形・非平衡をキーワードとして幅広いプラズマ研究を追求する「非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット」がゼロエミッションエネルギー概念を中心に据えた「広帯域エネルギー融合科学」を推進する当該拠点の豊富で多様な知見を取り入れて次世代のプラズマ研究を展開することを目的に、関連分野の国内外の専門家が集い最新の研究成果や情報を報告・議論する場を設けることを趣旨とする。令和2年度(第1-7回)、令和3年度(第8-22回)、令和4年度(第23-27回)に続いて、本年度は第28-33回の計6回のセミナー(うち国際集会1回)を実施し、最新の研究成果についての情報共有と意見交換を行った。計190名が議論に参加した。

本研究集会は、異分野融合・連携を通して新しい領域を切り開くことを目的に、講演者の研究分野の役割・意義・動機を中心にフランクに議論するとともに、講演者自身も多様な分野の参加者との意見交換を通して多様な知見を得ることを目的とした **discussion seminar** として運営を行っている。

1) **核融合プラズマ領域(国際集会 第28回・31回)：**韓国ソウル大学のHahm教授を招聘して研究集会を開催した。韓国のトカマクKSTARで話題になっているFIREモード(*Nature* 609269, 2022)と呼ばれる内部輸送障壁(ITB)形成時の高速イオンの役割に関して、高速イオンによる希釈(dilution)効果による乱流の生成に伴う2次的(変調)不安定による帯状流の増大などに関する理論研究が報告された。当ユニットでは国内外の核融合装置との連携を念頭にITB形成に関して“Center of Transport Barrier Physics”を設置し、組織的に進めているが、関連分野で共同研究を実施している西南物理研究所(SWIP)からも多数の参加があり、今後に繋がる意義深いセミナーとなった。

2) **非線形・非平衡数理領域/核融合プラズマ領域(第29回・30回)：**鳥取大学の古川勝教授に「疑似アニーリングによるハミルトン系の平衡・安定性解析—基礎と応用」のタイトルでご講演いただき、理想MHD(磁気流体力学)方程式における平衡解を解く手法(疑似アニーリング法)について2回に渡って解説いただいた。本講演は核融合・非線形プラズマを専門とする幅広い研究者に加えて学生の参加も多く、活発な質疑応答・意見交換がなされ、緩やかな異分野連携が実現されたと考えている。

3) **核融合プラズマ領域(第32回・33回)**

本セミナーは、2回に渡り、小型の球状トカマク(Spherical Torus)に関するセミナーが開催された。第32回は、英国トカマクエナジー社[<https://tokamakenergy.com/>]の高瀬雄一先生より「トカマクエナジーにおける核融合開発」のタイトルでご講演いただき、同社が早期の商用核融合炉実現を目指している、低アスペクト比トカマクと高温超伝導(HTS)コイルを組み合わせた小型球状トカマクST40について紹介がなされた(参加者50名)。続く第33回は、九州大学応用力学研究所の花田和明教授より「トーラスプラズマのアスペクト比がもたらすこと」のタイトルでご講演いただき、近年研究の進展が目覚ましい球状トカマクの基本的な仕組みが丁寧に解説されるとともに、球状トカマクによる最新の研究成果についての紹介がなされた(参加者42名)。いずれの講演も参加者が40-50名と盛況であり、近年ベンチャー企業などを中心に実用化に向けた研究が急速に進んでいる球状トカマクについての注目度・関心の高さが伺えた。

文献：<http://plasma-fusion.energy.kyoto-u.ac.jp/UNIT/index.html>



図2：講演後の集合写真(第32回・高瀬先生のセミナーより。)

エネルギー科学のパブリックアウトリーチのための アクティブラーニング

八尾 健¹, 森下 和功², 森井 孝²

¹京都大学エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

カーボンニュートラルを達成するゼロエミッションのための対象となるエネルギーは、原子力発電と核燃料サイクル技術、各種の再生可能エネルギーに加え、核融合、水素エネルギー、宇宙太陽光発電等ゼロエミッションに貢献する将来のエネルギー、加えて現在の化石燃料の排ガス処理法の改善をも広く含む非常に広範なものである。さらにこれらの専門領域が、複雑に関係しあっており、ゼロエミッションの実現には、幅広い総合的な思考が不可欠である。各研究者の専門が細分化され、幅広い考察を妨げている弊害を取り除き、先端エネルギー科学の確固たる専門分野を有するとともに、専門外の分野においても、深い理解を示す若い人材の育成を行う、パブリックアウトリーチ活動が重要である。そのため、科学者の伝記を教材として、科学者の業績を時間軸に沿って理解し、幅広い科学知識を学修するアクティブラーニングを行った。卓越した業績を上げた科学者は、また幅広い研究を行っている。一人の人間が、幅広い研究を行ったことを実感すれば、若い世代への大いなる刺激にもなるであろう。

2. アクティブラーニング事業の実施

2023年11月13日(月)と16日(木)の2日にわたり、京都大学本部構内総合研究11号館2階215講義室において、原子力や核物理に貢献した科学者であるエンリコ・フェルミの伝記を教材に、京都大学の大学院生、学部学生11名を対象に、アクティブラーニングを行った。最後に、参加者にアンケートを実施した。学生同士が自ら学習するアクティブラーニングの教育形態として、Aグループ：科学技術発展に貢献した人物の人間像に焦点をあて、そこから科学への関心を醸成する教育法、Bグループ：科学技術発展に貢献した人物の業績を中心に科学知識を深める教育法、の2種類を行った。

Aグループでは、アンケートの、①「科学者に興味をもったか」、②「科学に興味をもったか」という2つの項目について、文系学生と理系学生で回答が分かれた。文系学生では①②ともに肯定的な回答だったが、理系学生では①よりも②の方が肯定的な回答であった。この結果から、理系・文系の所属によって物事に対する視点が異なることが再確認された。実際に議論を進める中でも、理系学生は自身の将来像となる科学者に対して、文系学生は身近ではない科学そのものに対して、それぞれ親近感が増している傾向がみられた。

Bグループでは、エンリコ・フェルミの足跡を追いながら、その業績を一つ一つ理解し、科学知識を身に付けることを目指した。従来の学修が、現在という時間軸の一点において、横方向に広がる科学知識を修得していく、いわば横方向の学修になるのに対し、伝記では、時間軸に沿って、一つ一つ科学知識を積み上げていく、いわば縦方向の学修になる。横方向の学修に、縦方向の学修が加わることで、学修の効果が格段に上がることが期待される。結果、理系学生は原子力に関する理解を深めることが十分確認され、非常に有効であった。他方、文系学生では、理系のかなり専門的な内容に理解には、十分到達することが困難なところも見られた。翻って考えると、これは、Aグループの方式が、文系にとって、「理系離れ」を防ぐ有効な方策となることを示すものとも考えられる。

3. 「口頭発表リスト」

・八尾 健、「アクティブラーニングによるエネルギー科学のパブリックアウトリーチ」、令和4年度第2回シンビオ研究談話会、シンビオ社会研究会、2023年3月8日

第二部 活動実績

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
2023年度 共同利用・共同研究
【活動実績】

2023年4月

4月10日－11日 800MHz NMR 技術講習会（参加者数：8名）

4月14日 第1回共同利用運営委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 2023-2024年度 運営委員の紹介
 2. 2023-2024年度 運営委員長の選出
 3. ゼロエミッションエネルギー研究拠点の概要説明
 4. その他

4月21日 第1回共同利用・共同研究計画委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 2023-2024年度 計画委員の紹介
 2. 2023-2024年度 計画委員長の選出
 3. 2023年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動予定
 4. 企画型新カテゴリー（テーマ）追加について
 5. その他

2023年5月

5月11日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・令和5年度第1回シンビオ社会研究会講演会 「先端エネルギー科学への招待」
（研究集会 ZE2023D-2・B-29）（ハイブリッド開催 参加者数：32名）

5月17日 第28回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「Study of fast ion effects on zonal flow generation using Hasegawa-Mima equation」（参加者数：31名）

5月24日 第29回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「疑似アニーリングによるハミルトン系の平衡・安定性解析 ー基礎と応用（1）」（オンライン開催 参加者数：30名）

5月31日 第29回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「疑似アニーリングによるハミルトン系の平衡・安定性解析 ー基礎と応用（2）」（オンライン開催 参加者数：30名）

2023年6月

6月29日 令和5年度エネ理工 ZE 共同研究キックオフ会議（ZE2023B-29）
（参加者数：10名）

2023年7月

- 7月3日 第2回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「第1回期間外申請外申請に対する採否及び配分額原案の作成」
（申請数：3件）
- 7月19日 第2回共同利用運営委員会（メール会議）
「第1回期間外申請外申請に対する採否及び配分額の決定」
（申請数：3件）

2023年8月

- 8月8日 第31回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「ExB Zonal and Vortex Flows in a Magnetic Island; Role of Symmetry
Breaking」（ハイブリッド開催 参加者数：7名）
- 8月30日－9月1日 第14回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム
The 14th International Symposium of Advanced Energy Science
- Research Activities on Zero Emission Energy Network -

- 場所等：
- ・オーラルセッション：対面（京都大学宇治おうばくプラザきはだホール）
および YouTube 配信
 - ・ポスターセッション：対面（京都大学宇治おうばくプラザハイブリッドスペース）
 - ・パラレルセミナー：対面および Zoom

内容： 8月30日－31日：全体会議 基調講演者1名、招待講演者10名、
IAE 講演者1名

【基調講演】

- 吉田善章（自然科学研究機構 核融合科学研究所）

【招待講演】（順不同）

- Gunsu S. YUN（Pohang University of Science and Technology, Korea）
- Rong XIANG（Zhejiang University, China）
- Jean-Philippe COLOMBIER（The Hubert Curien Laboratory, France）
- Atsushi URAKAWA（Delft University of Technology, Netherlands）
- Francisco A. HERNÁNDEZ GONZÁLEZ（Karlsruhe Institute of Technology, Germany）
- 本多 充（京都大学）
- 前川藤夫（日本原子力研究開発機構）
- 宮崎康次（九州大学）
- 吉田恭平（熊本県産業技術センター）
- 藤枝伸宇（大阪公立大学）

【IAE 講演】

- 永田 崇（京都大学）



8月30日ー31日：ポスターセッション

- ZE 研究課題発表：88件
- 学生発表：39件
審査の上、優秀な発表に「Student Poster Award」を授与した。（5件）

9月1日：パラレルセミナーI、II

I: Symposium on Exploring Carbon Negative Energy Science 2023（講演者17名）

II: High-Temperature Plasma Dynamics and Structure Formation Based on Magnetic Field Diversity（講演者5名）

全体会議：252名（対面212名、オンライン40名）

パラレルセミナーI：40名（対面29名、オンライン11名）

パラレルセミナーII：21名（対面13名、オンライン8名）

全期間：276名（対面223名、オンライン53名）

延べ参加者数：462名

9月19日 第3回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2024年度公募原案審議依頼」

9月28日 第3回共同利用運営委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 2023年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動状況について
 2. 2024年度共同利用・共同研究公募について
 3. その他

2023年10月

- 10月12日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・令和5年度第2回シンビオ社会研究会講演会（研究集会 ZE2023D-2）
（ハイブリッド開催 参加者数：26名）
- 10月17日 第4回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2024年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（10月30日に確定し、運営委員会に諮る）
- 10月22日 京都大学エネルギー理工学研究所 第28回公開講演会
（参加者数：100名）
- 10月31日 第4回共同利用運営委員会（メール会議）
「2024年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（11月13日に確定し、教授会、協議員会に諮る）

2023年11月

- 11月13日・16日 シンビオ社会研究会「アクティブラーニング授業」
（研究集会 ZE2023D-2）（参加者数：15名）
- 11月15日 経費執行依頼、成果報告会開催のお知らせ

2023年12月

- 12月1日 2024年度共同利用・共同研究公募開始
- 12月4日 成果報告書と研究概要提出依頼
- 12月12日 口頭発表リスト・論文発表リスト提出依頼
- 12月13日 シンビオ社会研究会令和5年度第1回研究談話会
（研究集会 ZE2023D-2・B-29）（参加者数：29名）

2024年1月

- 1月9日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼
- 1月16日 第32回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「トカマクエネルギーにおける核融合開発」
（オンライン開催 参加者数：50名）
- 1月19日 2024年度共同利用・共同研究公募期日
- 1月23日 第33回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2023D-1）
「トーラスプラズマのアスペクト比がもたらすこと」
（オンライン開催 参加者数：42名）
- 1月26日 第1回ナノ物質熱光科学研究会（参加者数：11名）

1月30日 第5回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2024年度共同利用・共同研究公募申請書 審査依頼」

2024年2月

2月21日 第6回共同利用・共同研究計画委員会（オンライン会議）
「2024年度共同利用・共同研究課題採否と配分額の原案作成」

2024年3月

3月1日 2023年度共同利用・共同研究成果報告書の拠点ホームページへの掲載

3月13日 第5回共同利用運営委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 2024年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
（確定後、教授会、協議員会に諮る）
 2. 2023年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
 3. 2024年度活動計画
 4. 今後の拠点活動に関する意見交換
 5. 2024年度運営委員・計画委員について
 6. その他

3月28日 2023年度共同利用・共同研究成果報告会

方法： オンライン開催（Zoom）

内容： 共同利用・共同研究 研究代表者8名発表（順不同）

- 西村裕志（京都大学生存圏研究所）
- 萩原正規（弘前大学理工学研究科）
- 志波 優（東京農業大学生命科学部分子微生物学科）
- 波多野雄治（富山大学学術研究部理学系）
- 高橋伊久磨（千葉工業大学工学部先端材料工学科）
- 芦川直子（核融合科学研究所ヘリカル研究部）
- 羽島良一（量子科学技術研究開発機構）
- 川染勇人（香川高等専門学校情報工学科）

3月下旬 2024年度共同利用・共同研究公募課題の採択結果（内定）の通知

第三部 その他

2024年度京都大学エネルギー理工学研究所
「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」
共同利用・共同研究の公募要項

目的

本研究拠点は、地球環境問題を抜本的に解決する「ゼロエミッションエネルギー¹」に関するエネルギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。

この主旨に沿って、2024年度の共同利用・共同研究を下記の要項で公募します。

ただし、当研究拠点での共同利用・共同研究による核融合研究に関しては、自然科学研究機構核融合科学研究所が実施する双方向型共同研究に含まれない研究を実施する課題を募集します。

記

1. 公 募 事 項：

ゼロエミッションエネルギーを指向する次の4種類の研究課題を広く公募します。なお、研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の3種類の内のいずれか1種類のみで、かつ1件のみです。また、集会代表者として(D) 研究集会に申請できるのは1件のみです。

※(D)については(A)，(B)，(C)に申請していても申請可能です。

(A) 企画型共同研究

本研究共同利用運営委員会(以後、「運営委員会」と略称)が、既存分野間の融合的な研究を促進することを目的にして企画した課題テーマに基づいて、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(B) 提案型共同利用・共同研究

申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究課題

(C) 共同利用

本研究所の設備・施設を利用する研究計画

(D) 研究集会

ゼロエミッションエネルギー研究に関する研究集会の開催

2. 応 募 資 格：

大学および国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研究所所長が認める者。原則として、所属機関もしくは公的機関による研究倫理教育を受講していること(※必要に応じて受講証明書を提出していただく場合があります)。

3. 応 募 方 法：

応募期間内に、該当する申請書(世話人確認済)をGoogleフォームより提出してください。

GoogleフォームURL：<https://forms.gle/HFmhojX9stqfyaHz5>

問合せ先：

メール：ze-shinsei@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp 電話：(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

¹ 二酸化炭素、有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステム

4. 応募期限：
(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会

2024年1月19日(金) 正午 必着

5. 採否：
採否は、運営委員会の議を経て決定されます。なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続きに従って改めて申請書を提出していただきます。
6. 採否決定通知の時期：2024年3月下旬
7. 研究経費：
予算の範囲内において本研究所で支出します。
8. 旅費：
予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。
9. 保険等の加入：
大学院学生および学部学生等が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育支援協会の学生教育研究災害傷害保険(付帯賠償責任保険を含む)またはこれと同等以上の保険に加入していることが条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生(研究生を含む)、所属を持たない名誉教授および国外からの研究者は「学生教育研究災害傷害保険」又は同等の傷害保険に必ずご加入ください。
10. 施設等の利用：
研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、所内担当者の指示に従ってください。
11. 放射性同位元素や放射線発生装置等の使用：
放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射性同位元素等取扱者およびエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研究所へ登録申請していただきます。ご不明な点は所内の教職員へお問い合わせください。
12. 保健および安全保持に関して：
保健および安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。
13. 知的財産権の取扱いについて：
京都大学発明規程に定めるところによります。
14. 宿泊施設：
研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。
15. 共同利用機器：
共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。
また、Web上(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/summary/application.html) に随時更新データを掲載します。
16. 応募期限以降の応募：
応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。(企画型共同研究を除く)共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。ただしこの場合、審査は年2回(7月初旬および10月初旬を予定)まとめて行いますので、審査に時間を要する場合や研究費・旅費を配分できない場合もあります。可能な限り期間内にご応募ください。また、申請書の「期間外の応募となった理由」の欄に、期間外の応募となった理由を記してください。

17. そ の 他 :

共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー理工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行います。また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただきます。

共同利用機器の複合ビーム・材料実験装置 (DuET) は、2023年度末で運用停止となりました。その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A) 企画型共同研究公募要項

1. 企画型共同研究 :

運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の三つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。

テーマ1 「太陽光・レーザー・バイオ等を利用したエネルギーシステムに関する研究」

- a) ゼロエミッションエネルギーシステムの一つである太陽エネルギー変換システムに関して、発電、蓄電、省エネルギーに関わる高機能有機/無機/生体材料の開発や、精密分析に関する革新的技術の創成を目指す研究課題
- b) 超短パルスレーザーや中赤外レーザー、バイオ技術等を利用した環境・エネルギーに関連する精密分析技術の開発や材料創製、エネルギー生成等を目指す研究課題

テーマ2 「先進原子力システムおよびプラズマ利用に関する研究」

- a) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた受動安全性の高い新しい原子力システム実現の可能性を高める金属/セラミックス材料の創製を目指す研究課題
- b) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ/マイクロ波技術の応用や熱/粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題

テーマ3 「ゼロエミッションエネルギー新領域開拓に関する研究」

「カーボンネガティブ」、「グリーントランスフォーメーション」、または「エネルギー科学に関連したデジタルトランスフォーメーション」に関する研究であり、かつテーマ1、テーマ2に含まれる個別の要素技術に関するものではなく、複数の要素技術や分野の融合に基づいてゼロエミッションエネルギーの新しい学理やシステムの創出を目指す研究課題

2. 研究期間: 1年以内

3. 研究代表者: 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

4. 内容等の説明: 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、テーマ1、テーマ2は60万円、テーマ3は70

万円を上限とします。

5. 研究報告書： 研究代表者は、**2025年1月24日(金)**までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2025年3月上旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただきます。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2025年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2024年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(B) 提案型共同利用・共同研究公募要項

1. 提案型共同利用・共同研究：申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究です。
申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。
2. 研究期間： 1年以内
3. 研究代表者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。
4. 内容等の説明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 研究報告書： 研究代表者は、**2025年1月24日(金)**までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2025年3月上旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2025年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2024年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(C) 共同利用公募要項

1. 共同利用：ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設備・施設を利用する研究計画。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 利用期間：1年以内
3. 利用代表者：所外の研究者。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。
4. 内容等の説明：利用内容、利用期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同利用が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 研究報告書：利用者は、**2025年1月24日(金)**までに共同利用実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2025年3月上旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について：成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について：遠隔地の方は2025年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2024年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(D) 研究集会公募要項

1. 研究集会：ゼロエミッションエネルギーを指向する研究者間の情報交換と交流を促進し、ゼロエミッションエネルギー研究のためのネットワークの構築に資する研究集会。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 開催時期：2024年度内に実施
3. 集会代表者：所外の研究者。なお、同一人が集会代表者として申請できるのは1件のみです。
4. 内容等の説明：研究集会の内容、期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。また、研究集会は当拠点と共催の形をとっていただきます。申請書には、当該研究集会が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における開催費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 成果報告書：利用者は、**2025年1月24日(金)**までに共同利用実施成果報告書(開催概要A4:1枚)を所長へ提出していただきます。また、2025年3月上旬

開催予定の研究成果報告会において、その成果概要を報告していただくことがあります。

6. 旅費について： 遠隔地の方は2025年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2024年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

FY2024 Institute of Advanced Energy, Kyoto University
“Zero-Emission Energy Research Base”
About the Public Offerings of Joint Usage/Joint Research

Purpose

Our research base provides relevant researchers nationwide with advanced and interdisciplinary knowledge/information and access to research facilities/installations possessed by the Kyoto University Institute of Advanced Energy in an effort to promote energy research on Zero-Emission Energy¹ with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2024. With regard to nuclear fusion research through joint usage/joint research at our research base, we are looking for research themes that are not included in the interactive collaborative research carried out by the National Institute for Fusion Science within the National Institute of Natural Science.

Body

1. Description of Public Offerings:

We publicly invite applications for the following four research areas directed towards Zero-Emission Energy: **(A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, (C) Joint usage of facilities, and (D) Research meetings. For (A) – (C), applicants may apply for one category as either a research representative or a user representative. Additionally, applicants may also apply as a meeting representative for (D).**

NOTE: Applicants may apply to (D) in addition to one of (A) – (C).

(A) Planned Joint Research

The applicant proposes research based on the themes set by the Joint Usage Steering Committee of the Institute (hereinafter abbreviated as "Steering Committee") to promote integrated research among existing fields. Research in this category is conducted in collaboration with researchers of the Institute.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research

The applicant proposes a unique research theme, which is conducted jointly with researchers of the Institute.

(C) Joint Usage of Facilities

The applicant proposes a research plan that utilizes the facilities of the Institute.

(D) Research Meetings

The applicant proposes a research meeting on Zero-Emission Energy research hosted jointly with the Institute.

2. Application Qualifications:

Applicants must be researchers of a research institution (e.g., university or a national/public research institute) or persons approved by the Director of the Institute to possess an equivalent research capability. As a general rule, the applicants are required to have already taken the course of research ethics education offered by either his/her affiliated institution or public agencies. (Depending on the situation, he/she may be required to submit the certificate of course completion.)

¹ Energy system that reduces or eliminates carbon dioxide emissions and harmful substances.

3. Application Submissions:

Applications must be submitted through Google Forms during the application period. (After your Key Person has checked the application)

Google Form URL: <https://forms.gle/HFmhojX9stqfyaHz5>

Contact Information:

ze-shinsei@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp Tel: +81-774-38-3413

4. Application Period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon on Friday, January 19, 2024 (JST)

5. Application Results:

The Steering Committee determines and accepts the applications. For themes that span multiple fiscal years, a new application must be submitted each year in accordance to the public offering procedure.

6. Notification of Results:

Successful applicants are notified in late March 2024.

7. Research Expenses:

The Institute provides support within its budget.

8. Travel Expenses:

The Institute provides support within its budget and in accordance to Kyoto University's Travel Expense Regulations.

9. Insurance:

Graduate and undergraduate students, post-doctoral fellows, and industry researchers at the Institute for joint usage/joint research must apply for the Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research (including Incidental Liability Insurance) of the Japan Educational Exchanges and Services or its equivalent. Students (including research students), professors emeritus not belonging to a specific entity, and researchers from abroad whose applied research theme has been adopted, must apply for the "Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research" or its equivalent.

10. Facility Usage:

When using the Institute's facilities, all rules of the Institute and the instructions of the personnel in charge must be followed.

11. Radioactive Isotopes and Radiation Generators:

A person, whose research requires the use of radioactive isotopes or radiation generators, must acquire the qualifications of the Persons Handling Radioactive Isotopes and the Persons Handling X-ray Equipment from his or her home entity prior to coming to the Institute. Additionally, he or she must register compliance with the Institute. Please direct all questions to our faculty or staff.

12. Health and Safety:

All University rules for health and safety must be followed. For details, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

13. Handling of Intellectual Property Rights:

Intellectual property rights are managed as per Kyoto University's Invention Regulations.

14. Accommodations:

Accommodations for researchers are not available. Please use neighboring hotels or the like.

15. Joint use Equipment:

For joint usage facilities and equipment, see Attachments. Additionally, updated information is available on our website.

(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission_e/document/)

16. Applications Submitted after the Application Deadline:

The Institute reserves the right to accept applications after the application deadline. Please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office (except for Planned joint research). Such applications are reviewed twice a year in July and October. It is possible that research and/or travel expenses will not be allocated. To secure funding, please apply during the normal application period. If applying outside the normal period, a justification of why the application cannot be submitted during the normal application period must be written in the "Reason for application outside the normal period " column.

17. Miscellaneous:

Of the items purchased with the joint research funds, equipment other than consumables and small assets are stored at the Institute and the key person in the facility is responsible for management. In addition, equipment and small assets will be registered as assets at Kyoto University and will be returned to Kyoto University after the joint research is complete. The operation of the Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET) was discontinued at the end of FY2023. For other inquiries, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

(A) Planned Joint Research Public Offerings

1. Planned Joint Research:

The Steering Committee selects themes for research to be conducted jointly with the researchers of the Institute. For this fiscal year, the following two themes are selected. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

Theme 1 Energy Systems Using Sunlight/Lasers/Biology

- a) Research on solar energy conversion systems, which are Zero-Emission Energy systems, with the aim of developing high-performance organic / inorganic / biological materials related to power generation, storage, and energy conservation, or innovative technologies.
- b) Research with the aim of developing precise analytical techniques, creating materials to generate energy, or investigating the environment and energy using ultrashort pulse lasers, mid-infrared lasers, or biotechnology.

Theme 2 Advanced Nuclear Power Systems and Plasma Uses

- a) Research with the aim of understanding the interactions between advanced energy materials and plasmas, creating metal/ceramic materials with the potential to realize new nuclear systems possessing a high passive safety, including nuclear fusion, or developing energy sources as social infrastructure.
- b) Research with the aim of creating innovations related to applications of plasma/microwave technologies or using thermal/particle energy for diverse applications of nuclear energy.

Theme 3 Exploring New Frontiers in Zero-Emission Energy Science

Research on Carbon Negative, Green Transformation, or Digital Transformation related to energy science, and not on the development of individual elemental technologies that should be included in Theme 1 and Theme 2, but on the development of new science or systems of Zero-Emission Energy based on the integration of multiple elemental technologies and disciplines.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is six hundred thousand (600,000) JPY for Theme 1 and 2, and seven hundred thousand (700,000) JPY for Theme 3, respectively.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 24, 2025**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2025.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2024 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2025. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research Public Offerings

1. Proposal- based Joint Usage/Joint Research:

A research project proposed by the applicant and conducted jointly with researchers of the Institute. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 24, 2025**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2025.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2024 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2025. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(C) Joint usage of facilities public offerings

1. Joint Usage:

A research plan to utilize the facilities and/or equipment of the Institute in order to promote research oriented toward Zero-Emission Energy. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Use Period:

Less than one year.

3. Use Representatives:

Outside researchers. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Research Report:

The user must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 24, 2025**.

Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2025.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: "This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)." or "This work is (was) supported by the 'ZE Research Program, IAE (Reference No.)'."

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2024 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2025. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(D) Research meetings public offerings

1. Research Meeting:

A research meeting to promote information exchange and communications among researchers studying Zero-Emission Energy and to help establish a network for Zero-Emission Energy research. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. To be Held:

Within FY2024.

3. Meeting Representatives:

Outside researchers. **Note that a person can only apply once as a meeting representative.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research meeting outlines, meeting period, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. In addition, the research meeting must be organized jointly with this research base. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Implementation Result Report:

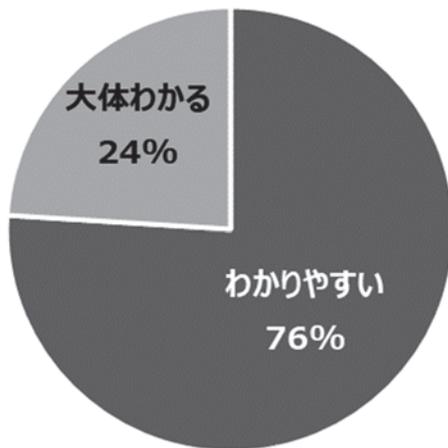
Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday, January 24, 2025**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2025.

6. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2024 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2025. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

2023年度 京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果

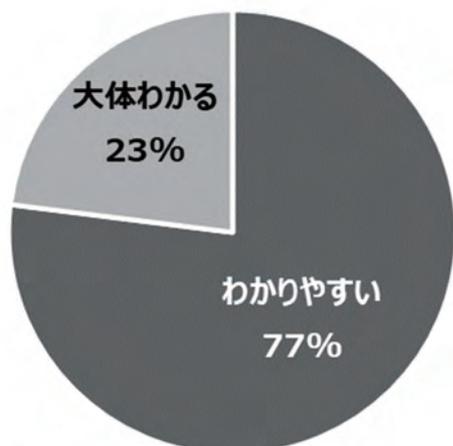
Q1. 共同研究申請書類はわかりやすかったですか？



申請書類に対するご意見・ご要望

- ◆ 特に問題点は見出せませんでした。
- ◆ 書類については特にありません。今のままでよいと思います。
- ◆ 申請内容を Word にしていただいたので記入しやすかったです。
- ◆ Excel ファイルと Word ファイルに分かれて、作成しやすくなりました。ありがとうございました。
- ◆ 2024 年度の申請書の後半（研究目的など）を Word にしていただけたのがよかったです。
- ◆ 申請書が Excel ファイルと Word ファイルに分かれたので、書きやすくなりました。
- ◆ わかりやすい申請書。
- ◆ Excel の申請書は使いにくかったですが、2024 年度から Word も増えて書きやすくなりました。
- ◆ 年々改良され素晴らしいものになっています。
- ◆ 2 ページの制限が付きましたが、簡潔にまとめやすくてよかったですと思います。
- ◆ 来年度から Word での申請書となり、とても作成しやすくなりました。
- ◆ 申請者の研究機関と部局を一緒に記載するかどうか不明確だと思う。Excel の最後に研究組織一覧があるが、研究協力者の所属が研究期間・部局となっているのに対し、先頭の申請者の所属では研究機関のみを記載するように読める。
- ◆ 提案内容の記載が Excel から Word ベースになったため、各段に記載しやすくなった。

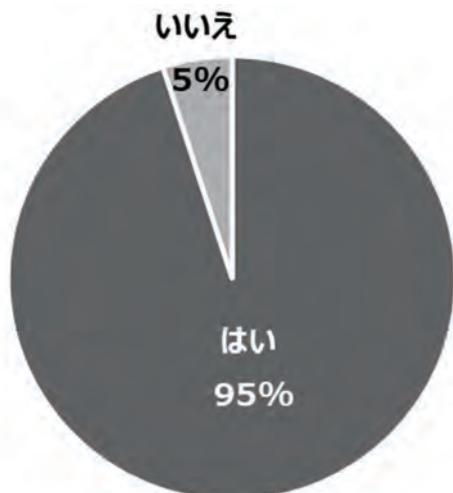
Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですか？



事務手続きに対するご意見・ご要望

- ◆ 今後ともよろしく願いいたします。
- ◆ 事務手続きも分かりやすいです。
- ◆ いつも大変お世話になっております。ありがとうございます。
- ◆ 放射線登録関係で 2023 年度は京大内の認識が統一されていなかったため、手続きに時間がかかったが次年度は問題ないと思われる。
- ◆ 遠方の研究機関に所属しているので物品の写真検収制度はとても助かっております。

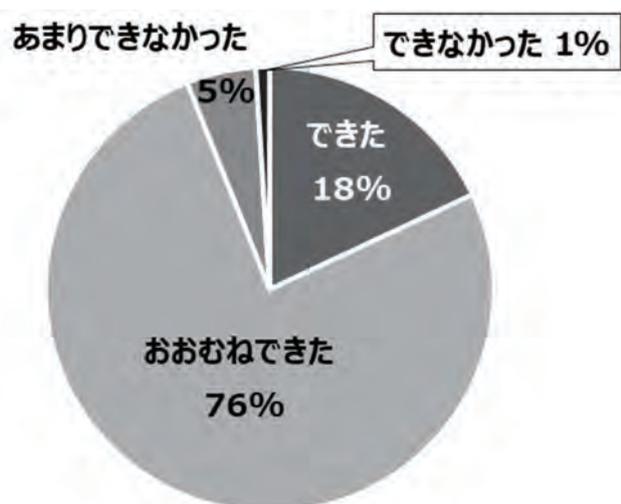
Q3. ゼロエミッションエネルギー研究拠点のホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存知ですか？



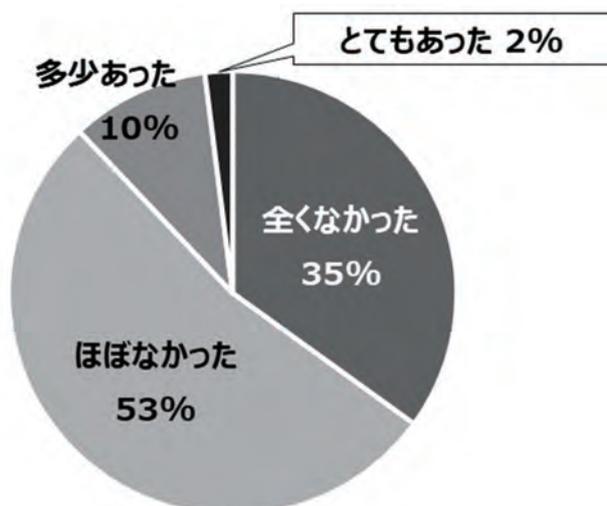
ホームページへのご要望

- ◆ 装置利用料金の一覧を分かりやすい場所に掲載してほしいです。
- ◆ 現状の形式で特にありません。

Q4. 今年度の実際の配分額で共同研究を計画通りに行うことができましたか？

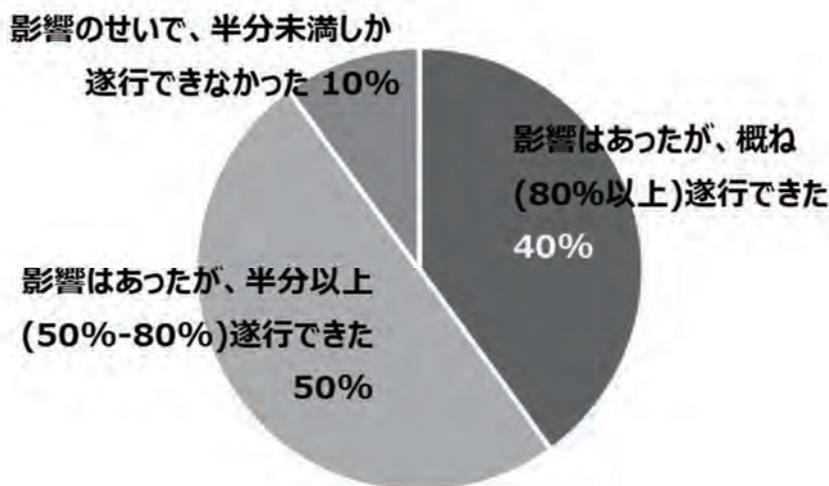


Q5. 新型コロナウイルスの影響による研究活動への遅延や影響等



- ◆ 特にありませんでした。オンライン打ち合わせ等で充分対応できました。
- ◆ 2023年度は影響はほぼなかった。
- ◆ 年度当初は新型コロナウイルスにより研究活動にも制限に制限があった。
- ◆ Face-to-Faceの会合が難しかった。
- ◆ 本件はONLINEを基本とした計画であることから、基本的に影響を受けなかった。

(Q5で「影響があった」と回答された方にお尋ねします) 新型コロナウイルス禍は、共同研究の遂行にどの程度影響しましたか？

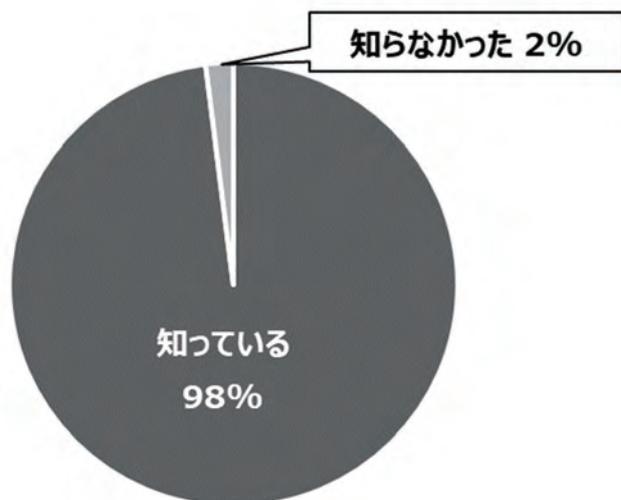


役立ったエネ研(世話人)からのフォロー等をご記入ください。

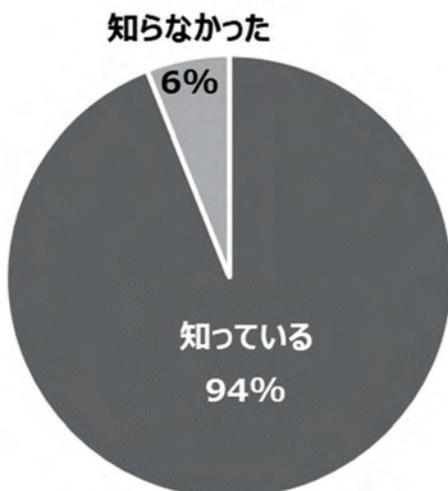
- ◆ 来所・装置利用日程の調整。
- ◆ 論文投稿時に有益なコメントをいただいたおかげで無事に採択されました。
- ◆ 申請書や報告書を丁寧に確認いただきありがとうございます。

- ◆ 永田先生には、本プロジェクトを進めるあたり、NMR 測定、構造解析、ディスカッションをいつも丁寧にしていただき、感謝しております。
- ◆ 化学的な視点から、研究遂行に必要なアドバイスをいただいた。
- ◆ 装置の不具合によって失った実験機会を別日程で保証してくださったこと。
- ◆ 実験試料の保管方法や Lab 装置の利用に関してフレキシブルに対応いただけたことは非常に助かった。
- ◆ 国際シンポジウムの要旨やポスターの作成や、酵素の生産技術において、大変多くのアドバイスをいただいた。
- ◆ 出張での対面打ち合わせやメールに加えて ZOOM でもご対応いただき中嶋先生には大変感謝しています。
- ◆ 研究を進めるうえでの助言、また書類等の修正など多岐にわたりご支援を賜りました。
- ◆ 研究に関する重要なアドバイスを多数いただいた。
- ◆ 実験時に親切に対応していただき、また申請書の作成時にもアドバイスをいただけました。
- ◆ 進捗管理および共同実験者としての実験分担。
- ◆ 使用機器の予約状況を逐一教えていただけたこと。
- ◆ 装置担当者との調整など、研究面だけでなくそれ以外でも色々と丁寧にお世話いただき助かりました。
- ◆ 研究の遂行にあたり相談にのっていただいた。
- ◆ レーザー照射実験を実施するにあたり、世話人の松田先生には照射配位やアライメントの手法、カメラ・レンズの選定など、具体的に指導とご提案をいただき、実験をスムーズに進めることができました。また、光物性の観点から実験結果のコメントをいただき、解析と今後の実験計画を立案する上で大変有益でした。お礼申し上げます。
- ◆ 研究の進行、申請書や報告書の作成等について様々なご助言を頂きました。
- ◆ 全面的な支援を受けた。
- ◆ 測定等をしていただきました。ありがとうございました。
- ◆ 予算執行のアドバイス。
- ◆ 事前の実験条件確認や現場での応急対応。
- ◆ 世話人が所属している研究室が作製した試料を提供していただいた (MTA も締結)。これにより、本研究の迅速な進行に役立った。
- ◆ 共同利用機器の使用にあたり、迅速な対応をしてくださった。
- ◆ 報告書の記載・作製に研究会開催経費を使用する自由度を与えていただき、報告者に参加者の意見をいれるなど、新しいスタイルのセミナーを実施することができている。

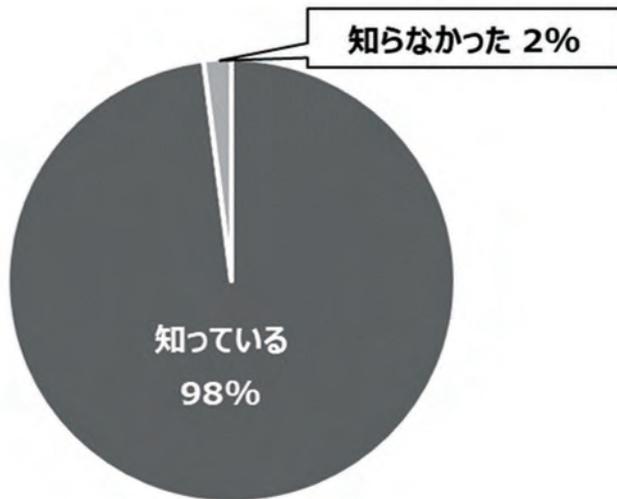
Q6. 物品購入の際に10万円以上の商品は備品として登録される場合があること、10万円未満でも換金性物品は少額資産として登録される場合があることをご存知でしたか？



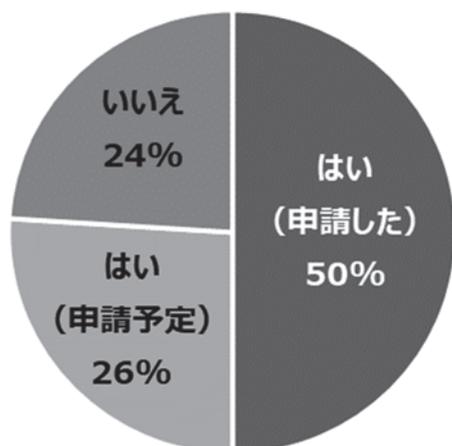
Q7. 共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー理工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行うこと、また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただくことをご存じでしたか？



Q8. 旅費申請した公共交通機関以外での来所はできないことをご存じでしたか？



Q9. 来年度の共同研究公募にも申請を予定されていますか？



その他、今後のゼロエミッションエネルギー研究拠点活動に対するご意見・ご要望がありましたら、ご記入ください。

- ◆ 引き続きよろしく願っています。
- ◆ 電気代の節約のためか、掲載されている共同利用装置が長期シャットダウンされていたりします。特に高真空系の装置は稼働していないと必ず不具合が出ますので、共同利用装置に掲載されていてもいざというときに使えない可能性が高いです。常時使用していない装置を共同利用のために世話人一人でメンテナンスするもの大変でしょうから、掲載する利用機器を見直したほうが良いと思います。
- ◆ 今後も、ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動が発展することを願っております。
- ◆ 国際シンポの開催時期が、大学の入試業務や科研費申請時期と重なるので、できれば遅らせてほしい。
- ◆ エネ研（中嶋先生）との共同研究は非常に有意義であり（共著論文を取りまとめ中）、ゼロエミッションエネルギーのプログラムが続くことを期待しています。
- ◆ 次年度の申請をしました。引き続き宜しく願っています。
- ◆ 毎年ありがたく活用させていただいています。研究活動を維持する生命線ですので、長く継続していただけることを期待します。
- ◆ 本活動は、研究科を中心とした自由度が必ずしも多くない部局の研究者に研究所・センターレベルの企画を行う自由度を付与いただけることは貴重である。一方、当該研究所のスタッフの負担が増えることは留意する必要はあるが、両者が実質的に連携・協力する文化の醸成することが期待される。

