# ANNUAL REPORT 2017

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

# 平成29年度



エネルギー理工学研究所が平成23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」は平成27年度に第1期を終了し、皆様のご支援のも と、平成28年から第2期を無事に開始しました。今年度(平成29年度)末で2年目 が終了することとなり、今回その成果報告会を実施する運びとなりました。今年度も 100件近い応募をいただき、共同利用・共同研究をこれまで以上に発展させることがで きました。この間、本拠点活動に対して多大なご支援とご協力を賜りましたことに、厚 く御礼申し上げます。

「ゼロエミッションエネルギー」とは、「CO<sub>2</sub>などを含む環境に影響を与える副産物 を可能な限り放出しないエネルギー」を意味していると考えています。本拠点は、その ようなエネルギーを目指す研究を通して、自然の営みを深く理解するとともに、幅広い 基礎学術や先端科学の創出に貢献することを目指しています。その実現にあたっては、 限られた分野の発想だけからでは困難であり、異なった分野の連携や融合から生まれる 新しい概念や、それを通したイノベーションの開拓が求められます。一方、そのような 異分野交流は、他分野に対しての価値を認識したり共有したりしてはじめて成立するこ とから、想像以上に容易でないことも事実です。本拠点はそれを積極的に行うプラット ホームとしての役割を果たすとともに、新しい問題にチャレンジする環境を醸成する使 命があると考えています。

これから第2期拠点活動も中盤に差し掛かりますが、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。

> 平成30年3月 京都大学エネルギー理工学研究所 所長 岸本泰明

平成30年3月7日(水) 京都大学宇治キャンパス エネルギー理工学研究所 北4号棟 大会議室

### 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 平成29年度 共同利用・共同研究成果報告会 【プログラム】

(受付開始 9:30)

#### 開会の辞

10:00 – 10:05 岸本泰明 エネルギー理工学研究所 所長

#### セッション 1 座長:門 信一郎

- 10:05 10:30 鵜飼重治(代理報告:大野直子) (北海道大学大学院工学研究院材料科学部門:A-23) 「ニッケル基 ODS 超合金の原子炉適用性評価」
- 10:30 10:50 畑 幸一(神戸大学大学院海事科学研究科: B-10) 「高温液体金属における熱流動に関する研究(その3)」
- 10:50 11:10 伊庭野健造(大阪大学大学院工学研究科: B-1) 「核融合炉内の過渡現象様負荷による タングステン材料の壁面損耗の理解」
- 11:10-11:30 休憩

#### セッション 2 座長:永田 崇

- 11:30 11:50 沼田宗典(京都府立大学大学院生命環境科学研究科: B-16) 「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」
- 11:50 12:10 堀内正隆(北海道医療大学薬学部:B-31) 「低コストなカードランシートに固定した 人工マルチドメイン型酵素の開発」

#### 12:10 – 14:00 昼食 (13:30 より希望者には「ヘリオトロン」 装置」 見学会)

#### セッション 3 座長:森下和功

14:00 – 14:25 中道 勝(代理報告:金 宰煥)(量子科学技術研究開発機構 核融合エネルギー研究開発部門六ヶ所核融合研究所:A-12) 「核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材における 軽元素化学状態の解明」

- 14:25 14:45 三宅正男(京都大学大学院エネルギー科学研究科: C-2) 「電析タングステン含有膜の機械的特性の評価」
- 14:45 15:05 小野田 晃(大阪大学大学院工学研究科: B-33) 「超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の 集合構造制御と DNA ナノ構造との複合化」
- 15:05 15:25 休憩

#### セッション 4 座長:南 貴司

15:25 – 15:45 毛利真一郎(立命館大学理工学部電気電子工学科:B-5) 「原子層材料と窒化物半導体の融合による 革新的エネルギー変換デバイスの創生」

15:45 – 16:05 上原和也(日本原子力研究開発機構原子力科学研究所: C-6) 「ヘリオトロン」に於ける磁場対応型プローブによる周辺計測と 高周波加熱の研究 III —磁場中静電プローブによる イオン温度測定の原理等」

#### 閉会の辞

16:05 – 16:10 野平俊之 共同利用・共同研究計画委員会 委員長

## 目 次

# 

# 第三部 その他 219 平成 30 年度 公募案内 221 平成 29 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果 226

# 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

#### <u>(A)企画型共同研究</u>

1. 揮発性金属フラックスと凝固精製を用いた太陽電池用シリコンインゴットの製造

(ZE29A-1) .....12

- 安田幸司 京都大学大学院エネルギー科学研究科
- 3. 原子炉構造材の強度劣化評価に資する照射欠陥-転位相互作用の研究(ZE29A-3) ……16 福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
- 4. 酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の光誘起電子移動反応(ZE29A-4) ………18 高島 弘 奈良女子大学理学部化学生命環境学科
- 5. 色素-金属ナノ粒子複合膜における 光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果(ZE29A-5)……20
   米村弘明 崇城大学工学部ナノサイエンス学科

- 高温タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす
   He及び重イオン同時照射重畳効果(ZE29A-8) ………26
  - 大矢恭久 静岡大学学術院理学領域
- バイオマスの高度利用に向けたリグニンの縮合型構造の解析(ZE29A-9) ……28 福島和彦(松下泰幸) 名古屋大学大学院生命農学研究科

11. TEM 試験片サイズの中性子照射後微小試験片評価を

目的とした熱拡散率/陽電子寿命測定技術開発(ZE29A-11)……32 秋吉優史 大阪府立大学工学研究科

- 12. 核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材における軽元素化学状態の解明(ZE29A-12)…34 中道 勝 量子科学技術研究開発機構
- 13. 光機能性原子層ヘテロ構造の開発(ZE29A-13)
   36

   宮田耕充
   首都大学東京大学院理工学研究科
- 14. 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(ZE29A-14) ·······38

   坂口裕樹
   鳥取大学大学院工学研究科
- 15. 高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の水素同位体透過挙動(ZE29A-15)……40 近田拓未 静岡大学学術院理学領域
- 16. ナノインデンテーションとレーザー超音波による タングステン繊維強化材料(Wf/W)のマイクロスケール弾性特性評価(ZE29A-16)…42 Lee Heun Tae 大阪大学大学院工学研究科
- 17. 計算物質科学による低次元機能性ナノ物質の物質設計(ZE29A-17)

   岡田 晋 筑波大学数理物質系
- 18. 核融合炉第一壁およびダイバータ材料中の

水素同位体滞留・透過挙動に及ぼす高温照射の影響(ZE29A-18) ……46 波多野雄治 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

- 19. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果(ZE29A-19) …………48

   安田和弘
   九州大学大学院工学研究院
- 20. 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(ZE29A-20) ………50

#### 蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科

21. EPMA-SXES による先進的トリチウム増殖材料中の

Liの価電子のエネルギー状態分析に関する研究(ZE29A-21) ……52 佐々木一哉 弘前大学大学院理工学研究科

22. 有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した有機-無機ハイブリッド膜の開発(ZE29A-22)・54
 秋山 毅 滋賀県立大学工学部

- 23. ニッケル基 ODS 超合金の原子炉適用性評価(ZE29A-23)
   56

   鵜飼重治
   北海道大学大学院工学研究院
- 24. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する

- 25. 先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究(ZE29A-25)
   60

   長谷川晃
   東北大学大学院工学研究科
- 26. 軟X線トモグラフィーの高度化によるヘリカル軸RFP配位への 自己組織化のダイナミクス解明とモデル化(ZE29A-26) ……62 政宗貞男 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
- 27. 慣性静電閉じ込め装置における陰極内電位分布の研究(ZE29A-27)
   64

   内海倫明
   東海大学工学部原子力工学科
- 28. 核融合炉におけるダイバータプラズマ照射下の
   タングステン材料の水素同位体吸蔵機構解明(ZE29A-28) ·······66
   上田良夫
   大阪大学大学院工学研究科
- 29. 高純度低放射化バナジウム合金の低温延性に及ぼす

```
クロム濃度とチタン濃度の効果(ZE29A-29)………68
長坂琢也 核融合科学研究所ヘリカル研究部
```

- 30. DNA-無機ハイブリッドナノ材料を利用した光エネルギー変換システム(ZE29A-30) …70 山名一成 兵庫県立大学大学院工学研究科
- 31. 照射導入点欠陥クラスターの焼鈍時の安定性に関する実験的評価(ZE29A-31) ………72 實川資朗 福島工業高等専門学校機械工学科
- 32. AI 添加 ODS 鋼モデル合金粉末中における酸化物粒子の動的析出挙動(ZE29A-32) ……74
   岩田憲幸 久留米工業高等専門学校材料工学科
- 33. 超微小引張試験法によるイオン照射された

低放射化フェライト鋼の機械的特性評価(ZE29A-33) …………76

#### 安堂正己 量子科学技術研究開発機構

損傷速度効果のモデル計算と実験による研究(ZE29A-24) ………58

山本琢也 University of California Santa Barbara, U.S.A.

35. 繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下における

タングステンの損傷形成機構に関する研究(その6)(ZE29A-35)……80 江里幸一郎 量子科学技術研究開発機構

36. バイオリファイナリーのための超高感度 NMR によるリグニン及び

リグニンー糖複合体の構造解析(ZE29A-36) ………82

渡辺隆司 京都大学生存圈研究所

#### (B)提案型共同利用・共同研究

- 37. 核融合炉内の過渡現象様負荷によるタングステン材料の壁面損耗の理解(ZE29B-1) …84 伊庭野健造 大阪大学大学院工学研究科
- 38. シリコン炭化物材料のイオン照射誘起欠陥生成機構の解明(ZE29B-2) ……86
   土屋 文 名城大学理工学部

 39. RNA 変異導入による細胞内エネルギー産生システムの制御(ZE29B-3) ………88

 福田将虎
 福岡大学理学部

41. 原子層材料と窒化物半導体の融合による

47. 赤外自由電子レーザーを用いたガーネットシンチレータの

無輻射失活過程に関する研究(ZE29B-11) ……… 104 北浦 守 山形大学理学部

48. ヘリウムガスバブル成長に起因するプルサーマル燃料のスエリング抑制(ZE29B-12)・106
 芹澤弘幸
 日本原子力研究開発機構

49. 核融合プラズマにおける原子発光線のデジタルイメージング分光計測(ZE29B-13)…108
 入江 克 早稲田大学理工学術院

50. 個別太陽光システムの大量導入に関する技術的・経済的研究(ZE29B-14) …………… 110Long BunInstitute of Technology of Cambodia, Cambodia

51. 狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による 電子バンチ長評価の研究(ZE29B-15) ……… 112 清 紀弘 産業技術総合研究所分析計測標準研究部門

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(ZE29B-16) …… 114 沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科

- 53. 細胞内エネルギー代謝に関係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(ZE29B-17) ……… 116

佐藤慎一 京都大学物質 – 細胞統合システム拠点

- 55. 食品産業における大気圧プラズマジェットの応用(ZE29B-19)
   120

   松浦寛人
   大阪府立大学研究推進機構放射線研究センター
- 56. イオン照射誘起 dewetting による金属ナノ粒子/誘電体基板界面の 微細組織と STEM/EELS による表面プラズモン測定(ZE29B-20) ………… 122 柴山環樹 北海道大学大学院工学研究院
- 57. 高効率エネルギー変換機能を有するバネ型有機分子の構造ひずみと

力応答の単一分子レベル制御(ZE29B-21) ………… 124

塩足亮隼 東京大学大学院新領域創成科学研究科

58. ヘリオトロンJ装置における Hel 発光分布のトモグラフィー再構築

プログラムの開発(ZE29B-22) ………126

川染勇人 香川高等専門学校情報工学科

 59. タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果(ZE29B-23)
 128

 佐藤紘一
 鹿児島大学学術研究院

60. 溶存ガスの表面誘起水和構造制御によるポーラス電極を用いた

高効率 CO2 還元(ZE29B-24) ……130

深見一弘 京都大学大学院工学研究科

62. ヘリオトロンJにおける高速軟X線カメラによる

バルーニングモードの研究(ZE29B-26) ………134 武村勇輝 核融合科学研究所高密度プラズマ物理研究系

63. 低放射化フェライト鋼の照射下ミクロ構造変化の
 応答性に関する計算機シミュレーション研究(ZE29B-27) ………136
 渡辺淑之
 遺子科学技術研究開発機構

65. ナノインデンテーション試験法を用いた MEMS 用シリコンの

機械特性評価に関する研究(ZE29B-29) ……… 140 中田隼矢 岐阜大学教育学部

67. 低コストなカードランシートに固定した人工マルチドメイン型酵素の開発(ZE29B-31)・144
 堀内正隆 北海道医療大学薬学部

69. 超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の集合構造制御と

核酸ナノ構造との複合化(ZE29B-33) ………148

小野田晃 大阪大学大学院工学研究科

72. 超音波誘導型細胞質内物質導入法による細胞内取り込み・放出過程の解析(ZE29B-36)・154 大槻高史 岡山大学大学院自然科学研究科

73. 高強度レーザーによる高エネルギー密度プラズマ生成のための
 サブµmオーダの構造性ターゲットの創製(ZE29B-37) ………156
 岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科

75. ゼロエミッションエネルギーを指向した低酸素腫瘍選択的 BNCT 薬剤の開発(ZE29B-39)…160 宇都義浩 徳島大学大学院社会産業理工学研究部

76. プラズマ対向材料の熱・粒子負荷特性に及ぼす高エネルギーイオン照射の影響(ZE29B-40) 162 徳永和俊 九州大学応用力学研究所

 78. SiC/SiC 複合材の高温腐食(ZE29B-42)
 166

 下田一哉
 物質・材料研究機構構造材料研究拠点

79. ミトコンドリア膜電位維持にかかわる新規ポリペプチド uORF13p の

分子機構の解明(ZE29B-43) ……168

相澤康則 東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター

80. 高温プラズマでの乱流計測のための多チャンネル分光計測システムの開発(ZE29B-44)・170
 藤澤彰英 九州大学応用力学研究所

81. Sarawak における再生可能エネルギーによる電力供給と

```
住民の QOL に関する研究(ZE29B-45) ………… 172
```

Nasrudin Abd Rahim Unversity of Malaya, Malaysia

82. 高エネルギー中性粒子ビーム入射を用いた外部運動量制御に基づく

プラズマ流速に関する研究(ZE29B-46) ………174

中嶋洋輔 筑波大学数理物質系

 83. トーラスプラズマのトロイダル・ポロイダル方向2点における 電子サイクロトロン波放射信号の相関計測(ZE29B-47) ………176
 吉村泰夫 核融合科学研究所へリカル研究部

84. 熱・電磁場揺らぎで駆動するソフトマターイオントロニクス素子(ZE29B-48) ……… 178
 米藏誠哲 琉球大学理学部

87. カスケード損傷下における格子間原子集合体の一次元運動機構の

実験的検証(ZE29B-51) ……184

佐藤裕樹 広島工業大学知能機械工学科

#### <u>(C)共同利用</u>

88. フェムト秒レーザー誘起プラズモニック近接場を利用した

ナノ加工法の開発 (ZE29C-1) ······186

#### 宮地悟代 東京農工大学大学院工学研究院

- 90. 自由電子レーザー光刺激による光生物反応の研究(ZE29C-3)190早川恭史日本大学量子科学研究所

91. 中赤外自由電子レーザーを用いた選択的分子振動励起による

完全有機系材料の燐光制御(ZE29C-4)………192

吉田恭平 熊本大学先端科学研究部

 92.
 トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析(ZE29C-5)
 194

 永島芳彦
 九州大学応用力学研究所

 93. ヘリオトロン J に於ける磁場対応ダブルプローブによる

 周辺計測と高周波加熱の研究 III (ZE29C-6)

 上原和也

 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所

 95. KUFEL を用いた固体の非線形効果(ZE29C-8)
 200

 入澤明典
 大阪大学産業科学研究所

 96. ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究(ZE29C-9) ……… 202 矢嶋美幸 核融合科学研究所ヘリカル研究部

98. 軽水炉圧力容器鋼の工学的寿命を律速する

 Late Blooming Phase の物性調査(ZE29C-11)…………206

 松川義孝
 東北大学金属材料研究所

#### <u>(D)研究集会</u>

99. 核エネルギー材料開発に向けた高エネルギー粒子線照射場基礎研究の新展開
 (ゼロエミッションエネルギー研究会)(ZE29D-1) ………… 208
 永井康介
 東北大学金属材料研究所

# 揮発性金属フラックスと凝固精製を用いた

# 太陽電池用シリコンインゴットの製造

安田幸司<sup>1,2</sup>,野平俊之<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学環境安全保健機構 <sup>2</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究背景

太陽電池は地球環境にやさしい新エネルギーとして、導入が急激に進んでいる。しかし、太陽電池 級 Si の量産法である Siemens 法は、元来半導体チップ等に用いる 11N~12N の超高純度 Si の製造法で あり、生産性やエネルギー効率が低いという、プロセス固有の欠点がある。そのため、太陽電池級 Si を高い生産性で製造できる新製錬プロセスの開発が重要な課題となっている。

固体状態と液体状態の Si が平衡する際には、不純物は液相側へ濃縮されることが多く、それゆえに 液体 Si や液体 Si-Al 合金から固体 Si を析出させる際には凝固精製が可能となる。特に、Si の析出温度 が低下することで固液間での不純物の分配係数が低下し、凝固精製の効果が大きくなることも報告さ れている。最近では、Al との合金以外にも Cu 合金、Sn 合金、Fe 合金を用いた場合にも、Si の凝固精 製が可能であると報告されている。

筆者らは近年の研究において、溶融塩中へ浸漬させることにより、蒸気圧の高い Zn であっても高温 における蒸発が大幅に抑えられ、液相として反応フラックスに用いることが可能であることを見出し ている。そこで、金属 Zn を揮発性金属フラックスに用い、安価な金属級 Si を出発原料とした、新規 で高効率な太陽電池級 Si 製造法の開発を目的とした研究を行っている。昨年度は、液体 Si-Zn 合金か らの Si 析出時における不純物の分配係数の熱力学計算、ならびに液体 Si-Zn 合金からの Si 析出実験ま で進捗を行った。今年度は、液体 Si-Zn 合金から析出させた Si について、卓上結晶育成装置で2回の フローティングゾーン(浮遊帯域精製法)処理を行うことでシリコンインゴットの作製を行い、グロ 一放電質量分析法(GD-MS)と燃焼-IR 法による残留不純物分析を行ったので報告する。

#### 2. 実験方法

Zn は蒸気圧が高く、高温で液体 Si-Zn 合金を調整することは 通常難しいが、筆者らの過去の研究により、溶融塩中へ浸漬し た状態では蒸発が大きく抑えられることが明らかとなっている ため、合金の調製と冷却は溶融塩中で行った。まず、カーボン るつぼ内で事前に真空乾燥させた CaCl2 を 1123 K の Ar 雰囲気 下で溶融させた。次に、カーボン管を浴に挿入し、そこから、 Zn、金属級 Si (MG-Si、純度 2N)の順に投入して液体 4.5at%Si -Zn 合金を生成させた。その後、1123 K から 20 時間かけて 723 Kまで炉冷し、そこで5時間保持した後、さらに20時間かけて 室温まで炉冷した。その結果、Zn マトリックス中に固体 Si 粒 が析出した合金塊を得た。次いで、回収した合金塊を塩酸へ浸 漬し、Znを溶解させて析出 Siを回収した(試料(A))。さらに、 得られた Si をめのう乳鉢で解砕し、ふるいを用いて 100 µm 以 下の粉末だけを回収した。粉末は 6.0×107 Pa の圧力で等静圧圧 縮成形によりペレット状にした後、卓上結晶育成装置を用いて 3 mm/hの速度で2回のフローティングゾーン処理を行い、シリ コンインゴットを得た(試料(B))。



図1 液体 Si-Zn 合金からの Si 析出 実験の装置図.

#### 3. 実験結果

図3(a)と3(b)に、試料(A)と試料(B)の写真をそれぞれ示す。 試料(A)は最大で1mmの粒径を有する金属光沢を持った灰色の粒状、試料(B)は同じく金属光沢を有する直径 5-10mmの灰 色の塊であった。投入した金属級Si、試料(A)および試料(B) の不純物濃度分析を行った結果を表1に示す。液体Si-Zn合 金から固体Siを析出する際には、Al、Ca、Fe、Tiなどの金属 元素だけでなく、通常の凝固精製では除去の難しいBや、P、 OやCなどの軽元素に対しても効果的な除去確認された。フ ローティングゾーン処理を行うと、これらの不純物に加え、 析出Si中の空隙に残留していた310ppmwのZnも除去され、 低純度のMG-Siからでも金属不純物1ppmw以下のSiインゴ ットを作製することができた。インゴット中でC含有量が増 加していたのは、切断時に刃のダイヤモンド成分が混入した ためである。



図 2 フローティングゾーン装置の 模式図



図3 回収した(a)析出Si粒子(試料A) と(b)Siインゴット(試料B)の写真

表1 金属級 Si、析出 Si 粒子、Si インゴット中 における不純物濃度.

不純物	不純物濃度 / ppmw					
	MG-Si	析出 Si	インゴット	太陽電池級 Si の許容量		
В	11	0.6	1.9	0.1-0.3		
Р	96	32	13	0.03-0.14		
С	2300	87	250	< 10		
0	400	77	10	<i>ca.</i> 30		
Al	770	< 0.5	0.05	< 0.1		
Ca	210	< 0.5	< 0.01	< 0.2		
Fe	1900	13	0.11	< 0.1		
Ti	150	< 0.1	< 0.01	< 0.001		
Zn	< 1	310	< 0.01			

[口頭発表リスト]

- (1) 「溶融 CaCl<sub>2</sub>中での液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時における降温速度の影響」、馬元嘉、井戸 彬文、安田幸司、野平俊之、第 77 回マテリアルズ・テーラリング研究会[ポスター発表]、軽井 沢、平成 29 年 7 月 27 日~29 日.
- (2) "Production of Silicon Ingot for Solar Cells Utilizing Volatile Metal Flux and Solidification Refining" Kouji Yasuda, Yuanjia Ma, Akifumi Ido, Zhong Ming, Rika Hagiwara and Toshiyuki Nohira, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science - Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy - (Invited presentation), Uji, Japan, 5-7 September, 2017.
- (3) 「溶融 CaCl<sub>2</sub>中における液体 Zn 陰極上での SiO<sub>2</sub>電解還元反応」、安田幸司、馬元嘉、井戸彬文、 萩原理加、本間敬之、野平俊之、第 41 回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-、京都大学、 平成 29 年 11 月 21 日~22 日.

## 活性汚泥常在性細菌由来のバイオマスの分析と活用

武田穰1,近藤敬子2,柏原大輔1,片平正人2

<sup>1</sup>横浜国立大学大学院工学研究院 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 背景·目的

グルコースの重合体であるセルロースは植物や菌類 の形態形成に関与し、現存量の突出したバイオマスであ る。ただし、セルロースには生体内で分解されないとい う欠点がある。医療分野において多用されているもう一 つの構造多糖としては甲殻類や昆虫の外骨格成分であ るキチン(*N*アセチルグルコサミンの重合体)と、その 脱アセチル化物であるキトサンがある。キチンは生体内 で酵素分解(リゾチームによる分解)されることから、 生体適合性の高いインプラント素材としての有用性が ある。ハイドロゲルを形成するキトサンには消炎性や抗 菌性などの生理活性が認められプラスター素材として 有用である。医療分野におけるセルロースとキチン・キ



図1 T. nivea の TEM 像

トサンの応用には、それぞれの物性と生理的特性に起因する限界がある。それらの克服を目指してこれらの多糖の中間的構造と性質を持った多糖、すなわちグルコース・(ルアセチル)グルコサミン共重合体の開発が試みられてきた。我々は活性汚泥由来の糸状性細菌(*Thiothrix nivea*)のマイクロチューブ(図1)が、グルコース・グルコサミン交互共重合体(GG)を主鎖とする多糖からなることを発見し、さらにこれを希塩酸で処理するとGGが得られ、さらに無水酢酸処理でルアセチル化物(NGG)が得られることを見出している(図2)。本研究では、NGGのハイドロゲルを作成し、そのリゾチーム分解性を評価することでインプラント素材としての可能性を探ることとした。

これに加え、2011 年に新たにマイクロチューブ形成活性汚泥細菌として認知された Sphaerotilus montanus のマイクロチューブの調製と化学組成の分析も行い、同マイクロチューブの新規性を確かめることとした。



図2 NGGの調製手順

#### 2. 方法·結果

GG は中性から塩基性下では凝集・沈殿するが、酸性下ではアミノ基のイオン化に基づく静電的反発 力により溶解する。GG を酢酸存在下で溶解した状態で徐々に乾燥させるとシート状のGG が得られる。 GG シートは中性から塩基性下ではハイドロゲルとして存在し得るが酸性下では速やかに崩壊・溶解す

る。飽和濃度の炭酸水素ナトリウム存在下で GG ハイドロゲルに対し無水酢酸を 添加することにより、GG ハイドロゲルが得られたと N-アセチル化を試みた。得 られたハイドロゲルは酸性下でも崩壊しなかったことから、NGG ハイドロゲルが 得られたと考えられた。このハイドロゲルにアセチル基が導入されていることを NMR 測定によって確認した。さらに、紫外線吸収スペクトルの解析により、ほ ぼすべてのアミノ基がアセチル化されていることを確認した。NGG ハイドロゲル にリゾチームを作用させると2週間後には崩壊がもたらされ(図3)、生体内にお ける分解の可能性が示された。リゾチームによる分解が巨視的な崩壊に留まらず 分子レベルでの完全分解に及ぶことを確かめるため、GG ハイドロゲルパーティ クルの懸濁を作成し、リゾチーム添加の影響を調べた。経時的に(0-383h)酵素 反応液を回収し、含まれる単糖およびオリゴ糖を対応する誘導体(ABEE 化物) に変換した。その変化を逆相 HPLC 分析で追跡した(図4)。分解の進行ととも に二つの誘導体(A,B)のピークが増大したことから、これらが NGG のリゾチ ーム分解物由来の誘導体と予想された。これらの誘導体の保持時間はグルコース



図3 NGG の崩



酵素反応液由来の誘導体の HPLC パターン 図4

ト基材として応用可能である。 S. montanus のマイクロチューブについては既知 のマイクロチューブに比べ熱に不安定であることが判明した。構成要素はグルコース、グルコサミン、

とキトサンが同じ作用機作によって分解されるこ

とが明らかとなった。すなわち、NGG はインプラン



[論文発表リスト]

M. Takeda, K. Kondo, S. Sanda, D. Kan, I.K. Borges, I. Suzuki, M. Katahira, "Enzymatic degradation of 1. β-1,4-linked N-acetylglucosaminoglucan prepared from *Thiothrix nivea*", International Journal of Biological Macromolecules, in press.

[口頭発表リスト]

- 三田, 浜口, 近藤, 片平, 武田, "硫黄酸化細菌由来の B-1,4-N-アセチルグルコサミノグルカンのリゾ 1. チーム感受性",日本生物工学会,2017年9月,東京(ポスター)
- D. Kashiwabara, K. Kondo, S. Sanda, Y. Kawasaki, A. Fijiwara, M. Katahira, M. Takeda, "Structural 2. analysis of the microtube formed by Sphaerotilus montanus", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, 2017 年 9 月, 京都 (ポスター)

(-GkNAc-Glc-GlcNAc-Glc-GlcNAc-Glc-)<sub>n</sub> Lysozyme GlcNAc-Glc-GlcNAc-Glc  $\times n$  + GlcNAc-Glc  $\times n$ 図5 NGG に対するリゾチームの作

# 原子炉構造材の強度劣化評価に資する 照射欠陥-転位相互作用の研究

福元謙一<sup>1</sup>, 松原正典<sup>2</sup>, 木村晃彦<sup>3</sup>, 藪内聖皓<sup>3</sup>

<sup>1</sup>福井大学附属国際原子力工学研究所 <sup>2</sup>福井大学大学院工学研究科,<sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

現在も CO2 ゼロエミッションエネルギーとして原子力発電が利用されているが、その多くが高経年 化に直面している状況である。ベースロード電源として今後も運転期間の延長による利用が検討され ており、そのためには原子炉構造材の中性子照射損傷に起因する材料劣化事象(照射脆化・硬化や照 射誘起応力腐食割れなど)の正確な評価が求められている。現在、材料強度変化などの予測を行う上 では、中性子照射に伴う欠陥組織発達の定量化が必要であり、これらのデータの蓄積も充実しつつあ るが、硬化量を算定する上で各組織要素の硬化因子の導出には統計的な根拠のみによる場合が多く、 直接的に測定されていない。各組織要素の直接的な硬化因子を測定することにより計算機シミュレー ションによる損傷組織発達に適正な硬化因子の重みを加えることにより、高精度の定量的な組織硬化 量評価が可能となり、照射硬化・脆化による材料健全性評価手法の構築が可能となる。

本研究では、炉内構造物として使用されている SUS304 を用いた基礎研究に主眼を置き、微視的スケールで動的に観察できる TEM 内引張「その場」観察法を用いることによって室温における運動転位と 照射欠陥との相互作用を観察した。また転位論に従い、部分転位間に働くせん断応力を算出することに よって、オロワンの硬化式と関連付けて転位運動に対するフランクループの障害物強度因子を定量的に 求めることを目的とした。

#### 2. 実験

試料には、SUS304の0.2mm 厚圧延材から、11.5mm×2.5mmの形状に機械加工して、1373Kで2時間の 熱処理をした。Tenupol-5 で電解研磨を行うことにより不均一な試験片の表面を均一化した。Fe<sup>3+</sup>イオ ンを照射温度573K、加速電圧6.4MeVの条件にて、照射量2dpaまで照射温度300℃と400℃で照射した。 照射後、Tenupol-5 での電解研磨法にて試料を作製しTEM内引張ホルダーEM-Z01297Tを用いて透過 型電子顕微鏡JEM-2100TMで200keVの加速電圧で常温にて引張試験を行いながら、試料薄膜内の転位 運動の動的「その場」観察を行い、デジタル動画を記録した。

#### 3. 結果および考察

今回照射した SUS304 において運動転位がフランクループに pinning される様子を図 1 に示す。この pinning 時に部分転位の Trailing に働く応力は図 2 の転位論で定義される式 1 の部分転位間に働く力の 関係式を用いて算出することができ、図 1 (a)においては 220MPa、図 1 (b)においては 400MPa となった。 図(1)中において b1, b2:部分転位のバーガースベクトル、D1, D2:制動力、A/r:部分転位間に働く反 発力、 $\gamma$ :積層欠陥エネルギー、B,C:外部からの力である。

 $D_2 + \gamma = A/r + C$  (Leading),  $D_1 + A/r = \gamma + B$  (Trailing) …(1) 得られた転位に働く応力はすべり面上のせん断応力であるので、式(2)のオロワンの式を用いて、  $\tau = aub(Nd)^{0.5}$ …(2)



図1 6.4MeV Fe<sup>3+</sup> 2dpa まで照射した SUS304 における転 位照射温度(a)300℃, (b)400℃





ないが、これは電解研磨の工程で研磨し た表面位置が損傷ピークから外れている 可能性がある。また図 1(b)の場合は観察 位置が粒界割れの亀裂近傍であり、欠陥 密度の測定が困難であったため障害物強 度因子 α の算出はできていない。しかし 一般的に見れば欠陥サイズが大きくなる につれて欠陥の pinning から転位が解放さ れるのに必要である unpinning 応力が上昇 していることが考えられる。この Unpinning 応力は Trailing 部分転位に働く応力で あり、すべり運動開始後は応力が上昇す る傾向にあり、これは Unpinning するには 応力の蓄積が必要であることを示唆して いる。照射量の増加に伴い、照射欠陥の 平均直径および密度は増加するので結果 として障害物強度 αの増加に繋がるが、 欠陥サイズと密度は一定の損傷量で飽和 してしまうため α 値の分布もそれらと比 例して飽和すると予測される。しかし分 子動力学 (MD) の研究から、室温で観察 される部分転位がフランクループと相互

作用する場合は反応に複数パターンがあること、また相互作用はループの晶癖面、反応温度、ループ サイズに依存することが示されている。図1(b)では後続の転位が同じ個所で再び pinning されているた め、ループをせん断する相互作用が生じたと考えられる。したがって、それらの要素を考慮した上で 障害物強度因子αを算出していく必要があり、今後はサイズ依存性の定量評価をデータ拡充によって 示していくことが求められる。

[口頭発表リスト]

- 松原正典,東郷広一,鬼塚貴志,石神龍也,福元謙一, "In-situ observation study of dislocation channel formation in tensile test for ion irradiated stainless steels", ICMST-Shenzhen 2016,平成 28 年 11 月, 中国
- 2. 松原正典, 東郷広一, 福元謙一, 鬼塚貴志, 石神龍哉, "イオン照射したステンレス鋼における運動 転位と照射欠陥の相互作用", 金属学会北信越支部講演会, 平成 28 年 12 月, 金沢市

# 酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の

### 光誘起電子移動反応

高島弘<sup>1</sup>, 岡口咲希<sup>1</sup>, 中田栄司<sup>2</sup>

<sup>1</sup>奈良女子大学理学部化学生命環境学科 <sup>2</sup>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新規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・酵素とその活性中心へ特異的に結合する小分子(活性阻 害剤)の作用機序に着目して、光増感剤(photosensitizer)を基体とした金属錯体と酵素からなる複合体の 構築と、その多段階的な光誘起電子移動・エネルギー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カルボニックアンヒドラーゼ(CA)やキモトリプシン(CHT)に着 目し、その活性中心への特異的化学修飾によって人工的な酵素複合体を構築した。これにより、反応 系への電子アクセプターの添加によって、生体内電子移動反応において重要な反応中間体(蛋白質ラ ジカル種)の安定な生成が可能となり、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 蛋白質の新規反応活性発現、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有意義な基礎的 知見を与えると期待される。

#### 2. 実験および結果

光増感作用や発光特性を有する金属錯体の活性中心への導入と、その光電子移動・エネルギー移動反応解析を行うにあたり、金属錯体の設計と合成については、図1のような錯体を一例として、CAへの結合部位を1つまたは複数有するトリス(2,2'-ビピリジン)型ルテニウム(II)錯体をいくつか合成した。その他、CHTとの結合が可能なルテニウム錯体の合成も行い、複合体形成を行った。次に、調製したCA-金属錯体複合体に対し、メチルビオローゲン( $MV^{2+}$ )を電子受容体として用いたときの光誘起電子移動反応について検討した(図2)。10 mM リン酸緩衝液(pH = 7.0)を用いて調製した複合体水溶液に、 $MV^{2+}$ を添加した。ルテニウム錯体のMLCT吸収極大波長で光励起し、過渡吸収スペクトル測定を行った。すべてのルテニウム錯体で450 nmにMLCTブリーチングに由来するシグナルが観測され、その寿命から電子移動消光反応速度定数 $k_q$ を求めた。また、複数の CA 結合部位を導入したルテニウム錯体においては、410

nm 付近に CA 中のチロシン残基(Tvr 6)から光誘起電子移動反



図1 光増感金属錯体とCA 複合体模式図

応後に生じた Ru(III)錯体への分子内電子移動反応(IET)によるものと考えられる、蛋白質内チロシンラジカル Tyr 6<sup>++</sup>に由来するシグナルを観測した(図2)。これは最も結合部位数の多いルテニウム錯体

#### ZE29A-4

では、複合体形成割合が増大し効率的に蛋白質内電子移動 反応が進行することで、チロシンラジカルの観測が可能と なったためであると考えられる。

さらに、ルテニウム以外の発光性金属錯体としてイリジ ウム(III)錯体に着目し、ポリピリジン型混合配位子を含む 種々の錯体をマイクロ波合成によって調製した(図3)。 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、励起三重項状態由来の発光 機構を明らかにした。

これらの成果の一部については、学会で口頭発表し、今 年度の原著論文として学術雑誌に投稿済みである。

[共同研究との関連性]

金属錯体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、蛋白質試薬、金属錯体を合成するための一般試薬、質量分 析を行う際に必要となる分析用試薬、試料溶液調製の際に必要となる各種 ガラス器具類が期間を通じて不足していたため、研究経費はすべて消耗品 の購入に充てた。

[論文発表リスト]

- Mikiko Suwa, Narumi Imamura, Pirika Awano, <u>Eiji Nakata, Hiroshi</u> <u>Takashima</u>, "Photoinduced elecron-transfer reactions of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-based carbonic anhydrase inhibitors tethering plural binding sites", *J. Phys. Org. Chem.*,2018, in press..
- Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Natsumi Kato, Nobuko Kanehisa, Tsuyoshi Inoue, <u>Eiji Nakata, Hiroshi Takashima</u>, "Study of the triplet excited states and DFT calculations of iridium(III) complexes with mixed ligands", J. Mol. Struct., 2018, 投稿済み(査読中).

[口頭発表リスト]

- 1) 吉川直和,加藤なつみ,山崎祥子,金久展子,井上 豪,高島 <u>弘</u>, "ポリピリジン配位子を含むル テニウム(II)錯体の三重項状態と遷移状態の研究",平成 29 年度日本結晶学会年会および会員総会, 2017 年 11 月 3 日, JMS アステールプラザ広島
- 2) 岡口咲希,<u>高島</u><u>弘</u>,"シクロデキストリンを用いたタンパク質活性中心への金属ポルフィリンの 導入と光特性", 錯体化学会第67回討論会,2017年9月16日,北海道大学札幌キャンパス
- 3) <u>高島</u><u>弘</u>,岡口咲希,加藤なつみ,"シクロデキストリンを用いた酵素活性中心への金属ポルフィリンの導入と光特性",第15回ホストーゲスト・超分子化学シンポジウム,2017年6月3日,立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- 4) 岡口咲希,加藤なつみ,高島<u>弘</u>, "シクロデキストリンを用いた金属ポルフィリンのタンパク質活性中心への導入と光特性",第15回ホストーゲスト・超分子化学シンポジウム,2017年6月3日,立命館大学びわこ・くさつキャンパス,ポスター



図2 光電子移動反応スキームと過渡吸収 スペクトルによるラジカル種の観測



図3 発光性 Ir(III)錯体の 励起三重項計算

# 色素-金属ナノ粒子複合膜における光電流に及ぼす磁場と 金属ナノ粒子の効果

米村弘明<sup>1</sup>,朝倉ななみ<sup>1</sup>,二岡優子<sup>2</sup>,山田淳<sup>3</sup>,坂口浩司<sup>4</sup>

「崇城大学工学部ナノサイエンス学科
 <sup>2</sup>九州大学大学院工学府材料物性工学専攻
 <sup>3</sup>九州大学大学院工学研究院応用化学部門
 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

現在使用されているシリコン材料を用いた太陽電池に対し、光吸収層(光電変換層)に有機化合物 を用いた有機薄膜太陽電池が大学や企業において活発に研究されている。今後、有機薄膜太陽電池は 実用化されると考えられている。ただし、問題点は低いエネルギー変換効率と劣化に対する耐久性が 低いため寿命が短いことである。

我々はこれまで、様々なドナー(D)-アクセプター(A)連結化合物を用いて光誘起電子移動反応を 研究し、光生成ビラジカルの減衰速度に対する磁場効果を検討してきた。また、光機能材料への応用 として、導電性ポリマーや D-A 連結化合物を用いた光電気化学反応に対する磁場効果も報告してきた。 これらの研究は、有機薄膜太陽電池の変換効率向上を目指すために必要な反応機構の理解に有益な情 報を与えることができる。

一方、金ナノ粒子(AuNP)や銀ナノ粒子(AgNP)などの金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)という光学特性を持つことが知られ、LSPR による増強電場が有機薄膜太陽電池の変換効率 向上に有用なことが報告されている。この研究背景を踏まえ、我々もポルフィリン-AgNP 複合膜の光 電流に及ぼす AgNP の影響について報告してきた。さらに、蛍光や光電流や3重項-3重項励起子消滅 に基づく光アップコンバージョン(PUC-TTA)に対するこれらの金属ナノ粒子の LSPR の効果につい て報告してきた。さらに、最近、PUC-TTA に対する磁場の効果についても報告している。

そこで、本年度では太陽光における近赤外領域の光を有効に活用するために、以下の検討を行った。 三重項-三重項消滅(TTA)に PUC-TTA 発光に及ぼす磁場の影響を検討したので報告する

1 重項励起子分裂(Singlet exciton fission; SF)とは、1 重項励起子と基底状態の分子から半分以下のエネ ルギーをもつ3 重項励起子を2 つ生成する現象である。吸収された光子1 個に対して励起状態を2 個 発生できるため、理論上光電変換効率が200%の有機薄膜太陽電池が作製できると期待されている。実 際に、一重項励起子分裂に基づく有機薄膜太陽電池において100%を超える109%の外部量子効率が報 告されており、有用性が確かめられている。

そこで、本年度ではSFによる有機薄膜太陽電池の光電変換効率の向上を図るために、ルブレン(Rub) 薄膜における1重項励起子分裂に対する金属ナノ粒子(AgNP)と磁場の効果を検討したので報告する。

#### 2. 実験

中央に切込を入れた親水化ガラス基板を、カチオン性ポリマーであ るポリエチレンイミン(PEI)水溶液に浸漬させることで PEI 被覆した。 この基板を、粒径約 50 nm のクエン酸保護 AgNP 水分散液に浸漬させ ることで AgNP を静電吸着により担持した。浸漬後、基板を窒素気流 で乾燥させ、裏面と切込の片側の AgNP を拭き取った。窒素置換した グローブボックス中で、この基板に Rub(図1)溶液をスピンコート することで、Rub 薄膜を形成させた。切込に沿って基板を半分に割り、 AgNP の添加・無添加の基板を作製した。作製した基板の消失スペク トルと Rub の蛍光スペクトルを測定した。次に、印加磁場を変化させ



図1 Rubの化学構造式

#### ZE29A-5

ながら蛍光測定を行い、印加磁場による蛍光強度の変化を観測した。励起光には CW レーザー(532 nm) を用いた。磁場効果は、磁場を印加したときの蛍光のピーク強度(I(B))と無磁場下での蛍光のピーク 強度(I(0))を用いて、式(1)により評価した。

$$Q(\%) = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \quad (1)$$

#### 結果と考察

AgNP 添加・無添加の Rub 基板 (glass/Rub/PEI/glass、glass/Rub/AgNP/PEI/glass)の蛍光測定を行い、 蛍光強度を比較した。AgNP を添加した場合は無添加の場合に比較して蛍光強度が増大した(図2)。 消失スペクトルにおいて、AgNP の凝集体由来のプラズモン吸収と Rub の吸収の重なりがあり、AgNP の凝集体由来の LSPR による増強電場によって Rub の  $S_0 \rightarrow S_1$  励起過程が促進されたためと考えられる。 AgNP のプラズモン吸収と Rub の蛍光波長域(550 nm~650 nm)との重なりは小さく、AgNP による消光 効果は小さいと考えられる。

次に、Rub 基板、Rub-AgNP 複合膜基板(glass/Rub/PEI/glass、glass/Rub/AgNP/PEI/glass)における蛍 光強度に対する磁場効果を測定した(図3)。Rub 基板、Rub-AgNP 複合膜基板において印加する磁場 強度が大きくなるほど、大きな正のQ値(式(1))が得られた。SF の過程で三重項-三重項対の多重項 のエネルギー準位が外部磁場によって分裂し、SF が抑制されたためである。また、Q値は AgNP の有 無によって変化しなかった。

以上の結果から、AgNP 添加により Rubrene の励起過程が促進され、一重項励起子の生成量を増加させることで SF により生成する三重項励起子も増加することがわかった。





[論文発表リスト]

- H. Yonemura, Y. Futaoka, T. Taniguchi, H. Sakaguchi, S. Yamada, "Effect of Silver Nanoparticle on Singlet Exciton Fission in Rubrene Films", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 654, 209–213, 2017 (22 Nov).
- H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, "Effect of Gold Nanoparticle on Photon Upconversion based on Sensitized Triplet–Triplet annihilation in Polymer Films", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 654, 196–200, 2017 (22 Nov).

# 省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発

清水正毅<sup>1</sup>, 坂口浩司<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都工芸繊維大学分子化学系 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究科

#### 1. はじめに

有機 EL 素子は、自発光、高速応答、薄型、広視野角、低電圧駆動、高輝度、高視認性など表示素子 として理想的な特徴を数多く有している。また、バックライトを光源とする液晶ディスプレイがカラ ーフィルターを使って光源からの発光の一部しか利用していないのに対し、有機分子の自発光を礎と する有機 EL 素子の電力効率は液晶のそれをはるかに上回る。また有機 EL 素子を光源とする照明機器 は、極薄、軽量、フレキシブル、面発光光源などの無機 LED とは異なるポテンシャルを有し、さらに 白熱灯より高い電力効率、蛍光灯に必要な水銀が不要など環境に優しい特徴をいくつも備えている。 したがって、有機 EL 素子の革新はゼロミッションエネルギーに直結する重要課題の一つである。有機 EL 素子は固体素子なので、その発展には当然のことながら「固体状態で高効率発光する発光材料」の 革新が必須である。

これまでに我々は、2,5-ジアミノテレフタル酸ジェステルが固体状態において効率良く緑色~黄色の 蛍光を示すことを明らかにしている(*Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 4084–4089)。このジェステルの励起 状態への遷移は、アミノ基からアルコキシカルボニル基への分子内電荷移動によることがわかってい る。したがって、電子供与基であるアミノ基をアルコキシ基に変えることにより、発光色の短波長化 が実現できると期待される。そこで、本研究ではアルコキシ基を電子供与基とするテレフタル酸ジメ チル1を合成し、この発光団が固体状態において効率よく青色蛍光を示すことを明らかにした。また、 この発光団を主鎖の一部として含む高分子 2 の合成を行い、青色蛍光性の高分子薄膜を創出すること ができた。以下概要を報告する。



#### 2. 2,5-ジアルコキシテレフタル酸ジメチル1の合成

テレフタル酸ジメチル1は、市販のビス(メトキシカルボニル)シクロヘキサンジオンを *N*-クロロ スクシンイミドで芳香環化して対応するヒドロキノンへと導いたのち、これをヨウ化メチルもしくは ヨウ化イソプロピルでアルキル化することにより、収率よく合成した(スキーム1)。



スキーム1

ZE29A-6

#### 3. 2,5-ジアルコキシテレフタル酸ジメチル1の光物性

合成した **1a** のトルエン溶液の紫 外-可視吸収スペクトルを、対応する ジフェニルアミノ誘導体のそれと一 緒に右に示す。アミノ基がメトキシ 基に代わることにより、分子内電荷 移動遷移に基づく吸収極大が、予想 通り短波長シフト(85 nm)している ことがわかった。

続いて、1a および 1b のトルエン 溶液、PMMA フィルムに分散した状態、および粉末状態での発光特性を 表1に示す。いずれの状態において も1a および 1b は、期待通り、アミ ノ基誘導体の発光色よりも短波長の



青色蛍光を示すことが明らかとなった。メトキシ体 1a の固体状態における発光量子収率は 0.33-0.36 と中程度であったが、イソプロポキシ体 1b の固体状態における量子収率は 0.57-0.63 と 良好な値であった。すなわち、アルコキシ基を嵩高くすると、固体状態での発光量子収率が向上す ることが明らかとなった。発光団であるテレフタル酸部位の近接が、嵩高いアルコキシ基の存在に より妨げられて、その結果デクスター機構によるエネルギー失活などが抑制されたためと考えてい る。

1	In toluene		In PMMA film		In powder	
	$\lambda_{\mathrm{em}}\left(\mathrm{nm} ight)$	Φ	$\lambda_{\mathrm{em}} \left( \mathrm{nm} \right)$	Φ	$\lambda_{\mathrm{em}} \left( \mathrm{nm} \right)$	Φ
1a	402	0.57	402	0.33	413	0.36
1b	410	0.69	409	0.57	413	0.63

表1 3.2,5-ジアルコキシテレフタル酸ジメチル1の光物性

ジイソプロポキシテレフタル酸ジエステルが、高分子薄膜中において効率よく青色発光することがわかったので、2,5-ジイソプロポキシテレフタル酸、テレフタル酸およびブチレングリコールとの共重合を、2,5-ジイソプロポキシテレフタル酸およびテレフタル酸の仕込み比を1:1にして行い、開発した発光団を主鎖の一部として含む高分子2を合成した。2のトルエン溶液は、発光極大波長414 nm、発光量子収率0.72で、効率よく青色発光した。また、スピンコート法により調製した2の薄膜も、発光極大波長420 nm、発光量子収率0.46で青色発光することが明らかとなった。

今後は、テレフタル酸部位の連結基に電荷輸送性原子団を導入することにより、電荷注入性・輸送 性の付与された発光性高分子薄膜の創製を進めて行く予定である。

[論文発表リスト]

Masaki Shimizu, Ryosuke Shigitani, Takumi Kinoshita, and Hiroshi Sakaguchi, "Design and Characterization of 2,5-Dialkoxyterephthalates as Efficient Blue Emitters in the Solid State", 投稿準備中

[口頭発表リスト]

Masaki Shimizu, Ryosuke Shigitani, Takumi Kinoshita, and Hiroshi Sakaguchi, "Design and Characterization of 2,5-Dialkoxyterephthalates as Efficient Blue Emitters in the Solid State", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science-Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy-, 2017.09.05-07, Kyoto University, Uji,  $\# \pi \not a \not b$ -

# NMR を用いたヒドロニウム溶媒和イオン液体の機構解明

北田敦<sup>1</sup>, 片平正人<sup>2</sup>, 深見一弘<sup>1</sup>, 永田崇<sup>2</sup>, 才村正幸<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

イオン液体は、非プロトン性イオン液体、プロトン性イオン液体、 溶媒和イオン液体,無機イオン液体の4種類に分類される。我々はプ ロトン性かつ溶媒和イオン液体である、「ヒドロニウム溶媒和イオン液 体」という新物質の合成に成功した。振動分光測定から、構造式は [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·18C6]Tf<sub>2</sub>N (Tf=CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)であり、図1に示すようにヒドロニウム イオン(H<sub>3</sub>O<sup>†</sup>)をクラウンエーテル 18-crown-6 (18C6)で溶媒和した構造 を取ると推察された。また、酸性度を評価したところハメットの酸度 関数で H<sub>0</sub>=-4.4 と強い酸性を示すことを明らかにした。酸性イオン液 体のうち、ブレンステッド酸性イオン液体は酸触媒やバイオマス、燃 料電池など幅広い分野での応用が期待されている。本研究課題で は、ヒドロニウム溶媒和イオン液体の構造が図1のようになってい ることを決定する目的と、強酸性の発現機構について知見を得る目 的のために、1次元 NMR 測定およびパルス磁場勾配 NMR 測定を

#### 2. 実験

行った。

HTf<sub>2</sub>N と各クラウンエーテルをモル比 1:1 で超純水に投入し、 500 rpm, 50 °C で 1 日攪拌した。次に、混合試料をダイアフラムポ ンプで 50 °C で 3 日減圧乾燥した。得られた試料について、元素分 析、カールフィッシャー滴定、IR、<sup>1</sup>H NMR による同定を行っ た。自己拡散係数測定には JNM-ECA600 FT NMR (JEOL)を用い、 温度 75 °C の溶融[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·18C6]Tf<sub>2</sub>N について測定した(融点は 68-70 °C)。外部標準は重 DMSO (99.9at%D, Aldrich)を、NMR チュー ブは二重筒型(シゲミ, SC-002)を用いた。H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 18C6 の自己拡 散係数測定を<sup>1</sup>H NMR, Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>のそれを<sup>19</sup>F NMR を用いて行った。 磁場勾配パルス幅  $\delta$  = 8 ms, 拡散時間  $\Delta$  = 0.1 s, 磁場勾配パルス強 度 g = 0.02–0.3 T m<sup>-1</sup> にて測定した。

#### 結果と考察

図 2 に 1 次元 NMR の結果を示す。図 2 a の <sup>1</sup>H NMR の結果から、 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンが 11ppm に存在し、クラウンエーテルのプロトンが 3ppm 付近にいるとわかる。面積比は 1:8 で組成と一致した。図 2 b の <sup>13</sup>C NMR の結果から、Tf<sub>2</sub>N アニオンの炭素が 120ppm 付近に CF<sub>3</sub> 基として存在し、面積比 1:2:2:1 で quartet になっており、一方 クラウンエーテルの炭素が 70ppm 付近に singlet として存在し、







 $H_3O^+$ の高速回転により炭素が等価になっているとわかった。面積比は 2:12 であり、組成と一致した。図 3 c の <sup>19</sup>F NMR の結果から、Tf<sub>2</sub>N は負の電荷を帯び、イオン化しているとわかった。

#### ZE29A-7

溶融状態 (75 °C) における $H_3O^+$ , 18C6, および $T_{\rm E}N^-$ の自己拡散係数 (図3の傾き) は、それぞれ3.6×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, 2.4×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, 2.6×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>と見積もられた。プロトン輸率は0.58であり、プロトン伝導度は1.37 mS cm<sup>-1</sup>となった。また、電離度の尺度となるイオン性はNMRデータから $\Lambda_{\rm imp}/\Lambda_{\rm NMR}$ =0.53となり、従来のイオン液体と同様の電離度を持つことがわかった。

図3の結果から、リガンドである18C6よりも溶媒和 されているヒドロニウム由来のプロトンの方が1.5倍 速く移動するという、ホッピング伝導を確認した。こ れは、リガンドと中心金属イオンの自己拡散係数が同 じでビークル機構のみ発現する従来の溶媒和イオン 液体とは異なる。また、NMRやラマン分光においてフ リーな中性分子に由来するピークが観測されないこ とから、プロトン性イオン液体におけるホッピング機 構とも異なる。18C6-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>間における配位子交換が速 い(置換活性すなわちlabileである)ことが、ホッピン グ機構および強酸性の発現に関与すると推察している。



図3 エコーシグナル減衰をStejskal式により 解析し、負の傾きを自己拡散係数とした結果の プロット

[論文発表リスト]

(1) A. Kitada, S. Takeoka, K. Kintsu, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Murase,

"A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity" *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (3), H121-H127 (2018).

[口頭発表リスト]

<u>•Atsushi Kitada</u>, Shun Takeoka, Kohei Kintsu, <u>Kazuhiro Fukami</u>, Kuniaki Murase
 "An Equimolar Ternary Molten Mixture of Crownether-Water-Imide Superacid: A Hydronium Solvate Ionic Liquid with Strong Acidity", International Society of Electrochemistry (ISE) 68th Annual Meeting 2017/8/30, Providence, RI, USA

(2) Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira "A Hydronium Solvate Ionic Liquid"

The 8th International Symposium of Advanced Energy Science 2017/9/6, 京都大学宇治キャンパス, ポスター

(3) <u>北田</u> 敦、竹岡 駿、近都康平、<u>深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人</u>、邑瀬邦明 "ヒドロニウム溶媒和イオン液体の基礎物性"

2017年電気化学会秋季大会,2017/9/10,長崎大学文教地区キャンパス

- (4) <u>北田</u>敦、近都康平、竹岡 駿、<u>深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人</u>、邑瀬邦明 "ヒドロニウム溶媒和イオン液体におけるホッピング伝導"
  - 第8回イオン液体討論会,2017/11/24,東京農工大学小金井キャンパス,ポスター

# 高温タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす

## He 及び重イオン同時照射重畳効果

大矢恭久<sup>1</sup>, 東奎介<sup>2</sup>, 戸苅陽大<sup>2</sup>, 周啓来<sup>2</sup>, 宮澤俊義<sup>3</sup>, 近藤創介<sup>4</sup>, 檜木達也<sup>4</sup>

<sup>1</sup>静岡大学学術院理学領域
 <sup>2</sup>静岡大学大学院総合科学技術研究科
 <sup>3</sup>静岡大学技術部
 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

将来の核融合炉プラズマ対向材として検討されているタングステン(W)には、DT 核融合反応によっ て中性子及び水素同位体等の高エネルギーイオンが直接プラズマ対向壁に入射するため、W 中には高 密度の照射損傷が形成・分布するとともに中性子との核変換によりバルクに渡り He が滞留し、He バ ブルを形成する。特に核融合炉環境に近い高温では、照射損傷の成長・回復とともに He がダイナミッ クスに動くことで大きな He バブルへ成長する。He バブルは水素同位体の拡散障壁として働き、水素 同位体滞留挙動に大きく寄与する。これらの複合効果により、実機における W 中の水素同位体の滞留 挙動は複雑になることが予想される。そこで本研究では、DuET 装置を用いて同時に Fe<sup>3+</sup>と He<sup>+</sup>を照射 した W 試料に、重水素イオン照射およびプラズマ照射後、昇温脱離実験を行い、W 中の水素同位体滞 留挙動に及ぼす He 滞留及び照射損傷生成の重畳効果について検討した。

#### 2. 実験手順

試料として、アライドマテリアル社製歪取加工済 W (6 mm<sup>o</sup>, 0.5mm<sup>b</sup>)を用いた。不純物除去を目的として加熱処理を高真空下(< 10<sup>6</sup> Pa)にて 1173 K で 30 分間行った。これらの試料に対し、核変換 He と照射損傷生成の影響を考慮するため、DuET 装置を用いて 6.4 MeV の Fe<sup>3+</sup>を 0.1 - 0.3 dpa まで、201 keV - 1 MeV の He<sup>+</sup>をフルエンス 2.2 - 6.6×10<sup>18</sup> He<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> (10 appm He / dpa)となるように室温で照射した。これらの試料に対し、静岡大学にて 1 keV の D<sub>2</sub><sup>+</sup>をフラックス 1.0×10<sup>18</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、フルエンス 1.0×10<sup>22</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> まで室温でイオン照射し、昇温速度 0.5 K s<sup>-1</sup>で室温から 1173 K の範囲で昇温脱離実験(TDS)を行った。また、同試料に対して東北大学にて 100 eV D<sup>+</sup>をフラックス 5.0×10<sup>21</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>、フルエンス 1.1×10<sup>24</sup> D<sup>+</sup> m<sup>-2</sup> まで 100℃でプラズマ照射し、同様に TDS を行い、重水素滞留挙動について評価した。

#### 3. 結果·考察

図1に Fe-He 同時照射試料及び Fe 単独照射試 料における D<sub>2</sub> TDS スペクトルを示す。400 K の Peak 1 は表面吸着、転位ループ及び He バブルか らの放出、600 K の Peak 2 は原子空孔からの放 出、800 K の Peak 3 はボイドからの放出であると それぞれ帰属した。Fe 照射量が 0.1 dpa の試料で は、Fe-He 同時照射した試料における Peak 3 の重 水素滞留量が減少していることがわかった。これ は、He 照射により形成した He バブルによって 重水素の拡散が抑制されたためだと考えられる。 一方で、Fe-He 同時照射試料では照射量の増加に 伴って、Peak 3 の重水素滞留量が増加した。これ は、He バブルによって重水素の拡散が抑制され る一方で、Fe 照射によって形成されたボイドの



図 1 Fe-He 同時照射 W および Fe 単独照射 W における D<sub>2</sub> TDS スペクトル

#### ZE29A-8

増加とともに、そこに捕捉される重水素も増加 することが示唆された。

図2に Fe-He 同時照射及び Fe 単独照射後、 D<sup>+</sup>プラズマ照射した W における D<sub>2</sub> TDS スペ クトルを示す。D<sup>+</sup>プラズマ照射試料では、D<sub>2</sub><sup>+</sup> イオン照射と比べて低エネルギーかつ高フラ ックスであるので、表面の欠陥から順に捕捉さ れていく。そのため、図1のD<sub>2</sub>TDSスペクト ルと比較して、原子空孔による重水素の捕捉で ある Peak 2 の重水素滞留量の増加が顕著であ ることがわかる。また、Fe-He 同時照射及び Fe 単独照射試料で比較すると、D<sub>2</sub>+イオン照射試 料と同様に、D<sup>+</sup>プラズマ照射試料においても重 水素滞留量の減少が見られた。特に、プラズマ 照射試料では、Peak 3 だけでなく Peak 2 にお ける重水素滞留量の減少も見られた。これは、 上述のようにプラズマ照射時では、重水素が表 面の欠陥から順に捕捉されるため、Fe-He 同時



図2 Fe-He 同時照射および Fe 単独照射後、D<sup>+</sup>プラズマ 照射した W における D<sub>2</sub> TDS スペクトル

照射によって形成した He バブルによって重水素の拡散が抑制されることで、重水素イオン照射時より も顕著に重水素滞留量が減少するためだと示唆された。また、Fe-He 同時照射量を増加させることで、 プラズマ照射試料においても重水素滞留量が増加することがわかった。

これらの結果から、He 照射によって形成された He バブルによって重水素のバルク方向への拡散が 抑制されるために、Fe 単独照射試料よりも Fe-He 同時照射試料における重水素滞留量が減少すると考 えられる。一方で、Fe-He 同時照射量の増加に伴って Fe 照射によって形成された欠陥に捕捉される重 水素が増加し、Fe-He 同時照射高照射量時ではボイドや原子空孔に捕捉される重水素滞留量が増加す ることが示唆された。特にプラズマ照射試料においては、重水素が表面の欠陥から捕捉されていくた め原子空孔に捕捉される重水素滞留量の増加が顕著であった。今後は、He フルエンスを変えて、100 appm He / dpa にすることで He 滞留による影響についてより詳細に検討するとともに、高温同時照射 を実施することで欠陥の集合・回復や He バブル成長の重畳効果が重水素滞留挙動に及ぼす影響につて 評価する予定である。

[口頭発表リスト]

1) 東奎介、植村有希、桜田翔大、藤田啓恵、周啓来、吉田直亮、外山健、近藤創介、檜木達也、桒原 竜弥、大野哲靖、近田拓未、大矢恭久、「重イオン照射タングステン中重水素滞留挙動に及ぼす重水素 プラズマ照射影響」日本原子力学会「2017 年春の年会」、3 月 26-28 日 東海大学湘南キャンパス

2) 東奎介、戸苅陽大、周啓来、波多野雄治、吉田直亮、近藤創介、檜木達也、島田雅、Chase N. Taylor、 Dean A. Buchenauer、Robert D. Kolasinski、近田拓未、大矢恭久、「欠陥導入タングステン中の水素同位 体滞留量に及ぼす炭素・ヘリウム照射影響」、日本原子力学会「2017 年秋の大会」、9月13-15日、北海 道大学札幌キャンパス

3) Keisuke Azuma et al., "Effect of C-He simultaneous implantation on deuterium retention in damaged W by Fe implantation", 2nd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science, Livermore, USA, Sep. 5-8, 2017.

4) Yasuhisa Oya *et al.*, "Surface or Bulk He Existence Effect on Deuterium Retention in Fe ion Damaged W", The 18th International Conference on Fusion Reactor Materials, Aomori, Nov. 5-10, 2017.

[論文発表リスト]

1) Shodai Sakurada et al., "Impact of Annealing on Deuterium Retention Behavior in Damaged W", Fusion Science and Technology, 72 (2017) 785-788.
## バイオマスの高度利用に向けたリグニンの縮合型構造の解析

松下泰幸<sup>1</sup>,橋浦雅<sup>1</sup>,青木弹<sup>1</sup>,寺島典二<sup>2</sup>,西村裕志<sup>3</sup>,渡辺隆司<sup>3</sup>,

片平正人<sup>4</sup>,福島和彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院生命農学研究科,<sup>2</sup>名古屋大学名誉教授, <sup>3</sup>京都大学生存圏研究所,<sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的および背景

パリ協定が批准され、全世界が二酸化炭素排出量削減へ大きく舵を切っている現在において、カー ボンニュートラルなバイオマス、特にそのほとんどを占める木質系バイオマスを有効活用することは 必要不可欠である。木質系バイオマスの主要成分である多糖成分は、紙、繊維、化成品原料などに工 業利用されているものの、フェノール性成分であるリグニンはマテリアルとしてほとんど利用されて いない。その理由の一つとして、リグニン化学構造の複雑さや不均一性、細胞壁中での存在形態の未 解明が挙げられる。

植物細胞壁は細胞間層、一次壁、二次壁など複雑な構造を有しており、そこに存在しているリグニン の構造も異なっている。特に、細胞間層には*p*-ヒドロキシフェニル核を有するリグニンが多く存在し、 化学反応性の低い縮合型のリグニンに富むと考えられている。本研究では細胞間層に存在するリグニ ンの化学構造を明確にするため、芳香核3位および5位を<sup>13</sup>C標識した*p*-グルコクマリルアルコール (*p*-ヒドロキシフェニル核の前駆物質)を合成し、コニフェリルアルコールと混合して人工リグニン (HG-DHP)を調製した。この標識されたリグニンの化学構造を NMR 測定装置により、*p*-ヒドロキシ

フェニル核3位および5位が関与するリグニン構造を詳細に解析することとした。

#### 2. 実験方法

2.1. p-グルコクマリルアルコールの合成方法

芳香核 3,5 位炭素の<sup>13</sup>C 標識 *p*-グルコクマリルアルコールは寺島らの方法<sup>1)</sup>と、Swartz らの方法<sup>2)</sup> を用いて合成した。非標識コニフェリンおよび非標識 *p*-グルコクマリルアルコールは寺島ら<sup>3)</sup>の方法 を用いて合成した。

2.2. HG-DHP の合成法

非標識コニフェリン(150 mg)、<sup>13</sup>C 標識 *p*-グルコクマリルアルコール(25 mg)、非標識 *p*-グルコクマリ ルアルコール(75 mg)をリン酸バッファー(pH 6.0)に溶解し、β-グルコシダーゼ、グルコースオキシダー ゼ、ホースラディッシュペルオキシダーゼを加えて5日間攪拌した。生成した沈殿を洗浄し、濾過し て回収した。

2.3. HG-DHP のアセチル化

HG-DHPの一部を脱水ピリジンに溶かし、無水酢酸を加え一昼夜攪拌した。反応液を水に滴下し、 得られた沈殿を洗浄し、濾過してアセチル化 HG-DHP (HG-DHP-Ac)を回収した。

2.4. 固体 NMR 測定

JEOL 社製 700 MHz NMR 装置を用いて、<sup>13</sup>C-NMR 測定を行った。

#### 3. 結果および考察

<sup>13</sup>C 標識リグニンを含む試料から非標識リグニンを含む試料のスペクトルを差し引き、示差スペクト ルを作成することで<sup>13</sup>C 標識した芳香核 3,5 位炭素の情報のみを得ることとした。

図1にHG-DHPの示差スペクトルを、図2にHG-DHP-Acの示差スペクトルを示した。図1の116ppm に現れた大きなピークは、B、CおよびE(フェノール性H核の3,5位炭素、4位に $\beta$ -O-4結合をもつ H核の3,5位炭素、5-5<sup>3</sup>結合のH核の3位炭素)の構造に由来すると考えられた。また、図2におい ては、110ppmのピークをA<sup>3</sup>(5位に $\beta$ -5結合をもつH核の3位炭素)、123ppmのピークをC<sup>3</sup>(4位

フェノール性水酸基がアセチル化されたH核3,5位炭素)であると帰属した。

図1と図2より、HG-DHPの127 ppmのピークがアセチル化後には133 ppmに変化したことが示されたことから、このピークは4位にフェノール性水酸基を持つ5-5'結合のH核であると考えられる。 このピーク以外にアセチル化前後で大きくケミカルシフトが変化したものが見られないため、残りの ピークは4位に水酸基を持たない構造であると考えられる。従って、図1の110 ppmのピークはA(5 位にβ-5結合をもつH核の3位炭素)、図2の116 ppmのピークをB'(4位にβ-O-4結合をもつH核の 3,5位炭素)と帰属した。



図1. [ring-3.5-<sup>13</sup>C]DHPの固体<sup>13</sup>C NMR スペクトル(示差スペクトル)



図2. [ring-3,5-<sup>13</sup>C]DHP-Acの固体<sup>13</sup>C NMR スペクトル (示差スペクトル)

#### 4. まとめ

芳香核3,5 位炭素を<sup>13</sup>C標識した*p*-グルコクマリルアルコールを用いて、人工リグニン(DHP)を合成 し、それの固体 NMR を測定することにより、H 核3,5 位炭素に関するピークのみのスペクトルを得る ことに成功した。今後、イチョウに<sup>13</sup>C標識した*p*-グルコクマリルアルコールを投与し、同様な解析 手法を用いてリグニンの構造の詳細を解析していく予定である。

(参考文献)

- (1) N. Terashima et. al, (2003) : Holzforschung, 57, 485-488
- (2) G. L. Swartz and W. M. Gulick Jr. (1975): Journal of Labelled Compounds, 11, 525-534
- (3) N. Terashima et. al, (1996) : Holzforschung, 50, 151-155
- (4) S. A. Ralph et. al, (2009):https://www.glbrc.org/databases\_and\_software/nmrdatabase/

[口頭発表リスト]

1) 橋浦雅,野村健太,松下泰幸,寺島典二,青木弾,福島和彦,"選択的<sup>13</sup>C 標識法と固体 NMR を用いた HG-DHP の構造解析",第62 回リグニン討論会,2017 年 10 月 26 日~10 月 27 日,名古屋大学

# 微生物酵素による内分泌撹乱物質の無害化研究

原富次郎<sup>1</sup>, 髙塚由美子<sup>1</sup>, 渡辺誠也<sup>2</sup>, 中田栄司<sup>3</sup>, 森井孝<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都府立医科大学大学院医学研究科 <sup>2</sup>愛媛大学大学院農学研究科

3京都大学エネルギー理工学研究所

ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) は、生体分泌系へ重篤な障害をもたらす有機塩素化合物で、良く 知られた環境汚染物質の一つである。その化学構造は、ビフェニル環上の 10 カ所の水素が塩素に よって多様な位置と数の組み合わせで置換され、理論上 209 種類の同族体が存在可能である。微生 物は過酷な自然環境中で生き残るため、僅かな有機物から効率良くエネルギーを獲得する。そのた めの合理的な電子伝達機構を備えており、中には PCBs を利用してエネルギーを獲得し、その過程 で有害性を喪失させる微生物も存在する。我々は、昨年度に続き PCBs を無害化する最もエネルギ 一効率の高い微生物酵素の、遺伝子組換えによる高活性化のみならず、反応条件をより理解するた めに、大阪市内の PCB 汚染区域より PCBs から還元的に塩素を離脱させる微生物の取得も試みた。

1. 遺伝子組換え型デハロゲナーゼの製作

昨年度、我々は、Wang らの PCBs 特異的脱塩素化酵素であるデハロゲナーゼの遺伝子を保有す る *Dehalococcoides mccartyi* の報告[1]を参考に、その CG1 株と CG5 株由来デハロゲナーゼの遺伝子 組換え酵素の製作に成功した(名称を、それぞれ PcbA1 と PcbA5 とした)。その特徴は、デハロゲ ナーゼ酵素蛋白質の安定した発現に必要と推測される、各デハロゲナーゼに対応したアンカリング 蛋白質(名称を、それぞれ PcbB1 と PcbB5 とした)を共発現させたところにあった。本年度、我々 はこれら組換え型デハロゲナーゼである PcbA1- PcbB1 と PcbA5- PcbB5 の PCBs に対する脱塩素化 活性について検討した。PCB は五塩素化 PCBs を 50%程含む標準品であるカネクロール KC-500 (KC-500)を 15 mg/mL の濃度で用い、反応は N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (95/5%) ガスで置換したグローブボックス内で 行った。電子供与体には Ti(III)-クエン酸で還元した 20 mmol/L のメチルビオロゲンを用いた。反応 後、溶液中の PCBs を有機溶媒で抽出してガスクロマトグラフ質量分析計で分析し、クロマトデー

タの変化を解析した。その結果、温度 30℃で24~40時間の反応ではKC-500 の脱塩素化を認めなかった。嫌気度や 温度、電子供与体の種類等、反応諸条 件が十分に検討できていないと判断し、 引き続き精細な検討を行う。

XI, 神困夏凶」の限田に区用したノノイ、 昭介 見	表1.	細菌遺伝子	の検出に使用	したプライ	イマー配列一	覧
----------------------------	-----	-------	--------	-------	--------	---

標的遺伝子	プライマー名	塩基配列	増幅遺伝子 の推定鎖長	
細菌の 166	Bact <del>-</del> 8F	5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3'	1,500 bp	
袖困の 165 rRIVA	Bact-1492R	5'-GGCTACCTTGTTACGACTT-3'		
Dehalococcoides 属	DHC-793F	5'-GGGAGTATCGACCCTCTCTG-3'	200 hr	
16S rRNA 特異的領域	DHC-946R	5'-CGTTYCCCTTTCRGTTCACT-3'	200 bp	
Dehalobacter 属	Dre-441F	5'-GTTAGGGAAGAACGGCATCTGT-3'	230 bp	
16S rRNA 特異的領域	Dre-645R	5'-CCTCTCCTGTCCTCAAGCCATA-3'		
Desulfitobacterium 属	Dsb-406F	5'-GTACGACGAAGGCCTTCGGGT-3'	000 hr	
16S rRNA 特異的領域	Dsb-619R	5'-CCCAGGGTTGAGCCCTAGGT-3'	220 bp	

#### 2. 自然環境からの PCBs 脱塩素化細菌株の取得

上記1.の結果を受け、 論文情報からでは、細菌が PCBsを脱塩素化する際の 生理的条件や脱塩素化酵 素の反応特性が詳しく得 られない。そこで大阪市内 にある PCBs 汚染区域から、 PCBs 脱塩素化細菌の取得 を試みた。実験方法として は、最初に、汚染区域にあ

#### 表2.採水試料中に存在する嫌気的 PCB 脱塩素化細菌の検出

揚水井	Dehalococcoides 属	Dehalobacter 属	Desulfitobacterium 属
No.1	Dehalococcoides mccartyi Dehalococcoides sp. Dehalobium chlorocoercia Dehalogenimonas lykanthroporepellens Dehalogenimonas alkenigignens	Dehalobacter restrictus Dehalobacter sp.	Desulfitobacterium chlororespirans Desulfitobacterium hafniense Desulfitobacterium frappieri Desulfitobacterium dehalogenans
No.2	_	Dehalobacter restrictus Dehalobacter sp.	Desulfitobacterium hafniense Desulfitobacterium chlororespirans Desulfitobacterium frappieri Desulfitobacterium dehalogenans
No.3	-	Dehalobacter restrictus Dehalobacter sp.	Desulfitobacterium chlororespirans Desulfitobacterium hafniense Desulfitobacterium frappieri Desulfitobacterium dehalogenans
ピット外	Dehalococcoides mccartyi Dehalococcoides sp. Dehalogenimonas alkenigignens Dehalogenimonas lykanthroporepellens Dehalobium chlorocoercia	_	Desulfitobacterium hafniense Desulfitobacterium frappieri Desulfitobacterium chlororespirans

る4本の揚水井(井戸)から、微量な砂礫を含む水を月1回、合計6回採取した。次に、汚染原位 置にPCBs 脱塩素化細菌が棲息することを確認するため、試料に対して16Sリボソーム遺伝子によ る系統分類解析を試みた。本解析はPCR法の応用であり、使用したプライマーを表1へ示した。 さらに、細菌によるPCBs特異的脱塩素化反応は、テトラクロルエチレン(PCE)から塩素を離脱さ せる細菌である Dehalococcoides 属や Dehalobacter 属、Desulfitobacterium 属に認められることから、

これら細菌を取得するため、先の解析で陽 性を示した試料へ、PCEを基質とし、炭素 源や電子供与体を添加した集積培養を試 みた[2-4]。その結果、Dehalococcoides 属は No.1 とピット外の井戸、Dehalobacter 属は

表3.嫌気集積培養液における	5 PCB	脱塩素化細菌の増殖
----------------	-------	-----------

[	揚水井	Dehalococcoides 属	Dehalobacter 属	Desulfitobacterium 属
I	No.1	-	-	0
I	No.2	-	-	0
I	No.3	-	-	0
I	ピット外	-	-	-

No.1~No.3の井戸、Desulfitobacterium 属は4本全ての井戸に棲息すると推定した(表2)。一方、最近の集積培養では、No.1~No.3の井戸で Desulfitobacterium 属が増殖したことを確認した(表3)。 一般に PCE の脱塩素化細菌の増殖は遅く単離まで時間を要するため、本実験は未だ途上にある。 今後も、Dehalococcoides 属や Dehalobacter 属へ適合する炭素源や電子供与体を添加して増殖させる 努力を払う。これら細菌が増殖したならば、基質を PCE から KC-500 へ換えて培養液へ添加し、塩素が離脱するかどうかを観察する。

#### (参考文献)

- 1. Wang, S., et al., *Genomic characterization of three unique Dehalococcoides that respire on persistent polychlorinated biphenyls*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2014. **111**(33): p. 12103-8.
- 2. Cole, J.R., et al., *Isolation and characterization of a novel bacterium growing via reductive dehalogenation of 2-chlorophenol.* Appl Environ Microbiol, 1994. **60**(10): p. 3536-42.
- 3. Loffler, F.E., R.A. Sanford, and J.M. Tiedje, *Initial Characterization of a Reductive Dehalogenase from Desulfitobacterium chlororespirans Co23*. Appl Environ Microbiol, 1996. **62**(10): p. 3809-13.
- 4. Wolin, E.A., M.J. Wolin, and R.S. Wolfe, *Formation of Methane by Bacterial Extracts*. J Biol Chem, 1963. **238**: p. 2882-6.

## TEM 試験片サイズの中性子照射後微小試験片評価を

### 目的とした熱拡散率/陽電子寿命測定技術開発

秋吉優史<sup>1</sup>,屋敷昌也<sup>1</sup>,八尾栄彰<sup>2</sup>,小西哲之<sup>3</sup>,笠田竜太<sup>4</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学工学研究科,<sup>2</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工研究所,<sup>4</sup>東北大学金属材料研究所

#### 1. 背景

核融合炉開発を行う上で、炉壁材料、特にダイバータ材料の開発が急がれている。ダイバータは 10MW/m2 を超える極めて高い熱負荷を中性子照射環境で受けるなど、材料にとって非常に過酷な要求 をされている。現在はタングステン材料と、SiC などのセラミックス材料が候補として考えられている が、熱物性評価は極めて不十分である。日米科学技術協力事業核融合分野での PHENIX プロジェクト においても、照射時の熱物性評価の重要性が認識され、その評価が急がれている。中性子照射実験を 行う場合、照射キャプセルの体積が非常に限られており、また放射能を低減する必要性、さらに照射 中の γ 発熱を抑えて照射温度をコントロールする観点からも、試料の体積を減らす必要があるため、 直径 3mm 厚さ 5mm (D3TH) という TEM disk サイズの微小試料を用いて熱拡散率測定を行う。

D3TH 微小試料の熱拡散率測定についてはいくつかの基礎的な技術開発を完了していたが、現状の 評価手法では問題点があることが明らかになっており、正確な評価法が確立されていなかった。この ため、測定上の技術的問題点となっている入射レーザーパルス幅の小さい NETZSCH LFA-467 Hyper Flash 熱定数測定装置を用いて微小試験片測定の可否を確認した。

#### 2. 実験方法

微小試験片の測定の可否を検証するために、直径 10mm 厚さ 2mm (D10T2) もしくは厚さ 1mm (D10T1) 標準試料と D3TH 試料の比較を行った。試料はアライドマテリアル社提供のの ITER-Grade タングステン,ニラコ社提供の純タングステン、β-SiC セラミックス (ブリジストン Pure-β)、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックス (東レ SN) の4種類で、比較のために直径 10mm,厚さ 0.5mm (D10TH) 試料の測定も行った。NETZSCH 社では直径 6mm, 10mm, 12.7mm の試料用の治具しか提供していないため、測定には図1 に示す直径 3mm の試料専用の治具を開発しており、測定に使用した。

タングステンの試料表面は入射したレーザー光の吸収率と、背面からの赤外線の放出率を高めるた めにカーボンスプレーでコーティングする必要があるが、従来一般的に用いられてきたスプレー (Graphit-33)では塗膜が厚く、厚さ0.5mmで比較的熱拡散率の高い試料ではこの影響が無視できない。 実際に測定してみたが、大幅に低い値が測定された。このため、NETZSCHから新たに販売された Graphene Nanoplatelets containing agentを用いて、極めて薄くかつ疎らに塗布を行った(図2)。 室温での測定を行った後に、ITER-GWについては500℃まで50℃毎の高温での測定を行った。



図1 独自開発した直径 3mm 微小試験片測定用治具



図2 タングステン試料表面への グラフェンスプレーの塗布状況

#### 3. 測定結果、考察

室温での4種類の試料、3種類の試料形状の試験片に対する熱拡散率測定結果を図3に示す。いずれの試料についても、D10T1 or D10T2標準試料よりも、D3TH微小試料は高い熱拡散率を示した。この原因を、室温に於いてはレーザーフラッシュ時の試料背面からの赤外線放出量が小さく、面積の小さい微小試験片では赤外線センサーによる測定では十分な信号強度が得られないためと考えた。実際の測定の際に得られた、D3TH及びD10T1 ITER-GW試料に対するレーザーフラッシュ後の温度上昇曲線を図4に示す。D3TH試料は非常にS/N比の低いデータから評価されている事が分かる。





図3 室温における熱拡散率測定結果の試料 形状による差異

図4 室温での熱拡散率測定の際の試料背面の温度 上昇曲線。上: D3TH 下 D10T1 ITER-GW 試料

物体からの赤外線の放出量は試料温度に対して指数関数的に増加するため、レーザー照射に伴う試料温度上昇が同じであっても、信号強度比は高温であるほど大きくなる。このため、室温よりも高温 で S/N 比の高い測定を行い、室温に外挿する事を試みた。図5に D10T1 及び D3TH 試料の熱拡散率温 度依存性を、図6に高温でのレーザーフラッシュ後の温度上昇曲線を示す。高温では明らかな S/N 比 の向上が見られ、測定毎のばらつきも小さくなったが、已然として系統的に標準試料よりも高い熱拡 散率を示すと評価された。このため、試料データの解析手法の見直しと、試料表面荒さの影響などに ついて今後検討を行う予定である。



図5熱拡散率温度依存性の試料形状による比較



図6 レーザーフラッシュ後の D3TH ITER-G W 試料背面温度上昇曲線の測定温度による変化 上: 27℃ 下 500℃

# 核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材における 軽元素化学状態の解明

金宰煥<sup>1</sup>,中道勝<sup>1</sup>,笠田竜太<sup>2</sup>,向井啓祐<sup>3</sup>,小西哲之<sup>3</sup> <sup>1</sup> 量子科学研究開発機構核融合部門六ヶ所研究所 <sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所,<sup>3</sup> 京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究目的

Be<sub>12</sub>Tiに代表されるベリライドは、耐照射性と耐環境性に優れるため、純ベリリウムに代わる先進中 性子増倍材として期待され開発が進められている。本研究では、電子顕微鏡に付設した軟 X 線発光分 光装置(EPMA-SXES)を用いてベリライドの軟 X 線発光スペクトルを詳細に調べ、これまでに実験的 に明らかにされていなかった価電子状態に関する知見を得ることによって、ベリライドが優れた耐環 境性を発現する要因について検討する。

#### 2. 試料合成及び実験方法

量子科学研究開発機構(以下、量研機構という)の独自で確立したベリライドの合成技術であるプラズマ焼結法を用い、Ti系、V系ベリライド及び参考材としてBe試料の合成試験を実施した。Be12Ti, Be12Vの化学両論値であるBe-7.7at.%Ti、Be-7.7at.%Vの組成の混合粉末を1000度でプラズマ焼結を行った。ベリライド試料合成に関する焼結条件としては、多様な化合物の相観察を行うためにTi系は1000度で5分、V系は1000度で20分の焼結を行った。一方、Be合成においては、800度20分でBeO合成においては、1400度20分でプラズマ焼結を実施した。各試料について、価電子状態を調べるため、

大学側の保有する SXES を用いて化学(電子)状態分析を試行した。EPMA の加速電圧は 5keV、電流値は 5.5×10<sup>-8</sup>A で測定を行い、SXES 分光格子の測定エネルギー範囲は 0.054 から 0.220keV で分解能は 0.22eV である。また、VASP 計算コードを用いた DFT 計算を実施し、実測値と理論計算値との比較を行った。

#### 3. まとめ



図1. 各相の SEM 画像と Be-Ka スペクトル



図2. Be(左)とBe<sub>12</sub>Ti(右)のDFTの計算結果

本研究では、ベリライドの優れた耐酸化性に関連すると考えられる価電子状態の変化を明らかにするために、電子顕微鏡付設型 SXES 測定と DFT 計算を行った。

図1はプラズマ焼結法で製造された  $Be_{12}Ti$  試料の 各相の SEM 画像と  $Be-K\alpha$  スペクトルを示した。ベリ ライドの中でのベリリウムのスペクトルは、純 Be と 比較すると、111eV 付近の発光が減少していることが 認められた。他の化合物 ( $Be_{12}V$ 、 $Be_{13}Zr$ )中の Be 相 でも同様に発光スペクトルの減少が認められた。この 減少については、 $Be_{12}Ti$ のフェルミ準位が Be よりも 約 1eV が低下することを示唆している。

各試料の電子状態をより詳しく評価するため、DFT 計算による Be と Be<sub>12</sub>Ti の電子状態を調べ、図2に示 した。また、図3には Be と Be<sub>12</sub>Ti の SXES の Be-Ka スペクトルと DFT 計算結果を示した。Be<sub>12</sub>Ti では Be のフェルミ端近傍(すなわち価電子帯)の電子密度が 著しく低下していることを示しており、Be の 2p バン ドと Ti の 3d バンドの混成(hybridization)が確認できた とともに、Be<sub>12</sub>Ti 中の Be 周辺の電子密度が低下し、 Ti 近傍に局在化することが示され、これらの考察をサ





ポートする結果が得られている。フェルミ準位が Be よりも約1eV 低下しており、実験結果と一致する結果が得られた。

現在、BeO酸化層における Be-Ka スペクトル分析及び比較研究を進行中である。

[口頭発表リスト]

1. Chemical state analysis of beryllium in beryllides and beryllia, Jae-Hwan Kim, Masaru Nakamichi, Ryuta Kasada, Kiyohiro Yabuuchi, Keisuke Mukai, Satoshi Konishi, The 8<sup>th</sup> International Symposium to Advanced Energy Science –Frontiers of Zero Emission Energy –

2. EPMA-SXESによるベリライドの化学状態分析、笠田竜太、向井啓祐、藪内聖皓、小西哲之、金宰煥、 中道勝、日本金属学会2017年秋期大会、2017年9月7日

3. Electronic structure of the beryllides, Ryuta Kasada, Keisuke Mukai, Kiyohiro Yabuuchi, Satoshi Konishi, Jea-Hwan kim, Masaru Nakamichi, ICFRM18, 2017 年 11 月 4 日

## 光機能性原子層ヘテロ構造の開発

宫田耕充<sup>1</sup>,小島佳奈<sup>1</sup>,小川峻<sup>1</sup>,高口裕平<sup>1</sup>,斉藤哲輝<sup>1</sup>,小林佑<sup>1</sup>,内田智美<sup>1</sup>,

清水宏<sup>1</sup>, 吉村真太郎<sup>1</sup>, 小川峻<sup>1</sup>, 宮内雄平<sup>2</sup>, 松田一成<sup>2</sup>

<sup>1</sup>首都大学東京理工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究背景

現在、光エネルギーの高効率利用や、エネルギー消費の極めて少ない高効率光電子デバイスの実現 に向けて、高いポテンシャルを有するナノマテリアルが注目を集めている。特に、グラフェン、窒化 ホウ素そして遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される原子層材料は、究極的に薄い二次元薄膜構造、 極めて高い電子移動度、構造・組成に依存した多様な電子構造、そしてユニークなスピン・バレー物 性などの様々な特徴を持つ。これらの特徴より、本物質系では、エネルギー変換効率の高い太陽電池・ 熱電素子から低消費電力トランジスタ等、多岐にわたる様々な光・電子デバイス応用が期待されてい る。魅力的な応用が注目される一方、その物質の光・電子物性を引き出すために必要となる、高品質 原子層の合成法やドーピング手法、異なる原子層を複合化したヘテロ構造の詳細な構造や作製法、ま たその基礎的物性ですら未だ理解不十分であり、現在でもその本質的な特性を引き出せていない。

この課題を解決するため、当研究グループでは高品質原子層および複数の異なる原子層物質を積層 や面内で接合させたヘテロ構造ついて、独自の高品質かつ構造制御された試料の作製技術を確立して きた。前年度までの研究では、代表的な半導体 TMDC である、二硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)に不純物と して Nb をドープし、その励起子ダイナミクスを中心とした光学特性の解明を進めてきた[S. Sasaki, et al., Appl. Phys. Express, 9 (2016) 071201-1-4.](首都大,京大,共同研究成果)。この研究では、Nb ドープ された単層 WS<sub>2</sub>の合成手法を確立し、その励起子緩和プロセスに対する欠陥の影響について新たな知 見を得ることができた。本年度は、励起子の輸送特性に対する基板等の外因的影響の理解、および面 内ヘテロ接合における励起子輸送・エネルギー移動の解明を目指し、架橋した TMDC 原子層を作製と その光学的性質を中心に研究を進めてきた。

#### 2. 実験方法

TMDC 原子層は、化学気相成長(CVD)法によって結晶成長を行った。WS2 の場合には、石英管内に 原料となる酸化タングステン粉末、塩化ナトリウム粉末、硫黄のフレーク、そして TMDC 成長用のシ リコン基板を導入した。二硫化モリブデン(MoS2)については、酸化モリブデン粉末を使用した。石英 管内を不活性ガスである窒素で置換した後に、電気炉を用いて基板と原料について適切な温度まで上 昇させた。反応温度まで電気炉が上昇した時に、上流に設置した硫黄を別の電気炉で加熱し、窒素ガ スと共に硫黄の蒸気を基板に供給した。このような状況で、金属原料と硫黄の供給レートが、結晶成 長にとって最適になるよう温度条件を合わせることで、単層の WS2 もしくは MoS2 の結晶成長を確認 した。架橋試料を作製するため、単層試料について水を利用して基板から分離し、2~5µm 程度の穴を 持つ基板に転写を行った。得られた試料については、光学顕微鏡、顕微発光・ラマン分光、原子間力 顕微鏡(AFM)、そして京都大学エネルギー理工学研究所に設置されている顕微分光システムを使用し た時間分解発光分光測定および発光イメージングにより励起子拡散長の評価を行った。

#### 3. 結果と考察

CVD 成長の条件(成長温度、原料供給比等)を改善することで、100µm 程度の三角形の単層の MoS<sub>2</sub> および WS<sub>2</sub>単結晶をシリコン基板上に成長させた。通常の転写プロセスでは、残留するポリマーやア ルカリ金属等が光学特性に影響を与える可能性が指摘されている。本研究では、水のみを利用するこ とで、極力上記プロセスの影響を排除した架橋試料の作製を試みた。図1aにシリコン基板上および架 橋試料の発光スペクトルを示す。架橋試料では高エネルギー側へのピークシフトが見られるが、これ は基板由来の格子歪みが抑制されたためと解釈できる。また、架橋試料において、10 倍程度の発光強 度の増加が観測された。また、時間分解発光分光により、それぞれの試料の発光寿命測定を行った。 発光強度の緩和曲線はほぼ単一成分の減衰でフィッティングでき、基板上では~10ps 未満、架橋試料 では 50ps ほどの寿命が得られた(図1b)。これらの結果は、シリコン基板上の MoS<sub>2</sub>では励起子の非 輻射緩和プロセスが優勢であり、発光効率が減少していることを意味している。本研究成果は、CVD 成長した TMDC の簡便な転写技術の開発と光学特性における基板の影響を評価したものであり、今後、 TMDC の光機能開拓に向けた重要な基礎となることが期待される。



図1. SiO2上および架橋した単層 MoS2単結晶の(a)発光スペクトル、および(b)発光強度の減衰プロファイル

#### 4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- Wenjin Zhang, Alexander Hwang, Tetsuki Saito, Yu Kobayashi, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Yasumitsu Miyata, Kazunari Matsuda, Yuhei Miyauchi, "Substrate and sample dependent exciton transport properties in monolayer transition metal dichalcogenides", 第 53 回フラーレン・ナノチューブ・グラフ エン総合シンポジウム, 2017/9/13-15, 京都大学(ポスター)
- 2. Kana Kojima, Zhang Wenjin, Yuhei Miyauchi, Tetsuki Saito, Yu Kobayashi, Takahiko Endo, Kazunari Matsuda, Yutaka Maniwa, Yasumitsu Miyata, "Preparation and optical properties of suspended monolayer MoS2", 第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2018/3/10-12, 東京大学 (ポスター)
- 3. 蒲 江, Wenjin Zhang, 松岡 拓史, 小林 佑, 高口 祐平, 宮田 耕充, Lain-Jong Li, 松田 一成, 宮内 雄平, 竹延 大志, "電解質を用いた単層遷移金属ダイカルコゲナイド発光素子", 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017/9/21-24, 岩手大学

# 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<sup>1</sup>,薄井洋行<sup>1</sup>,道見康弘<sup>1</sup>,野平俊之<sup>2</sup>,萩原理加<sup>3</sup>

<sup>1</sup>鳥取大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科

#### 1. はじめに

太陽光や風力などの再生可能エネルギーを有効に利用するには、高性能な定置用蓄電池が必須である。Li 資源とは対照的に Na 資源は海水中にほぼ無尽蔵に遍在するため、Na イオン電池 (NIB) は大幅な低コスト化が可能であり、定置用蓄電池への応用が期待されている。その負極にハードカーボンを用いた場合には約 320 mAhg<sup>-1</sup>の可逆容量が得られることが報告されているが、電池の高エネルギー密度化のためにはさらに多くの Na を吸蔵 – 放出できる金属・合金系材料の開発が求められている<sup>1-5)</sup>。その中でもリン (P) は最も高い理論容量を有する。しかしながら、P は充放電時の激しい体積変化によって生じる応力のため活物質層の崩壊を招きやすく、さらに、Na との化合物化により電子伝導性が極端に減少する欠点を抱えている。このため、P 単独負極は乏しいサイクル寿命しか示さないことが知られている<sup>2)</sup>。これに対し、我々は、P と Sn の化合物 (Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>) がイオン液体電解液中で優れた性能を発揮することをこれまでに見出してきた<sup>3,4)</sup>。本研究では、P と化合物化させる元素として Sn 以外の金属もしくは半金属を選び、それらの性質の違いがリン化合物負極の特性におよぼす影響を調べた。

#### 2. 実験方法

負極活物質はメカニカルアロイング(MA)法により調製した。Red P(赤リン)と In, Cu, Ge, Si および La を原料粉に用いて、回転速度 380-400 rpm、10-30 時間の条件で MA 処理を行い InP, CuP<sub>2</sub>, GeP, SiP および LaP 粉末を得た。結着剤には Styrene-butadiene rubber/Carboxymethyl cellulose (5/15 wt.%)、 導電助剤にはアセチレンブラックを用い、活物質と結着剤と導電助剤を 70:15:15 の重量比で混錬し たスラリーを銅箔基板上に塗布し、リン化合物負極を作製した。塗工量は 0.8-1.0 mg cm<sup>-2</sup> とした。こ れを試験極とし、対極に Na 金属、イオン液体電解液に Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA] (20:80 mol.%, C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)を用いコインセルを構築した。充放電試 験は、電流密度 50 mA g<sup>-1</sup>、電位幅 0.005-2.000 V vs. Na<sup>+</sup>/Na、測定温度 303 K の条件で行った。

#### 3. 結果と考察

Fig. 1 は種々のリン化合物からなる負極の充電(Na 挿入)-放電(Na 脱離)時の電位変化を示す。 LaP 以外のリン化合物は,充電側 0.3-0.5 V および放電側 0.5-0.8 V において緩やかな傾斜が見られた。 これは、P 単独電極のプロファイル<sup>2)</sup>と同様のものであり、化合物中のリンが Na を吸蔵-放出してい ることが示唆される。一方、LaP 電極は 10 mA h g<sup>-1</sup>程度の放電容量しか示さず、Na と反応しないこと がわかった。これは, LaP の標準生成自由エネルギー(-360 kJ mol<sup>-1</sup>)は他のリン化合物の値(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>: -10, InP: -54, CuP<sub>2</sub>: -190, GeP: -16, SiP: -38 kJ mol<sup>-1</sup>)よりも負に大きいため、充電時に分相が起こらず 単体の P が形成されなかったことによるものと推察される。

Fig. 2 は充放電サイクルにともなう放電容量の推移を示す。比較のため、Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> 電極と P 電極の結果 も示す。Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> 電極は 800 mA h g<sup>-1</sup> もの高容量を 100 サイクル以上にわたって維持することを確認して いる<sup>4</sup>。これは、充電時に Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>の分相で生じた金属 Sn 相が P 相からの応力を緩和するとともに、そ の高い電子伝導性により Na<sub>3</sub>P 相の乏しい電子伝導性を補ったためと考えられる。これに対し、SiP 電 極では初期 10 サイクルの間に急激な容量衰退が見られ、P 電極と同程度の乏しいサイクル寿命しか示 さなかった。GeP 電極の場合には、わずかにサイクル安定性の改善が見られたものの、40 サイクルま でに容量が減少することがわかった。この要因としては、硬くて脆く、かつ、電子伝導性の乏しい Si および Ge では応力の緩和や伝導性の改善が図れなかったためと推察される。一方、これらの特性に優 れる Cu を P と化合物化させた場合においても同様の容量衰退が確認された。これに対し、Cu とは異 なり、高い Na 活性を有する金属である In を用いた場合は、100 サイクル目においても 500 mA h g<sup>-1</sup>の 高容量を維持する良好な性能を示すことがわかった。充放電後の InP に対する微細構造観察の結果、 Sn4P3の場合と同様に、非晶質的な P 相の中に In 微結晶が分散した組織が確認された。以上の結果から、 P と化合物化させる元素は、i)リン化合物の熱力学的安定性が低く、ii)電子伝導性に優れ、iii)応力緩和 に適した機械的性質を有し、iv)Na 活性を示すものが好ましいと考えられる。



**Figure 1.** Charge–discharge curves of various phosphide electrodes (a) at the first cycle and (b) at the second cycle in the ionic liquid electrolyte (Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]).

Figure 2. Cycling performances of the phosphide electrodes. For comparison, the results were shown for  $Sn_4P_3$  electrode and P electrode.

#### References

- 1) M. Shimizu, H. Usui, H. Sakaguchi, J. Power Sources, 248 (2014) 378.
- 2) M. Shimizu, H. Usui, K. Yamane, H. Sakaguchi et al., Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 10132.
- 3) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, 83 (2015) 810.
- H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, ACS Energy Lett., 2 (2017) 1139.
- 5) H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi, Electrochim. Acta, 246 (2017) 280.

[論文発表リスト]

- H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, and H. Sakaguchi, "Charge-Discharge Properties of a Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> Negative Electrode in Ionic Liquid Electrolyte for Na-ion Batteries", ACS Energy Lett., 2, 1139-1143 (2017). 発行済み
- [2] H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, and H. Sakaguchi, "LaSn<sub>3</sub> as a novel anode material for Na-ion battery", *Electrochim. Acta*, 246, 280-284 (2017). 発行済み
- [3] 薄井洋行,道見康弘,坂口裕樹,"ナトリウムイオン電池用化合物系負極活物質の創製",次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化,9章4節 pp.432-445,2017年11月30日,発行済み [ロ頭発表リスト]
- [1] R. Yamagami, H. Usui, K. Fujiwara, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Anode properties of Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> electrode in ionic liquid electrolyte for Na-ion battery", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 2017 年 9 月 6 日 (ポスター)
- [2] 山上僚太,薄井洋行,道見康弘,坂口裕樹,"種々のリン化合物からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性",第58回電池討論会,1D05,福岡国際会議場,2017年11月14日
- [3] 平成 29 年度関西電気化学奨励賞(公益社団法人電気化学会関西支部),2017 年 12 月 2 日,山上僚太,"種々のリン化合物の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性"

# マグネトロンスパッタリング法で成膜した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆に対する重イオン照射影響

近田拓未<sup>1</sup>, Jan Engels<sup>2</sup>, 藤田光<sup>3</sup>, 堀越清良<sup>1</sup>, 望月惇平<sup>1</sup>, 松永萌暉<sup>1</sup>, 近藤創介<sup>4</sup>, 藪内聖皓<sup>4</sup>, 叶野翔<sup>3</sup>, 寺井隆幸<sup>3</sup>, 大矢恭久<sup>1</sup>

<sup>1</sup>静岡大学大学院総合科学技術研究科,<sup>2</sup>ユーリッヒ研究センター, <sup>3</sup>東京大学大学院工学系研究科,<sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究背景・目的

現在、次世代エネルギー源として研究が進められている D-T 核融合炉では、燃料として重水素とト リチウムを利用する。これらの水素同位体は、高温下において構造材料中を著しく速く拡散すること が知られており、特に放射性物質であるトリチウムの透過漏洩が懸念されている。そこで構造材料に トリチウム低透過性の被覆を施すことが検討され、これまでに研究代表者らによって酸化エルビウム (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等のセラミックス被覆で優れた水素同位体透過低減性能が得ら れており、また被覆中の詳細な透過機構も明らかとなっている。一方で、ブランケット等の炉心近傍 はきわめて強い放射線環境であるにも関わらず、被覆の照射影響についてはほとんど知見がない。そ こで本研究では、比較的良好な放射化特性を有するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆試料に対して、複合ビーム材料照射装置 DuET 装置を用いて種々の温度にてイオン照射することで被覆に損傷を与え、その後の微細構造分析と 水素同位体透過試験を通して、被覆中の水素同位体透過挙動に対する照射影響を解明することを目的 とする。

#### 2. 実験

低放射化フェライト鋼 F82H 平板に、マグネトロンスパッタリング 法にて膜厚 650 nm 程度の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を非加熱状態で蒸着した。その後、不 純物除去と被覆の粒成長及び結晶化を促進するために、高真空下で 600 ℃、24 時間の熱処理を実施した。この被覆試料に対して、DuET にて 1.42 MeV の Fe<sup>+</sup>を室温、300 ℃、600 ℃ の温度条件で損傷量が 1 dpa と なるまで照射した。照射後試料は、透過型顕微鏡観察等で組織分析を 行った後、ガス透過法による重水素透過試験に供した。重水素透過試 験は、導入圧力を 10~80 kPa、試験温度を 300~700 ℃ の範囲で実施 した。透過試験後、試料の結晶組織を透過型電子顕微鏡で観察した。

#### 3. 結果·考察

室温にて1 dpa まで Fe<sup>+</sup>照射を行った被覆試料の断面 TEM 像及び SAED パターンを図1に示す。室温照射試料では、多数のボイドと 厚さ 200 nm 程度のアモルファス層が確認された。また、アモルフ ァス層は、照射損傷と入射粒子が被覆内に残留しやすい条件ほど厚 い傾向が見られた。一方、高温照射試料では、室温照射試料と比べ てボイド数、アモルファス層の膜厚ともに減少した。また、被覆の 表面付近では結晶化したとみられる領域が確認された。これは、高 温下では欠陥回復や被覆の粒成長が比較的起こりやすいため、被覆 中の照射損傷密度が減少したためと考えられる。

未照射被覆試料及び各温度で1 dpa の損傷量を与えた被覆試料に 対する重水素透過試験の結果を図2に示す。室温照射試料中の透過 フラックスは、全ての試験温度で未照射試料の透過フラックスを下



図1 室温下で1 dpaの損傷量 を与えた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆試料の断面 TEM 像及び SAED パターン



図2未照射被覆試料及び各温度、 1 dpa の損傷量を与えた被覆 試料中の重水素透過 フラックスの温度依存性

回った。また、400 ℃ 以上の温度領域で透過フラックスの減少がみられた。一方、高温照射試料では、 500 ℃ 以下の温度領域で未照射試料の透過フラックスを上回ったが、550 ℃ では透過フラックスが大 きく減少した。室温照射試料では、透過試験開始時に多数存在するボイド中に重水素が捕捉され、形 成した欠陥-重水素対が後続の重水素拡散を阻害したため、透過フラックスが小さくなったと考えら れる。試験温度の上昇とともに、被覆に残存する欠陥が回復、さらに被覆中の重水素を核とする粒成 長/結晶化が進行し、被覆が徐々に緻密化したことで透過フラックスが減少したと考えられる。高温 照射試料では、照射中に欠陥回復、粒成長/結晶化が進行していたため、照射欠陥による透過抑制効 果が現れなかったと考えられる。また、透過試験後の断面 TEM 像から、試験前にみられたボイドやア モルファス層の減少または消失が確認され、透過試験中の欠陥回復や粒成長の進行が明らかとなった。

[論文発表リスト]

1. Takumi Chikada, Hikari Fujita, Moeki Matsunaga, Seira Horikoshi, Jumpei Mochizuki, Cui Hu, Freimut Koch, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Yasuhisa Oya, "Deuterium permeation behavior in iron-irradiated erbium oxide coating," Fusion Engineering and Design 124 (2017) 915-918.

[口頭発表リスト]

- 1. 中村和貴、エンゲルス ヤン、藤田光、堀越清良、望月惇平、松永萌暉、近藤創介、藪内聖皓、寺 井隆幸、大矢恭久、近田拓未、マグネトロンスパッタリング法で成膜したトリチウム透過低減用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆への鉄イオン照射効果、Plasma Conference 2017、2017 年 11 月 20 日~24 日、姫路商工会 議所.
- 2. Takumi Chikada, Hikari Fujita, Jan Engels, Anne Houben, Seira Horikoshi, Jumpei Mochizuki, Moeki Matsunaga, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Sosuke Kondo, Kiyohiro Yabuuchi, Thomas Schwarz-Selinger, Takayuki Terai, Yasuhisa Oya, "Deuterium permeation behavior and its iron-ion irradiation effect in yttrium oxide coating deposited by magnetron sputtering," 参加者約 400 名, 18th International Conference on Fusion Reactor Materials, November 5–10, 2017, Aomori, Japan. (Invited presentation)
- 3. Takumi Chikada, "Potential of smart coating for advanced energy systems," 参加者約 200 名, 2017 Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition, October 22-26, 2017, Cancun, Mexico. (Keynote lecture)
- 4. Takumi Chikada, "Tritium permeation mechanism in fusion reactor fuel systems", 参加者約 50 名, 2nd International Conference on Physics, August 28–30, 2017, Brussels, Belgium. (Plenary talk)
- 5. Takumi Chikada, "Multifunctional ceramic coating research and development for nuclear fusion reactors", 参加者約 100 名, The Energy, Materials, and Nanotechnology Meeting on Ceramics 2017, April 23–27, 2017, Melbourne, Australia. (Invited presentation)
- 6. 近田拓未、Jan Engels、Anne Houben、堀越清良、望月惇平、藤田光、松永萌暉、近藤創介、藪内 聖 皓、大矢恭久、「マグネトロンスパッタリング法で作製した酸化イットリウム被覆中の重水素透過 挙動とその鉄イオン照射効果」、日本原子力学会 2017 春の年会、2017 年 3 月 26~28 日、東海大学 湘南キャンパス

# 先進タングステン複合材料の弾性率の測定

安藤颯介<sup>1</sup>,HTLee<sup>1</sup>,JWCoenen<sup>2</sup>,YMao<sup>2</sup>,笠田竜太<sup>3</sup>,伊庭野健造<sup>1</sup>,上田良夫<sup>1</sup> <sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科,<sup>2</sup>ユーリッヒ総合研究機構,<sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

ITER のダイバータに使用されるタングステンモノブロックでは10MW/m<sup>2</sup>の5000回及び20MW/m<sup>2</sup>300回 の熱負荷に耐える設計が要求されている。しかし、タングステンは延性-脆性遷移温度が高く、脆性材料で あり、さらに約1300℃以上での再結晶化のためその熱衝撃耐性は低い。そのため繰り返しのパルス熱負荷 によってコンポーネントに亀裂が生じることがわかっている。亀裂部分ではリーディングエッジ効果によ って高温となり、溶融につながるため問題となっている。母材に繊維材料を混ぜた繊維複合材料は、亀裂 が発生した場合、fiber のクラックブリッジングや fiber と matrix 間の interface すべりなどの効果により亀裂 の拡大を防ぐことができ、高靱性化が期待できる材料として注目されている。そこで EU ではタングステン 繊維強化タングステン(Wt/W)の開発が行われている。しかし等方性材料と違い複合材料では、fiber や matrix とその間の相互作用により熱機械特性は簡単に系統化することができず、fiber サイズや界面処理などの製 造過程の影響を大きく受ける。一方でこのような先進材料をダイバータ部材として設計するための熱応力 解析を可能とするためには熱的弾性特性を知る必要がある。また Wt/W がプラズマ対向材料として使用され る場合、機械的特性に対する水素プラズマ暴露の影響をあきらかにする必要がある。そこで本研究では、 先進タングステン複合材料の弾性特性を評価し、水素吸蔵が弾性特性に及ぼす影響を調べることを目的と した。

材料の弾性特性を評価する方法の一つにレーザー超音波法 がある。図1に実験で用いた装置の概略図を示した。まずパル ス幅が10ns程度のNd:YAGレーザーを試料に照射することで 局所的な熱応力場を形成する。これによって試料中に弾性波が 励起され伝播する。この材料内部を伝播する弾性波の速度は伝 播経路上の媒質の結晶構造や密度などに依存する。具体的には、 当方均質媒質中での弾性波速度は、弾性定数と密度を用いて以 下の式で表すことができる。

$$E = \rho c_s^{2} \frac{3c_{L}^{2} - 4c_{L}^{2}}{c_{L}^{2} - c_{s}^{2}}$$

よって弾性波の速度を測定することで材料の弾性特性を知るこ とができる。そこで例えば複合材の場合、得られる弾性波の速度 は、ファイバーとマトリックスそれぞれの弾性波速度を平均した 値が予想されるが、インターフェイスでの分散などの影響を受け るため簡単ではなくなる。実験では、レーザー振動計を用いて、 材料内部を伝播した弾性波による表面変位を計測して縦弾性波(L 波)と横弾性波(S 波)の到達時間をそれぞれ測定し、これと伝播距 離からL波とS波の速度を計算した。ここでタングステン材料に レーザーを照射したときの反対面での表面変位の様子を図2に示 した。レーザー光を検出したフォトダイオードの信号を初期時間 としている。レンズで集光したレーザーのスポット径は約 1mm, エネルギーは 100mJ, 0.1MJ/cm<sup>2</sup>であり、このようなエネルギーで は照射部の温度上昇に起因する熱応力によって弾性波が励起され る。



一方で、表面にナノスケールの圧子を押し込み、その押し込み深さと荷重の関係から材料表面近傍の弾 性・塑性特性を測定するナノインデンテーション法という方法がある。この方法では、使用するダイヤモ ンド圧子の形状によって押し込む際の変形挙動が異なる。本実験では正三角錐型の鋭角圧子を用いて、除 可時の弾性回復における荷重一変位曲線からヤング率を測定している。具体的には、以下の式でヤング率

を求めることができる。

$$E_r = \left(\frac{1 - v_s^2}{E_s} + \frac{1 - v_i^2}{E_i}\right) - 1$$

ここで、**E**<sub>i</sub>は圧子のヤング率、**v**<sub>i</sub>は圧子のポアソン比、**v**<sub>s</sub>は試料 のポアソン比である。圧子の押し込みにより変形する領域が押し 込み部分から数十 μm 程度の範囲であることを考慮すると、この 方法では非常に高い空間分解能でヤング率が得られる。図 3 に直 径 0.24mm,長さ 2.4mm の fiber がランダムな方向に入っている、 fiber 含有率が 50 %の W<sub>d</sub>/W 試料におけるナノインデンテーション の測定痕を顕微鏡で観察した様子を示した。測定は 50 μm 間隔で fiber 部分と matrix 部分を横断するように測定している。

fiber 含有率が 30-60%の異なる4つの試料で同様に測定を行い、それぞれの fiber と matrix の測定値の平均を表に示した。ここで、測定値がそれぞれの試料で異なっているがこれは、試料 作成における影響があると考えられる。

表 fiber 含有率が異なる各試料での fiber と matrix 部分のヤング率

fiber 含有率	matrix のヤング率	fiber のヤング率
30 %	299±18 GPa	450±11 GPa
40 %	308±14 GPa	397±8 GPa
50 %	310±25 GPa	440±7 GPa
60 %	322±9 GPa	438±8 GPa



図3 ナノインデンテーションによる W<sub>f</sub>/W の測定の様子



また fiber 含有率と fiber と matrix のそれぞれでの測定値 から計算した全体の平均的なヤング率を図4に黒四角のプ

図4 ナノインデンテーション法とレーザー 超音波法により測定した W<sub>f</sub>/W のヤング率

ロットで示した。これを見ると fiber 含有率が高くなるにつれて fiber のヤング率に近くなっていることがわ かる。一方でレーザー超音波により測定した各試料のバルクとしてのヤング率を図4中の赤丸プロットで 示した。これを見ると、fiber 含有率が 30,40%の試料ではナノインデンテーションでの計算値と概ね一致し ているが、50,60%の試料では 50GPa 程度小さい値となっていることがわかる。これは fiber が 50%以上に なると、fiber-matrix 間の interface の影響が大きくなり、レーザー超音波で測定した波速度が低下したこと が原因であると考えられる。

このように先進W複合材に対して2つの測定方法により弾性特性を評価することで、fiberとmatrixの相互的な作用がバルクの弾性特性に影響を及ぼすことがわかった。今後は、表面観察により fiber の異方性や 試料の均一性がナノインデンテーション法でのヤング率測定に及ぼす影響を調べることや、fiber と matrix と interface が弾性波伝播にどのように作用しているかを弾性波伝播シミュレーションにより明らかにして いく必要がある。また、核融合炉での使用を想定して、水素吸蔵が材料の弾性特性に及ぼす影響について 調べることが予定されている。

[論文発表リスト]

H T Lee, "Longitudinal and shear wave velocities in pure tungsten and tungsten fiber-reinforced tungsten composites" Physica Scripta, Volume 2017, Number T170, Published 5 October 2017

[口頭発表リスト]

H T Lee, "Longitudinal and shear wave velocities in pure tungsten and tungsten fiber-reinforced tungsten composites" PFMC-16, 16<sup>th</sup> - 19<sup>th</sup> May 2017, Neuss/Düsseldorf, Germany

安藤 颯介, "レーザー超音波法による先進タングステン複合材料の弾性率の測定", PLASMA2017, 2017 年 11 月 22 日、姫路商工会議所

## 計算物質科学による低次元機能性ナノ物質の物質設計

岡田晋<sup>1</sup>,松田一成<sup>2</sup>,丸山実那<sup>1</sup>,高燕林<sup>1</sup>,松原愛帆<sup>1</sup>,古谷匠<sup>1</sup>

<sup>1</sup>筑波大学数理物質系/数理物質科学研究科
 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

グラフェンはフェルミレベルにおいて線形の分散関係を有する特異な電子構造を有している。その ため、高いキャリア移動度やフェルミレベル近傍での特異な光学特性を示し、多くの機能性デバイス 創出の鍵となる物質として注目を集めている。一方、純粋なグラフェンはゼロギャップの半導体であ り、半導体デバイス等の各種デバイス応用においては、その電子構造の完全な制御方策の提示が急務 である。本研究では、完全に電子構造が制御された、半導体化されたグラフェン誘導体構造の設計指 針提示を密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて行った。

#### 2. 結果

本研究では、グラフェンと類似構造を有する六方晶窒化硼素に注目 し、窒化硼素をグラフェンの蜂の巣ネットワークへの置換型の挿入物 質として、グラフェンと窒化硼素からなる2次元複合構造を考えた。 置換に用いた窒化硼素は、六角形を有する窒化硼素(ボラジン構造: B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)とし、それをグラフェンの中に周期的に置換的にドープした。 計算の結果、B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ドープグラフェン構造は、静的かつ動的に安定であ り、一度その構造を形成すれば、比較的高い温度下においても、その 共有結合ネットワークを保持することが明らかになった。また、B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> ドープグラフェンの全エネルギーは、ドープされた B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>距離の逆数に 比例し、グラフェンの全エネルギーに漸近することが明らかになった (図1)。さらに、全エネルギーはグラフェン領域のトポロジカルな形 状、すなわち、グラフェン領域が Clar 構造を満たすか否かに依存する

い、りなわら、シノノエン 険域が Clai 構造を 個に 9かう ことも明らかになった。

 $B_3N_3$ ドープグラフェンはドープされた  $B_3N_3$ の周期に関わらず、全 て半導体的な電子構造を有し、そのバンドギャップはドープされた  $B_3N_3$ の間の距離の逆数に比例する(図2)。また、エネルギー論と同 様に、バンドギャップについても、グラフェンネットワーク領域の トポロジーに依存する。すなわち、Clar 構造を有する  $B_3N_3$ ドープグ ラフェンのバンドギャップは、それを持たない  $B_3N_3$ ドープグラフェ ンに比べて2倍程度大きくなる。また、これらの  $B_3N_3$ ドープグラフ ェンは全て直接ギャップを有する半導体であり、そのギャップは Clar 構造の有無に依存して、 $\Gamma$ 点(非 Clar 系)とK点(Clar 系)に 形成される。さらに、この系はバンド端における電子と正孔の有効 質量が極めて小さく、キャリア注入下において高い伝導特性を示す 可能性があることを明らかにした。

#### **3**. まとめ

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手 法を用いて、六角形を有する窒化硼素が周期的にドープされた B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> ドープグラフェンの物質設計を行い、そのエネルギー安定性と電子



図1:BNドープグラフェンの 全エネルギー。丸と四角印は Clar構造の有無に対応する





物性の解明を行った。計算の結果、B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ドープグラフェンはエネルギー的に安定な、半導体2次元シートであることを明らかにし、半導体デバイスや光学デバイスへの応用が可能な新たな原子層物質であることを予言した。

[論文発表リスト]

1) K. Kishimoto, S. Okada, "Fermi level pinning for the carrier accumulation in bilayer graphene with atomic defects by an external electric field", Appl. Phys. Lett. **110**, 011601 (2017).

2) M. Matsubara, S. Okada, "Effect of a charged impurity on carrier accumulation into graphene by an external electric field", Appl. Phys. Express **10**, 025101 (2017).

3) N. T. Cuong, S. Okada, "Suppression of conductivity deterioration of Cu thin films by coating atomic layer materials", Appl. Phys. Lett. **110**, 131601 (2017).

4) A. Yamanaka, S. Okada, "Polarity control of h-BN nanoribbon edges by strain and edge termination", Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 9113-9117 (2017).

5) S. Furutani, S. Okada, "Electronic properties of electron-doped [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester and silylmethylfullerene", Chem. Phys. Lett. **678**, 5-8 (2017).

6) Y. Gao, S. Okada, "Electrostatic potential barrier for electron emission at graphene edges induced by the nearly free electron states", Appl. Phys. Express **10**, 055104 (2017).

7) Y. Gao, S. Okada, "Energetics and electronic structures of thin films and heterostructures of a hexagonal GaN sheet", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 065201 (2017).

8) K. Kishimoto, S. Okada, "Electronic structure of bilayer graphene with defects under an external electric field", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 06GE01 (2017).

9) J. Sorimachi, S. Okada, "Porous hydrocarbon networks of pyramidal molecules", J Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06GE03 (2017).

10) T. Kochi, S. Okada, "Electronic Structure of CNT Thin Films with Nanoscale Interfaces under an Electric Field", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 06GE02 (2017).

11) T. Kochi, S. Okada, "Asymmetric carrier accumulation in double-walled carbon nanotube by an external electric field", Appl. Phys. Express **10**, 075101 (2017).

12) M. Matsubara, S. Okada, "Carrier injection in nonbonding states of N-doped graphene by an external electric field", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 075101 (2017).

13) R. Taira, A. Yamanaka, S. Okada, "Electronic structure and polarity of edge functionalized graphene nanoribbons", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 085103 (2017).

14) J. Sorimachi, S. Okada, "Electron filling control of Kagome flat band in 2D hydrocarbon networks of sp2 and sp3 C atoms", Phys. Rev. B **96**, 024103 (2017).

15) Y. A. Saucier, S. Okada, M. Maruyama, "Strain-induced charge transfer and polarity control of a van der Waals heterosheet comprising C60 and graphene", Appl. Phys. Express **10**, 095101 (2017).

16) M. Akiba, S. Okada, "Mechanical properties of nano-rotors: Energetics of triptycene derivatives", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 105201 (2017).

17) Y. Nagasawa, S. Okada, "Energetics and electronic structures of inclusion compounds of large fullerenes and cycloparaphenylenes", J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 104702 (2017).

18) M. Maruyama, S. Okada, "Interplay between Kagome Flat band and Dirac cone in porous graphitic networks", Carbon 125, 530-535 (2017).

19) M. Matsubara, S. Okada, "Geometric structures of Al nanoparticle adsorbed on graphene under the external electric field", Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 125101 (2017).

20) M. Maruyama, S. Okada, "Geometric and electronic structures of a two-dimensional covalent network of sp2 and sp3 carbon atoms", Diamond and Related Mater. **81**,103-107 (2018).

21) H. Sawahata, M. Maruyama, N. T. Cuong, H. Omachi, H. Shinohara, S. Okada, "Energetics and electronic properties of B3N3-doped graphene", ChemPhysChem **19**, 237-242 (2018).

22) K. Yoneyama, A. Yamanaka, S. Okada, "Mechanical properties of graphene nanoribbons under uniaxial tensile strain", Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 035101 (2018).

[口頭発表リスト]

1) M. Matsubara, S. Okada, "Fermi level tuning of N-doped graphene by an external electric field", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore). (ポスター発表)

2) Y. Gao, S. Okada, "Electrostatic potential barrier for electron emission at graphene edges induced by the nearly free electron states" 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 - 7 September 2017, Gothia Towers (Gothenburg) (ポスター発表)

# 核融合炉第一壁およびダイバータ材料中の水素同位体滞留<br /> 透過挙動に及ぼす高温照射の影響

波多野雄治<sup>1</sup>, 史鵬<sup>1</sup>, 樋口紘大<sup>2</sup>, 近藤創介<sup>3</sup>, 檜木達也<sup>3</sup> <sup>1</sup>富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター <sup>2</sup>富山大学大学院理工学教育部 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

核融合炉のダイバータおよび第一壁を構成する材料として、プラズマ対向材料であるタングステン、 構造材料である低放射化フェライト鋼(F82H 鋼等)、冷却材配管材料である銅合金等があげられる。 本研究グループでは、核融合炉真空容器中のトリチウム蓄積量を評価するための基礎データとして、 これまでにタングステン[1]や低放射化フェライト鋼[2]について、水素同位体の滞留挙動と、それに及 ぼす照射欠陥形成の影響を調べてきた。その結果、タングステンでは照射欠陥、特に空孔型欠陥が水 素同位体を強く捕捉することで照射により水素同位体滞留量が著しく増大するものの、レニウムを添 加するとその影響を著しく低減できることを見出した[1]。また、低放射化フェライト鋼では低温では 照射効果が顕著であるものの、使用が想定されている 300℃程度では大きな問題とならないことを報告 した[2]。一方で、銅合金の照射実験については未着手であった。

これまでに透過法により CuCrZr 合金や酸化物分散強化 Cu 合金中の水素同位体の拡散係数や溶解度 が評価されており、純銅に比べ溶解度が著しく大きいこと等が報告されている[3~6]。しかし、照射効 果についての研究は見当たらない。

そこで今年度は、複合ビーム材料照射装置 DuET を用い、Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 0.5% 添加した酸化物分散強化 Cu 合金 (North American Höganäs High Alloys, GLIDCOP AL-25) に Cu 自己イオン を照射し、重水素 (D) の滞留挙動を調べた。Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金では、顕著な照射効果が見られた。

#### 2. 実験

試料には Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金および酸化物分散強化 Cu 合金の板材(10×10×0.5 mm)を用いた。前 者の試料については、溶体化処理した母材から切り出し表面を鏡面に仕上げたのち、真空中にて 460℃ で 3 時間および 610℃で 1 時間の熱処理を行った。後者の試料ついては、受け入れ状態の板材から切り 出し表面を鏡面に仕上げたのち、真空中で加熱し脱ガス処理とした。

これらの試料に、DuET を用いてブラッグ・ピーク深さでの損傷量が 0.5 dpa (displacement per atom) となるよう、5.1 MeV の Cu イオンを 250℃で照射した。全圧 100 kPa の D<sub>2</sub> ガスに 300℃で 3 時間曝露 したのち、D の滞留量および脱離特性を昇温脱離法で測定した。また、D の深さ方向分布を核反応法 で分析した。核反応法による分析では、マックス・プランク プラズマ物理研究所(ドイツ)の協力を 得た。なお、損傷量分布は SRIM コード (www.srim.org) で評価した。

#### 3. 結果および考察

図1にCu-1%Cr-0.1%Zr 合金および酸化物分散強化Cu 合金の非照射試料(上)および照射試料(下)中のDの深さ方向分布を示す。下図中の破線はSRIMコードで計算した損傷量分布である。いずれの 試料も表面近傍にDが高濃度に偏析している。これは、Dが酸化被膜に捕捉されているためと考えられる。

非照射材では、表面近傍を除くと D の濃度は[D]/[Cu] = 5×10<sup>-5</sup> すなわち 50 appm 程度でほぼ一様となっている。この濃度は、透過実験で求められた溶解度[3-6]から予測される値よりも高い。透過実験では、実験温度では水素同位体が脱離できないような強い捕捉サイト(いわゆる不可逆なトラップ)の効果は検出されにくいので、溶解度が過小評価された可能性がある。

Cu イオンを照射した Cu-1%Cr-0.1%Zr 合 金では、照射損傷が導入された領域(表面か ら約2µmまでの深さ)でD濃度は[D]/[Cu]= 1×10<sup>-4</sup>すなわち100 appm 程度となっており、 深部では非照射材と同程度の値まで低下し ている。このことは、Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金 中では 300℃においても照射欠陥の捕捉効 果が明確に現れることを示している。同程度 の損傷量まで W イオンを照射した F82H 鋼を同条件で D2ガスに曝露したのちの損傷 領域中の D 濃度は一桁低い値であり[2]、 Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金の照射欠陥の方が F82H 鋼より強く水素同位体を捕捉すること がわかる。なお、昇温脱離測定においても、 Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金では Cu イオン照射に よる明確なD滞留量の増大が観察された。

一方、酸化物分散強化 Cu 合金については、 明確な照射効果は観察されなかった。昇温脱 離測定においても、同様に照射試料と非照射 試料の間で顕著な差異は見られなかった。 微細に分散されたアルミナ粒子がシンクと して働き水素同位体の捕捉サイトとして働 く照射欠陥の蓄積が抑制された可能性があ るが、メカニズムの解明には微細組織分析を 含むより詳細な検討が必要である。



図1 Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金および酸化物分散強化Cu 合金 試料中のDの深さ方向分布。上は非照射試料、下は5.1 MeV のCu イオンを照射した試料のもの

#### 4. まとめ

DuET を用い、Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金および酸化物分散強化 Cu 合金試料に 250℃で 5.1 MeV の Cu イ オンを 0.5 dpa まで照射し、D 滞留特性に及ぼす影響を 300℃で調べた。Cu-1%Cr-0.1%Zr 合金では照射 による顕著な D 滞留量の増大が見られたが、酸化物分散強化 Cu 合金では明確な照射効果は観察され なかった。

#### 参考文献

- Y. Hatano, K. Ami, V.Kh. Alimov, S. Kondo, T. Hinoki, T. Toyama, M. Fukuda, A. Hasegawa, K. Sugiyama, Y. Oya, Y. Oyaidzu, T. Hayashi, Nucl. Mater. Energy 9(2016)93-97.
- [2] V. Kh. Alimov, Y. Hatano, K. Sugiyama, S. Kondo, T. Hinoki, M. Tokitani, Fusion Eng. Design 113(2016)336-339.
- [3] E. Serra, A. Perujo, J. Nucl. Mater. 258-263(1998)1028-1032.
- [4] I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, G. A. Esteban and B. Riccardi (2012), Interaction of Copper Alloys with Hydrogen, in "Copper Alloys - Early Applications and Current Performance - Enhancing Processes", Luca Collini (Ed.), ISBN: 978-953-51-0160-4, InTech, doi: 10.5772/34469.
- [5] S.J. Noh, W.J. Byeon, H.W. Shin, H.S. Kim, J. Kim, S.K. Lee, J. Kim, J. Nucl. Mater. 473(2016)112–118.
- [6] G.A. Esteban, G. Alberro, I. Peñalva, A. Peña, F. Legarda, B. Riccardi, Fusion Eng. Design 84(2009)757-761.

[口頭発表リスト]

[1] 波多野雄治, 史 鵬, 向 鑫, 外山 健, 近藤創介, 檜木達也, "CuCrZr 合金および酸化物分散強化 Cu 合金の水素同位体吸収・放出特性", 日本原子力学会春の年会, 2018 年 3 月 26 日~28 日, 大阪.

# 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果

安田和弘<sup>1</sup>, AKM I.S. Bhuian<sup>1,2</sup>, 山口芳明<sup>1</sup>, 山本知一<sup>1</sup>, 吉岡聰<sup>1</sup>, 松村晶<sup>1</sup> 藪内聖皓<sup>3</sup>, 木村晃彦<sup>3</sup>

> <sup>1</sup>九州大学工学研究院 <sup>2</sup>Bangladesh Atomic Energy Commission <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 背景と目的

酸化物および窒化物セラミックスは耐照射損傷性に優れるため、次世代不活性燃料や放射性廃棄物/ 核変換処理材料の母相の候補となっている。本研究では、蛍石構造酸化物である立方晶安定化ジルコ ニア中に形成される照射欠陥構造を電子顕微鏡法にて観察した結果について報告する。

蛍石型構造の酸化物は陽イオンの質量が酸素イオンに比べて著しく大きく、かつ弾性的なはじき出しエネルギーも大きいため、電子照射のような格子原子への伝達エネルギーが比較的低い照射環境では酸素イオンのはじき出し損傷が選択的に誘起される.さらに、酸素イオン点欠陥の移動のエネルギーは陽イオンのそれよりも小さいため、酸素イオンの挙動は蛍石構造酸化物の微細組織発達に大きく影響を与える。本研究では、立方晶安定化ジルコニアに幅広いエネルギーの電子を照射した時の照射欠陥形成・成長過程について報告する。

#### 2. 実験方法

8~10%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む立方晶安定化ジルコニア(YSZ)を電子顕微鏡用薄膜試料に加工し、電子照射下 にて照射欠陥形成・成長過程の「その場」観察を行った。「その場」観察実験は、汎用型の電子顕微 鏡(加速電圧 200 kV)および2台の超高圧電子顕微鏡(1250 kV 九州大学超顕微解析研究センター、 3000 kV 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター)を用いて 80~3000 keV のエネルギー範囲にて行った。照 射温度は 300~773 K の範囲とした。

#### 3. 結果および考察

図1は、電子エネルギーおよび照射温度に依存して形成される YSZ 中の照射欠陥集合体を示している。1.25 MeV 以下の電子エネルギーでは、転位ループ等の照射欠陥の形成は観察されないが、1.5~3.0 MeV のエネルギー範囲では、定比性完全転位ループ(P)および酸素イオン転位ループ(O)と考えられるサイズならびにコントラストが全く異なる二種類の照射欠陥が電子エネルギーと照射温度に依存して形成されている。すなわち、300 K においては 1.5 MeV 電子照射下では強い歪コントラストを伴う比較的大きな酸素イオン転位ループが形成されている。2.0 MeV 電子照射の場合は、集束電子線の中心領域に数 nm 程度の微小な定比性完全転位ループが形成され、照射量が増大するとその周辺領域に酸素イオン転位ループが形成されている。一方、2.5 MeV と 3.0 MeV 電子を照射したときには、両方の照射欠陥が照射初期から形成されている。773 K の場合は電子エネルギーに関わらず定比性完全転位ループが形成され、低増へと発達している。以上の結果は、はじき出し損傷が誘起される副格子 (O イオンもしくは陽イオン)が電子エネルギーに依存すること、およびはじき出されたイオンの移動度が大きく異なることに起因するものである。また、その形成・

成長過程は二種類の照射欠陥がお互いに影響を与えながら形成・成長していることも明らかとなった。



図 1: 1.5~3.0 MeV 電子を照射した YSZ 試料に形成された照射欠陥。P および O はそれぞれ完全転 位ループおよび酸素イオン転位ループを表している

[口頭発表リスト]

安田和弘、AKM S.I. Saiful,山本知一、松村晶、石川法人、"蛍石構造酸化物の電子照射効果~選択的は じき出し損傷効果と照射欠陥形成~"、平成 29 年度照射材料研究会、平成 30 年 1 月、京都大学宇治キ ャンパス

吉岡聰、鶴田幸之介、山本知一、安田和弘、松村晶、石川法人、小林英一、"高速重イオン照射に誘起 された MgAl2O4 中不規則配列のX線構造解析 ~X線吸収分光法およびX線小角散乱法~"、平成 29 年度照射材料研究界、平成 30 年 1 月、京都大学宇治キャンパス

山口芳明、山本知一、吉岡聰、安田和弘、松村晶、髙木聖也、石川法人、"電子励起損傷に伴う安定化 ジルコニアの微細構造発達"、平成 29 年度照射材料研究界、平成 30 年1月、京都大学宇治キャンパス、 ポスター講演

## 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

蜂谷寬<sup>1</sup>, 大垣英明<sup>2</sup>, 佐川尚<sup>1</sup>, 全炳俊<sup>2</sup>, 吉田恭平<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>熊本大学大学院自然科学研究科

#### 1. 背景と目的

半導体のキャリア伝導においては、固体中のフォノンによる散乱が電気抵抗を生み、キャリアの遷 移過程をともなう光利用においては、フォノン生成による非輻射再結合が効率を低下させる。フォノ ン特性の改善による半導体素子の高効率化は、太陽電池の変換効率や電力用半導体素子の効率の向上 に直接つながるが、比較的電力消費の小さな素子における効率向上も、それらの素子の圧倒的な数ゆ えに、エネルギー問題を左右する。フォノン特性のエネルギー問題における重要性は、今後もますます 増大することが見込まれる。

われわれは、中赤外自由電子レーザー光源(KU-FEL)を用いた新しいフォノン分光を着想し、その 確立を目指している。本来、通常の励起法では、熱統計と選択則にしたがって、同時に多数のフォノ ン・モードが励起され、物性の発現の決め手となっている特定のモードがいずれかはわからない。そこ で、熱的なフォノン励起に代わる技術が必要となる。そこで、フォノンの吸収領域に対応する中赤外領 域で、波長可変なレーザーで光学的(非熱的)にフォノン励起を行い、さらにアンチストークス・ラマ ン散乱測定法を用いて選択的フォノン励起を直接的な手法で実証することを目指し、実験および解析 を行っている。

本申請者たちは、これまでに、SiC と GaN において、特定の条件を満たすフォノン・モードを選び、 選択的格子振動励起に成功している。一方、二光子励起および二フォノン生成を利用することによっ て、選択則の許す光学過程を飛躍的に増やすことによって、われわれの利用可能な光源の発振可能な 波長域にある事実上すべてのフォノン・モードか選択励起可能となることが期待される。

本年度は特に、ホウ素ドープダイアモンド (BDD) において超伝導の発現に寄与するフォノン・モードの、FEL による選択的二光子励起、および、光エネルギー利用に用いられる半導体である La-doped SrTiO<sub>3</sub> (La-STO) と CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) において、光機能を左右するフォノン・モードの FEL による選択的励起に着手し、とくに特定のフォノンがエネルギー物性の発現において果たす役割を個々のフォノンの選択励起を通して解明することを目的とした。

#### 2. 実験手法

波長可変の FEL 光源をフォノン・モードに対応する波長に調整し、極低温で全フォノン・モードが 脱励起された試料に照射し、同時にプローブ・レーザー光を照射して、選択励起されたモードのみをア ンチ-ストークス (AS) ラマン散乱信号として観測した。

#### **3**. 結果と考察

予備的実験として、FELによる選択的格子振動励起を行う振動モードに対応する波長を定めるべく、 ストークス側とアンチストークス側のラマン散乱信号の測定を行った。単結晶ダイヤモンドとBDDの ストークス・ラマン散乱測定においては、ターゲットとする1333 cm<sup>-1</sup>のほかに温度に依存する強い信 号が観測された。これは室温および極低温におけるアンチストークス・ラマン散乱測定においては見 られなかったことから、PLによるものと考えられる。この発光の原因を明らかにするために、X線光 電子分光(XPS)等による解析を進めている。









-1500 -1400 -1300 -1200 -1100 -1000 Raman shift / cm<sup>-1</sup>

**図2** 室温における単結晶ダイヤモンドの Nd-YAG レーザー (532 nm) 励起によるアンチスト ークス・ラマン散乱信号

MAPbI<sub>3</sub> における測定のための薄膜を基板上に作製し、X 線回折(XRD)により安定な試料の生成を確認した。ラマン散乱測定においては PL との競合が見られるが、有機カチオン CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>内の高波数の振動モードをターゲットとした選択励起の準備を進めている。



図3作製した CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜の X 線回折パター

La-STO における選択励起のため、単結晶試料によるラマン散乱測定とともに、多結晶試料生成をす すめている。立方晶ペロブスカイト構造を典型とする対称性の高さが、ターゲットとする信号の観測 を難しくしているため、多結晶試料による測定が有効であることが知られているためである。La ドー プを行う理由も同様である。

MAPbl<sub>3</sub>, La-STO のいずれも、通常のラマン散乱による信号の確認から、実際に FEL 中赤外光照射下 での信号強度の増大の観測への移行を、本年度内には行う予定である。

[口頭発表リスト]

K. Hachiya, K. Yoshida, H. Zen, T. Sagawa, H. Ohgaki,"Selective phonon-mode excitation in functional semiconductor materials for energy conversion by mid-infrared free-electron laser", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science - Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy -, Sept. 5-7, 2017, 京都大学宇治キャンパス, 京都府宇治市 (ポスター)

# EPMA-SXES による先進的トリチウム増殖材料中の Liの価電子のエネルギー状態分析に関する研究

佐々木一哉<sup>1</sup>,新村潔人<sup>1</sup>,本多駿資<sup>1</sup>,高野峻吾<sup>1</sup>,藏本航大<sup>1</sup>,星野毅<sup>2</sup>,向井啓祐<sup>3</sup>,笠田竜太<sup>3</sup> <sup>1</sup>弘前大学大学院理工学研究科

<sup>2</sup> 量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門 <sup>3</sup> 京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究目的

ゼロエミッションエネルギーの一つとして待望される核融合炉では、高いLi原子密度と実使用環境 下での化学的・機械的安定性を有するトリチウム増殖材料の開発が進められている。本研究では先進 トリチウム増殖材の化学的安定性を解明するために、従来の候補材料であるメタチタン酸リチウム (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)よりも高いLi原子密度を有するLi過剰添加チタン酸リチウム(Li<sub>2+x</sub>TiO<sub>3</sub>)、Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>、Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>、 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>を対象とし、Liの価電子のエネルギー状態を軟X線分光SXESで分析した。昨年度に行った SXES実験の結果では、複数のピークがLi-K付近に発現しており、Li価電子由来のピークの同定が困 難であった。そこで本年度は軟X線スペクトルのピーク同定を行うために、第一原理計算によってLi の電子状態ミュレーションし、実験結果との比較を行った。

#### 2. 研究方法

軟 X 線分光測定には JEOL、JXA-8500F を用いた。 本装置は、薄膜化が困難な試料のリチウムの価電子状 態分析やマッピングを行う唯一の分析機器である。本 装置は 47-173 eV のエネルギー範囲で、高いエネルギ 一分解能(公称分解能: 0.22 eV)を持つことが特徴と して挙げられる。粉末試料をカーボンテープ上に散布 し、電子線加速電圧 1.3-15 keV の条件で、Li 原子の Kα線に起因する軟X線スペクトル測定を行った。粉 末試料は先進トリチウム増殖材の Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>、Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>、 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> に加え、リチウムを含まない遷移金属酸化物 (TiO<sub>2</sub> および ZrO<sub>2</sub>) についても測定を行った。

第一原理計算には VASP (Vienna ab-initio Simulation Package)を用い、密度汎関数理論に基づく電子状態を 計算した。PBE 相関汎関数を用い、Li と O の電子は Li:1s<sup>2</sup>,2s<sup>1</sup>、O:2s<sup>2</sup>, 2p<sup>4</sup>を考慮した。Li (3×3×3 超格子) と Li<sub>2</sub>O (単位格子) はそれぞれ 8×8×8、13×13×13 で サンプルk 点メッシュをとり、カットオフエネルギー 600 eV で計算を行った。計算準備として、各原子にか かる力を収束条件として、原子位置と格子定数の緩和 を行った。その結果、Li は a = 3.429 Å、Li<sub>2</sub>O は a =4.621 Å で収束した。緩和によって得られた原子位置 と格子定数を電子状態計算の入力値として用い、得ら れた全状態密度中の Li 成分に着目し、実験結果との比 較を行った。



物の SXES スペクトル(48-58 eV)

#### 実験と計算の結果

SXES で得られたスペクトル (E < 58 eV) を図1に示す。Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>はLi<sub>2</sub>Oのスペクト ル付近のE = 48 - 52 eVにブロードなピーク が確認された。また、Li 過剰メタチタン酸 では上記ピークに加え、高エネルギー側(E ~52 eV)に一つのピークが観測された。一 方、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やLi<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>では47<E < 54 eVにお いてピークが観測されなかった。電子線加 速電圧は2 eVのLi<sub>22</sub>TiO<sub>3</sub>より5 keVの Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>では49 eV付近のピーク強度は弱く なり、電子線加速電圧を1.3 keVから15 keV に上げると、Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>で観測されたはピーク は消失した。

図2に状態密度の計算結果を示す。1s電 子のピーク位置を0とし、フェルミ準位ま でのエネルギー準位を灰色で表している。 Li金属は全状態密度、Li<sub>2</sub>OはLiのDOS(部 分状態密度: PDOS)を示している。Li金属 では、43-46 eVに価電子帯が見られるが、 これは実験結果で52-55 eVに観測された 高エネルギー側で落差の大きいピークに 一致すると考えられる。実験結果と計算結



DOS (a.u.) 図 2 第一原理計算による Li の全状態密度と Li<sub>2</sub>O に おける Li の部分状態密度

果のエネルギー準位のずれは、DFT 計算による過小評価する特徴に起因する。実際、バンドギャップ は実験値(8.0 eV)に対して計算値は5.2 eV であり、計算結果は大きく過小評価された。一方、Li<sub>2</sub>O では40-43 eV に予測される 2p 電子のピークが得られ、SXES で観測された48-51 eV のピークに一 致すると考えられる。

実験結果と計算結果の比較により、Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やLi<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>におけるピーク消失の原因として、電子状態の大きな変化ではなく、エネルギーの高い電子線の照射によって試料が分解している可能性が考えられる。これらの試料に対しては出来る限り低エネルギー条件で測定する必要がある。

#### **3**. 今後の研究

本研究では、軟X線分光測定によってLiの価電子ピークが観測可能であることが示された。また、 第一原理計算によって価電子状態が再現され、固体の電子状態によってKaスペクトルのエネルギーシ フトが生じ、実験結果と直接比較が可能であることが確認できた。一方、実験では試料の分解によっ て別の化合物の生成が生じている可能性があるため、今後の測定では分解を生じない測定条件の最適 化が必要となる。従って、今後の研究では、測定条件の最適化を行った後に条件でSXES測定し、DFT を用いたバルク材電子状態との比較を行い、先進トリチウム増殖材の化学的安定性の評価を目指す。

# 有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した 有機-無機ハイブリッド膜の開発

秋山毅1,坂口浩司2

1滋賀県立大学工学部材料科学科

2京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

有機薄膜太陽電池は軽く、フレキシブルな太陽電池となり得、比較的安価かつ高速に製造できる可能性が高いことから従来の太陽電池とは異なる用途の開拓が進んでいる。有機薄膜太陽電池の高効率 化のためには、主要な部材である有機半導体材料の開発、太陽電池構造の最適化が重要であり活発に 研究が展開されてきた。これらに加えて、光を吸収した金や銀などの貴金属ナノ粒子に生じる増強電 場(局在表面プラズモン共鳴)の利用が注目されている。この背景から、本研究では有機薄膜太陽電 池の高効率化に寄与するナノ粒子複合材料・複合膜の開発を目的とした検討を進めてきた。同時に、 ナノ粒子複合材料・複合膜自体が示すユニークな光化学特性について評価と検討を続けてきた。昨年 度までに電子輸送材料である酸化チタンに金ナノ粒子を内包した複合材料の開発、酸化チタン-金ナノ 粒子複合材料の作成と評価について検討を進め、報告を行ってきた(図1)。



図1 (a)電子輸送層にナノ粒子を組み込んだ逆型有機薄膜太陽電池、(b)酸化チタンに金ナノ粒子を 内包した複合材料

本年度は、図1 a の部分構造である電子輸送層-金ナノ粒子複合膜の構造的特徴である、"酸化チタンに内包された金ナノ粒子"を備えるモデル系として、酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜と金ナノ 粒子内包型酸化チタン微粒子の光化学特性に着目した検討を行なった。特に、金ナノ粒子の有無によ る光化学酸化還元(光触媒)特性への影響について詳細に検討を行った。

#### 2. 実験

酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜は既報に従い以下の手順で作製した。表面ゾル-ゲル法を用いて ナノメートルオーダーの膜厚を持つチタン酸化物超薄膜で被覆されたガラス表面に、クエン酸保護さ れた金ナノ粒子から作成したナノ粒子単粒子膜を担持した。その後、同じく表面ゾル-ゲル法によって チタン酸化物超薄膜を被覆した。最後に、アナターゼ型酸化チタンが得られる条件で加熱処理を行な った。

一方、金ナノ粒子内包型酸化チタン微粒子については以下のように得た。まず、チタンアルコキシ ド、塩化金酸を混合した溶液を調製した。室温条件で、この溶液に紫外発光ダイオードによって近紫 外光を照射して、金ナノ粒子が分散したチタン酸化物溶液を得た。この溶液を乾燥、焼成して、金ナ ノ粒子内包型酸化チタン微粒子を粉末として得た。

それぞれの複合材料の構造と特性は、吸収スペクトル、X線回折、原子間力顕微鏡、走査型電子顕 微鏡などで評価を行なった。また、光化学酸化還元(光触媒)特性については、メチレンブルーの光 消色によって評価した。





図2 酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜によるメチレンブルー色素の光分解特性、(左)紫外光 (385 nm) 照射条件下、(右)可視光 (520 nm) 照射条件下

図2に、酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜への光照射によるメチレンブルー水溶液の消色実験の 結果を示す。紫外光を照射した場合、酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜は、金ナノ粒子を含まない 参照系と比較して、色素の分解能が高まっていることが明らかとなった。これは、主として、酸化チ タンの表面積が増大した効果であると考えられる。また、可視光を照射した場合には、紫外光を照射 した条件以上に、酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜の色素分解効率が向上しており、可視光照射に よって金ナノ粒子に生じる局在表面プラズモンの効果が加わっていることが強く示唆された。同様な 色素分解特性の違いが、金ナノ粒子内包型酸化チタン微粒子についての検討からも得られており、現 在、さらに詳細な反応機構などについて検討を進めている。

[口頭発表リスト]

 Shota Mitsukawa, Tsuyoshi Akiyama, Takeo Oku, "Effects of Gold Nanoparticle on Photocatalytic Behavior of Titanium Oxide Ultra Thin-Film", *13th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments*, 2017.6.23-25, Ritsumeikan University, Kusatsu, Japan. (ポスター)
 満川 翔太、秋山 毅、奥 健夫, "金ナノ粒子を内包した酸化チタンナノ薄膜の作成と光触媒特性", *日本ゾル-ゲル学会 第15 回討論会*, 2018.8.7-8, 大阪府立大学 I-site なんば、大阪. (ポスター)
 満川 翔太、秋山 毅、奥 健夫, "表面ゾルーゲル法を用いた貴金属ナノ粒子内包型酸化チタン超 薄膜の作製と光触媒特性", 2017 年光化学討論会, 2017.9.4-6、東北大学青葉山キャンパス、仙台(ポスター)

4) 秋山 毅、坂田 洋基、満川 翔太、奥 健夫, "酸化チタン-金ナノ粒子複合材料の作製と有機薄 膜太陽電池への応用", 第36回 固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22、滋賀県立大学、彦根(口頭)

#### [論文発表リスト]

1) Tsuyoshi Akiyama, Hiroki Sakata, Taisuke Matsumoto, Shota Mitsukawa, Hiroshi Sakaguchi and Takeo Oku, "Effect of Gold Nanoparticles in Titanium Oxide Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **653** (2017) 50-56.

## ニッケル基 ODS 超合金の原子炉適用性評価

金野杏彩<sup>1</sup>,大野直子<sup>2</sup>,鵜飼重治<sup>2</sup>,近藤創介<sup>3</sup>,橋冨興宜<sup>3</sup>,木村晃彦<sup>3</sup>

1北海道大学大学院工学院材料科学専攻
 2北海道大学大学院工学研究院材料科学部門
 3京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 諸言

第4世代原子炉(Gen. IV)のうち1000℃以上の炉心を想定するガス冷却炉(GFR, VHTR)について、我々 はガスタービン翼として実績のある Ni 基超合金の炉心への適用を想定し、その照射下安定性を研究し ている。これまでに、Ni 基超合金を ODS 化することによって He キャビティの粒界蓄積抑制効果が得 られることを明らかにしてきた[1,2]。本研究は、原子炉材料としての Ni 基超合金のもう一つの課題で ある照射下における γ'の安定性について、これを明らかにするために、γ'析出型 Ni 基 ODS 超合金にイ オン照射を施し、1000℃までの γ'の成長について評価・検討を行った。

#### 2. 実験手法

供試材は Ni-8Ta-5.5Al-5W-3Co-2Cr(単位は wt. %)に微量の Hf, Mo, Zr, Fe, Nb, B, C, N 及び 1wt. %の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ Ni 基 ODS 超合金で、メカニカルアロイング(MA)→熱間押出(1200°C)→ゾーンアニーリング(ZA, 1250°C)→一段時効熱処理(1050°C, 4h)→空冷によって cuboidal な  $\gamma$ 'を析出させた。供試材の化学組成を表 1 に示す。供試材の表面を鏡面研磨し、京大エネ研の DuET を用いて 6.4MeV Fe<sup>3+</sup>イオン照射(600°C, 800°C, 1000°C, 2.52-3.25×10<sup>-3</sup>dpa/sec, 100dpa@1.45µm)を施した。照射表面から深さ方向に断面を採取し、透過型電顕及び電子プローブマイクロアナライザ(TEM, EPMA)を用いて損傷組織を観察・評価した。

表1 CMSX-10 相当合金の組成(単位は wt. %)

			1_,,,								
Ni	С	Cr	Fe	Мо	W	Со	Re	Та	Al	Nb	Zr
Bal	0.01	2.05	0.12	0.4	4.96	2.99	< 0.01	7.93	5.5	0.1	0.14
В	Y	Hf	0	Ν	$Y_2$	D <sub>3</sub> H	fO <sub>2</sub>	Ex.O			
0.011	0.8	0.48	0.37	0.003	38 1.0	16 0.	566	0.154			

#### 3. 実験結果·考察

図1は600℃,800℃,1000℃の照射断面を TEM 及び STEM によって観察したものである。中段の Al マップにおいて色のついた部分には Al が濃化しており、STEM-EDS 分析から、これらの部分は  $\gamma$ 'の組 成を持つことが分かっている。画像から、 $\gamma$ 'は 600℃, 100dpa 照射後も cuboidal な形状を保って存在し ていたが、照射温度が 800℃になると cuboidal な形状が崩れ、1000℃においては照射域全域に広がった。 図1下段の回折パターンから、全ての照射温度において Al の濃化部では  $\gamma$ 'の規則格子反射が観察され たので、1000℃の照射後は、照射域全体が  $\gamma$ 'に変化したと言える。 $\gamma$ 'の成長速度と半径の関係を、照射 下における  $\gamma$ 'の成長速度式を用いて見積もった。このモデルは NHM (NELSON, HUDSON, MAZEY) モデルと呼ばれ、従来の照射研究において、Nimonic PE16 に析出する球状の  $\gamma$ 'に対する成長を予測す るために使用されてきた。 $\gamma$ 'の成長速度を dr/dt とし、以下の式で表現する[3]:

$$\frac{dr}{dt} = -\psi K + \frac{D+D'}{r} \left[ \frac{3C}{4\pi p} - nr^3 \right]$$

ここで r は  $\gamma$ 'の半径[m]、t は時間[sec]、 $\psi$  は  $\gamma$ 'の分解パラメータ[m]、K は損傷速度[dpa/sec]、D は拡散 係数[m2/sec]、C は  $\gamma$ 'のサイズの関数で C = 4 $\pi$ pnr<sup>3</sup>/3 + c、p は  $\gamma$ '中の溶質原子濃度、n は  $\gamma$ 'の数密度[/m<sup>3</sup>]、 c は母相中の溶質原子濃度である。(1)式を用いて本研究における  $\gamma$ 'の成長速度計算を行った結果を図 2 に示す。図 2 における縦軸は  $\gamma$ 'の成長速度で、どの温度においても無限時間照射した場合、 $\gamma$ 'の半径

(1)

は縦軸との交点に落ち着く。計算によって見積もられ た最終半径は 600℃, 800℃, 1000℃においてそれぞれ 185nm、215nm、235nm であった。一方で、実験から得 られた照射後の γ'の円相当径は 263nm, 280nm, 無限大 であった。600℃,800℃の照射における実験結果と NHM モデルのずれは y'の体積率や cuboidal な y'にお ける弾性歪の影響を考慮することで概ね説明できるが、 1000℃の実験値と NHM モデルによる計算値の差をこ れらの影響で説明することは難しい。照射中は弾き出 しによる γ'の不規則化が起るため、γ'中の自由エネル ギーは図3左から右のように上昇し、γ/γ'の Al 濃度差 が縮小する。本研究のγ'の溶体化温度は1290℃のため、 1000℃照射における y/y'の組成比は溶体化された状態 に近づくと言える。照射後の冷却中に γ'の再規則化が 起こり、室温においては γ/γ'構造が見られるはずであ るが、DuET 照射は高真空(~10<sup>6</sup>Pa)で行われるため、 1000℃の照射中に Cr, Ni 等の元素が表面から蒸発する ことが EPMA 分析から確認された。1000℃照射後試料 の照射域全面に析出した γ'は、照射中の γ'の不規則化 による γ/γ 溶質濃度の接近と、高真空における γ構成 元素の蒸発によって形成されたと考えられる。

#### 4. 結論

γ'析出型 Ni 基 ODS 超合金について、1000℃, 100dpa までの照射を行い、γ'の安定性を調査した。800℃まで の照射における γ'の成長については NHM モデルで説 明できる。1000℃の照射においては γ'の不規則化によ る自由エネルギー上昇と、高真空での γ 構成元素の蒸 発により、照射後の冷却中に照射域全面に γ'が形成す ることが分かった。

#### 参考文献:

[1] N. Oono et al, J. Nucl. Mater. 465 (2015) 835-839.

[2] A. Konno et al, Mater. Trans. 58 (2017) 1636-1639.

#### [受賞]

優秀ポスター賞(材料照射研究会)、2018年1月12日、

金野杏彩、γ'析出型 Ni 基 ODS 超合金における γ'の照射下安定、共著者:大野直子, 鵜飼重治, 近藤創 介, 橋冨興宣, 木村晃彦

[口頭発表リスト]

1) 金野杏彩, 大野直子, 鵜飼重治, 近藤創介, 橋冨興宣, 木村晃彦, "γ' 析出型 Ni 基超合金における γ'の高温重照射影響評価", 日本金属学会秋期講演大会, 2017 年 9 月 7 日, 札幌市

2) A. Konno, N. Oono, S. Ukai, S. Kondo, O. Hashitomi, A. Kimura, "Trapping Effect of He Cavity by Oxide Particles Dispersion Strengthened (ODS) Alloys", ICFRM-18, 2017 年 11 月 8 日, 青森市 (ポスター)

3) 金野杏彩, 大野直子, 鵜飼重治, 近藤創介, 橋冨興宣, 木村晃彦, "γ'析出型Ni基ODS 超合金における γ'の照射影響評価", 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 2018 年 1 月 26 日, 札幌市



図 1 600℃, 800℃, 1000℃における照射域の HAADF-STEM 概観(上段)、STEM-EDS Al マッ プ(中段)、照射域の回折パターン(下段)



図 2 NHM モデルによって計算された γ'の 照射下成長速度とサイズの関係



# 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する 損傷速度効果のモデル計算と実験による研究

山本琢也<sup>1</sup>, 呉源<sup>1</sup>, G. Robert Odette<sup>1</sup>, 藪内聖皓<sup>2</sup>, 近藤創介<sup>2</sup>, 橋冨興宣<sup>2</sup>, 木村晃彦<sup>2</sup>

能登裕之<sup>3</sup>,村上健太<sup>4</sup>

<sup>1</sup> University of California Santa Barbara <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>核融合科学研究所 <sup>4</sup>長岡技術科学大学

#### 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を明らかにすることが、本研究 の第一の目的である。同時に、バブル形成による降伏応力の増加や結晶粒界強度の低下などの 機械 的特性の変化を明らかにすることを第二の目的とする。

#### 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℃ にて実施する。 図1に、SRIM2008 コードによる計 算の例を示すように、フェライト系材料中に、各イ オンにより、約 1.5µmと 1.1µm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、エネルギーデグレーダ を用いてHe分布が調節されている。このHe/dpa比が 15、30、45のそれぞれのケースで、損傷速度 を 5x10<sup>-4</sup> dpa/s と 2x10<sup>-3</sup> dpa/s 付近を狙って設定した条 件での照射実験を行う。その照射後の試料から、FIB 加工により、深さ0~2µm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



図1フェライト鋼中に形成、注入され る変位損傷とヘリウム量分布の一例

織のサイズと数密度を求め、それキャビティの体積分率をスウェリング量とする。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。また、ナノインデンターを用い て、照射によるバブル形成がナノ硬さに与える影響を調べるとともに、照射損傷深さ内に超微小曲げ

試験片を作成して、結晶粒界に蓄積したヘリウムの破壊挙動に与える影響を調べる。

本年度は、加速器の不調により新しい照射実験が行えなかったため、特に粒界へリウムバブル形 成が及ぼす破壊挙動への影響を調べるための実験に重点をおいて研究を進めた。

#### 3. 実験結果

図2aに、500℃にて損傷量 51 dpa 及び He 濃度 2250 appm まで照射した試料の照射領域に作成した ナノスケール曲げ試験片の1 例を示す。EBSD(Electron Back Scatter Diffraction)機能付きの FIB(Focus Ion-Beam)加工機を利用して、片持ち梁上の試験片を作成し、図2b に示すように、支持部付近の結晶 粒界上に切り込みを入れた。押しこみ部分をやや大きくする事でナノインデンターを利用した曲げ試 験の標的を確認しやすくした。

この超微小片持ち梁型曲げ試験片をナノインデンターにて曲げ試験を行った。十分な倍率の光学 系と位置制御精度を持つ島津製作所製のシステムを利用して試験を行ったところ、狙い通りの場所に 荷重を負荷する事ができ、図2cに示すように、ほぼ鉛直方向に曲げ負荷をかける事ができた。試験 片直下部分の彫り込みの深さの制限から、曲げ変位は3µm 程度にとどまったが、この範囲では、荷 重低下は見られず、梁先端部の底部への接触によると思われる荷重上昇が起こった。今後、ノッチ部 の走査電子顕微鏡観察を行って、ノッチ深さや開口量を評価すると主に、最終的な形状把握の上に、 有限要素法解析を行い、荷重-変位曲線からのノッチ部へ負荷応力と粒界強度を評価する。



図2a) FIB 加工によって作成した片持ち梁型曲げ試験片、b)ノッチ導入部分の EBSD 結晶方位解析結果、及び、c)ナノインデンターによる試験直後の光学顕微鏡像

[口頭発表リスト]

#### 招待講演

G.R. Odette et al, "Innovative Approaches to Characterizing Irradiation Effects in Structural Alloys at High Helium and DPA," 18<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials, November, 5-10, 2017, Aomori, Japan.

## 先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究

長谷川晃<sup>1</sup>,野上修平<sup>1</sup>,黄泰現<sup>1</sup>,大野悟史<sup>1</sup>,

木村晃彦<sup>2</sup>,近藤創介<sup>2</sup>,藪内聖皓<sup>2</sup>,橋冨興宣<sup>2</sup>,大村高正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 背景・目的

核融合炉プラズマ対向機器用材料として期待されるタングステン(W)は、高温下での中性子照射に よるボイドや転位ループの形成や、核変換による照射誘起析出が起こると予想される。その結果、ボ イドスエリングや照射硬化が起こり、粒内強度が粒界より大きくなることで粒界脆化が発生しやすく なることが懸念されている。これまで、製造プロセスの最適化や、合金元素添加、第二相分散等の材 料学的手法の適用により、転位や粒界といった照射欠陥のシンクを導入することで照射欠陥集合体の 形成を抑制できることを明らかにしてきた。加えて、さらに微細な結晶粒組織を導入することで、粒 界の脆化を抑制出来る可能性が示唆される結果も得られている。中性子照射は原子炉照射の機会が限 られている現在、実機相当の15~30dpaの重照射をタングステンに与えることはほぼ不可能になって おり、そのため重イオンを使った数 dpa 以上のレベルの損傷導入と、それによる損傷の微細組織発達 が調べられて来た。本研究では、これまでの我々の研究により 0.2~5dpaの重イオン照射をしたタン グステンについて、さらに追加照射によって 8dpa までの損傷を与え、重照射材の微細組織観察により 重イオン照射による照射欠陥集合体の形成や成長の挙動を調べた。

#### 2. 実験方法

供試材として、(株)アライドマテリアル製の、粉末焼結及び熱間圧延によって作製された純Wを 使用し、今年度はこれまでの試料に追加照射を行って、通算で8dpa照射した試料における微細組織発

達への照射量の影響について調べた。照射試料は、これまでと 同じ照射前に900℃で1時間の応力除去熱処理を行ったもので ある。イオン照射条件は、照射温度は800℃、はじき出し損傷 量を8dpaとした。照射したイオンは18MeVのW<sup>6+</sup>で(自己 イオン)ある。はじき出し損傷量は、SRIM2008を用い、はじ き出ししきいエネルギーを90eVとして算出した。はじき出し 損傷の深さ分布と注入されたWの深さ分布を図1に示す。損 傷は図のように試料照射面からの深さ方向に対して均一では なく、照射イオンの飛程である1.5µmにピークを持つ。この 注入イオンの影響を避けつつ、十分な損傷量が得られる表面か ら深さ0.5µmの領域を観察領域とし、ここにおけるはじき出 し損傷量を本研究ではdpaの公称値とした。イオン照射後の硬 さの変化は、ナノインデンテーションによる微小硬さ測定を押

込み深さ制御で実施し、はじき出し損傷を受けていない領域 の影響が生じないよう、圧子の押込み深さを 0.3 μm とした。 微細組織観察には、FIB を用いて表面から 30x30x1μm程度の 試験片を切り出し、表面近傍の 0.5μm 深さの領域を TEM で 観察できるよう薄片化し、FIB 中の Ga イオンによる表面の損 傷領域を除去するため、最後に水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) でフラッシュ研磨を行って、TEM 観察を行った。



図 1 SRIM2008 で計算した本研究条 件における損傷と注入イオンのW試 料中の深さ分布。はじき出しの闘エ ネルギーは 90eV。

#### 3. 結果・考察

8dpa 照射した照射材のナノインデンテ ーション硬さは、これまで得られた800℃ での5dpa までの照射材の硬さとほとん ど変わらなかった。照射硬化への照射量 依存性ほとんど見られなかった。

8dpa 照射後の TEM 観察結果を、図2 では転位ループの明視野像と暗視野像と それらを用いて求めた転位ループのサイ ズヒストグラムを示し、図3にボイドと ボイドのサイズヒストグラムを示す。

サイズ解析の結果、8dpa 照射材の転位 ループの平均サイズは 4.9nm、数密度は 2.4x10<sup>22</sup>/m<sup>3</sup>であった。転位ループは 5dpa までの照射量では平均サイズが約 3nm で あり、照射量が大きくなるにつれ、徐々 に大きくなり、一方で数密度が 1dpa 照射 時の半分以下になっている。

8dpa 照射材のボイドの平均サイズ(直径)は1.3nmで、数密度は7.2x10<sup>22</sup>/m<sup>3</sup>であった。ボイドについては、5dpaまでのサイズが1.5~1.7nmであり、若干小さいものが増えている。一方で数密度はほぼ同じ程度となった。1dpa以上の中性子照射材で報告されているような線上あるいは三次元的な格子状に並んだボイド格子状の組織は観察されなかった。

8dpa 照射後のナノインデンテーション 硬さは、5dpa 以下の照射材とほぼ同じで 照射量が増えてもほとんど変わらず硬化 がほぼ飽和していることから、照射組織 に大きな変化は無いだろうと予測され、 ほぼそれに沿った結果が得られた。転位 ループの成長傾向は、蓄積してきたはじ き出しによる格子間原子が吸収され大き くなったことによるものと考えられる。ボ イドがこれまでにくらべて小さくなった原 因としては、格子間原子型の欠陥が増加し たことにより再結合が増えたことで、生き



図2 8dpa 照射した純 W の転位ループイメージ(a)明 視野、(b)Weak Beam 法による暗視野。g =(100)、(c)Weak Beam 法による暗視野。g =(200)、(d)サイズヒストグ ラム



図3 8dpa 照射した純Wのボイドイメージ(a)明視野、 (b)サイズヒストグラム。

残る空孔型欠陥の減少と、既存の空孔型欠陥の縮小などが考えられる。

#### [口頭発表リスト]

T.Hwang,A.Hasegawa et al., Effect of Self-Ion Irradiation on Microstructural Development and Nano-Indentation Hardness of Tungsten and Tungsten-Rhenium Alloys,ICFRM-18,Aomoro,Japan, 2017,11,6-10

# 軟X線トモグラフィーの高度化によるヘリカル軸 RFP配位への自己組織化のダイナミクス解明とモデル化

政宗貞男<sup>1</sup>, 三瓶明希夫<sup>1</sup>, 会森信<sup>1</sup>, 國田智士<sup>1</sup>, 牧澤遼<sup>1</sup>, 多田千紗都<sup>1</sup>, 吉岡聡史<sup>1</sup>, 比村治彦<sup>1</sup>, 岡田浩之<sup>2</sup>, 水内亨<sup>2</sup>

> <sup>1</sup>京都工芸繊維大学工芸科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

高ベータ内部電流系トーラスプラズマとしての逆磁場ピンチ(RFP)では、従来の「Taylor 緩和」の 枠組みを越えた、軸対称性を有する磁気境界条件の下での「ヘリカル軸 RFP 配位への遷移現象」が観 測されている。この自己組織化過程においては電流駆動の抵抗性不安定性(テアリングモード)が重 要な役割を果たすことが実験的に確かめられている。この場合、ヘリカル構造のヘリシティーは中心 共鳴モードのそれと一致しており、トロイダル磁場反転の深さに依存して変化する、反転が深いほど、 ポロイダル周期数mがm=1、トロイダル周期数nが大きい構造に遷移しやすい [Oki et al., Trans. Fusion Sci. Technol. 63, 386 (2013)]。この傾向を予測する新しい MHD 緩和理論が提唱されている[Paccagnella, Phys. Plasmas 23, 092512 (2016)]。 一方、最近の申請者らのグループと核融合科学研究所シミュレーシ ョングループとの共同研究により、低アスペクト比 RFP 配位の場合、磁気島を伴わない内部非共鳴キ ンク不安定性の成長を通してヘリカル軸 RFP 配位に自己組織化するルートがあり得ることがわかった。 このルートでは、磁気リコネクションを伴わないプラズマの変形だけでヘリカル軸配位に到達できる。 これらの違いは初期平衡配位の違いによるものであると考えられている [Masamune et al., IAEA FEC25, 2014]。低アスペクト比 RFP 実験装置 RELAX では、従来のテアリングモードの成長と磁気リコ ネクションによるヘリカル軸 RFP 配位への自己組織化に加えて、最近、トロイダル磁場の反転が深い 平衡配位において、内部非共鳴モードのヘリシティーと同じ構造をもつヘリカル軸 RFP 配位が間歇的 に出現する現象が観測されている[Masamune et al., IAEA FEC26、2016]。本研究の目的は、特に RELAX 装置の軟X線計測を充実させて、軟X線測定とComputed Tomography (CT)解析技術を駆使して、RELAX における自己組織化現象における SXR 放射強度の 2 次元分布の時間発展を測定し物理過程を解明する ことである。実験の進捗度とデータ解析の進展の度合いを考慮して、実験結果との比較を通して MHD 緩和理論の確立をめざすことも目的とする。ヘリカル軸高温プラズマに対する理解を深める効果が期 待できる。

#### 2. 方法

本共同研究では、内部電流系トーラス高温プラズマとして、京都工芸繊維大学の低アスペクト比 RFP 実験装置 RELAX を利用する。CT 解析に関しては、独自に開発した CT 解析プログラムを RFX-mod 装 置(Consorzio RFX、イタリア)における実験データに対して適用し、ソフトウェアの妥当性を調べる。 さらに、再構成 2 次元分布画像の空間分解能を改善するために効率的な、新しい視線についての評価 も行う。時間分解能 1µs、空間分解能~1cm で、3 方向からの CT 計測・解析システムを製作し、RELAX に設置する。

#### 3. 結果

RELAX で開発した CT 再構成プログラムを RFX-mod の実験データに適用し、プログラムの妥当性 を調べた(図1)。SXR 放射強度分布はフーリエ・ベッセル級数で表現されている。ポロイダル角方向 の周期数は m=1 までとし、k-1 が、中心から端までの間のベッセル関数のゼロ点の数を表す。RFX-mod

の SXR 計測データを用いて、われわれが開発した CT 解析プログラムを適用して得られた再構成結果を、RFX で開発されたプログラムによる再構成結果と比較した。 ヘリカル軸 RFP 配位の場合の SXR 放射強度の両者によ る再構成結果がよく一致することを確認した。比較を 通して、展開に用いる基底関数の数を k=5 または k=6 までとって解析を行えばよいことがわかった。 RFX-mod の SXR 計測の視線数は 60-100 程度であり、 RELAX では視線数が<40 である。再構成 2 次元画像の 精度をあげるために、RELAX の視線数を 60 程度に増 やすことが重要であることもわかった。これらの検討 結果に基づいて、SXR 放射強度分布測定システムの改 良を進めている。

ヘリカル軸 RFP 配位への MHD 緩和モデルに関しては、ヘ リカル構造のトロイダル方向の周期数("主要モード"と呼 ぶ)を予測する新しい緩和理論が提案された (Paccagnella, Nucl Fusion 2016; Phys. Fluids 2016)。この理論が予測する、トロイ ダル周期数nと装置のアスペクト比の関係の例を図2に示す。 横軸はモデルが予測する主要モードの n (トロイダル周期 数)、縦軸は 1/q(0) であり、典型的な RFP 平衡では 1/q(0)が アスペクト比Aに依存する。RELAXではA=2のプラズマが 生成されるので、n=3 が予測される。この理論の実験的検証を 目的として RELAX における実験結果の解析を始めた。図2 に解析結果の例を示す。 ( $\Theta$ , F) 空間における運転領域とト ロイダル周期数の関係を理論の予測(点線および鎖線)と RELAX 実験の結果(エラーバーを含む赤点)を比較すると、 よく一致している。新しい緩和理論の要点は、磁気軸に最も 近い内部共鳴テアリングモードの共鳴面をヘリカル構造形成 の際の磁気リコネクション面と見なすこと、および、リコネ クション面に流れるリコネクション電流によって MHD 緩和 した領域が2つに分割されると見なすこと、である。この観 点に基づいて、それぞれの領域の完全 MHD 緩和解を、リコ ネクション電流面で接続して全領域の緩和配位を決定するこ とができる。この緩和理論ではテアリングモードの共鳴面の 位置が重要なパラメータである。実験的には運転領域を更に 拡大して、テアリングモードの共鳴面位置を変化させた場合 のヘリカル RFP 周期数の変化を調べることが必要である。

図1:RFX-mod のヘリカル軸 RFP の SXR 実験データに RELAX で開発した CT 解析 プログラムを適用して得た SXR 放射強度 分布。左:k=5;右:k=6.



図2. ヘリカル RFPトロイダル周期数のアスペクト比依存性



図3. 理論予測と実験結果の比較

[論文発表リスト]

[1] A. Sanpei, K. Nishimura, Y. Aoki, S. Masamune, H. Himura, et al., "Features of the Electron-Temperature Distribution in a Low-Aspect-Ratio Reversed Field Pinch Plasmas", J. Phys. Soc. Jpn. 86, 063501, 2017. [2] T. Onchi, A. Fujisawa, A. Sanpei, H. Himura, S. Masamune, "Permutation entropy and statistical complexity in characterizing low-aspect-ratio reversed-field pinch plasma", Physica Scripta Vol.92, No.5, 055601, 2017. [口頭発表リスト]

S. Masamune, A. Sanpei, T. Mizuuchi et al., "Attainment of high electron beta and new QSH regime in a low-aspect-ratio reversed field pinch", (invited) 1st Asia-Pacific Conf. Plasma Phys., Chengdu (China), Sep. 18-22, 2017.
# 慣性静電閉じ込め装置における陰極内電位分布の研究

内海倫明<sup>1</sup>, 增田開<sup>3</sup>, 金岩純一郎<sup>2</sup>, 笹沼雅史<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東海大学工学部 <sup>2</sup>東海大学工学研究科応用理学専攻 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

# 1. 初めに

慣性静電閉じ込め核融合(IECF)装置はグロー放電により生じた重水素イオンの核融合反応 (D+D→<sup>3</sup>He+n)を利用した中性子発生装置である。接地した真空容器に重水素ガスを充填し中心に籠 状の陰極を設け、高電圧(-30~-100kV)を印加すると、ほとんどのイオンは陰極を中心に往復運動し、 やがて核融合反応を起こす。イオンは静電場によって常に陰極中心方向への力を受け、結果として陰 極中心部に収束する。陰極内部の電位はイオンの集中によりイオン自らの電荷によって変化し、また イオンの集中による電子の集中など複雑な電位分布が形成されることが示唆されている。核反応の断 面積は粒子の重心系のエネルギーに依存するので、陰極の印可電圧が同じであるなら、中性子発生頻 度(NPR)はこの電位分布の歪みに大きく依存する。吉川らはレーザー誘起蛍光法(LIF;Laser-induced Fluorescence)を用いて局所電解計測を行い、陰極内部にセンタースポットモードと呼ばれる電位の2 重井戸構造を明らかにした[1,2]。しかし、核融合に最適のスターモードと呼ばれる低パービアンスにお いて観測された電位分布は誤差が大きく、2重井戸構造の確認には至っていない。我々は、重水素の発

光 ス ペ ク ト ル の 一 つ で あ る  $H_{\alpha}(656.3nm)$ のドップラーシフトを観 測して、陰極内部の電位分布の測定を 行ってきた。また、京都大学では、陰 極内部に陰極(高電圧)と同電位のプ ローブを開発し、陰極内部電位を直接 測定することに成功している。そこ で、平成 28 年度、京都大学の IECF 装 置の陰極内部の電位分布の測定を行 い、プローブによる測定結果との比較 を行う目的で京都大学の IECF 装置に おける陰極内部電位のドップラーシ フトによる測定を実施した。

#### 2. ドップラーシフトによる電位測定

 $H_{\alpha}$ のドップラーシフトから陰極内 部電位を決定した。陽極付近で発生 した重水素イオンの運動エネルギー はエネルギー保存の法則から空間電 位と同じである。イオン自身は発光 しないが、イオンや電子の運動によ



って水素分子が励起されるまたはイオンと原子との電 荷交換衝突をして発光する。電荷交換した原子はイオ ンとほぼ同じ運動エネルギーを有しており、 $H_{\alpha}$ のドッ プラーシフトを観測することで、イオンの運動エネル ギーすなわち空間電位を間接的に測定した。しかし、 励起原子の散乱する方向は一定ではない。衝突を弾性 散乱と仮定すると、励起原子の散乱角が衝突径数の2 次関数として表され、衝突径数b、原子の半径をR、入 射イオンの速度をv、散乱後の励起原子の速度と散乱角 をそれぞれv', $\theta$ とすると、v'cos $\theta = \frac{b^2 v}{4R^2}$ となる。観測さ れるドップラーシフトは衝突径数ごとのv'cos $\theta$ の重ね 合わせと考えられ、これらの畳み込み積分を最小二乗



法でフィットした。図2は衝突径数毎に重ね合わされたドップラーシフトの例を示している。

## 3. 結果

京都大学の IECF 装置の陰極内 電位測定を行った。ガスは重水 素、ヘリウムの2種類使用した。 印加電圧は 15kV~50kV で動作 し、ビューポートからレンズ系を 介して光ファイバーケーブルに導 入して分光器(StellarNet)により分 光測定を行った。図3は京都大学 の IECF 装置を示している。図4 は測定結果を表している。陰極内 部電位は印加電圧に比例して増加



印加電圧 [kV] 図4. 陰極内部電位

した。また、雰囲気ガスについては重水素がヘリウムの約2倍の電位を示した。ヘリウムの質量は重水素の2倍であることから、両者の質量が関係すると示唆される。レンズの取り付け位置と陰極中心との距離は約700mm離れていて、分光器でとらえている位置の分解能は悪い。指向性の高いレンズを 選択するか、或いは、光ファイバーを真空容器内に入れ、陰極の近くで観測する必要がある。

[1] 30th ICPIG, August 28th - September 2nd 2011, Belfast, Northern Ireland, UK

[2] K. Yoshikawa, K. Takiyama, T. Koyama, K. Taruya, K. Masuda, Y. Yamamoto, T. Toku, T. Kii, H. Hashimoto, N. Inoue, M. Ohnishi and H. Horiike, Nucl. Fusion 41 (2001) 717.

[口頭発表リスト]

第7回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2016年9月5日(月)-9月7日(水)(ポスター) 第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2017年9月5日(月)-9月7日(水)(ポスター)

# 鉄イオン照射と中性子照射により損傷を与えた タングステン中の水素同位体挙動

山根貴大<sup>1</sup>, Lee Heun Tae<sup>1</sup>, 近藤創介<sup>2</sup>, 波多野雄治<sup>3</sup>, 上田良夫<sup>1</sup>

1大阪大学工学研究科

2京都大学エネルギー理工学研究所

3富山大学水素同位体科学研究センター

#### 1. 序論

ITER のような DT 反応を利用する核融合炉は、プラズマからイオンや電子、中性子などが入射し粒子負荷や熱負荷を受ける。

プラズマ対向壁であるダイバータ部には、高温・高密度プラズマの核融合炉環境での耐性に優れた材料を用いること、放射化やトリチウム吸蔵量の低減が求められる。 タングステンは低損耗、高融点、 中性子による放射化が起こりにくいなどの特徴を持つため、タングステンがダイバータの候補材とし て考えられている。

DT 反応により 14MeV のエネルギーをもった中性子はプラズマ対向壁に入射し,損傷を形成し、トリ チウムを捕獲する捕獲サイトとなることが問題となっている。

核融合炉と同様に14MeVの中性子を照射し実験を行うことが望ましいが、高フルエンスの中性子を 照射できる施設がないことと照射試料が放射能を持つことから非常に困難である。そこで中性子の代 わりにイオンを照射し損傷を模擬して研究が行われている[1]。核融合炉内で起きる中性子照射の模擬 として重イオン照射を行っているが、再現性がとれているのか未だにわかっていない。本研究の目的 は、炉内で起こる中性子照射損傷を鉄イオン照射によりどの程度模擬できるか評価することである。

#### 2. 実験方法

W 試料はサイズが 7×7×t1 mm のものを用いた。この試料を京都大学の DuET (Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology)を用い 573 K、照射エネルギー6.4 MeV で Fe<sup>3+</sup>を照射し損傷(0.7, 1.4 dpa) を形成した。また、573 K、照射エネルギー5 MeV で W<sup>2+</sup>を照射し損傷(0.7 dpa)を形成した。次に富山大学のグロー放電装置を用い、曝露温度 573 K, フルエンス 7.2×10<sup>22</sup> D/m<sup>2</sup>で重水素プラズマ曝露により重水素原子を蓄積させた。次に大阪大学の TDS (昇温速度 0.1 K/s) により重水素吸蔵量を調べた。

また、TMAP7 により鉄イオン照射試料の TDS スペクトルのフィッティングを行った。

#### 3. 実験結果

図1に Fe<sup>3+</sup>照射試料および損傷無しの W 試料の TDS 結果を示す。損傷試料のスペク トルは 820 K で脱離ピークを示すのに対し、 損傷の無い試料のスペクトルは 720 K で脱 離ピークを示す。このことから、Fe<sup>3+</sup>照射に より異なる脱離エネルギーを持つトラップ を形成していることがわかる。

図2に W<sup>2+</sup>照射試料および損傷無しの W 試料の TDS 結果を示す。損傷試料のスペク トルは 760 K で脱離ピークを示すのに対し、 損傷の無い試料のスペクトルは 720 K で脱 離ピークを示す。このことから、W<sup>2+</sup>照射に



より異なる脱離エネルギーを持つトラップ を形成していることがわかる。

また、図3に Fe<sup>3+</sup>照射試料のフルエンス 依存性の結果を示す。フルエンス 2.2×10<sup>22</sup> D/m<sup>2</sup>

(3 時間曝露)までは重水素の拡散を示し、フ ルエンス 2.2×10<sup>22</sup> D/m<sup>2</sup>(3 時間曝露)を超えると 捕獲される重水素が飽和していることがわか る。この結果をから 10 時間の重水素プラズマ曝 露によって Fe<sup>3+</sup>照射試料のすべてのトラッ プサイトに重水素が捕獲されたことを示す。

図4に10時間の重水素曝露を行った1.4 dpaの損傷タングステン試料のTDSスペク トルをTMAP7 シミュレーションによって フィッティングした結果を示す。損傷深さ 分布はSRIMによって計算され、2µm まで 損傷を示した。トラップ密度はTDSで測定 された重水素吸蔵量がトラップ密度である と仮定した。図3より、1つのピークをフィ ッティングすることができた。脱離エネルギ ーを1.90 eVに設定してフィッティングでき たことから、Fe<sup>3+</sup>照射によって少なくとも1 つの1.90 eVの脱離エネルギーを持つトラッ プサイトを形成したことがわかる。

なお、この結果は、中性子照射 W 材の結果 とほぼ一致することから、重水素の脱離エネ ルギーの観点からは、イオン照射損傷と中性 子照射損傷は同等と見なせることがわかっ た。

[口頭発表リスト]

 (1)山根 貴大 他、「鉄イオン照射と中性 子照射により損傷を与えたタ ングステン中の水素同位体挙 動」、23P-93、PLASMA2017、 2017年11月、姫路

 (2)志田原佑貴 他、「Wベース高 エントロピー合金中への水素 同位体吸蔵が機械的特性に及 ぼす効果」、23P-94、 PLASMA2017、2017年11月、 姫路



図4 1.4 dpa W 試料の TDS スペクトルのフィッティング結果

# 高純度低放射化バナジウム合金の低温延性に及ぼす

# クロム濃度とチタン濃度の効果

長坂琢也<sup>1</sup>, 木村晃彦<sup>2</sup>, 近藤創介<sup>2</sup>, 藪内聖皓<sup>2</sup>, 橋冨興宣<sup>2</sup>, 大村高正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>核融合科学研究所 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

## 1. 序論

核融合は二酸化炭素ガスゼロエミッションの基幹エネルギーである。核融合炉用バナジウム合金(V-4Cr-4Ti 合金)は、高温強度、耐照射性、リチウムとの共存性に優れることからブランケット構造材料として期待されている。さらに、中性子照射後の放射能の減衰が早く、崩壊熱が小さいので安全性の高い材料でもある。V 合金は侵入型不純物、すなわち炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)が固溶すると延性が低下するため、V よりもこれらの不純物と親和力が大きく、析出物を形成してスカベンジング効果を発揮する Ti が合金元素として添加されている。一方 Ti は、核融合炉における中性子照射環境で放射化してカリウム(K)の同位体 <sup>42</sup>K となることで、V 合金の低放射化特性を劣化させるため、その添加量は最小限に抑える必要がある。従来の研究では C、N、O の不純物合計が 600 mass ppm の合金を用いてチタン濃度の最適化が行われ、その値は 4 mass%とされている。これに対し、最近核融合科学研究所で開発がすすめられている高純度 V 合金 NIFS-HEAT 中の C、N、O 濃度合計は 300 mass%以下と低いために、従来よりも低 Ti 濃度で必要な延性を確保できる可能性がでてきた。これを踏まえ、本研究では Ti 濃度を系統的に変化させた V 合金を試作し、低温延性に及ぼす影響を明らかにする。さらに、Ti 濃度減少に伴う強度の低下を Cr の増量で補うことも検討する。本研究の目的は、これまで不純物の多い合金で求められた合金元素濃度を見直し、強度と延性を保ちつつ、高純度かつ低放射化特性に優れた合金を見出すことである。

#### 2. 実験方法及び研究計画

平成 28 年度は、核融合科学研究所において、高精製金属 V の試作開発を行った。低放射化 V 合金 共通試料(V-4 mass% Cr-4 mass% Ti 合金 166 kg 溶解試料)NIFS-HEAT-2(NH2)に使用されている工 業製品の高純度メタバナジン酸アンモニウム(NH4VO3)を出発材料とし、最終的に 2 kg の高精製金属 V を得た。この高精製 V に市販高純度 Cr、Ti を添加し、濃度をそれぞれ 4-12 mass%、0-4 mass%で系 統的に変化させた V-Cr-Ti 合金の作製を開始した。

平成 29 年度にかけて合計 43 種類の異なる組成と不純物濃度を持つ合金試料を作製した。図1に試 作合金の Cr、Ti 濃度を示す。合金元素と侵入型不純物の分析の他に、従来の組成である V-4Cr-4Ti 合 金(H44)及び、低Ti 合金である V-8Cr-1Ti 合金(H81)については、グロー放電質量分析法(GD-MS) にて有害放射化不純物の分析を行った。熱間プレス、冷間圧延を経て微小引張試験片、硬さ測定用試験 片、及び微細組織観察用試験片を採取した。まず最適な最終熱処理温度を探るため、真空中で 600-1100℃×1hの熱処理を行い、再結晶挙動と硬さの回復の調査を行った。再結晶と硬さの回復挙動にも とづき、1000℃の熱処理で最も材料が軟化し、良好な低温延性が見込めることがわかった。まず放射化 特性の改善が見込める低チタン濃度の V-(4-8)Cr-(1-2)Ti 合金について、京都大学で低温引張試験を行い 低温延性の評価を行った。

### 3. 結果と考察

表1にH44及びH81の化学分析結果を示す。有害放射化不純物のCoとMoを、NH2と比較してそれぞれ50%及び90%除去できた。Alは増加したが、これは製造過程でテルミット還元に用いたAlが残留したもので、還元後の真空中電子ビーム溶解条件を改善すれば低減できる見込みがある。Nbも増加を示したが、合金化前の純Vの段階では0.9 mass ppmとその濃度は低く、H44とH81の比較では、Cr濃度とともにNb濃度が上昇していることから、GD-MS分析におけるArグロー放電で複合体妨害

イオン(<sup>53</sup>Cr-<sup>40</sup>Ar)<sup>+</sup>が生成し、<sup>93</sup>Nb<sup>+</sup>の質量ピークを見かけ上増加させている可能性がある。今後は NH2 で過去に行ったのと同様に、Ar 圧力が低く妨害イオンの影響が小さい ICP-MS や原子炉での放射化分 析等、他の方法も試みる予定である。

図2及び図3に液体窒素温度における引張特性のCr 濃度依存性を示す。Lx1はO濃度が約350-380 mass ppmのV-xCr-1Ti合金(x=4-8)を示し、Hx2はO濃度が約150-180 mass ppmのV-xCr-2Ti合金(x=4-8)を示す。図中の水平の直線はNH2の引張特性値を示す。L41あるいはH42ではTi濃度を減らしたことにより、NH2と比較して降伏応力と最大引張強さが低下するが、Cr濃度を増やすことで強度の回復が可能である。一方、一様伸びと全伸びにおけるCr濃度依存性は小さく、Tiを1mass%あるいは2mass%まで低減してもNH2と同等の伸び、

すなわち低温延性が得られることが明らかとなった。来年度は残りの合金についても低温引張試験を行い、Cr 濃度、Ti 濃度がバナジウム合金の低温での機械特性に及ぼす影響を明らかにする。核融合科学研究所では高温での引張強度、クリープ強度を評価し、ブランケットの動作温度(700℃)での高温強度と、構造材料として破壊に耐えるために必要な室温以下の低温延性が両立し、既存のバナジウム合金と同等かそれ以上の合金組成を探索する。

[口頭発表リスト]

[1] T. Nagasaka, A. Kimura, S. Kondo, K. Yabuuchi, O. Hashitomi, T. Ohmura, Effects of chromium and titanium concentration on low-temperature ductility of high-purity low-activation vanadium alloys, 8th Intl. Sympo. Advanced En. Sci., Sep. Sep. 5-7, Kyoto, Japan, ポス ター発表.

表 1	試作合金の化学分析結果

		NH2	H44	H81
合金	Cr	4.02	4.11	7.83
元素	Ti	3.98	3.89	1.00
侵入型	С	69	80	80
不純物	Ν	122	30	30
	0	148	180	150
有害放射化	Al	59	330	300
不純物	Со	0.7	0.36	0.35
	Ni	7	6.5	6.5
	Cu	2	4.5	2.9
	Nb	0.8*	2.9**	6.3**
	Mo	24	2.3	2.5

Cr, Ti: mass%, その他: mass ppm,

C: 燃焼赤外線吸光分光法, N, O: 融解ヘリウム搬送 熱伝導度法, Cr, Ti: ICP-OES,

Nb: \*ICP-MS, \*\*GD-MS, その他: GD-MS



最大引張強さ(UTS)



# DNA-無機ハイブリッドナノ材料を利用した

# 光エネルギー変換システム

山名一成<sup>1</sup>,高田忠雄<sup>1</sup>,中村光伸<sup>1</sup>,森井孝<sup>2</sup> <sup>1</sup>兵庫県立大学工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

# 緒言

光応答デバイスや分子エレクトロニクスへの応用を目的として、方向性を持ったエネルギー移動や 電子伝達を可能にするように分子が精密に配置された集積体・構造体の開発が広く行われている。機 能性分子の集積を可能にする人工 DNA は、機能性分子材料として有望視されている(図 la)。我々の 研究グループでは、機能性色素を導入した RNA/DNA 構造体を作製し、光誘起電子移動におよぼす分

子間の空間配置や配列(距離や配向)の影響を詳細 に調べてきた。また、DNA構造を基盤として自己 組織化反応によって有機色素集積体を構築する新 しい方法を確立し、それらの光応答機能や光エネ ルギー変換能に関する研究を行ってきた。<sup>1</sup>本研究 では、光合成反応中心を模倣した光変換機能分子 デバイスの構築を目的として、機能性色素として 有用なポルフィリン分子ダイマーを有する DNA の作製法を確立し、金電極表面上にポルフィリン 分子を組み込んだ DNA の単分子膜を作製し、光機 能性 DNA を表面修飾した電極の光電変換応答に 関する研究を行った(図1b,表1)。

#### 2. 結果と考察

アジド基を有する亜鉛ポルフィリンとアセチレ ンを導入した DNA を、Cu(I)存在下、固相クリック 反応を行うことで目的とする DNA の合成を行っ た(図 2 a)。クリック反応後の HPLC 解析から、 420 nm に強い吸収を持つ反応生成物が観測され、 各種分光測定および MALDI-MS 測定から目的と -する亜鉛ポルフィリンが導入された DNA である -ことを確認した(図 2 b, c)。DNA の熱安定性解析 から、ポルフィリンを導入しても安定な二本鎖が 形成されること、またポルフィリン 2 分子を導入 した DNA ではポルフィリン間の励起子相互作用 に起因する吸収の短波長シフト、CD スペクトルの -



図1.(a) DNA 構造を利用した機能性色素集積体の構築と光エネルギー移動と電子移動制御(b) DNAの二本鎖形成を利用したポリフィリンダイマーの形成

表1 ポルフィリン修飾 DNA の配列

DNA	酉已歹归
eP1	5'-ACGTGGCT <b>X</b> AACGACGCT-3' 3'-TGCACCGAATTGCTGCGA-5'
eP2a	5'-ACGTGGCT <b>X</b> AACGACGCT-3' 3'-TGCACCGAA <b>X</b> TGCTGCGA-5'
eP2b	5'-ACGTGGC <b>XX</b> AACGACGCT-3' 3'-TGCACCGAATTGCTGCGA-5'

コットン効果が観測され、DNAの二本鎖形成を利 用することでポルフィリン分子を近接させたダイ マー形成が可能であることが示された(図1b)。

次に、ポルフィリンを持つ DNA を金基板表面 に単分子膜を作製し、光照射時の光応答について 調べた(図3a)。電子アクセプターとして働く MV<sup>2+</sup>存在下、ポルフィリンの Soret 体吸収に対応 する 420 nm の光を照射すると強い電流応答が観 測された。光電流アクションスペクトルは、ポル フィリンの吸収スペクトルと良い一致を示したこ とから、ポルフィリンの励起状態の生成によって 光電流が発生していることが確かめられた(図3 b)。ポルフィリンの数、配列の影響を調べた結果、 モノマーに比べてダイマーがより強い光電流応答 を示すことが分かった(図3c)。これは、見かけ の光吸収効率の増大に加えて、ダイマー形成に由 来する励起状態の長寿命化、電荷分離反応の促進、 再結合の抑制等の複合的な要因によって光電流効 率が向上したと考えられる。

#### 3. 結論

固相クリック反応を利用して亜鉛ポルフィリン を導入した DNA を作製した。DNA 二本鎖形成を 利用することで、電子的相互作用が働く距離にポ ルフィリン同士を近接させたダイマー構造を構築 できることを示した。ポルフィリン修飾 DNA の 単分子膜を金表面に構築し、ポルフィリン励起に よって光電流が発生すること、ダイマー形成によ って光電流が増強されることを明らかにした。<sup>2</sup>



図 2. (a) Click 反応を利用したポルフィリン修飾 DNA の作製。(b, c) HPLC チャートと吸収スペクトル



図 3. (a) PorDNA 修飾電極と光電応答。(b, c)光電流ア クションスペクトル。

#### [論文発表リスト]

Takada, T.; Iwaki, T.; Nakamura, M.; Yamana, "Photoresponsive Electrodes Modified with DNA Duplexes Possessing a Porphyrin Dimer", *Chem. Eur. J.*, Vol 23, 18258-18263, 2017 年(11 月 28 日), 発行済

#### References

- (a) Tsuto, K.; Nakamura, M.; Takada, T.; Yamana, K. *Chem. Asian J.* 2014, *9*, 1618-1622; (b) Nakamura, M.; Tsuto, K.; Jomura, A.; Takada, T.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* 2015, *21*, 11788-11792; (c) Nakamura, M.; Suzuki, J.; Ota, F.; Takada, T.; Akagi, K.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* 2016, *22*, 9121-4; (d) Takada, T.; Ido, M.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Yamana, K. *ChemBioChem* 2016, *17*, 2230-2233; (e) Takada, T.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Majima, T.; Yamana, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 6814-7.
   (2) Takada, T.; Juakamura, M.; Yamana, K. *Chem. Fur. L* 2017, *23*, 18258, 18262.
- (2) Takada, T.; Iwaki, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. Chem. Eur. J. 2017, 23, 18258-18263.

# 照射導入点欠陥クラスターの

# 焼鈍時の安定性に関する実験的評価

1實川資朗,1鈴木茂和,2木村晃彦,2近藤創介

<sup>1</sup>福島工業高等専門学校 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

原子炉炉内機器材料は中性子などによる照射損傷を受け、微細組織の変化を生じる。このような機 器材料が、例えば、冷却水喪失事故、過酷事故などの際に、熱履歴を受けるであろう。この場合、特徴 的な微細組織を形成する結果となり、すなわち、微細組織から熱履歴などが推定できる可能性がある と考えられる。これは福島第一原発などでの過酷事故の解析に有用であろう。また,硬さなどを通じ、 炉内機器の残存強度推定の手がかりにもなろう。この手法の可能性について検討を加える。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

試料には 6mm×3mm×0.75mm の短冊状の 316 鋼を用いた (Kobelco 製)。この 316 鋼の化学組成は、 0.013C-0.47Si-17.4Cr-12.6Ni-1.55Mn-2.5Mo-0.025P-0.001S-0.1N-Fe である。試料を 1100℃で溶体化処理 し、表面をバフ研磨、電解研磨(リン酸-硫酸-メタノール)にて仕上げ、照射などに供した。

2.2 照射

原子力機構の高崎研究所 TIARA 施設にて、10MeV の3 価の鉄イオンと、1MeV のヘリウムイオン を照射した。照射温度は主に 300℃とした。照射量は、主に鉄イオンによる弾き出し損傷量を 1dpa と し、ヘリウムイオンの量は、弾き出し損傷速度との関係で約 10appmHe/dpa とした。

2.3 焼鈍

照射後、400℃から 750℃の範囲で、300 秒から 30000 秒の時間で焼鈍を行った。焼鈍時には、試料 を石英管中に真空封入した。

2.4 透過電子顕微鏡観察

FIB にて電子顕微鏡用薄膜試料を作製した。これを 200kV の加速電圧の透過電子顕微鏡 (JEOL200FXII)で観察を行った。格子間原子型転位ループの観察は、主に、g=<200>で行った。

## 3. 結果及び考察

#### 3.1 微細組織の像

図1に照射したままの微細組織を図1に示す。数密度に して、4x10<sup>23</sup>個/m<sup>3</sup>程度の、主に格子間原子型転位ループ と思われるクラスターが観察される。像には、試料のFIB 加工時に導入された欠陥集合体のコントラストも含まれ るはずであるが、形状などからは区別が困難となっている (他の試料も同様である)。

図2に550℃、650℃及び750℃で、1000秒保持した試料の微細組織を示すが、明瞭に焼鈍温度に従って、転位ル ープなどの数密度が低下し、ループの大きさが増加した。 なお、観察された転位ループと思われるクラスターの数密 度及び平均の大きさ(直径)は、焼鈍温度550℃、650℃及 び750℃の場合に、それぞれ、1.3x10<sup>23</sup>個/m<sup>3</sup>及び9nm、



び 750℃の場合に、それぞれ、1.3x10<sup>23</sup> 個/m<sup>3</sup> 及び 9nm、 図1 照射したままの微細組織 3.3x10<sup>22</sup> 個/m<sup>3</sup> 及び 18nm、1.5x10<sup>22</sup> 個/m<sup>3</sup> 及び 22nm であった (irr316 1000s)。



図2 焼鈍温度(a)550℃、(b)650℃及び(c)750℃で、それぞれ 1000s 保持した試料の微細組織

図3に、焼鈍温度400℃から750℃、焼鈍時間300sから10000sの範囲の照射後焼鈍を行った代表的な微細組織を示す。言うまでもなく、高温側、長時間側でクラスターの数密度が減少し、転位ループなどの大きさが増加している。



図3 焼鈍温度400℃-750℃及び焼鈍時間300s-10000sの範囲の照射後焼鈍微細組織

#### 3.2 欠陥集合体の密度及び大きさの変化

図3などの結果をまとめると、転位ループの数密度は、照射したままの時の4x10<sup>23</sup>個/m<sup>3</sup>程度から1x10<sup>22</sup>個/m<sup>3</sup>程度に減少し、それに伴って、転位ループの大きさは6nm程度から200nm程度に増加した。図3からも推測されようが、焼鈍後の転位ループの数密度-大きさの関係は、この温度範囲内では焼鈍温度によらず同一の関係に従った。このことは、焼鈍中にループが単調に上昇運動して収縮するのではなく、収縮するものと成長するものとが共存することを示唆する。

事故履歴推定について触れる。最近の事故履歴解析から、温度が上がっていた期間が、主にジルカロ イ-水反応が盛んであった数時間(3時間程度)に限られるとされている[例えば、溝上伸也 「福島第 一原子力発電所における炉心・格納容器内の状況推定について」、H299月6日、NDFシンポジウム]。 従って、微細組織がわかれば、図3の挙動などを用い、機器が経験した温度を推測できることになる。

**謝辞** 本研究は、部分的には、科研費 23561022、東大施設共同利用、原子力機構連携重点研究、文科省 「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」により実施でき、これに感謝します。

# AI 添加 ODS 鋼モデル合金粉末中における 酸化物粒子の動的析出挙動

岩田憲幸<sup>1</sup>,河侑成<sup>2</sup>,泉博之<sup>3</sup>,木村晃彦<sup>4</sup>

<sup>1</sup>久留米工業高等専門学校材料工学科 <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構安全研究・防災支援部門 <sup>3</sup>産業医科大学産業生態科学研究所 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 背景と目的

酸化物分散強化フェライト(ODS)鋼は、高温での強度特性、耐食性および耐照射性に優れるため、 先進原子炉の燃料被覆管や核融合炉のブランケット構造材料としての有力候補材料として開発が進め られている。ODSフェライト鋼は、通常の鉄鋼材料に直径が数 nm の微細な酸化物粒子を高密度かつ 均一に分散させた鋼であり、各種金属粉末および酸化物粉末を出発原料とし、メカニカルアロイング (MA)を組み入れた粉末冶金技術によって製造される。ODSフェライト鋼が優れた材料性能を示す 主要因子は、鋼中に分散させた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 押出などの材料プロセス条件に依存する。一方で、従来、その二次原料である MA 粉末に所定温度で 熱処理を施した後、合金粉末中あるいは鋼中の酸化物粒子の同定に関する研究が行われてきたが、MA 粉末の加熱過程で酸化物粒子が析出する現象については十分な理解が得られていない。本研究では、 高効率な実験的評価が可能となる AI 添加 ODS 鋼モデル合金粉末の合金成分を検討するとともに、プ レミックス法により製造した MA 粉末を Ar ガス雰囲気中にて加熱し、合金粉末中における酸化物粒子 の析出挙動を調査することを目的とした。

### 2. 実験方法

Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(wt%)を基本組成として、Ti と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を単独、または複合的に一定 量増大させた合金成分、さらに後者に Al と W を一定量添加した合金成分の計 5 種類の MA 粉末を製 造した。先ず、高純度 Ar ガスを雰囲気としたグローブボックス内で所定量の各種原料粉末を秤量し、 遊星型ボールミルを利用して MA 処理を施した。その処理条件は、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。また、プレミックス法 により製造した MA 粉末は、所定温度までの昇温速度を 10°C/min、流量を 200ml/min として、Ar ガス 雰囲気中にて熱処理を行った。

MA 粉末の粒径およびサイズ分布は、走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに粒度分布(PSD)測定装置 を用いて評価した。また、熱重量-示差熱(TG-DTA)測定を実施して MA 粉末の加熱変化を調査する とともに、Co-Kαを線源とした粉末X線回折(XRD)測定により熱処理後の結晶相を同定した。

#### 3. 結果と考察

MA 粉末の SEM 観察を行ったところ、基本組成に対して Ti と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を複合的に一定量増大 させた合金成分の MA 粉末は、基本組成の MA 粉末に比べ、粉末サイズが顕著に微細化し、平均粒径 も 49.0µm から 8.3µm まで大きく減少した。この原因を調査するため、Ti と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量をそれぞれ 単独で、且つ上記の当該合金成分量と同じになるまで増大させた合金成分の MA 粉末を製造し、その サイズや粒度分布を評価した。その結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を単独で増大させた MA 粉末は、Ti 添加量を単 独で増大させた MA 粉末よりも微細化が促進され易く、粒度分布も狭くなることが分かった(図1)。



図1 MA 粉末の SEM/PSD 評価結果:基本組成(左)に対して、Ti の添加量を単独で増大させた 合金成分(右上)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を単独で増大させた合金成分(右下)

これは、MA 処理による加工硬化の導入に起因して いると考えられるが、MA 粉末サイズの破砕・微細 化には Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量の増大効果が寄与していること が示唆された。

基本組成に対して、Ti と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を最適化 することで、Ti と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量を複合的に一定量 増大させ、且つ Al と W を一定量添加した合金成分 を最終的な調査対象合金成分に選定した。この MA 粉末の TG-DTA 測定を行ったところ、約 650°Cに明 瞭な発熱ピークが観測されるとともに、775°Cおよ び 925°C付近から段階的な発熱変化が認められた (図 2)。DTA 曲線の基線変動と XRD 測定結果と の対応から、650°C以上で Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、950°Cよりも高温 で YAlO<sub>3</sub> (YAP)の結晶相の生成が認められた。一 方、これとほぼ同一の合金成分において、1000°Cよ りも高温で Al 無添加の MA 粉末中に Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が析 出することが確認されており、これに Al を添加す ると、Y-Al 複合酸化物の析出がより低温で生じる ことが明らかとなった。



図2 加熱に伴う合金粉末の結晶相変化

#### 4. まとめ

本研究課題で調査対象とした合金成分においては、950℃よりも高温でAl 添加 ODS 鋼モデル合金粉 末中に Y-Al 複合酸化物が析出することが判明した。

### [口頭発表リスト]

N.Y. Iwata, Y.S. Ha, H. Izumi, A. Kimura, "Dynamic precipitation behavior of oxide particles in Al-added ODS steel model alloy powders", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science -Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy-, 京都大学宇治キャンパス, 2017.9.5-7 (ポスター)

# 超微小引張試験法によるイオン照射された 低放射化フェライト鋼の機械的特性評価

安堂正己<sup>1</sup>,谷川博康<sup>1</sup>,近藤創介<sup>2</sup>,橋冨興宣<sup>2</sup>,藪内聖皓<sup>2</sup>,木村晃彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

## 1. 背景と目的

低放射化フェライト鋼(F82H)は、核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材であり、(量研)では幅広いアプローチ(BA)活動を中心とした開発を進めてきた。特に重要な開発項目である照射特性データの取得については、主に米国 HFIR 炉を利用して中性子照射データの取得を進めてきているところである。一方で、複合イオンビームを用いたイオン照射実験では、鉄(構成元素)イオン、ヘリウムイオンを同時に照射することにより、核融合中性子照射の模擬照射法として有用であることは良く知られているが、その機械的特性評価については、極微小硬さ試験を用いた照射硬化挙動評価にほぼ限定されていた。それ以外の特性、例えば延性(引張特性では伸びにあたる)に関しての情報は直接得ることが困難であることから、BA活動の後半より、共同研究による超微小試験技術(USTT)の開発を進めてきている。本共同研究では、この超微小引張試験法を用いて、イオン照射されたF82H鋼等に対して引張特性評価を行うことを目的とする。

#### 2. 実験方法

評価材料には、主にF82H IEA ヒート鋼を用いた。試験片の形状は平行部寸法(約 1x10x1<sup>4</sup>µm)の板 状試験片(A型)及び、平行部寸法(約 3x10x1<sup>4</sup>µm)の中央に切欠きを入れた試験片(B型)を集束イ オンビーム(FIB)加工装置にて作製し、FIB加工装置付属のマイクロサンプリングシステムに取り付 けられているタングステンプローブを利用して超微小引張試験(真空中・室温)を実施した。応力の 評価については、試験片を固定したマイクロ梁が引張時に生じるたわみ量から、負荷荷重を見積もっ ており、変位については、試験時に取得した SIM 画像から、試験片平行部端のマーカの距離を測定し 算出した。さらにこれに引張軸方向のみにプローブが動作できるように専用コントローラを使用した。

#### 3. 結果と考察

図1a),b)に未照射材 F82H 鋼の結果例を示す。A型では、引張後僅かに均一伸びが生じたのち、平行 部にてせん断辷り変形が生じ、その部分から破断しており、ミリサイズの試験片(SS-3型など)に比 べ強度が低く伸びも少ない傾向となった。この原因のひとつとして、試験片の微小化によって、強化 に寄与するラスやブロックの数が減少したためと考えられる。一方、B型の試験片では、A型で得ら れた引張特性と異なり、高い応力でほとんど変形を生じずに破壊に至っており、微小な試験片におい てもノッチ付近で塑性拘束が生じ、破壊応力レベルで破断に至るものと考えられる。一方で、これま での結果より、特定の温度条件での照射後ミクロ組織変化の特徴も明らかになってきており、今後、 得られたイオン照射材を用いて試験を行い、変形挙動評価及びミクロ組織と強度特性との関係につい て、明らかにしていく予定である。

#### 4. まとめ

複合イオン照射された F82H 鋼の照射後強度特性評価を行うために、超微小引張試験による未照射材 F82H 鋼の引張試験を行った。微小サイズ特有のばらつきは大きいことから、試験点数を増やしての評 価は引き続き必要と考えられるが、変形挙動への照射影響については本手法により、ある程度評価可 能な見込みは得られた。今後、取得したイオン照射材を利用した評価を進めていく予定である。



図 超微小引張試験の結果例

a) F82H 鋼未照射材(A型:ノッチ無)の試験時 SIM 画像結果,b) F82H 鋼未照射材(B型:ノッチ 有)の試験時 SIM 画像結果,c) 試験より得られた応力と歪の関係

[論文発表リスト]

• M. Ando, et al., "Mechanical Property of Neutron Irradiated F82H by using Micro-tensile testing", Nuclear Materials and Energy (投稿中)

[口頭発表リスト]

・M. Ando, et al., "Characterization of Oxide Dispersion Strengthened Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel for DEMO Fusion Reactor", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 29 年 9 月 5-7 日, 京都, (ポスター発表)

・M. Ando, et al., "Mechanical Property of Neutron Irradiated F82H by using Micro-tensile testing", ICFRM-18, Nov. 2017, 青森, (ポスター発表)

# 低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究

谷川博康<sup>1</sup>,安堂正己<sup>1</sup>,近藤創介<sup>2</sup>,檜木達也<sup>2</sup>,森貞好昭<sup>3</sup>,藤井英俊<sup>3</sup>

「量子科学技術研究開発機構
 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所
 <sup>3</sup>大阪大学接合科学研究所

### 1. 背景と目的

核融合中性子照射下における弾き出し損傷と核変換ヘリウム生成の同時効果が材料に与える影響を明らかにすることは、炉内構造物材料の開発において非常に重要である。本研究では炉内構造物中 で最も重照射を受けるプラズマ対向材であるタングステン(W)と低放射化フェライト鋼の接合部近 傍を対象として、接合部近傍での低放射化フェライト鋼の微細組織・特性安定性に着目して実験を進 める。特に、現段階では摩擦攪拌処理(FSP)により改善・強化された真空溶射(VPS)W皮膜施工を 想定しているが、FSP強化された VPS-Wと基盤である F82Hの界面において照射により極端に脆化等 の望ましくない応答を示した場合には、接合性が劣化する可能性がある。今年度は FSP 強化 VPS-W と F82Hの界面の照射応答解明を目的として、イオン照射実験及びミクロ組織観察による評価を実施し た。

## 2. 実験方法

供試材として用いたのは、FSP 強化した 2mm 厚さの VPS-W の基盤として用いられた F82H 鋼 IEA ヒート (Fe8Cr2WVTa) である。FSP 条件は、600 rpm、50 mm /min、2 ton×2 回である。この材料より、 元の表面に対して垂直に 1.5 mm×7 mm×0.25 mm<sup>t</sup>の大きさの短冊片を切出し、機械研磨後、電解研磨に て仕上げた。イオン照射実験は複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して 6.4 MeV Fe<sup>3+</sup>イオンにて 行なった。照射条件は、470 °C、30dpa 6.86×10<sup>-4</sup> dpa/s とした。照射後試験は、量研の集束イオンビ ーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30  $\mu$ m×15  $\mu$ m 四方のミクロ組織観察用薄膜試験片を作成した 後、低エネルギースパッタ装置 (GENTLE MILL) にて観察薄膜表面をクリーニングし、200 kV 透過電 子顕微鏡 (JEM-2100F) にて STEM モードでミクロ組織観察および EDS マッピングを行った。

#### 3. 結果と考察

図1は、470 °C、30 dpa 照射材から得られた FSP 強化 VPS-W (図1 上写真右端) と基盤である F82H の界面の STEM 明視野像である。同照射条件では、昨年度報告したように界面近傍の F82H 側では、 照射領域に析出物と類推されるコントラストが全面にわたって観察された(図1c)。界面付近は溶融 した W 粒が付着している箇所であることから、溶射時に W が拡散固溶する可能性がある。そこで同 界面について界面から有意に離れた照射領域(図1a)と非照射領域(図1b)、および界面近傍の非照 射領域(図1d)について STEM 観察を実施した。その結果、界面から約 5µm の照射領域では図1c で観察された析出物と類推されるコントラストが、若干低密度ながら観察された。一方非照射領域で は観察されず、界面近傍では攪拌によって剥がれたと類推される W 粒のコントラストが観察されるも のの、微細な析出物は確認されなかった。BCC Fe 中の Fe 融点近傍での W の拡散係数が 10-11 m<sup>2</sup>/s で あることから、1 秒間で約 4.5µm 拡散し得ることから、溶着時に F82H に拡散固溶した W が照射誘起 析出している可能性を示唆する結果といえる。非照射および照射後の元素分布、特に W の分布につい て変化の有無を調べるべく、同じく STEM モードにて昨年度より長時間での EDS マッピングを実施し た。図2(b)に示すように、界面においては Wの若干の高濃度化を示す淡いコントラストが観察さ れたが、界面から 1µm 離れた領域(図2a赤枠)明確ではない。この領域では図1cに示すような析出 物が観察されているが、EDS マッピング像としては析出物に明確に対応した W のマッピング像は得ら れなかった。

以上より、界面領域では重照射によって照射誘起析出が界面に隣接する F82H 基盤側の照射領域で

生じていることが確認された。今後は、これらの析出物と考えられるコントラストについて EELS 分析等により特定するとともに、FIB 内超微小引張試験による強度特性評価を行う予定である。



図 1 470℃ 30 dpa 照射された FSPed-VPS-W と F82H の界面の STEM 明視野像 (a) 界面から約 4µm 離れた照射領域、(b) 界面から約 3µm 離れた非照射領域、 (c) 界面から約 1µm 離れた照射領域、(d) 界面近傍の非照射領域



図 2 470℃ 30 dpa 照射された FSPed-VPS-W と F82H の界面の STEM 明視野像および W-EDS マップ (a)界面近傍全体の STEM および(b)W マップ、(c) 照射領域-(a)赤枠:図1(c) の STEM 像、および(d)W マップ

# 4. まとめ

FSP 強化された FSP-W と基盤である F82H との界面について 470℃30dpa の Fe イオンビーム照射実験を実施し、ミクロ組織観察および EDS マッピングによる元素分布解析を行った結果、界面近傍の F82H 側において照射誘起析出が起きている可能性を示唆する結果が得られた。

# 繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下における タングステンの損傷形成機構に関する研究(その6)

江里幸一郎<sup>1</sup>,鈴木哲<sup>1</sup>,関洋二<sup>1</sup>,奥野慎<sup>2</sup>,木村晃彦<sup>2</sup> <sup>1</sup>日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

## 1. 緒言

核融合システムは二酸化炭素を排出しないエネルギーシステムである。核融合システムにおける重要な材料科学的課題の一つに、ダイバータシステム材料の開発があげられる。タングステン(W)は他材料と比較して損耗が少なく高温特性に優れていることから、核融合炉内ダイバータといったプラズマ対向機器の表面保護材(アーマ材)として有望な候補材料である。アーマ材表面は10MW/m<sup>2</sup>程度の繰り返し定常高熱負荷に加え、ディスラプションや ELM 時等にはパルス高熱負荷を受け、これによる材料表面の材料の劣化・損傷は機器の寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。本研究では、量研機構が実施した高熱負荷試験(繰り返し加熱およびパルス)後のタングステン表面の破壊挙動および強度特性を明らかにし、材料開発ならびにタングステンを用いたダイバータの設計指針を得ることを目的とする。

本年度は、量研機構が製作したダイバータ長尺試験体に繰り返し高熱負荷を与えた場合の損傷形成 について、タングステン(W)の組織変化や硬さ変化、および冷却管として使用されるクロムジルコニウ ム銅合金(CuCrZr)の組織観察を行い、強度特性変化や破損状況の機構に関して考察を行った。

#### 2. 繰り返し熱負荷試験後の試験体の損傷観察

### 2.1 繰り返し高熱負荷を受けた試験体

図1にWダイバータ試験体の概要を示す。試 験体には純Wモノブロック(圧延材、27.8mm 幅、26.5mm高、12mm奥行)146枚が銅合金 CuCrZr冷却管に冶金接合されている長尺の試験 体である。WモノブロックとCuCrZr冷却管の 間には、無酸素銅の緩衝層が挿入されている。W と無酸素銅は直接鋳造法により冶金的に接合さ れている。無酸素銅とCuCrZr冷却管は中性子に より蒸気圧の高い元素に核変換される金・銀な どを含まない、Cu-Mn-Ni合金によるロウ付けに より、Wタイルの圧延方向を加熱面(プラズマ対 向面)と垂直になるよう冶金的に接合している。 冷却管には無酸素銅製のねじりテープを挿入 し、熱伝達(除熱)性能を高めている。本試験体の 繰り返し高熱負荷試験は大型電子ビーム照射装



図1タングステン(W)ダイバータ試験体

置を使用し、冷却管に純水(流動条件:室温、2MPa、10m/s)を供給し、強制冷却を行った。熱負荷条件は 10MW/m<sup>2</sup>・5000 サイクル 20MW/m2・1000 サイクルをそれぞれ 10 秒加熱、10 秒冷却の繰り返し を実施した。1000 サイクル実施した。試験中の赤外カメラによる表面温度測定において、W モノブロ ック表面の温度がサイクル毎に大きく上昇したり、ホットスポットの発生が生じたりする W タイル接 合部の除熱性能の劣化は観察されなかったものの、W タイル表面は再結晶を起こしたり、熱負荷端部 領域で表面変質(粗面化)したりしていたものの、巨視的な亀裂は観察されなかった。

#### 2.1 試験体断面観察と結果

図2に試験体の切断時の写真と観察箇所を示す。観察試料表 面は、研磨紙にて機械研磨した後、バフ研磨(0.25µm)を施し、 腐食液(W:K3[Fe(CN)6]2g,NaOH2g,H2O20ml, Cu:H2O2(3%) 5ml,NH4OH25ml,H2O25ml)を用いてエッチングを行い、走査 型電子顕微鏡(SEM)で観察した。マイクロビッカース硬さ試 験機を用いて、荷重200g・保持時間15秒で硬さを測定した。 SEM 観察箇所は図2に示すようWモノブロック間である。無 酸素銅緩衝層において、再結晶粒および亀裂が熱負荷面側の半 円周に沿って発生しているのが観察された(図2)。原因として は、高熱負荷印加時、Wモノブロックは表面が膨張するととも に、冷却されている無酸素銅緩衝層との接合面では、無酸素銅 緩衝層に食い込むような変形が生じることが数値解析により確 認されている(図2塑性ひずみ分布)。このような変形が繰り返 し生じたため、このような亀裂が発生したものと考えられる。

Wモノブロックの熱負荷表面から銅管に向けた深さ方向の硬 さと結晶粒径をモノブロック中心域と側面付近の分布を図3に 示す。組織観察の結果、結晶粒径は3段階に変化しており、熱 負荷面に近く最も粒径が大きい領域では約 200-250µm、中間領 域では約23µm、冷却管に最も近い領域では約6µmとなった。 側面付近では結晶粒 200um 以上となっている領域が中心領域 より内部に広がっている。また、熱負荷面から遠ざかるほど、 硬さが増大したのに対し、中心線上では表面近傍が HV=400、 その内部(2-4mm)が HV=370、さらに内部(6mm 以上)では HV=440程度である。加熱試験中、表面温度は約2100oC以上と なり、再結晶温度(1300oC程度)を大きく越える領域では、結 晶が成長している。上記中間領域は、再結晶温度付近に相当す ると考えられ、粒径が成長途上である。冷却管に近い部分では、 受入材の結晶粒径及び硬さに近く、繰り返し加熱試験の影響を 受けていない。大きく再結晶を起こしている最上部での硬さが 中間部より硬くなっている原因としては、表面近傍は20MW/m2 の繰り返し加熱中は加熱時に圧縮応力により塑性変形し、冷却 時に引張応力に転じるという繰り返しの変形を受けるため、繰



図 2 無酸素銅緩衝層に発生した亀 裂(SEM 観察)と熱負荷 10 秒後の 塑性ひずみ分布(解析結果)

り返し(疲労)変形による加工硬化が 生じているものと考えられる。

#### 3. 結言

高熱負荷繰り返し加熱試験を実施 した W ダイバータ長尺試験体に対す る断面観察及び W モノブロック内の 硬さ測定を行った。熱負荷を受けた W モノブロックにおいては、再結晶が硬 度低下をもたらすものの、加熱表面で は、繰り返し変形(疲労)による硬度 回復が生じている。これは、本試験体 において繰り返し高熱負荷試験によ り、W モノブロック表面に亀裂が生じ なかった一因であると考えられる。



# バイオリファイナリーのための超高感度 NMR による リグニン及びリグニンー糖複合体の構造解析

渡辺隆司<sup>1</sup>, 徳永有希<sup>1</sup>, 大城理志<sup>1</sup>, 西村裕史<sup>1</sup>, 岸本崇生<sup>2</sup>, 中村正治<sup>3</sup>, Qu Chen<sup>1</sup>, Meng-I Lin<sup>4</sup>, 檜山明穂<sup>4</sup>, 片平正人<sup>4</sup>

<sup>1</sup>京都大学生存圏研究所,<sup>2</sup>富山県立大学工学部,<sup>3</sup>京都大学化学研究所, <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 序

セルロースは地上で最も豊富な生体高分子であり、その構成単位であるグルコースはバイオエタノ ールや化成品に変換できるため、化石資源に依存しない持続的社会を実現するうえで重要である。リ グノセルロース資源からグルコースを生産する手法として酵素糖化が行われているが、セルラーゼが リグニンへ非生産的に吸着し、糖化効率が下がることが課題として挙げられる。効率的な酵素糖化を 達成するためにはセルラーゼとリグニン間相互作用の精確な理解が不可欠であるものの、その詳細な 吸着メカニズムは明らかになっていない。特にセルラーゼの糖質結合モジュール (CBM) がセルロー スやリグニンに対する吸着に大きく影響することが知られており、分子レベルでの相互作用の解明が 求められる。本研究では糸状菌 *Trichoderma reesei* 由来セロビオヒドロラーゼ (Cel7A) の CBM1 とリ グニンとの相互作用を解析することを目的として CBM1 の発現・精製および NMR によるリグニンと の相互作用の解析を行った。CBM1 と糖(セロへキサオース)の相互作用解析も行ったうえで、リグ ニンや糖との相互作用部位の違いについてアミノ酸残基レベルのより詳細な知見を得る事を目指した。

またリグニンと糖の間のエステル結合を選択的に切断する白色腐朽菌由来の酵素に関し、大腸菌等 を用いた異種発現と精製を行なった。さらにリグニンと糖の間のエステル結合のモデル化合物を基質 として用いて、得られた酵素の活性を検証した。

## 2. 実験方法

#### <sup>15</sup>N ラベル化 CBM1 の発現・精製

His タグ-CBM1-GFP 発現プラスミドを用いて大腸菌 BL21 (DE3)の形質転換をLB 寒天培地上で行った。生じたコロニーは NH<sub>3</sub>Cl (<sup>15</sup>N,99%)を含んだ M9 培地に植菌後 OD<sub>600</sub>が 1.3 に達するまで 37℃、200 rpm で培養し、IPTG により発現誘導を行った。菌体を回収後に超音波破砕し、上清を Ni アフィニティークロマトグラフィーおよび陰イオン交換クロマトグラフィーに供した。エンテロキナーゼ、トロンビンを用いて His タグ、GFP 部位を切断し、<sup>15</sup>N ラベル化 CBM1 を得た。

#### <sup>15</sup>N ラベル化 CBM1 とリグニン間の NMR による相互作用解析

<sup>15</sup>N ラベル化 CBM1 を NMR HSQC so fast 法により測定し、次いで滴定剤を加えた際のシグナルの変 化量を観測する滴定実験を行った。滴定剤としてはスギ、ユーカリリグニン (MWL) およびセロヘキ サオースを用いた。CBM1 の各アミノ酸残基のシグナルについて、滴定剤を加えた際のシグナル全体 の変化量 $\Delta\delta$  (ppm) をN核の化学シフトの変化量 $\Delta\delta$ N (ppm) とH核の化学シフトの変化量 $\Delta\delta$ NH (ppm) を用いて 以下の式から算出した。

$$\Delta \delta$$
 (ppm) =  $\sqrt{(0.17 \Delta \delta N)^2 + (\Delta \delta NH)^2}$ 

CBM1を構成するアミノ酸残基の Δδ を算出後、その平均値よりも大きい Δδ を有するアミノ酸残基 および、シグナルが消失したアミノ酸残基を相互作用部位として評価した。

#### リグニンと糖の間のエステル結合を切断する酵素の発現・精製・活性測定

リグニンと糖の間のエステル結合を選択的に切断する白色腐朽菌由来の酵素に関し、大腸菌等を用いてた異種発現の系を確立した。次に発現した酵素を、アフィニティカラムクロマトグラフィー等によって生成した。精製された酵素の活性を、リグンンー糖複合体のモデル化合物を基質として検証した。

#### 3. 結果と考察

<sup>15</sup>N ラベル化 CBM1 は SDS-PAGE、MALDI-TOF-MS にてシングルバンドおよび単一のシグナルで確認され、HSQC により正常フォールディングしていることが示された。NMR 滴定実験では Y5、Y31、Y32 周囲のアミノ酸残基のシフトが顕著に観察され、上記 Y を中心とした平滑面での相互作用が示された。特に G6、Q7 のシグナルは MWL 濃度が高くなると消失するためより強い相互作用が示唆される。一方で、平滑面とは反対に位置する T17、V18、T24 のシフトも大きく、CBM1 上面での相互作用も示された。滴定剤が MWL の場合は比較的不規則なアミノ酸残基の相互作用が示されるが、セロへキサオースの場合では特異的なアミノ酸残基の相互作用が示されており、リグニンと糖の相互作用の違いが明らかとなった。

リグニンと糖の間のエステル結合を選択的に切断する白色腐朽菌由来の酵素の異種発現に成功した。 またクロマトグラフィーを用いた精製によって、SDS-PAGE上で単一バンドとなる純度の標品を得る 事ができた。モデル化合物を基質とした酵素によって、得られた標品が活性を有する事も確認できた。

[論文発表リスト]

1. Nishimura, H., Kamiya, A., Nagata, T., Katahira, M. and Watanabe, T. "Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls", Sci. Rep., under review, 2018

[口頭発表リスト]

- 1. 徳永有希、大城理志、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司、"NMR 法によるセルラーゼ糖質 結合モジュール-リグニン間相互作用の解明",第31回セルラーゼ研究会,佐久平プラザ21(長野) 2017年7月8日~9日
- Yuki Tokunaga, Satoshi Oshiro, Keiko Kondo, Takashi Nagata, Hiroshi Nishimura, Masato Katahira, Takashi Watanabe, "NMR Analysis of Interaction Mechanism between Carbohydrate Binding Module of Cellulase and Lignin", The 2nd Asia Research Node Symposium on Humanosphere Science, 京都大学, 2017 年 7 月 19 日~21 日, (ポスター)

# 核融合炉内の過渡現象様負荷による タングステン材料の壁面損耗の理解

伊庭野健造<sup>1</sup>, 笠田竜太<sup>2,3</sup>, 小西哲之<sup>2</sup>

1大阪大学工学研究科

2京都大学エネルギー理工学研究所

3 東北大学金属材料研究所

### 1. 研究の背景と目的

磁場閉じ込め式核融合炉が将来のゼロエミッションエネルギー源として期待されている。しかし、 プラズマ-壁相互作用による炉壁の損耗が実現へのボトルネックとなっている。本研究では、炉壁の損 耗過程を実験室で小規模に再現し、詳細な観察を行うことで、損耗現象に対する更なる理解を深める ことを目的とする。また、過渡現象様熱負荷照射時における蒸気遮蔽効果についてもシミュレーショ ンするためのコード開発を行うことで、総合的な損耗現象の理解を目指した。本共同研究により、W 試料へのプラズマ負荷、熱負荷による表面状態の変化を詳細に明らかにすることで、核融合炉壁の寿 命予測、長寿命化への知見を得ることは、核融合炉原型炉実現への大きな前進となる。

## **2**. 研究の成果

数 GW/m<sup>2</sup> に及ぶ過渡現象時の熱負荷に対する損耗現象を調べるため、レーザー照射試験 (0.8-5.2GW/m<sup>2</sup>0.5ms)を行い、照射痕についてレーザ顕微鏡解析、EDX 組成解析を行った。損耗抑制に 対する保護薄膜の効果を調べるために、1µm 程度の SuS, Al, Cr の薄膜をマグネトロンスパッタリング で堆積し、不服した W 試料を作成した。被覆試料に対し、レーザー照射試験後の照射痕について観察 したレーザー顕微鏡写真を図1に、表面形状変化を図2に示す。EDX 組成解析と合わせて得られた知 見をまとめる。SuS 被覆 W に 3.7GW/m<sup>2</sup> 0.5ms のレーザーを照射したところ、成分である Cr や Ni が確 認されないが、Fe が残る部分が確認された。Al 被覆 W に 2.3GW/m<sup>2</sup> 0.5ms のレーザーを照射したとこ ろ、高い表面保護効果が認められ、表面形状の変化が見られなかった。よって SuS 被覆、Al 被覆につ



図1 0.8 GW/m<sup>2</sup>, 0.5 ms のレーザー熱負荷後の 純W, SuS 被覆W, Al 被覆W, Cr 被覆W 材料の照 射痕写真。黄色線内が照射面



図 2 純 W, SuS 被覆 W, Al 被覆 W, Cr 被覆 W 材 料へのレーザー照射後の表面形状変化の観察。 2.3-5.2 GW/m<sup>2</sup>, 0.5 ms のレーザー照射を行った

いては、1µm 程度の被覆で2GW/m2, 0.5 msの熱照射に複数回遮蔽効果をもたらすことが示唆された。 また、Cr 被覆 W に 2.3-5.2GW/m<sup>2</sup> 0.5msのレーザーを照射したところ、純 W と溶融痕の違いはみられ ず、Cr は照射面から失われていた。レーザーによる模擬試験では、プラズマ照射時における蒸気遮蔽 効果まで解析することは難しいが、比較的低い熱負荷でも Cr 層は表面から離脱しやすい性質があるこ とがわかった。これにより、Cr 層は低熱負荷照射時でも高い蒸気遮蔽効果の可能性が示唆された。

また、蒸気遮蔽現象におけるプラズマと蒸気の相互作用をシミュレーションするために、重み付き PIC 法を用いたシミュレーションコード PIXY を開発した。シミュレーションコードの妥当性を検証す るため、兵庫県立大学のプラズマガン装置による実験と比較した。実験では W 試料の照射による温度 変化を測定し、W 試料上の AI 被覆の有無による到達温度の違いが観察された。実験結果と比較するた め PIXY コードを用いて、蒸気遮蔽現象をシミュレーションした。伝熱計算と組み合わせることで、

試料表面温度を計算し、蒸気発生量を決定した。発生する 蒸気は PIC コードにおいて重み付き超粒子として取り扱 うことで、壁面温度変化によって急激に変動する蒸気発生 量を取り扱った。

蒸気と電子の相互作用による放射冷却効果に加えて、蒸気 とイオンの衝突効果によるエネルギー散逸効果を考慮す ることで、プラズマガン実験で得られた AI 蒸気による遮 蔽効果の再現に成功した。この検証により、蒸気遮蔽効果 におけるエネルギー散逸過程について、従来は放射冷却が 主たる効果と考えられていたが、イオン-中性粒子間の衝 突も大きく寄与することが示された。(図3)これは、蒸 気遮蔽効果による壁面保護効果が従来の予想より大きく なる可能性を示すものである。



図3 重み付き粒子法によるプラズマガン実験 のシミュレーション結果。AI 蒸気の有無、衝突 効果の有無による到達熱負荷の違いが示されて いる

[論文発表リスト]

伊庭野健造, 滝塚知典, "ベーパーシールディングにおける重相構造プラズマの PIC シミュレーション", J. Plasma Fusion Res. 98, 371-374 (2017) (発行済)

[受賞、プレス発表等]

プラズマ核融合学会賞若手学会発表賞(プラズマ・核融合学会)、2017年11月24日、伊庭野健造、高熱負荷照射時におけるベーパーシールディングの PIC シミュレーション

平成 29 年度 吉川允二核融合エネルギー奨励賞(核融合エネルギーフォーラム)、2017 年 9 月 22 日、 伊庭野健造、重み付き PIC 法による蒸気遮蔽効果の解明

[口頭発表リスト]

•K. Ibano et al., "Simulation study on the vapor shielding at solid walls under transient heat loads using weighted particle model",76 名, 16th International Workshop on Plasma Edge Theory in Fusion Devices, 27-29 Sep. 2017, Marseille, France,招待講演

・伊庭野 他、"高熱負荷照射時におけるベーパーシールディングの PIC シミュレーション"、917 名、 PLASMA CONFERENCE2017、2017 年 11 月 20-24 日、姫路(ポスター)

・井上 他、"金属薄膜を有するタングステンのパルス熱負荷影響"、917名、PLASMA CONFERENCE2017、
 2017年11月20-24日、姫路(ポスター)

# シリコン炭化物材料のイオン照射誘起欠陥生成機構の解明

土屋文<sup>1</sup>,近藤創介<sup>2</sup>,林慶知<sup>2</sup>,檜木達也<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名城大学理工学部 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

## 1. 諸言

シリコン炭化物(SiC)材料は核融合炉ブランケット内の中性子増倍材とトリチウム増殖材間を分離す るための絶縁材料の候補材料の一つとして挙げられている。核融合燃料である水素同位体(重水素、ト リチウム)、核融合反応によって生成される核生成物(ヘリウム)、リチウムおよびベリリウムの中性子 吸収による核生成物(トリチウム、ヘリウム)等の軽イオン照射された核融合炉ブランケット内の各粒 子の動的挙動およびその表面および内部の損傷を調べることは、核融合炉ブランケット設計において 極めて重要である。

本研究では、京都大学エネルギー理工学研究所および東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究 開発センターのイオン照射施設を利用して、ヘリウムイオン照射された SiC 材料中のヘリウムの捕捉 濃度を調べるとともに、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)、光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectrometry)等の材料表面分析装置 を用いて、イオン照射された SiC の結晶構造、表面形態、欠陥種判別、電子状態等を調べ、照射誘起欠 陥生成に対するイオン照射の効果について明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

本実験では、Xiamen Powerway Advanced Material Co., Ltd.によって作製された、寸法約 15×15×0.5t mm<sup>3</sup>、高密度(3.21 g/cm<sup>3</sup>)およびダイヤモンド構造(cubic α phase, <0001> orientation)を有するシリコン炭化物(6H-SiC)試料が使用された。この試料を東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センターのイオンビーム照射チェンバー内に設置し、約 1.3×10<sup>-5</sup> Pa 以下の高真空中で、室温においてコルトロン加速器からの 10 keV のヘリウムイオン(He<sup>+</sup>)を約 4.0×10<sup>16</sup>、1.2×10<sup>17</sup>、6.1×10<sup>17</sup>、2.8×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>の照射量まで照射した。京都大学エネルギー理工学研究所に既存の SEM および AFM を用いて、各照射量までイオン照射された 6H-SiC の表面形態を観測し、XPS を用いて、イオン照射による電子状態の変化を調べた。

次に、タンデム加速器からの 5.0 MeV エネルギーの酸素イオン( $^{16}O^{4+}$ )をプローブビームとした反跳 粒子検出(ERD: Elastic Recoil Detection)法により、イオン注入された 6H-SiC 中の He 濃度を測定した。



図1 (a) 未照射、(b) 1.2×10<sup>17</sup>、(c) 6.1×10<sup>17</sup>、(d) 2.8×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>の各照射量まで He<sup>+</sup>イオン照 射された 6H-SiC の SEM および AFM 像。

# 3. 結果

室温および真空内において約  $2.8 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>の照射量まで He<sup>+</sup>イオン照射された 6H-SiC の SEM および AFM 像を図 1 に示す。それぞれの像により、約  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>の照射量以上になると、ボイドおよびバブル等の欠陥が急激に形成され初め、高さ約 100 nm の突起状が形成されることがわかった。次に、各照射量における 6H-SiC の XPS(C 1S および Si 2p)スペクトルを図 2 に示す。未試料表面には、SiC は存在せず、SiO<sub>x</sub>C<sub>3-x</sub>および単独 C が存在することがわかった。これは、SiC は大気雰囲気において酸化しやすいことを表している。単独 C のピークは照射初期で減少し初め、SiO<sub>x</sub>C<sub>3-x</sub>のピークは、照射量の増加とともに低エネルギー側へシフトすることがわかった。これは、イオン照射によるスパッタリングの効果であると考えられる。試料表面に物理吸着している単独 C や非常に不安定な SiO<sub>x</sub>C<sub>3-x</sub>は、イオン照射による弾性はじき出しにより容易に放出あるいは分解されると考えられる。Si 2p スペクトル中のピークが約  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射量以上になると高エネルギー側にシフトすることから、表面の活性化に伴う水との反応により、SiO<sub>2</sub>が形成されるようになると考えられる。



図2 2.8×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>の各照射量まで He<sup>+</sup>イオン照射された 6H-SiC の XPS(C1S および Si 2p)スペクトル。

室温において 10 keV He<sup>+</sup>イオンを各照射量まで照射し た後の 6H-SiC の ERD スペクトルを図3に示す。横軸は O<sup>4+</sup>イオンとの弾性衝突によって前方に反跳された水素お よびヘリウムイオンのエネルギーであり、試料の深さ方向 の情報を与える。縦軸は反跳された水素およびヘリウムイ オン量であり、水素およびヘリウム濃度を表す。従って、 図3中の 200 チャンネル辺りのピークは試料表面に吸着 した水(H<sub>2</sub>O)中の H を表し、また、約 150~450 チャンネ ル間のブロードピークはイオン注入により 6H-SiC 中に捕 捉された He 濃度分布を表す。その 10 keV He<sup>+</sup>イオンの SiC 中の投影飛程は表面から約 100 nm であった。ヘリウ ム捕捉濃度は照射量の増加と共に増加するが、約 10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>の照射量以上になると、変化しなくなり、約



図3 2.8×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>の各照射量ま で He<sup>+</sup>イオン照射された 6H-SiC の ERD スペクトル。

5.0×10<sup>22</sup> ions/cm<sup>3</sup> まで達することが判明した。従って、図1より、ボイドおよびバブル等の破裂や高さ約 100 nm の突起状が形成されるが、照射された He<sup>+</sup>イオンは、全てが放出されずに、結晶および欠陥内に捕捉されることが明らかになった。また、捕捉 He 濃度が飽和に達することは、He のトラップサイトへの捕獲速度が、欠陥形成によるトラップサイトからの He の脱離速度とほぼ同じになり、平衡状態に達したと考えられる。

[口頭発表リスト]

B. Tsuchiya, S. Kondo, Y. Hayashi, T. Hinoki, "Clarification on formation mechanism of ion radiation-induced defects for silicon carbide materials", 第8回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 平成 29年度 9月5日, 京都大学, (ポスター)

# RNA 変異導入による

# 細胞内エネルギー産生システムの制御

福田将虎<sup>1</sup>,野瀬可那子<sup>1</sup>,森井孝<sup>2</sup> <sup>1</sup>福岡大学理学部 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 【研究背景・目的】

生体内で合成されるタンパク質は、化学反応を始め、構造形成、情報伝達、栄養の貯蔵・輸送等、 生命活動に必要なほぼ全てのプロセスにおいて重要な役割を担っている。生物が行っているクリーン かつ高効率なエネルギー産生・利用もまた、細胞内の様々なタンパク質の働きにより達成されている。 従って、細胞内標的タンパク質の発現や機能を自在にコントロールする技術は、細胞内のエネルギー 産生・利用システムの分子機構の理解や、それを利用した有用物質の産生を始め、生体のエネルギー システムを実社会に応用する上で有用な技術である。

細胞内のタンパク質の情報は、ゲノム DNA 上 に記載されていることは良く知られているが、 細胞内で行われているタンパク質合成には、 DNA が写し取られたメッセンジャーRNA 分子 の情報が直接使われる。従って、DNA だけでは なく、RNA レベルで遺伝情報を改変することで も、目的タンパク質の発現及び機能を制御する ことができる。近年、ゲノム編集技術と呼ばれ る DNA 情報を改変する画期的な技術が開発さ れ、様々な分野で応用され始めている。しかし ながらゲノム編集は、改変効果を対象細胞に永



続的に残すことができる利点がある反面、オフターゲットが生じた場合のリスクが問題視されている。 一方 RNA は、細胞内において一過的な情報分子である。つまり、RNA 情報改変技術は、これまでの ゲノム編集とは異なり、タンパク質機能を一過的に制御することが可能な遺伝子改変技術になる。

A-to-I RNA 編集機構は、転写された RNA 上の特定のアデノシン(A)が、編集酵素である二本鎖特 異的アデノシンデアミナーゼ(ADAR)によってイノシン(I)に変換される機構であり、生物が内在 的に有する RNA 変異導入機構である。我々はこれまでに、RNA 編集酵素 hADAR2の編集活性を標的 部位特異的に誘導するガイド RNA(編集ガイド RNA: AD-gRNA)を用いて、標的 RNA に部位選択的 な A→I 変異を導入する基盤的方法論を開発した。そこで本研究では、本 RNA 変異導入法がヒト培養 細胞内において標的遺伝子の機能発現制御に適用できるかどうかを評価した。

### 【実験方法・結果】

# ・レポーターRNA 及び AD-gRNA の設計

AD-gRNA を用いた RNA 変異導入法が、ヒト培養細胞内において標的遺伝子発現制御が可能である ことを実証するため、GFP に変異導入した編集蛍光レポーター(GFP\_W58X)を構築した。GFP\_W58X

は、RNA 編集誘導により U<u>A</u>G→U<u>I</u>G 変異が生じた場合にのみ成熟型 GFP を発現するよう、GFP mRNA の Trp58 のコドン(UGG) が終止コドン(UAG) となるように変異を導入した。次いで、従来の AD-gRNA 配列設計に従い、Stop58→Trp58(UAG→UIG) となる A-to-I RNA 編集を誘導するガイド RNA 配列を 設計した(ADg-GFP\_A173)。その後、GFP\_W58X 及び ADg-GFP\_A173 の細胞内発現プラスミド (pGFP\_W58X、pADg-GFP\_A173) を構築した。

・AD-gRNA を用いた RNA 編集誘導による標的遺伝子発現制御

構築した pGFP\_W58X、pADg-GFP\_A173 及び、hADAR2 発現プラスミド(pADAR2) を、HEK293 細胞に形質導入し、72時間培養した。その後、GFP\_W58X のA173 における編集割合及び、蛍光顕微 鏡観察により GFP の発現を解析した。抽出した GFP\_W58X のダイレクトシークエンスにより得られ たクロマトチャートから、A173 は AD-gRNA 依存的に編集されることを確認した(図 2 b)。また蛍光 顕微鏡観察に置いては、pGFP\_W58X と pADAR2 のみ形質導入した細胞では、蛍光を発する細胞は観 測されなかったが、そこに pADg\_GFP\_A173 を形質導入した細胞群では、強い蛍光を発する細胞が多 数観測された。以上の結果より、AD-gRNA を用いた RNA 編集誘導により、ヒト培養細胞において標 的遺伝子発現を制御できることを明らかにした。



図2 AD-gRNA を用いた RNA 編集誘導による標的遺伝子発現制御

 (A) 各種発現プラスミドを形質導入した細胞の蛍光顕微鏡写真(pGFP\_WT:野生型 GFP 発現プラスミド、 pGFP\_W58X:編集レポーター発現プラスミド、pADAR2:hADAR2 発現プラスミド、 pADg\_GFP\_A173:AD-gRNA 発現プラスミド)。右図は、細胞から抽出した GFP mRNA のダイレクトシー クエンシングにより得られたクロマトチャート。標的アデノシンは▼で示している。

[口頭発表リスト]

Fukuda M., Nose K., Noguchi R., Morii T.

Development of the site-directed RNA mutagenesis for regulating an energy production in the cell. The 8th International Symposium of Advanced Energy Science -Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy - , Sept. 16, 2017, Kyoto, Japan

# 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<sup>1</sup>, 中嶋隆<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大学大学院理学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

### 1. 序

化学反応においては、まず、互いに強電場を及ぼし合う程度まで分子同士が近づき、電子の分布が変化する。このクーロン場の変化に伴い、原子核の移動が駆動され、最終的に化学結合の切断・生成・ 組み換えが起こる。光化学反応も同様であり、最初に光励起により電子の分布変化が誘起される。変 化の仕方は励起光の偏光と遷移双極子モーメントの向きに依存する。いずれの場合も「分子の向き」 が極めて重要であり、(光)化学反応の高効率化には「分子の向き」の制御、およびその効果の原子 レベルでの解明が必要である。このような研究動機に基づき、平成 29 年度も昨年度に引き続き、レー ザーパルスを用いた分子の向き(以下、分子整列とよぶ)の制御に関して共同研究を進めた。特に、 超短の X 線自由電子レーザー(X-FEL)パルスや電子線パルスを用いた化学反応の実時間追跡に着目 し、気相中の非対称コマ分子の3次元整列を目標に研究を行った。非対称コマ分子の回転運動は複雑 であり、物理・化学的な考察だけでは効果的な整列制御の方法を見つけるのは難しい。一方、最適制 御法は分子ハミルトニアンの情報だけを用いて、制御目的を達成するのに最適なレーザーパルスを数 値的に設計できる。そこで、我々が開発してきた最適化シミュレーション法[1-3]を用いて、SO2分子の 3次元整列を目指した。なお、SO2分子は、整列制御の有効性を評価するための標準分子としてよく使 われる。結果(A)にこの研究成果をまとめる[4]。

光化学反応においては、電子分布の変化は最初の光励起だけではなくそれに引き続く原子核の移動 によっても引き起こされる。すなわち電子遷移エネルギーが互いに近接し、原子核の励起エネルギー 程度にまで低下する。このような状況では電子と原子核の運動は互いに強く相互作用し合い非断熱遷 移が起こる。非断熱領域においては、ゼロエミッションとみなせるごくわずかなエネルギーで、生成 物の生成確率や選択性を大きく変えることができる。ただし、分子が反応途中の非断熱領域にとどま る時間は極めて短く、100フェムト秒以内である。レーザーパルスを使えば、このような短時間におい て制御された電場を高い時間解能で分子に印加できる。実際、ピーク強度~1 GV/m、および分子の体 積分極率~10 Å<sup>3</sup>を仮定すれば、動的シュタルク効果により~100 cm<sup>-1</sup> 程度のエネルギーシフトが誘起 できる。レーザーパルスのピーク強度は大きいものの(超短パルスであるため)必要なパルスエネル ギーは極めて低く抑えることができる。更に、実際に分子に吸収されるエネルギーはほぼゼロであり、 レーザーパルスの光子は触媒として作用する[5]。したがって、ゼロエミッションの観点から、有望な 制御法になりうると期待できる。本報告の結果(B)では、IBr の光解離チャネルの選択を具体例に、「光 子触媒」の有効性を最適制御法シミュレーションにより明らかにする[6]。

#### 2. 結果(A): 非対称コマ分子の3次元整列制御

昨年度までの共同研究で、直線および対称コマ分子に関して、整列・配向制御および1次元・3次元(3D)制御の様々な組み合わせを最適化シミュレーションで研究を行った。本年度は非対称コマ分子の3次元整列に研究対象を一般化した。1次元整列と異なり、空間的な対称性を破るための偏光条件も最適化する必要がある。分極相互作用に対して偏光条件まで最適化できるのは我々が開発した手法のみである。なお、レーザー場の偏光ベクトルは空間固定 XY 面内にあるとする。手法の説明を具体的にするため SO<sub>2</sub>分子を考える。



図1の空間固定軸と分子固定軸を考える。3つの分子軸のうち2つの軸をある方向に整列できれば残りの1軸は自動的に整列する。すなわち,この2軸の選び方には任意性がある。(1)式には1例を示すが,シミュレーションでは可能なすべての組み合わせに対して最適化を行った。

$$F = \operatorname{Tr}\left\{\rho(t_{f})\left(\cos^{2}\theta_{aX} + \cos^{2}\theta_{bY} + \cos^{2}\theta_{cZ}\right)/3\right\}$$
(1)  
(1)式を最大にするレーザーパルスが最大の 3 D 整列を実現する。ここで  $\rho(t_{f})$  は

図1 空間固定軸 と分子固定軸



式に従う。運動方程式の拘束条件をラグランジュ未定乗数*ξ*(t<sub>f</sub>)で表せば,最適 \_\_\_\_\_\_ 化の条件は(2)式で与えられる。

回転状態を表す密度演算子(t<sub>r</sub>は制御目的時刻)であり,量子リウヴィル方程

 $\operatorname{Im}\left[\operatorname{Tr}\left\{\xi(t)(\alpha_{XX}E_X(t) + \alpha_{XY}E_Y(t))\rho(t)\right\}\right] = 0$ 

 $\operatorname{Im}\left[\operatorname{Tr}\left\{\xi(t)(\alpha_{YY}E_Y(t) + \alpha_{YX}E_X(t))\rho(t)\right\}\right] = 0 \tag{2}$ 

(2)式と運動方程式とを連立して解き,最適パルスを数値設計する。 試料の温度を4K,制御時間を4回転周期(105 ps),制御する分子 軸を(1)式に選んだ場合,結果は図2のようになる。目的時刻において, 整列度合いは0.75と高い達成度が実現できた。パルスのX,Y成分に 時間的な重なりがないことから,(楕円偏向パルスではなく)直線偏 光の組み合わせが最適解であることが分かる。最適パルスはいくつも のサブパルから成るが,X,Y成分いずれにおいても最後のパルスが主 に寄与する。すなわち,ダブルパルスでよく近似できる。実際,モデ ルダブルパルスは最適パルスの85%を再現することを見出した。同時 に,X,Yパルスのエネルギーが等しい場合,整列度合いはかなり低下 する。約1:3の割合でパルスエネルギーが分配されたときに最大の整 列度合いが達成でき,この値は分極率成分の値にほぼ反比例すること を見出した。現在,投稿準備中である。

#### 3. 結果(B): 動的シュタルク制御の最適化

IBr の光解離の場合研究を通して,非断熱遷移を制御する動的シュタルク効果を最適化した。IBr は ~500 nm の光を吸収すると前期解離する。吸収ピーク付近では3:1程度の割合で Br\*と Br(逆転分布) が得られる。この過程は3電子状態でよくモデル化できることが知られている。我々は IBr に最適な 非共鳴パルス(光触媒)を照射し,解離生成物の分岐比の制御を試みた。最適パルスは,動的シュタ ルク効果を利用してポテンシャル曲線の形状を整形し,分岐比の値を数倍変化させた。この成果に関 しても,現在,学術誌に投稿を準備している。

### 4. 参考文献

[1] Y. Ohtsuki et al., Adv. Multiphoton and Spectroscopy, vol. 23, pp. 55-96 (2016).

[2] Y. Ohtsuki, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Chap. 11616, 7 pages (Elsevier) (2017).

- [3] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, Y. Ohtsuki, Mol. Phys. 115, 1730-1739 (2017).
- [4] M. Yoshida, N. Takemoto, and Y. Ohtsuki, to be submitted.
- [5] B. Sussman, D. Townsend, M. Yu. Ivanov, and A. Stolow, Science 314, 278 (2006).
- [6] T. Tashiro, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, to be submitted.

# 原子層材料と窒化物半導体の融合による 革新的エネルギー変換デバイスの創生

毛利真一郎<sup>1</sup>, 荒木努<sup>1</sup>, 宮内雄平<sup>2</sup>, 松田一成<sup>2</sup>

<sup>1</sup>立命館大学理工学部 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

### 1. 研究目的

窒化ガリウムに代表される窒化物半導体は、発光ダイオード材料として既に実用化されているのに 加え、パワー半導体やタンデム型太陽電池など、さまざまな次世代デバイスへの応用が検討されてい る材料である[1]。一方、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド(MoS<sub>2</sub>,MoSe<sub>2</sub>など)をはじめとす る原子層材料は、従来のバルク材料にはみられない画期的な伝導・光学特性・熱電特性を示すことか ら大きな注目を集めている[2]。

本研究では、原子層材料を窒化物半導体デバイスに組み込むことで、従来にない革新的エネルギー 変換デバイスを創製することを目指す。具体的には、原子層材料の大きなゼーベック係数を利用した 熱電変換素子の研究や、窒化物半導体と原子層材料との界面で期待される高効率電荷分離を用いた太 陽電池の実現を目指す。本年度は、上記目的達成へ向けて、「熱電変換応用へ向けた原子層へテロ構造 の熱伝導特性の解明」と「太陽電池応用へ向けたグラフェン上への窒化物半導体結晶成長」の2つの 研究を行った。

#### 2. 実験方法と結果

A. 熱電変換応用へ向けた原子層へテロ構造の熱伝導特性の解明

MoS<sub>2</sub>などの原子層材料とそのヘテロ構造は熱電変換材料として高いポテンシャルを有しており[3]、 その熱物性の精密計測と制御が求められている。本研究では、架橋した MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>原子層ヘテロ構造 を作製し、ラマン分光を用いた熱伝導計測手法[4]により面内熱伝導の定量評価を試みた。

図1(a)に本研究で作成した試料の模式図を示す。SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写した *h*-BN に反応性イオンエッチングを用いた加工プロセスにより直径 1.2µm の穴をあけ、そこに、ポリマーを用いた剥離・転写法により MoS<sub>2</sub>(1 層)、MoSe<sub>2</sub>(1 層)の順に原子層材料を積層し MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>へテロ構造を作製した。ヘテロ構造の一部が架橋され(A)、残りの部分は *h*-BN に接している(B)。*h*-BN への加工の際に、京都大学の SEM と電子線描画装置を利用した。図1(b)に示すように、吸収光強度(励起波長 514.5 nm)の増加と共に MoS<sub>2</sub>のラマンピーク(A<sub>1g</sub>モード)はレッドシフトする。温度上昇によっても同様のレッドシフトが観測される。2つの測定から、吸収光強度に対する温度上昇を見積り、レーザーによる加

熱を考慮した熱方程式を数値 的に解くことで面内熱伝導度 を求めた。その結果、ヘテロ 構造の熱伝導度は架橋部分 (A)で~85W/mK、*h*-BN 上(B) では~50W/mK という値が得 られた。また、ヘテロ構造と *h*-BN 間の層間熱コンダクタ ンスは~2.5MW/m<sup>2</sup>K という 値となることがわかった。



図1 (a) *h*-BN 上に架橋した MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> ヘテロ構造の模式図(b) レー ザーパワーの変化によるラマンピーク位置の変化(A<sub>1g</sub>モード)

B. 太陽電池応用へ向けたグラフェン上への窒化物半導体結晶成長

窒化物半導体 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N は、混晶比を変えることで可視域から赤外域(3.4~0.7eV)までバンドギャップ を変化させることができるため、太陽電池の吸収材料として有望視されている[1]。本研究では、 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N を光吸収層に用い、電極や電子輸送材料としてグラフェンなどの原子層材料を用いたショッ トキー型太陽電池や n型 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N と p型原子層材料との pn 接合太陽電池の作製を目指している。そ のためには、原子層材料上に窒化物半導体結晶を直接成長する技術が不可欠である。そこで、本年度 は、グラフェン上への窒化物半導体の結晶成長に取り組んだ。グラフェンは面外方向にダングリング ボンドを持たないため、結晶成長の基板として用いた場合、格子緩和を伴わない結晶本来の格子間隔 を保った理想的な結晶成長が期待できる。

図2(a)に MBE 法を用いて CVD 成長単層グラフェン上に成長した窒化物半導体(InN)の SEM 像を 示す。100nm 程度の多結晶が稠密に成長するが横方向のつながりが悪いことがわかる。CVD 成長した グラフェンには細かい多数の細かいドメインが存在しており、その境界で立方晶構造が形成されてし まうことが多結晶化の主な原因と考えられる。実際、図2(b)に示すように、ドメインが少ない剥離 グラファイト上では、ストレスフリーな六角形状のウルツ型構造の高品質 InN が成長されやすいこと もわかった。さらに、図2(c)に示すように、AIN の緩衝層を挿入することで、連続膜の合成も可能で あることもわかってきた。今後、この窒化物半導体を利用して太陽電池デバイスの作製に取り組む予 定である。



図2.1(a) 単層グラフェン上,(b) グラファイト上,(c) グラファイト+AIN 緩衝層上のそれ ぞれに成長した窒化物半導体の SEM 像

[1] ワイドギャップ半導体光・電子デバイス、長谷川文夫、吉川明彦編 (森北出版) 2006 年

[2] Q. H. Wang, et.al., Nat. Nanotechnol, 7, 699 (2012).

[3] J. Wu et.al., Nano Lett. 14 2730 (2014).

[4] X. Zhang et.al., ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 25923 (2015).

[論文発表リスト]

1. Thermal dissociation of inter-layer excitons in MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> hetero-bilayers. <u>S. Mouri</u>, Y. Miyauchi, K. Matsuda *et.al.*, *Nanoscale*, **9**, 6674 (2017).

2. Long radiative lifetimes of excitons in monolayer transition-metal dichalcogenides MX2 (M = Mo, W; X = S, Se) N. B. Mohamed, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda *et.al.*, Apl. Phys. Exp. 11 (2017) 015201.

[口頭発表リスト]

1. <u>毛利 真一郎、荒木努, 宮内 雄平、松田一成</u>『電界効果ドーピングによる単層 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> ヘテロ 構造の層間励起子発光の変調』応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018 年 3 月 19 日(採択)

# 重照射した鉄系複合材料の熱伝導特性変化

橋本直幸<sup>1</sup>, 陳紫威<sup>2</sup>, 鈴木裕太<sup>2</sup>, 豊田晃大<sup>2</sup>, 後藤俊太<sup>2</sup>, 井上晋太郎<sup>2</sup>,

藪内聖皓<sup>3</sup>,橋冨興宣<sup>3</sup>,木村晃彦<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院 <sup>2</sup>北海道大学大学院工学院 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究目的

本研究は、鉄鋼材料に微量の銅やタングステンなどの高熱伝導性物質を添加して、熱伝導率を飛躍 的に向上させた複合材料を開発し、その耐照射性について精査するものである。二酸化炭素排出量を 大幅に削減(ゼロエミッション)できる核融合実証炉において、ダイバータ用構造材料の第一候補で ある低放射化フェライト/マルテンサイト鋼(~60W/mK)よりも熱伝導率が高い材料との複合材料を作 製することによって、第一壁およびプラズマ対向材料が受ける熱を効率よく逃がすヒートシンクとし ての役割を有する新規の構造材料を創製する。これに成功すれば、CO2 ゼロエミッションおよび半永 久的に莫大なエネルギーを供給する核融合エネルギー炉の実現に大きく寄与できる。本研究では、対 象材料について高エネルギーイオン照射を行い、照射による微細組織変化、機械的特性変化(硬度変 化)を調査する。エネルギー理工学研究所および北大に設置されている機器、特に放電プラズマ焼結 (SPS)、表面観察(SEM)、内部組織観察(TEM)および付属分析機器(EDS)などを効率的に利用し、低放射 化鋼の熱伝導率をはるかに超える高性能な核融合実証炉ダイバータ用構造材料の製造プロセスを確立 し、かつ DuET を用いた高エネルギーイオン照射実験により、対象材料の耐照射特性を評価すること が可能である。この研究を起爆剤として、ゼロエミッション系核融合炉の実現に大きく前進できるも のと信ずる。

#### 2. 実験方法

試料は Fe-10vol%Cu,Fe-10vol%W,F82H-10vol%Cu,F82H-10vol%W の4種類を用意した。Cu はワイヤ 一径 0.5mm,熱伝導率 401 W/(m・K)、W は繊維径 0.5mm,熱伝導率 173 W/(m・K)のものを用いた。こ れらを目的の組成になるよう混合し、真空雰囲気、40MPa の圧力下で SPS により焼結体を作製した。 Cu 含有試料とW 含有試料ともに、室温から 600℃まで 10 min で昇温して 3 分保持した後、W 含有試 料は 1000℃で 60 分保持し, 800℃まで降温した後 30 分保持した。Cu 含有試料は 800℃で 60 分保持 した後炉令した。作製した複合材料の表面を SEM により観察した後、レーザーフラッシュ法による 熱伝導率測定、EDS による局所濃度分析、ナノインデンテーションによる硬度測定、XRD による結 晶構造解析を行った。

### 3. 結果及び考察

作製された複合材料の熱伝導率は焼結まま材料と比較して上昇し、各複合材料の焼結材と比較した 熱伝導率の上昇率は、Fe/Cu: +27.5%, Fe/W: +83%, F82H/Cu: +123%, F82H/W: +38.3%となった(Fig.1)が、 バルク材と比較すると、Cu を添加した材料のみ熱伝導率が向上する結果となった。また、F82H/W お よび F82H/Cu 複合材料の SEM 像を Fig.2 に示した。F82H/W および F82H/Cu 複合材料についてナノイ ンデンターによる硬度測定を行った(Fig.3)結果、F82H/W 中の母相と W の界面において拡散相および 反応相が観察され、それぞれのナノ硬度は母相の F82H と比較して低くおよび高くなった。一方、 F82H/Cu においては拡散相は観察されず、EDS 分析により Cu の母相中への拡散が確認された。いずれ の複合材料も、母相-W・Cu 界面間において著しい硬度差が観られたことから、界面強度の担保が今 後の課題として挙げられる。





Fig.1 the thermal conductivity of Fe and F82H based

Fig.2. The typical SEM image for F82H/W and F82H/Cu.



Fig.3 SEM images and Nano-hardness of F82H/W and F82H/Cu composite materials

# 4. まとめ

本研究では、低放射化鋼の F82H に 10wt%の銅およびタングステンワイヤーを混合して焼結し、熱 伝導率を向上させた複合材料を作製した。F82H の熱伝導率は、Cu を添加した場合のみバルクと比較 して 25%程度上昇した。硬度測定の結果、複合材料中の母相と Cu・W 界面間おいて著しい硬度のギ ャップが観られたため、今後の課題として界面近傍における機械的特性の改善が挙げられる。また、 熱伝導率が上昇した複合材料の耐照射性についても精査する予定である。

[口頭発表リスト]

1. Z.Chen, N. Hashimoto, et al, "Development of F82H Composite Materials with a High Thermal Conductivity", The 18th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM-18), Aomori, Japan, 2017.11.5-10.

# プラズマと水素ガス衝撃波の相互作用のシミュレーション

西野信博<sup>1</sup>,石田祐太郎<sup>1</sup>,水内亨<sup>2</sup>,岡田浩之<sup>2</sup>,小林進二<sup>2</sup>,川染勇人<sup>3</sup>

<sup>1</sup>広島大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>香川高等専門学校

#### 概要

Supersonic molecular beam injection (SMBI) は、L. Yao によって最初に提案された、核融合プラズマ 実験のため燃料供給方法の1つである。実験では、プラズマのエネルギー/粒子の閉じ込めを悪化させ るような結果はなく、燃料供給に成功したように思われた。ヘリオトロン J 装置でも局所ガスパフ技 術の改良と共に、SMBI 時におけるポロイダル/トロイダル流の逆転やエネルギー閉じ込めの研究に利 用している。それ故、超音速ガス流とプラズマとの相互作用は、良好なプラズマ閉じ込めを実現する うえで非常に興味深い対象であった。

しかしながら、真空中での高圧の衝撃波を計算することは圧力比が大きいために困難を伴い、プラズマ - ガス相互作用の計算には複雑で多様な原子過程のために多大な CPU 時間(コンピュータ資源)が必要である。

そこで、我々は比較的単純で、少ない演算で上記複雑現象を計算する数値的方法を提案してきた。昨年は、中性ガスショックを扱うアルゴリズムを提案した。 SMBI の初めに中性ガスとプラズマの混合物があり、中性粒子群は徐々に電離すると仮定して、局所平衡の流体モデルで扱う。Heliotron J でのSMBI実験では、明るい中性粒子雲が磁力線に沿って流れることが高速カメラによって観察されており、このモデルの妥当性はある程度あると思われる。断面積データの大きさからイオンと中性粒子との電荷交換が、この中性粒子雲の挙動の主な理由であると思われる。

本年度は、上記の複雑な現象を3次元でシミュレーションするために、CIP-MOCCT法の3次元コードを開発したので報告する。

#### 計算方法

計算手法自体は、一昨年度報告した CIP-MOCCT 法であり、2 次元コードから 3 次元コードへ拡張したものである。以下、簡単にアルゴリズムの概要を述べる。

単一流体の方程式において、移流部分を CIP 法で解く。CIP 法は、T.Yabe らによって提案されたア ルゴリズムで、格子点の値と微分値(初期値は、差分で求める)を用いて、格子間を 3 次関数で近似 し、移流の部分に使用する。非移流項の解法の仕方によって、さらに手法が分かれる。今回は、アル ゴリズムが簡便と思われた移流方向別にフラクショナルステップに非移流項の積分を行う手法を用い た。



Fig.1 Yee grid

電磁場の解法には、MOCCT 法を使 用した。本手法は、正確には CT 法と MOC 法を使用した $\nabla \cdot B = 0$ を保証す る計算手法である。計算格子には Yee 格子を用いて、電場と磁場を半格子ず らして Maxwell 方程式を自然に計算 できるようにしている。Fig.1 に Yee 行使を示す。

CT 法では、 $\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = -\nabla \times \boldsymbol{E}$ を計算するときに、 $\boldsymbol{E}$ の評価が重要となる。

そこで、電場Eを評価するときに、MOC法を用いる。計算手法は、アルベーン波の伝播の特性曲線上での保存則を使用して次の時間のEを $E = v \times B$ 項から見積もる(リーマン問題)

特性曲線の交点のV、Bが簡単に、かつ、精度良く求まる。



Fig.2

### 計算結果

計算の妥当性を判断するために、数値会で精度良く求ま っている1次元 MHD ショックの問題を取り上げた。一昨 年は1次元、2次元までの計算結果であったが、今回は3 次元での計算である。但し、結果を見易くすることと、メ モリー節約のために、初期値は x,y,z のそれぞれの方向の 1次元 MHD ショックチューブとした。

下図に計算の一例を示す。計算例を Fig. 3 に、特徴点での計算結果の比較を Tabel 1.に示す。多少の誤差があるものの、誤差数%以内であることが分かる。

次年度以降は、今までの成果を利用しつつ、

SMBI 実験のデータを取得し、解析したい。



Fig.3 標準的な衝撃波管問題を解いた計算結果の例 最左:Brio&Wuの計算結果(ENOによるデファクトスタンダード) 左から2番目から右までの3図:CIP-MOCCTの計算結果

# まとめと今後

本年度で3次元 MHD のプログラムが完成した。今後は、前年度の局所平衡モデルによる中性粒子 を考慮した物性値をもちいることにより、SMBI 直後のプラズマ周辺部の解析が可能になると思われる。

Relative position	CIP-MOCCT	2 <sup>nd</sup> Order Upwind difference (Brio&Wu)			
FR(Expansion wave)	0.687	0.662			
SM(slow compound wave)	0.79	0.823			
C(Contact discontinuity surface:right)	0.709	0.703			
C(Contact discontinuity surface:left)	0.259	0.246			
FR(Expansion wave)	0.115	0.116			

Table 1 Comparison with calculation results

[口頭発表リスト]

石田祐太郎、西野信博、"超音速分子ビーム入射法のための中性粒子-プラズマ流体コードの開発" Plasma Conference 2017(ポスター)

# ヘリウム原子近赤外発光線の高波長分解分光による Heliotron J プラズマ中のリサイクリング束局所計測

四竈泰一<sup>1</sup>, 門信一郎<sup>2</sup>, 蓮尾昌裕<sup>1</sup>, 松岡雷士<sup>3</sup>

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広島大学大学院工学研究科

#### 1. 目的

トーラスプラズマでは対向壁および第一壁のリサイクリング束制御が閉じ込め性能改善につながる 可能性が古くから指摘されてきた。近年、リチウムコーティング技術が進歩したことで、特にトカマ クにおいてこの仮説を支持する実験結果が報告されている。このような状況の中で、本研究では従来 困難であったリサイクリング束の空間分解計測に挑戦する。リサイクリング束計測法の一つとして原 子発光線の強度が用いられるが、単純な受動分光法では得られる強度は視線に沿った積分値となる。 空間分解するにはレーザー誘起蛍光やトモグラフィー等の付加的な手段を用いる必要があるが、トー ラス装置はポート制限が大きいためこれらの手法の適用は容易ではない。そこで申請者等は磁場中の 発光線のゼーマン分裂を利用することにより、受動分光法単独で発光線の局所計測が可能となる新た な手法の開発に取り組んできた(Shikama POP 2004, PPCF 2006)。リサイクリングされた原子はプラズ マ中に侵入し SOL 付近で局所的に発光する。さらにポロイダル面内では磁場強度の勾配が存在する。 これらの性質を利用すると発光位置に応じたゼーマン分裂の違いから内側外側 SOL 由来の発光線を分 離し、局所的な発光強度とリサイクリング束を求めることができる。

この手法を適用するには、(1)ドップラー広がりに対して十分大きなゼーマン分裂、(2)内側・外側 SOLにおける十分大きな磁場強度差、が必要となるが、Heliotron Jのプラズマはこれらの条件を満た している。また、Heliotron J は特徴的な磁場配位によりポート制限が大きく、そのような状況下での計 測法の有効性を実証することができる。本研究では上記手法を Heliotron J のヘリウムプラズマに適用 し、内側外側 SOL 由来の局所的なヘリウム原子発光線を分離計測することを目的とする。

#### 2. 方法

Heliotron J の TV トムソン散乱用窓を通してヘリウム原子 2<sup>3</sup>S-2<sup>3</sup>P 発光線(波長 1083 nm)を観測した。視線は赤道面上でトーラス中心軸方向を向いて径方向から左に約 25°傾け、プラズマ中心付近で 直径約 12 mm とした。集光した光は光ファイバ(三菱電線工業 コア径 230 μm、クラッド径 250 μm、 開口数 0.2) で伝送し、干渉分光器(Ogane *RSI* 2015)で分光し、スペクトルを計測した。分光器の構

造を図1に示す。光ファイバで分光器内に導入 した光を対物レンズ (ミツトヨ M Plan Apo NIR 10×; 焦点距離 20 mm) により直径約 8 mm の 平行光線に変換する。その後、アパーチャ (シ グマ光機 IH-30) により光線の直径を減少させ、 ファブリ=ペローエタロン (LightMachinery OP-1986-64、 中心波長 1083 nm) に入射する。 エタロンはピエゾ素子によりギャップ長を掃引



図1. 近赤外干涉分光器

することで透過波長を変化させることができる。FSR (Free Spectral Range) は約 0.6 nm、実効フィネ スはアパーチャ径に応じて変化し、アパーチャ径 1 mm の場合に約 39 である。測定時には 20 V<sub>pp</sub>、100 Hz の三角波電圧を印加し、約 2 FSR の波長範囲を掃引した。エタロンを透過した光は干渉フィルタ (Omega Optical XB173-1080BP10; 中心波長 1080 nm、FWHM 10 nm)を通り、冷却光電子増倍管(浜 松ホトニクス R5509-43)で検出する。実験前後にヘリウム AC グロー放電管 (Electro-Technic Products Spectrum Tube; 封入ガス圧力 20 Pa) および温度・電流制御した FP 型半導体レーザー (Thorlabs L1060P200J; 波長 1060 nm)を用いて、エタロンの掃引電圧と波長の対応関係および装置関数をそれぞ れ計測した。

#### 3. 結果

2017年9月15日に実施した重水素プ ラズマ中にヘリウムを入射した放電で実 験を行った。フラットトップ50ms間で 計測を行い S/Nを向上させるために同条 件の10放電のデータを平均した。図2に 得られたスペクトルを示す。視線上のト ーラス内側・外側に局在した2点発光を 仮定し、スペクトルに対して、2カ所の 磁場強度、視線と磁場のなす角、相対発 光強度、視線方向原子速度、温度の計10 個の物理量をパラメータとするフィッテ ィングを行った。フィッティング結果を図2に、 パラメータを表1に示す。

磁場強度および視線と磁場のなす角は真空磁 気面から予想される内側・外側 SOL における値 と近いことを確認した。速度は圧力勾配による 径方向流れとイオンとの荷電交換によるトロイ ダル方向流れの2成分を含む可能性が考えられ る。荷電交換分光で計測された後者は上から見 て反時計方向(Co方向)にプラズマ全域で約5



図2. 計測したヘリウム原子 2<sup>3</sup>S-2<sup>3</sup>P 発光線形状

表1. フィッティングで求めたパラメータ

	内側	外側
磁場	2.1 T	1.0 T
視線と磁場の なす角	55°	60°
相対強度	1.9	2.4
視線方向速度	-3.9 km/s	-2.8 km/s
温度	0.3 eV	0.2 eV

km/s である。視線速度はこの速度より小さいが、内側外側でともに負の速度が得られていることから 符号は整合しているように見える。温度は同程度のプラズマパラメータの TRIAM-1M トカマクで計測 された値(0.1-0.3 eV)と近くなった(Shikama PPCF (2006))。相対強度は外側で大きくなっており、 今後、電子温度・密度データを用いてリサイクリング束を評価することを計画している。

[口頭発表リスト]

[1] T. Shikama, S. Kado, H. Okada, *et al.*, "Local measurement of the recycling flux in the Heliotron J plasma using high wavelength-resolution spectroscopy of a helium atom near-infrared emission line" 第8回エネ ルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2017年9月6日, 京都大学宇治キャンパス (ポスター).
### 立体構造情報を用いた

### RNA に結合するペプチドの開発

渡邊なつき<sup>1</sup>, Colin A. Smith<sup>2</sup>, 永田崇<sup>3</sup>,

片平正人3,河野俊之4,原田和雄5,小林直宏6,坂本泰一1

<sup>1</sup>千葉工業大学工学部,<sup>2</sup>American University of Beirut,<sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所, <sup>4</sup>北里大学医学部,<sup>5</sup>東京学芸大学,<sup>6</sup>大阪大学蛋白質研究所

#### 1. 背景

近年、バイオ燃料となる植物やセルロースを糖化する微生物の改変は、遺伝子組換え技術によって 可能となっている。しかし、遺伝子組換え技術によるゲノムの改変は遺伝してしまうため、遺伝子組 換えした植物や微生物の利用は、生態系への影響を考えるとリスクが高い。一方、人工ペプチドや人 エ RNA などの生体高分子を利用して遺伝子発現をコントロールする方法は遺伝しないため、生態系へ 大きな影響を及ぼすリスクは低い技術として注目されている。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に有効な植物や微生物の改変を視野に入れ、人工ペプチドや人工 RNA を利用して 遺伝子発現などの生命現象をコントロールする基盤技術の確立を目的とする。

HIV-1 ゲノムの Rev Responsive Element (RRE) RNA に Rev タンパク質が結合することが知られている。 この RRE RNA の断片と Rev タンパク質の Arginine rich motif (ARM)を持つペプチドの複合体の立体構 造が決定されている。Rev ペプチドの 35 番目のアルギニン(R35)は RRE の 22 番目のグアノシン(G22) を認識し、40 番目のアスパラギン(N40)は RRE の 7 番目のグアノシン(G7)と 28 番目のアデノシ ン(A28)が形成する G:A 塩基対を認識していることが明らかとなっている(図1)。一方、私たち は、進化分子工学的手法を用いて R35 をグリシン(G)に変えて N40 をバリン(V)に置換しても結 合活性を保持することを明らかにしている。これらのアミノ酸残基のうちーカ所のみを置換したペプ チド(R35G および N40V)は、結合活性を失うことから、二カ所を置換した人工ペプチド(GV)は、 Rev ペプチド(野生型 WT)とは異なる様式で RRE RNA に結合すると考えている。そこで本研究では、 人工ペプチドと RRE の相互作用様式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 ペプチドの RNA の認識メカニズムの解明によって、人工ペプチドをデザインするための分子基盤の確 立を促進することが期待される。

#### 2. 方法

RRE RNA 断片 (RRE34) を調製 するためには、T7 RNA ポリメラー ゼによる *in vitro* 転写系を用いた。 安定同位体標識した人工ペプチド (GV)の調製のためには、大腸菌

による大量発現系を用いた。また、 短いペプチドを大腸菌内で大量合 成するのは容易ではないので、ユビ キチンとの融合タンパク質として 遺伝子を合成した。この合成遺伝子 を pET ベクターに導入し、大腸菌 BL21 (DE3)株を用いて、ユビキチン と GV ペプチドの融合タンパク質 (Ubi GV、図 2)を大量発現した。



(WT)とRREの相互作用(c) Rev ペプチドと人工ペプチド

#### 3. 結果および考察

Ubi\_GV を発現させた大腸菌を破砕し、Ni<sup>2+</sup>ア フィニティカラムクロマトグラフィーにより精 製した。一方、Yeast ubiquitin hydrolase (YUH) に ついても、大腸菌を用いて大量発現させた。この YUH を用いて Ubi\_GV の切断実験をおこない、 SDS-PAGE により分析した(図3)。Ubi\_GV に YUH を加えて1時間反応させたところ、GV の化 学合成品(CS)と同じ位置に Ubi\_GV から切断さ れた GV のバンドを確認することができた。

また、調製した Ubi\_GV を用いて RRE34 との 相互作用解析をおこなった。Ubi\_GV を加えるこ とによって、RRE34 のバンドがシフトしたことか ら、RRE34 と Ubi\_GV の複合体が形成されたこと が示唆された。さらに、この複合体形成の際に YUH を加えると、RRE34 と GV の複合体と考え られるバンドを確認することができた。

以上の結果より、GV ペプチドの発現系を確立 することができたと考えられる。GV ペプチドを 安定同位体標識するため、<sup>15</sup>NH4Cl および <sup>13</sup>C グ ルコースを含む最小培地を用いて Ubi\_GV の大量 調製をおこなっている。今後は、安定同位体標識 した GV ペプチドを用いて NMR 解析をおこなう 予定である。

MQIFVKTLTG	KTITLEVESS
DTIDNVKSKI	QDKEGIPPDQ
QRLIFAGKQL	EDGRTLSDYN
IQKESTLHLV	LRLRGGMATR
QARRNRRRW	RERQRAAAA

図 2 ユビキチンと GV の融合タンパク 質下線部が GV ペプチド.YUH は G と <u>M</u> の間を切断



図 3 SDS-PAGE による GV ペプチドの 確認

[論文発表リスト]

- 1) Nomura, Y., Yamazaki, K., Amano, R., Takada, K., Nagata, T., Kobayashi, N., Tanaka, T., Fukunaga, J., Katahira, M., Kozu, T., Nakamura, Y., Haishima, Y., Torigoe, H., Sakamoto, T., Conjugation of two RNA aptamers improves binding affinity to AML1 Runt domain, *J. Biochem.* **162** (6), 432-436 (2017 年 12 月) 発行済
- 2) Takada, K., Amano, R., Nomura, Y., Tanaka, Y., Sugiyama, S., Nagata, T., Katahira, M., Nakamura, Y., Kozu, T., Sakamoto, T., Characterisation of an aptamer against the Runt domain of AML1 (RUNX1) by NMR and mutational analyses, *FEBS Open Bio*, (2017 年) 印刷中

[口頭発表リスト]

- 1) 渡邊なつき,木名瀬智章,永田崇,片平正人,原田和雄,坂本泰一,HIV-1 RRE 由来の RNA 断片 と人工ペプチドの相互作用の解析,平成 29 年度日本生化学会関東支部例会,2017 年 6 月,東京,ポ スター
- 2) Watanabe N., Kinase T., Nagata T., Katahira M., Harada K., Sakamoto T., Development of RNA binding peptides based on tertiary structural information, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, 2017 年 9 月, 京都, ポスター
- 3) 坂本泰一, アプタマー創薬と構造生物学, 100人, 平成 29 年度 日本結晶学会年会, 2017 年 11 月, 広島
- (4) 渡邊なつき,武田有未, Colin A. Smith,永田崇,片平正人,河野俊之,坂本泰一,HIV-1のRevペ プチド変異体の調製とペプチド変異体と RRE RNA の相互作用の NMR 解析, ConBio2017, 2017 年 12 月,神戸,ポスター

### 高温液体金属における熱流動に関する研究(その3)

畑幸一<sup>1</sup>,福田勝哉<sup>1</sup>,水内亨<sup>2</sup>

1神戸大学大学院海事科学研究科

2京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

ナトリウム冷却高速炉、核融合炉における液体金属を用いたブランケット冷却、液体金属による高 熱流東エネルギー変換等に関する液体金属伝熱流動の基礎研究として、これまでに明らかにした単一 垂直円柱発熱体による詳細な液体金属ナトリウム実験及び実験結果を良く記述しうる理論モデルを用 いた数値解析、小規模水平円柱バンドル発熱体、正3、4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体、 正4角形配列7×7本組垂直円柱バンドル発熱体の熱流動特性の数値解析に基づき、正4角形配列9×9 本組垂直円柱バンドル発熱体の熱流動特性の数値解析を行い格子形状や寸法等のパラメータの影響を 明らかにし、高温液体金属中のN<sub>x</sub>×N<sub>y</sub>本組垂直円柱バンドル発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を 導出する。

#### 2. 理論解析

理論解析体系正 4 角形配列 9×9 本組垂直円柱バンドル発熱体の配置図を Figs. 1, 2 に示す。発熱体直径 D=7.6 mm、加熱部長さ L=200 mm、S/D=1.82~5 において、熱流束  $q=2\times10^5~7\times10^6 \text{ W/m}^2$ の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデル<sup>(1-4)</sup>を用いて理論解析を行った。S は、垂直円柱バンドル発熱体配置の円形流路径を定義した。発熱体に接するセル巾( $\Delta r$ )outには 0.4 mm<sup>(1-4)</sup>を与えた。

#### 3. 単一垂直円柱発熱体、5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体における自然対流熱伝達表示式

著者等は、単一垂直円柱発熱体における自然対流熱伝達の実験結果、正4角形配列 5×5 本組垂直円 柱バンドル発熱体における理論解析結果に基づき自然対流熱伝達表示式を次式(1)、(6)で与えた。 ・単一垂直円柱発熱体<sup>(1)</sup>

$$Nu_{av} = \left| \frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.8 \left( Ra_{L}^{*} \right)^{0.2}} \left( \frac{L}{D} \right)^{0.86} \right| R_{f,L}^{0.2}(1), \quad C = 0.8 \left( \frac{Pr}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr} \right)^{-0.2}(2), Ra_{L}^{*} = Gr_{L}^{*}Pr(3), \quad Gr_{L}^{*} = \frac{g\beta qL^{4}}{\lambda v^{2}}(4), R_{f,L} = \frac{Gr_{L}^{*}Pr^{2}}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr} (5)$$

・正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体<sup>(2,3)</sup>

$$\left(Nu_{av,B}\right)_{5\times5,S/D} = C_{I} \times \left(R_{f,L}\right)_{5\times5,S/D}^{n} \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86\left(Ra_{I}^{*}\right)^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] \left(R_{f,L}\right)_{5\times5,S/D}^{0.2} \quad (6), \quad C_{I} = 0.00394 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{2.47} (7), \quad n = 0.267 - 0.0341 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{0.86} \left[R_{f,L}\right]_{5\times5,S/D}^{0.86} = 0.00394 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{0.47} \left(\frac{S}$$

#### 4. 9×9 本組垂直円柱バンドルの各発熱体の平均ヌッセルト数

正4角形配列9×9本組垂直円柱バンドル発熱体について、修正レーリー数( $R_{fL}$ )<sub>ij</sub> [=( $Gr_L^*$ )<sub>ij</sub>(Pr)<sub>ij</sub><sup>2</sup>/4+9 (Pr)<sub>ij</sub><sup>1/2</sup>+10(Pr)<sub>ij</sub>]=3.678×10<sup>6</sup> (q=1×10<sup>6</sup> W/m<sup>2</sup>)の理論解析結果をFig. 3の各発熱体の平均ヌッセルト数 ( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> を無次元発熱体行数( $N_r$ -1)/( $N_x$ -1)の面上に無次元発熱体列数( $N_r$ -1)/( $N_y$ -1)をパラメータとして赤色 記号で示す。9×9本組 81本の各発熱体の平均ヌッセルト数( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub>は大きく4領域に分類される。 $N_x$ =1,9 で $N_y$ =1,9(角部)の4本の発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub>が最大で、単一垂直円柱発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub>値より14.53%低くな る。 $N_x$ =1,9 で $N_y$ =2,3,4,5,6,7,8(角部を除く外周部)の14本の発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 位より29.47%低くなる。 $N_x$ =2,3,4,5,6,7,8 で $N_y$ =1,9(角部を除く外周部)の14本の発熱 体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> は中の下領域で単一垂直円柱発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 位より34.58%低くなる。 $N_x$ =2,3,4,5,6,7,8 で  $N_y$ =2,3,4,5,6,7,8 (中央部)の49本の発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> はほぼ同一最小で単一垂直円柱発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 位よ り65.12%低くなる<sup>(4)</sup>。5×5本組垂直円柱バンドル発熱体、7×7本組垂直円柱バンドル発熱体の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 分布と比較すると、( $N_r$ -1)/( $N_x$ -1)=0,1 と( $N_r$ -1)/( $N_y$ -1)=0,1 の外周部の発熱体面で非対称の流れが誘起され、 3者の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 位は配列数が大きく成る程浮力駆動流れ強さにより高く成るが、( $N_r$ -1)/( $N_x$ -1)=0,1 と ( $N_r$ -1)/( $N_x$ -1)=0,1 と( $N_r$ -1)/( $N_x$ -1)=0,1 の外周部の発熱体面で非対称の流れが誘起され、 3者の( $Nu_{av}$ )<sub>ij</sub> 位はほぼ同一で最小と成る。理論解析結果でz=25,95, 195 mmのx-y 面の液温コンター図をFig.4に示す。9×9本組垂直円柱バンドル発熱体配置の中央 $N_x$ = $N_y$ =5 の発熱体周りの流路で液温が高く成り、加熱長さが長く成る程更に液温が高く成る事が観察され、5×5 本組、7×7本組垂直円柱バンドル発熱体の解析結果とほぼ同様である<sup>(24)</sup>。

#### 5. N<sub>x</sub>×N<sub>y</sub>本組垂直円柱バンドル発熱体における一般的自然対流熱伝達表示式

*S/D*=1.82~5 の正 4 角形配列 9×9 本組垂直円柱バンドル発熱体について、 (*R<sub>fL</sub>*)<sub>9×9,S/D</sub>=6.430×10<sup>5</sup>~4.309×10<sup>7</sup> (*q*=2×10<sup>5</sup>~7×10<sup>6</sup> W/m<sup>2</sup>)で理論解析を行い、バンドル発熱体における平均 ヌッセルト数(*Nu<sub>av,B</sub>*)<sub>*Nx×Ny,SD*</sub>を修正レーリー数(*R<sub>fL</sub>*)<sub>*Nx×Ny,SD*</sub>に対してFig. 5 の面上に色を変えた×記号で示 す。単一垂直円柱発熱体の自然対流熱伝達表示式(1)から求まる値を黒破線<sup>(1)</sup>、正4角形配列 5×5 本組、 7×7 本組垂直円柱バンドル発熱体の理論解析結果を色を変えた塗潰し記号と4角記号で、正4角形配列

5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式(6)から求まる値を色を変えた実線<sup>(2)</sup>で示す。 この表示式(6)は、( $R_{fL}$ )<sub>9×9,S/D</sub>=6.430×10<sup>5</sup>~4.309×10<sup>7</sup> (q=2×10<sup>5</sup>~7×10<sup>6</sup> W/m<sup>2</sup>)で S/D=1.82~5 の正 4 角形配列 9×9本組垂直円柱バンドル発熱体の理論解析結果(Nuav,B)9×9,5/Dにおいても-4.79~6.6%の誤差で表示する。 正 4 角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式(6)は、正 4 角形配列 Nx×N,本 組垂直円柱バンドル発熱体における一般的自然対流熱伝達表示式(9)として与えられる<sup>(4)</sup>。

$$\left(Nu_{av,B}\right)_{N_{x}\times N_{y},S/D} = C_{I} \times \left(R_{f,L}\right)_{N_{x}\times N_{y},S/D}^{n} \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86\left(Ra_{L}^{*}\right)^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] \left(R_{f,L}\right)_{N_{x}\times N_{y},S/D}^{0.2}$$
(9)

#### 6. 結言

液体ナトリウム中のS/D=1.82~5の正4角形配列9×9本組垂直円柱バンドル発熱体において、q=2×10<sup>5</sup>~ 7×10<sup>6</sup> W/m<sup>2</sup>の等熱流束条件(R<sub>f.L</sub>)9×9,5/D=6.430×10<sup>5</sup>~4.309×10<sup>7</sup>で自然対流熱伝達の理論解析を行い、正4角 形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式(6)から求まる値と比較検討した。 の表示式(6)は、正4角形配列 9×9 本組垂直円柱バンドル発熱体における S/D=1.82~5 の理論解析結果 (Nu<sub>av,B</sub>)9×9,5/Dにおいても-4.79~6.6%の誤差で表示し、正4角形配列 N<sub>x</sub>×N<sub>y</sub>本組垂直円柱バンドル発熱体 における一般的自然対流熱伝達表示式(9)として与えられる(4)。

#### 参考文献

[1] Hata, K., et al., *Mechanical Engineering Journal*, **1**, No. 1, pp. 1-12, 2014. [2] Hata, K., et al., *Journal of Heat Transfer*, **139**, pp. 032502-1-11, 2017. [3] Hata, K., et al., Paper No. ICONE25-66180, pp. 1-13, 2017. [4] Hata, K., et al., Paper No. ICONE26-81966, pp. 1-14, 2018.



Fig. 1 Schematic diagram 1/2 Model Fig. 2 Top view for vertical of a test vessel for a vertical 9×9 rod bundle with 7.6-mm diameter test cylinders.







Fig. 4 Contours of liquid temperature of the x-y plane on L=25, 95 and 195 mm for a vertical 9×9 rod bundle of the equilateral square array (ESA) with S/D=2 at  $(R_{f,L})_{g \times g, S/D=2}=3.678 \times 10^6 (q=1 \times 10^6 \text{ W/m}^2)$ .

**Fig. 5** Theoretical solutions of  $(Nu_{av,B})_{Nx \times Ny,S/D}$  for vertical 5×5, 7×7 and 9×9 rod bundles of equilateral square array (ESA) with the  $Nu_{av}$  and the correlation for vertical single cylinder.

S/D=3 S/D=5

108

# 赤外自由電子レーザーを用いたガーネットシンチレータの 無輻射失活過程に関する研究

北浦守<sup>1</sup>,全炳俊<sup>2</sup>

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

結晶中に不純物や欠陥が存在するのは必然であり、これらは禁制帯内に局在準位を形成する。こう した局在準位が母体の伝導帯や価電子帯と強く相互作用する場合、すなわち局在準位が伝導帯や価電 子帯の近傍に現れる場合には、多かれ少なかれ発光特性や電気特性などに影響を及ぼすことになる。 従って、相互作用の強弱を予見するには、局在準位が禁制帯のどこに位置するか、何らかの方法でこ の情報を得ることが必要不可欠である。

著者はこれまで三価セリウムイオンを添加した Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (GAGG) 結晶の光学特性を詳しく調べ てきた[1-5]。この結晶は放射線検出用のシンチレータとして利用されており[6]、宇宙など極限環境下 で利用するためには特性改善が求められている。特に、シンチレーション光と共存して現れる燐光や 残光を消失させることは重要な課題であり、そのためには励起キャリアを捕獲して準安定状態を作り 出す結晶欠陥を抑制しなければならない。これまでに現象論的なモデルに従って燐光強度の温度依存 性を解析した結果、主要な電子トラップ準位が伝導帯底部から約 0.25 eV 下に存在する事を報告してき た。この解析では、複数のパラメータを最適化するために不確かさを許容しなければならない事情も あって、得られた結果が正しいかをより直接的な実験によって立証しなければならなかった。

本研究では、自由電子レーザーを固体レーザーと組み合わせることで、Ce:GAGG 結晶中の電子トラップ準位を始状態とした伝導帯底部への電荷移動(CT)遷移のしきい値エネルギーを決定した。その結果に基づいて、伝導帯底部を基準として電子トラップ準位のエネルギー位置を決定した。

#### 2. 実験

YAG レーザーシステムからの紫外光をポンプ光とし て、自由電子レーザーからの中赤外光をプローブ光とし て用いた。自由電子レーザーの光子エネルギーは 0.194 eV から 0.354 eV の範囲で変化させた。レーザーからの 紫外光は 3.49eV に設定した。紫外光を照射した後に適 当な時間遅延をもうけて中赤外光を照射し,中赤外光に 同期して現れる三価セリウムイオンの 5d-4f 遷移による 発光を分光器と光電子増倍管の組み合わせで測定した。 中赤外光に含まれる高調波はフィルタを使って除去し た。

#### 3. 結果と考察

図1に12Kで観測した発光の時間応答の一例を示す。 この測定では紫外光を照射した後,6マイクロ秒後に 0.354eVの中赤外光を照射した。自由電子レーザーから の中赤外光は1ピコ秒以下のパルス幅で繰り返し周波数 2856メガヘルツのミクロパルスが連なって特徴的なマ クロパルスを形成する。観測された発光の時間分解発光



図1:紫外光と中赤外光を用いて測定した Ce:GAGG 結晶の発光減衰曲線。測定時の試料温 度は12K であった。

スペクトルには広い時間領域にわたって三価セリウムイオンの 5d-4f 遷移による発光が現れることを 確認した。紫外パルス光の照射で生じた発光が急激に減少し中赤外光の照射によって再び増加する。

中赤外光のパルス形状と発光の時間応答はよく一 致しており,観測された発光が赤外輝尽発光である ことを示唆する。自由電子レーザーからの中赤外光 は強いので多光子吸収など非線形な効果で発光が 生ずる可能性がある。この点を確かめるため,中赤 外光の励起強度に対する発光強度の変化を調べた。 その結果,発光強度は励起強度に対して線形的に増 大することを見出した。中赤外光を照射して現れた 発光は,確かに電子トラップ準位から伝導帯への CT 遷移によって引き起こされた赤外輝尽発光であ る。

中赤外光の光子エネルギーを変えて赤外輝尽発 光の時間応答を測定した。図2には6.2マイクロ秒 における赤外輝尽発光の強度を中赤外光の光子エ ネルギーに対してプロットした結果(黒丸)を示す。 赤外輝尽発光の強度は各々の光子エネルギーにお ける中赤外光のピークパワーで割った。比較のため



図 2: Ce:GAGG 結晶における中赤外光の光子エネル ギーに対する赤外輝尽発光ピーク強度の変化。

に紫外光照射下で測定した Ce:GAGG 結晶の吸収スペクトルを実線で示す。赤外輝尽発光の強度は約 0.3 eV から高エネルギー側にかけて急激に増加する。Ce:GAGG 結晶では電子トラップ準位が伝導帯底 部から 0.25 eV だけ下に存在すると考えられ,その CT 遷移に対するしきい値エネルギーは 0.25 eV と 見積もられる。この値は、赤外輝尽発光強度が急激に増加するしきい値エネルギー0.31 eV と比較的よ く一致する。従って、Ce:GAGG 結晶において主要な電子トラップ準位は伝導帯底部から 0.31 eV だけ 低い位置に存在する。

#### 参考文献

[1] M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014).

[2] A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).

[3] M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Opt. Mater. 41, 45 (2015).
[4] M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, J. Azuma, A. Ohnishi, A. Yamaji, K. Hara, Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).

[5] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutsumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa,

J. Pejchal, M. Nikl, Cryst. Growth Des. 11, 4484 (2011).

[論文発表リスト]

 M.Kitaura, H. Zen, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Hara: "Visualizing hidden electron trap levels in Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce crystals using a mid- infrared free-electron laser", Applied Physics Letters", 112(3) 031112, 2018年1月15日,発行済。

[口頭発表リスト]

- (1) 北浦、"シンチレーターの分光学的研究からわかること"、日本学術振興会第 186 委員会第 26 回研 究会, 2018 年 1 月 11 日、東北大学片平キャンパス。
- (2) 北浦、"赤外光を使ってガーネットシンチレータ結晶中に潜む電子捕獲中心を見る"、第 31 回放射 光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018年1月8日、つくば国際会議場。
- (3) 北浦、全、鎌田、黒澤、渡邊、大西、原、"GAGG:Ce 結晶に潜む浅い電子捕獲準位を赤外光で見る"、UVSOR シンポジウム 2017、2017 年 10 月 27 日、岡崎コンファレンスセンター。
- (4) 北浦、"Ce:GAGG 結晶における隠れた電荷移動遷移のしきい値エネルギーの決定"、第369回蛍光 体同学会講演会、2017年8月25日、東京理科大学神楽坂キャンパス。

# ヘリウムガスバブル成長に起因する プルサーマル燃料のスエリング抑制

芹澤弘幸<sup>1</sup>, 檜木達也<sup>2</sup>, 近藤創介<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

我々は、実験的に再現することが難しいために現象論的議論に止まらざるをえなかった燃料中 でのFPガス析出挙動に関する研究の第一弾として、プルサーマル燃料中でのHe 挙動に注目した 研究を展開している。「プルサーマル計画」は、使用済み燃料を再処理してU、Puを抽出し、こ れを用いて製造した MOX 燃料を商用軽水炉で燃料として使用する計画である。実際の照射は始 まってはいるものの、海外で製造された MOX 燃料は、国内に輸送後、照射の可否の議論等によ り、その貯蔵期間は長いもので既に15年を超えている。貯蔵が長期に及んだ場合、Puから放出 される He の影響を考慮しなければならない。ペレットに蓄積した He は、出力上昇時に凝集し たボイドとともにガスバブルを形成し、それがスエリングを発生する原因となる。そこで我々は、 セラミックス中に発現するガスバブルの臨界核に注目した。ガスバブルが臨界核のサイズを越え ない場合、消滅して He はペレット表面から放出される。He ガスバブルの臨界核サイズを評価し て、析出した He が形成するガスバブルがそのサイズに到達しない条件を明らかにすることがで きれば、スエリングを抑制して、ペレット被覆管機械的相互作用を回避することが可能となる。

#### 2. 実験方法

スパッタ法により、CeO<sub>2</sub>薄膜(膜厚 800 nm)を SrTiO3(001)基板上に製膜し、マッフル炉で2時間、1000℃でアニールした。CeO<sub>2</sub>は高温では容易に還元されてしまうため、薄膜試料のアニールは空気中で行った。薄膜試料に室温で130 keV のヘリウム(3.75x10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>)をイオン注入した後、大気中1500℃で2時間アニールしてヘリウムを凝集・析出させた。熱処理後の薄膜表面をFIB-SEMで、薄膜断面をTEM 観察した。

#### 3. 結果及び考察

He イオン注入後、アニールした薄膜を、FIB によって加工した薄膜断面の STEM 像を図1に示す。試料断面には、キャビティーが多数観察された(図中白点)。キャビティーのサイズは直

径数 10~100nm であり、He のイオン注入量が最も 多い薄膜中央部分で、特に大きなキャビティーの成 長が見られた。図2に示すように、発現したキャビ ティーは、その切り口が正6角形に近いことから、 その形状が、(111)及び(100)から構成される 14 面 体構造であることが判明した。UO2単結晶中にボイ ドが集積してキャビティーが発現した場合、その形 状は、表面自由エネルギーの高い(100)よりも(111) が選択的に成長しており、全表面積に占める割合は 大きくなる。UO2と結晶構造が同じである CeO2の 場合も UO2 とほぼ同じであると考えて良い。従って 図 2 の STEM 像は、薄膜中に形成されたバブルがボ イドだけではなく、凝集した He に由来しているこ とを示している。同サンプルに対して、陽電子をプ ローブとしてガスバブルの補足を試みたが、今回の 試料のイオン注入量では、有意なデータを取得する ことができなかった。来年度は、ヘリウムイオン注 入量を増やした試料について、再び同試験を実施す る。

更に、薄膜表面を FIB-SEM によって観察したとこ

0.0 ym 0.0 ym 0.0 ym 0.0 ym

図1 熱処理後の薄膜断面の BF-STEM 像



図2 ガスバブルの STEM イメージ



図3 熱処理後の薄膜表面に見られた空孔



A focal point of Xe light

図4 Xe型超高温炉により加熱後の CeO2ペレット ろ、図3に示すように、ステップのそこここに、多数の空孔 が発生していた。このような空孔は、UO2多結晶試料を用い た He 析出試験後の結晶粒表面でも観察されており、加熱時 に濃度勾配に沿って、拡散した He の析出に起因するブリス タの痕跡であると考えられる。空孔のエッジは、概ね直線的で あり、表面下の負結晶形成が疑われるが、プリスタ破裂後にス テップ成長が発生した可能性があるため、現段階では判別でき ない。

来年度以降の実験で使用する予定の、CeO₂バルク状単結 晶作製のために今年度購入した、Xe型超高温加熱炉を用 いて、CeO₂ペレットの予備加熱試験を実施した。その結果、 炉の出力を 50%以下に抑えても、図4に示すように CeO₂ 粉末の焼結体が溶解、又は蒸発することが明らかとなった。 CeO₂の融点から考えて、同装置を用いれば、輻射率の高い CeO₂焼結体試料であっても、2400℃以上まで加熱可能であ ることが確認された。本予備試験の結果から、加熱条件を 最適化することにより、本加熱装置を用いて、CeO₂のバル ク状単結晶を製造することが十分可能であることが判明 した。来年度は、加熱条件をパラメータとした加熱試験を実施 し、CeO₂単結晶試料を作製する。作製した単結晶試料について は、Spring8 で XAFS 測定を行い、Ceの価数を確認する。試料の 準備が整えば、来年度中に DuET を用いて同単結晶試料にイオン 注入試験を実施する。

#### [口頭発表リスト] 招待講演

1. <u>Hiroyuki Serizawa</u> "Investigation on Image crystal and future prospects ", BIT's 7<sup>th</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technology – 2018

# 核融合プラズマにおける原子発光線の デジタルイメージング分光計測

入江克<sup>1</sup>, 門信一郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup>早稲田大学理工学術院 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 核融合プラズマ診断法としての分光計測

核融合プラズマでは境界層では勿論ではあるが、コア部でも燃料・不純物注入時には近紫外・可視・ 近赤外線光領域の強い発光が見られる。それらはプラズマ内の電子温度や電子密度だけでなく、プラ ズマ閉じ込めに大きく影響する動的な揺らぎを反映している。原子分子と電子や輻射理論の第1人者 であり所内世話人にお願いした門信一郎准教授が開発した分子・原子発光解析コードはこれらの時間 スケールでのプラズマ特性を求められる可能性を示唆している。

本研究はこの手法を用いイメージング計測へと展開することを目的として提案したものである。ヘリ オトロンJでは、すでに低分散分光器によるヘリウム輝線の測定が実施されており、さらに磁気プロ ーブやビーム放射分光法などの各種の揺動計測が稼働しているため、測定結果の検証、および相互比 較を行うことによって、既存の計測器と相補的な役割を担えると期待できる。

核融合プラズマ揺らぎの磁場配位依存性,加熱方法の影響,プラズマの流れや電場による影響,グロ ーバルな閉じ込め性能との相関を解明することが可能であろう。

このような大局的な目的に対し本年度は基礎的な計画を作成し実験準備を行った。

#### 2. デジタルイメージング手法の適用と解析

本共同研究は今年度から開始され、前半はデジタルイメージング手法をさらに深めることを目指し、 既存の実験データを解析した。2016年度より主著者は京都大学の水内亨教授、広島大学の西野信明教 授との共同研究という形でヘリオトロン J プラズマへの超音速水素分子注入時の高速度カメラを用い たプラズマ発光の時間的変化の高速度映像解析法の開発を行ってきた。

高速度映像処理技術の発展により L-H 遷移や Serpens モードに代表されるプラズマ特性の急激な変化と周辺プラズマ揺動の直観的な把握が可能になった。本研究はこれを踏まえ、3D 画像分光手法を利用し、プラズマ揺動に起因する発光縞の3次元的挙動、縞内の原子・イオンの速度分布構造をグローバルな立場で求める手法を開発するものである。

共同研究としての 2017 年 3 月までの報告は 2016 年度・2017 年度の報告集に挙げられている。 L. Zang 博士を主著者とするヘリオトロン J 装置における高速度カメラによる超音速分子ビーム入射 (HIBI) 時に入射分子ビームとのプラズマ映像 (ショット番号 44946)の確認と解析を継続したものである。

図1は時系列に並べた SMBI 時の取得画像である。発表論文では発光信号強度を黒、赤、白の3段 階に分けて示してある。発光線の勾配は SMBI 条件下ではほとんど変化せず、ヘリオトロン Jのペデ

スタル部における磁力線の勾配に一致しているが、深さ方向のシアが無視できるという結果から、中 性水素の発光領域は表層部数mmに限定されているものと考えられる。

		Column 1: 243.089 ms - 243.119 ms
		Column 2: 243.345ms - 243.375 ms
-		Column 3: 243.625ms- 241.655 ms
	<u> </u>	Column 4: 243.726 ms - 243.762 ms





a. 原著論文発表図

b.強度分布の3次元表現 c. 拡大図

図1 超音速水素分子入射時のヘリオトロン J プラズマの発光スペクトルの空間分布時系列表現



図2 SMBI 状況下での高速度カメラ原画を基にした時系列画像の3次元表現

この計測はシャッター開放時間は5µsであり、開放時間内の発光輝度、発光位置の変化に関する情報は抽出できないが、シャッターが閉じている約1.6マイクロ秒の時間スケールで非常に大きな変動が起きていることが分かった。ポロイダル方向の64ピクセルで想定される空間分解能(約5mm)以下の太さをもつフィラメント発光を想定し、その位置が5µs内で変化すると仮定した場合、これらを滑らかに接続するプラズマフィラメントの移動を関数近似することは可能であるが、その不確定性の解消は困難である。

#### 参考文献

[1] L. Zang, H.Nishino, T.Mizuuchi et.al : Plasma Fusion Res. 8 (2013) 1402066

[口頭発表リスト]

 MHz band surface fluctuation in supersonic molecular beam injection in Heliotron-J plasma Masaru Irie, Miyoko KUBO-IRIE

5 Sept 2017 Int.Conf.Quantum,Atomic,Molecular and Plasma Physics IOP UK

 ② Digital imaging analysis on Sub-micro second surface fluctuations in SMBI phase of Heliotron–J. Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE & Shinichiro KADO 第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム平成29年9月

### A study on economic and technical impacts of mass integration of solar home system and building integrated photovoltaic system on power distribution system

Bun Long<sup>1</sup>, Oudaya Eth<sup>1</sup>, Monyvathna Chheng<sup>1</sup>, and Hideaki Ohgaki<sup>2</sup> <sup>1</sup>Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia, Cambodia <sup>2</sup>Institute of Advanced Energy, Kyoto University

#### 1. Introduction

The objective of this study is to examine the maximum capacity of solar home system connected to the utility grid that can be absorbed by a low-voltage transformer. Four technical criteria are used for determining the maximum hosting capacity: voltage rise along the distribution line, reverse power flow, voltage unbalance and current-carrying capacity of the line. Monte-Carlo simulation is used to generate an exhaustive scenarios of solar home system integration. Each scenario corresponds to a randomly generated number of households where solar home system installed, solar home system capacity and location of solar home system along the distribution line. A pilot site in Phnom Penh city of Cambodia has been chosen for the study case.

#### 2. Research methodologies

The methodology of the project consists of four main parts as depicted in the figure below.



Figure 1: Methodology of the project

The first part is about developing the network model where all available data from the case study network are considered. The second part is to consider on impact criteria for determining PV hosting capacity. Four impact criteria including over voltage, voltage unbalance, current carrying capacity and reverse power flow criteria are used in this study due to the characteristic of the case study network and availability of the model. The third part is model validation. To do so, three systems have been installed at the selected sites. The data recorded from the sites will be compared with the results obtained from the simulation model in order to validate the model. The last part is to perform an exhaustive simulation in order to generate enough results for drawing the conclusions. A total of 3,600 scenarios of PV deployment have been generated by using Monte Carlo based method.

#### 3. Research progress and result

At this stage, the site has been selected and the model of the system has been developed based on the specification of the selected site.



Figure 3: Topology of the system

Three solar home systems connected to the gird have been installed. The monitoring of the data is in progress.



Figure 4: Control box and inverter



Figure 5: Roof top PV with capacity of 1.5kW

#### 4. Conclusion

The system has been installed and is operational. The power generated by the PV panel is consumed by the load in the household and the remaining power is injected into the national grid. The data monitoring need a bit more time to investigate.

#### [Oral Presentations]

Mak Davye, Bun Long, Eth Oudaya, Hideaki Ohgaki, "PV hosting capacity of distribution line", The 10<sup>th</sup> AUN-SEED/Net Regional Conference on Energy Engineering 2017, 9-10<sup>th</sup> November 2017, Yangoon, Myanmar. Oudaya Eth, Long Bun, "Economic Viability of Building Integrated Photovoltaic System Connected to the Grid in Phnom Penh, Cambodia", 9-10th November 2017, Yangoon, Myanmar.

# 狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による 電子バンチ長評価の研究

清紀弘<sup>1</sup>, 大垣英明<sup>2</sup>, 全炳俊<sup>2</sup>

<sup>1</sup>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 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

特定のエネルギー準位を持たない電子ビームを利得媒質とする自由電子レーザー(FEL)は、ミリ波 から X 線領域に至る広帯域において発振が可能で、超高速現象の観測や生命機能の解明を通じて、基 礎科学の発展のみならず新産業の創生に貢献することが期待されている。電子ビームが FEL 発振に至 る高い利得を与得るには、電子ビームを短パルス内にバンチ化して高い電子密度を実現する必要があ る。このため線形加速器を用いた FEL 施設においては、磁気圧縮などを利用して lps 以下のバンチ長 が得られている。このような短パルス電子バンチは、テラヘルツ帯にて高強度のコヒーレント放射を 発生するのに適しており、様々な FEL 施設にてテラヘルツ光源が開発されている。コヒーレント放射 はバンチ形状に応じたスペクトルを有しているため、スペクトル測定からバンチ長を評価した報告が 既に行われている。詳細なバンチ形状を評価するには広帯域なスペクトル情報が必要であるが、バン チ形状の変化が小さい場合は、評価点からの形状因子の変化を測定することでバンチ長の変化を追跡 することができる。我々は KU-FEL のアンジュレータ直線部の上流偏向磁石から射出されるコヒーレ ント放射光を、ナノ秒スケールの時間応答を有するダイオード検波器によって観測し、二つの周波数 におけるコヒーレント放射強度の比からバンチ長変化が評価できることを示した。しかし、上流偏向 磁石の観測点では磁気圧縮が不十分なため、FEL 発振に関わる電子バンチの特性を直接評価できない。 そこで今年度は、下流偏向磁石のゼロ度偏向から射出されるコヒーレントエッジ放射(CER)を観測 し、FEL 発振に関与する電子バンチについて、マクロパルス内のバンチ長変化について観測した。

#### 2. 実験方法

エネルギー28 MeV、マクロパルス幅 6.8 µs、ミク ロパルス電荷量 20-40 pC の電子ビームを用いて実験 を行った。電子ビームはアンジュレータ通過後に下 流偏向磁石に入射され、ゼロ度偏向部にて CER を発 生する。その後電子ビームは、偏向磁石内でコヒー レント放射光を発生しつつビームダンプにてエネル ギーを失う。発生した CER は 0.6 m 下流に位置する 20 mm 角の方形ミラーにて 90 度偏向され、結晶石英 窓から大気中に射出される。方形ミラーは FEL 用の 光共振器内に位置しているため、CER を光共振器外 に取り出すときは FEL 発振を行うことができない。 大気中に取り出した CER は焦点距離 1 m の凹面鏡に て平行光束化される。2 帯域強度測定法によるバンチ 長測定を行うときは、インコネルをコーティングし たペリクルによって CER ビームは分離され、それぞ



図1 KU-FEL における CER 実験配置図

れ 0.10 THz と 0.35 THz に中心周波数を有する半値全幅 10%のバンドパスフィルターを通過後にダイオ ード検波器によって強度測定が行われる。一方で CER のスペクトルを測定するときは、前述したペリ クルを有する Michelson 干渉計を使用する。干渉計の検出器には S&L 社のパイロ検出器 THz-10 を使 用した。

#### 3. 実験結果

FEL 発振にとって最適なバンチ長のマクロパ ルス構造を調べるため、高周波(RF)電子銃と 加速管との間の位相差を意図的に変化させて CER の2帯域強度を測定した。RF 位相差を操作 しても上流偏向磁石の上流に設置されたコアモ ニタによる電子ビームのマクロパルス波形に変 化はないが、CER のスペクトルは相似形のまま 変化していた。スペクトル形状に変化が小さいこ とは、バンチ長が変化していてもバンチ形状の変 化は乏しいことを示している。FEL 出力が極大に なる位相差よりもやや少ない位相差にて CER 強 度は極大になっている。スペクトル形状からバン チ構造は矩形的であると考えられ、RF 位相差を 操作することで、矩形のバンチ長は 0.38~0.52 mm 程度になっていると考えられる。マクロパル ス内で平均化したバンチ長を基に、2帯域強度測



図2 矩形構造を仮定したバンチ長マクロパル

定にてマクロパルス内におけるバンチ長を評価したグラフを図2に示す。位相差が小さいほど、マクロパルス中ほどのバンチ長が大きくなっていることがわかる。FEL 出力にとって最良の位相差よりも大きい場合は、マクロパルス終盤にバンチ長がやや長くなっており、FEL 出力が停滞する要因であると考えられる。2帯域強度測定はマクロパルス内における電子バンチのバンチ長の時間発展を評価するのに有用であること実証した。

#### 4. 今後の展開

下流偏向磁石にて発生した CER を大気中に取り出すために、光共振器内に挿入した平面ミラーを使用したため、FEL 発振時のバンチ長を観測できていない。FEL 発振が電子ビームに与える影響を観測するためには、FEL 利得を減少させずに CER を取り出すことが必要である。今後は、取り出しミラーを中空構造にするなどして、FEL 発振中の CER を観測できるシステムを開発する予定である。

[論文発表リスト]

• N. Sei, H. Ogawa, T. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Sakai, K. Hayakawa, K. Nogami, H. Ohgaki, H. Zen,, "Measurement of electron-bunch length using coherent radiation in infrared free-electron laser facilities", Proceedings of the 8th International Particle Accelerator Conference, pp. 288, 2018.

[口頭発表リスト]

- ・清紀弘、小川博嗣、全炳俊、大垣英明、田中俊成、早川恭史、境武志、住友洋介、高橋由美子、早川建、野上杏子、赤外自由電子レーザー施設におけるコヒーレント放射を用いた電子ミクロパルスのバンチ長の観測、第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018/1/9、つくば市(ポスター発表).
- 清 紀弘、小川 博嗣、田中 俊成、早川 恭史、境 武志、住友 洋介、高橋 由美子、早川 建、 野上 杏子、全 炳俊、大垣 英明、電子バンチ長計測のためのコヒーレントエッジ放射の研究、 日本物理学会第73回年次大会、2018/03/22、野田市(ポスター発表).

# 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<sup>1</sup>,兼吉輝<sup>1</sup>,中田栄司<sup>2</sup>,木村晃彦<sup>2</sup>
 「京都府立大学大学院生命環境科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究目的

機能性分子および高分子をナノメートルレベル で自在に組織化し、有機物ベースの機能性材料を 創出しようとする試みが近年盛んになされてい る。生物内では様々な分子及び生体高分子が複雑 に相互作用しながらナノーマイクローマクロを縦断 する階層構造を創出することにより、ナノメート ルの機能を増幅させながらあらゆる階層で自在に 機能発現が実現している。一方で人工分子系でこ のような複雑性を取り込んだ階層性を自在に創出 することは極めて困難である。当グループではこ れまでにマイクロ空間内の特殊な環境を非平衡分 子集積場と見なし、機能性分子および高分子を自 在に組織化できる、次世代の分子集積システムの 開発を目指してきた。

当研究室ではこれまでに天然多糖の一種である  $\beta$ -1,3-グルカンが、強いらせん形成能を持ち、同時 に比較的自由なコンフォメーション変化を起こし 得ることから、"induced-fit"タイプのシリンダーホ ストとして機能することを報告している。実際に、 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の周りを  $\beta$ -1,3-グルカンがらせん状にラッピングし、水溶性のナ ノコンポジットを与える事を見出している。さら に、得られた1次元コンポジットの更なる高機能 化には、 $\beta$ -1,3-グルカンへの選択的な化学修飾が不 可欠であるが、カードランの6位水酸基に選択的 かつ定量的に様々な機能性官能基が導入できる合 成ルートを開拓し、これらの化学修飾  $\beta$ -1,3-グルカ ンが天然  $\beta$ -1,3-グルカンと同様のラッピング特性 を有していることを見出している。

最近、これまでに蓄積したラッピング技術を O/W emulsion(有機溶媒と水の)界面において展 開することにより、ミセル状の構造体が得られる ことを見出している。ここで emulsion のサイズ制 御をより高精度に制御することができればサイズ 制御された高分子ミセル構造の創出に繋がると期 待される。そこで、本研究ではマイクロ流体デバ イスを用いた界面でのラッピングの可能性につい



図 1 β-1,3-グルカン(SPG)の化学構造及び螺 旋構造の Renature/Denature 過程の模式図



図2 マイクロチャンネル内における β-1,3-グルカンのシリカビーズへのラッピング(概念 図)及び十字型チャンネルへの各種溶液の導入 条件

て検証することにした。今回 emulsion のモデルとして直径 200 nm のシリカビーズと磁性微粒子を 用い、それぞれの表面における β-1,3-グルカンのラッピング能について検証した。得られる構造体 の表面及び内部構造は走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて評価した。

#### 2. 実験

水にシリーマンから力のしせ面ン( 水にシリーマンから $\beta$ -1,3-グル の DMSO の Renature カッつつ。 の (図 2)



図3 マイクロチャンネル内において β-1,3-グルカンと相互作用させたシリカビーズの SEM 像

終的な溶液の流速は 50µL/min、流出した溶液の水割合が 80%となるように設定した。磁性微粒子の表面へのラッ ピングについても基本的に同様の手法により行った。マ イクロチャンネルから流出した溶液をシリコン基盤及び カーボングリッドにキャスト、真空乾燥後それぞれ SEM 及び TEM 観察のサンプルとした。

#### 3. 結果·考察

得られた SEM 及び TEM 像を図 3 及び図 4 にそれぞれ 示した。SEM 像からは直径 200nm ほどの球状構造が確認 できた。また、β-1,3-グルカンの凝集にシリカビーズが付 着している様子も確認できた。これらの結果より、球状 構造体は β-1,3-グルカンが被覆したシリカビーズである と考えられる。参照実験としてシリカビーズのみを同様 の条件下において SEM 観察したところ多数のビーズが 凝集していることも確認されている(図 3)。一方、図 3 に示した β-1,3-グルカンを含むシリカサンプルは比較的



図4 マイクロチャンネル内において β-1,3-グルカンと相互作用させた磁性微 粒子の TEM 像

分散性が高く、この事実からもβ-1,3-グルカンがシリカ表面を被覆していることが強く示唆される。 同様に図4の TEM 像からは磁性微粒子と考えられる粒子が多数確認された。さらに、それらの 表面には高分子層と考えられる被膜が確認できる。

以上の結果よりシリカ及び磁性微粒子の表面に特異的に β-1,3-グルカンがラッピングし、特徴的 なコア/シェル型の組織構造を形成していることが示唆された。今後さらに詳細な構造解析を実施 し、バイオマテリアルなどへの応用を目指した研究展開を実施していく予定である。

#### [論文発表リスト]

- 1. M. Numata, R. Nogami, A. Kitamura, Chem. Nano. Mat. in press (2018).
- 2. M. Ogasawara, X. Lin, H. Kurata, H. Ouchi, M. Yamauchi, T. Ohba, T. Kajitani, T. Fukushima, M. Numata, R. Nogami, B. Adhikari, S. Yagai, *Mater. Chem. Front.* **2**, 171-179 (2018).
- 3. G. Fukuhara, M. Sasaki, M. Numata, T. Mori, Y. Inoue, *Chem. Eur. J.*, **23**, 11272-11278 (2017). [ロ頭発表リスト]

非平衡環境がもたらす高分子間相互作用の増幅効果とそれを利用した階層性超分子構造の構築、 沼田宗典、第66回高分子討論会、口頭発表、平成29年9月20-22日、愛媛大学

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

佐藤慎一<sup>1</sup>,勝田陽介<sup>1</sup>,八塚研治<sup>1</sup>,田村友樹<sup>2</sup>,中田栄司<sup>2</sup>,森井孝<sup>2</sup> <sup>1</sup>京都大学物質-細胞統合システム拠点 <sup>2</sup>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、これまでに 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

天然のままで観察・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。



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.*, **47(16)**, 4712-4714, (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

っため、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 [*Angew. Chem. Int. Ed.*, **54(6)**, 1855-1858, (2015)](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. BHQ1 アプタマーによるヒト HeLa 生細胞内 mRNA イメージング

【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(図3)。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アプ タマーになるはずだ。

申請者は、RNA 標的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。その結果、βアクチンタンパク質を捕らえる RNA アプタマークローンを得た。得られたの RNA アプタマ ーの配列は、<u>共同利用機器 DNA シーケンサー</u>により確 認した。



図3. BHQ1 アプタマーによる核酸蛍光標識

(a) BHQ1 認識ループ(緑)とステム構造(赤)
(b) BHQ1 アプタマーと蛍光プローブの結合
(c) ステム構造(赤)を RNA 配列認識アーム
(青)への置換(d) 標的 RNA への検出モデル

#### : RNA アプタマーの結合評価:

得られた RNA アプタマーのタンパク質検出能は、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 <u>ス</u>によって分子量を測定した。In vitro selection により得られた RNA アプタマーは、βアクチンタンパ ク質濃度依存的に、BHQ1 プローブ蛍光を回復することが確認できた。この結果は、タンパク質認識 アプタマーがβアクチンタンパク質を認識して、βアクチンタンパク質上で安定な BHQ1 認識ループ 構造を形成し、BHQ1 プローブを捕える性質を発揮したことを示唆する。このイメージングシステム は既に RNA イメージングにより、生細胞内観察に適用できることが示されている。今後、RNA アプ タマーを細胞内に発現し、生細胞内の内在性βアクチンタンパク質の観察を行う予定である。

[論文発表リスト]

- 1. <u>Sato, S.</u>\*, Yatsuzuka, K., Katsuda, Y., Uesugi, M.\*, Method for imaging live-cell RNA using an RNA aptamer and a fluorescent probe., Methods Mol. Biol., *RNA Detection*, 305-318, 2018
- Asano, L., Watanabe, M., Ryoden, Y., Usuda, Y., Yamaguchi, T., Khambu, B., Takashima, M., <u>Sato, S.</u>, Sakai, J., Nagasawa, K., and Uesugi, M., Vitamin D Metabolite, 25-Hydroxyvitamin D, Regulates Lipid Metabolism by Inducing Degradation of SREBP/SCAP., *Cell Chem. Biol.*, 24(2), 207-217, 2017
- Mao, D., Ando, S., <u>Sato, S.</u>, Qin, Y., Hirata, N., Katsuda, Y., Kawase, E., Kuo, T. F., Ueda, K., Nakatsuji, N., and Uesugi, M., A Synthetic Hybrid Molecule for the Selective Removal of Human Pluripotent Stem Cells from Cell Mixtures., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(7), 1765-1770, 2017

### ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

中村卓<sup>1</sup>,小澤拓実<sup>1</sup>,中田栄司<sup>2</sup>,仲野瞬<sup>2</sup>,森井孝<sup>2</sup>

<sup>1</sup>長浜バイオ大学バイオサイエンス研究科 <sup>2</sup>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-クロロプロピオン酸(2-CPA)やモノクロロ酢酸(MCA)など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)。また、基質として塩素のついたハロ酸はよく分解できるものの、フッ素のついたフルオロ酢酸(MFA)のようなハロ酸については、塩素のついたハロ酸の1/100から1/1000程度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。

現在、我々は量子化学計算や分子動力学計算などのコンピュータ分子モデリングと遺伝子変異導入 実験や活性測定などの実験を組み合わせて、L-DEX YLのL-体基質特異性の解明や、MFA 分解能力の 向上したL-DEX YL 変異体の作製による、酵素中での炭素-フッ素結合切断機構の解明を目指している。 量子化学計算のこれまでの結果より、酵素内で適切な位置に基質が配置されれば、実験上不活性な D-2-CPA や活性の非常に低い MFA でも脱ハロゲン化反応が進行するエネルギープロフィールを作成で きる。そのため、量子化学計算による活性化エネルギーの計算から予測された、D-2-CPA や MFA 分解 活性が野生型よりも高くなると期待される L-DEX YL 変異体を実際に作製しても活性の向上に至らな いケースが多く見られた。そこで、D-2-CPA や MFA のような活性のない、あるいは非常に低い基質が L-DEX YL と反応しない理由が、酵素と基質の結合親和性とも関連しているのか解明したいと考えた。

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 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 するときに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に生じるリ 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、実際に測定を行った。

(方法)

ITC は Spectris 株式会社 Malvern 事業部の MicroCal<sup>TM</sup> iTC<sub>200</sub> System を使用した。L-DEX YL の精製や 基質溶液 (D-2-CPA、MFA、さらに本来の基質である L-2-CPA や MCA)、バッファー (100 mM リン酸 カリウム[KPi]バッファー、pH 7.5) 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。 $K_m$ ,  $k_{cat}$  を算出することも可能であるが、主に反応のエンタルピー変化を求めるための Single Injection Method (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 50 mM KPi バッファー (pH 7.5) をサンプルセルに入れ、滴定シリンジに 50 mM KPi バッファー (pH 7.5) に溶解した基質溶液を入れて、基質を酵素に滴定する形で測定した。14 nM から 96  $\mu$ M までの酵素溶液と1 から 50 mM 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、MFA で 60 min, MCA で 3.5 min で測定し、 MIM の場合、MFA、MCA は 60 sec、D-2-CPA は 80 sec で測定した。データ解析は、測定機に付属のソ フトウェア (Origin をベースにしたもの) を使用した。

#### (結果・考察)

各基質の測定結果について、以下の3つに分けて記述する。

1. MFAの測定結果について

96  $\mu$ M L-DEX YL、10 mM MFA の条件において、SIM 測定で3回滴定した結果、滴定回数が増えるにつれて、酵素反応による熱量が減少した。したがって、生成物であるグリコール酸(scheme 1 で R=H の生成物)による L-DEX YL の阻害が観察された。すなわち、MFA は、反応生成物と同等もしくはそれ以下の結合親和性しか持たないことがわかった。L-DEX YLのMFA に対する  $K_m$ ,  $k_{cat}$ を決定するためには、生成物阻害の起こらない条件で測定することが必要であり、現在、その条件を探索中である。

2. D-2-CPA の測定結果について

D-2-CPA は L-DEX YL と反応しない化合物と言われているため、ITC による結合熱の変化から結 合定数求めることを考えた。48  $\mu$ M L-DEX YL、20 mM D-2-CPA の条件において、19 回の滴定で MIM 測定を行った結果、滴定回数が増えても L-DEX YL と D-2-CPA の結合熱量の変化がほぼ見ら れず、解析データについて結合定数を算出するための適切なフィッティングができなかった。可 能性として、D-2-CPA の濃度が濃すぎて滴定の最初の状態から酵素の結合熱が飽和してしまってい ることが考えられた。しかし、D-2-CPA の濃度を 5 mM に下げても傾向は変わらなかった。今後、 酵素濃度と D-2-CPA の濃度をさらに検討して測定する予定である。

3. L-2-CPA と MCA の測定結果について

90 nM L-DEX YL、1 mM MCA の条件において、SIM 測定で3回滴定した結果、MFA の場合と異なり、滴定回数が増えても生じる熱量に大きな変化はなかった。そのため、1 の MFA の場合と異なり、MCA との反応では、生成物阻害が起こらないことが確認できた。

このデータを解析して得られたフィッティングカーブより  $K_m$ ,  $k_{cat}$  を決定したところ、 $K_m$  が 0.016 mM、 $k_{cat}$ が 8.0 sec<sup>-1</sup>となった。続けて、14 nM L-DEX YL、1 mM MCA の条件において 19 回 の MIM 測定を行ったところ、基質の消費速度が速すぎて適切な解析データが得られなかった。今後はさらに酵素濃度を下げて測定する必要がある。

L-2-CPA についても同様の実験で測定したところ、SIM の結果から、 $K_m$ が 0.013 mM、 $k_{eat}$ が 7.3 sec<sup>-1</sup>となった。MIM 測定の結果については、MCA の時と同様に基質の消費速度が速すぎて適切な解析データが得られなかった。

以上の結果より、1と3の測定条件や結果を比較すると、MFA が本来の基質である L-2-CPA や MCA ほど反応しない理由として、L-DEX YL の MFA に対する親和性がこれらの基質よりもかなり低いこと が考えられた。

### 食品産業における大気圧プラズマジェットの応用

松浦寬人<sup>1,2</sup>,藤山貴友<sup>2</sup>,松井良樹<sup>2</sup>,山本優矢<sup>2</sup>,古田雅一<sup>1,2</sup>,

土戸哲明<sup>1</sup>,坂元仁<sup>1</sup>,武村祐一朗<sup>3</sup>,門信一郎<sup>4</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学地域連携研究機構放射線研究センター <sup>2</sup>大阪府立大学大学院工学研究科 <sup>3</sup>近畿大学理工学部 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 本研究の目的

世界の穀物生産量の4分の1は輸送や保管の間にバクテリアやカビの影響で破棄されていると言われている。生産のみならずこれらの破棄過程においても多大なエネルギーを要するため、エネルギー 効率の良い食品表面の滅菌方法の開発は持続的発展する社会の維持のため重要な研究テーマになって いる。申請者は「気液界面に照射された大気圧プラズマジェットが生成する活性ラジカル計測」とい う研究課題で、液中の有害化学物質の分解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。本申請課題では、プラズマ処理対象を微生物に広げ、大気圧 プラズマおよび照射サンプル中での活性酸素ラジカルの挙動をさらに詳しく調べることを目的とする。 エネルギー理工学研究所で永年培われたプラズマ計測技術、中でも分光計測を適用することにより活 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。特に本申請では、大気圧プラズマジェットに沿ったラジカル分布の変化と気液界面の両側で のラジカル量の相関を明らかにする。バクテリアやカビといった生物の細胞も水でおおわれており、 液中でのラジカルの生成輸送の理解は、効率よい大気圧プラズマの利用に広く応用できる可能性があ る。

#### 2. プラズマによる長尺細管内滅菌実験

大気圧プラズマジェットを長さ 50 センチのビニ ールチューブ内部に導入し、プラズマ照射による滅 菌効果を調べた。放電電極を取り付けたガラス管の 先端に内径 7 ミリのチューブを接続し、内部に大腸 菌を含んだ溶液を塗布した綿糸またはろ紙を設置 ている。いわゆるプラズマフレームの長さは、今回 の実験条件(2L/min)ではおよそ 10cm で、それ以遠に は電子などの荷電粒子は全く到達しない。また、プ ラズマ由来の紫外線はチューブ内壁に吸収され、ヘ リウムガス温度はチューブ出口でも室温を保って いる。それにもかかわらず、プラズマ処理による不 活化効果は相当の距離にわたって保たれることが 図1に示されている。

この結果はプラズマによる細胞不活化が主とし てプラズマ生成の活性ラジカルの寄与によるもの であって、ラジカルの生成のみならず、処理対象ま でのラジカルの輸送が重要であることを示してい る。



図1 5分間のプラズマ処理による大腸菌 生残率の分布。プラズマジェット出口をか ら10センチ弱以遠では長寿命ラジカルしか 到達しない。

#### 3. プラズマ照射液海面でのラジカル生成と輸送 の可視化実験

ヨウ化カリウムとでんぷんを含んだ溶液中に 活性酸素ラジカルが生成されるとヨウ素イオン が酸化され、でんぷん分子がヨウ素を取り込んで 青紫に変色する。これを観測することにより、ラ ジカルがどこで生成されるかが可視化される。図 2は、水及び寒天を入れた試験管上部からヘリウ ムプラズマ照射を 0-10 分行った結果を示してい る。どちらの溶媒でもラジカルの生成場所が界面 に限られ、時間と共に生成量が増える様子が示さ れている。また、水中では大きな対流が生じてラ ジカル輸送が促進される様に見える。

しかし、アルゴンプラズマを用いた場合には、水 溶液であっても変色部分が界面に留まり、液中に 対流が生じない。今後、自然対流の駆動機構とそ の促進についても検討を進める。



図 2.水(左4本)および寒天(右5本、最 右は未照射)に対するプラズマ照射によるフ リーラジカルの生成と輸送の可視化

[口頭発表リスト]

松浦寛人、奥野泰希、藤山貴友、古田雅一,"大気圧プラズマジェット熱流束に及ぼす電極配位の影響",, 第34回プラズマプロセッシング研究会,平成29年1月17日,北大,(ポスター)

H.Matsuura, T.Fujiyama, Y.Okuno, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, "Experimental confirmation of reactive radical roles in inactivation of Escherichia coli with remote plasma treatment", 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 2nd, 2017, Chubu University,  $(\vec{\pi} \land \beta -)$ 

藤山貴友、松浦寛人、坂元仁、土戸哲明、古田雅一,"大気圧プラズマによる微生物不活化へのジカル生成とその輸送の影響",,電気学会プラズマパルスパワー放電合同研究会,平成29年5月14日,京都工繊大,

松浦寛人、松井良樹、藤山貴友、古田雅一、武村祐一朗,"大気圧プラズマ生成活性酸素ラジカルの簡略 可視化法の開発",,第78回応用物理学会秋季学術講演会,平成29年9月8日,福岡,(ポスター)

H.Matsuura, T.Fujiyama, Y.Matsui, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, Y.Takemura, "Transport effect of reactive oxygen radicals in inactivation of Escherichia coli with atmospheric pressure plasma jet", 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Sep. 14th, 2017, Jeju (Korea),  $(\vec{\pi} \rtimes \beta -)$ 

松浦寛人、古田雅一、坂元仁、土戸哲明、藤山貴友、門信一郎,"遺伝子欠損株を用いた大気圧プラズマ ジェット滅菌法の研究", 放射線研究センター平成 28 年度共同利用報告会, 平成 29 年 11 月 21 日,大阪 府立大学,

松井良樹、松浦寛人、藤山貴友、川端宏輝、武村祐一朗、古田雅一,"プラズマ照射された液中における ラジカルの可視化および定量化",, Plasma conference 2017, Nov. 23rd, 2017, 姫路、(ポスター)

H.Matsuura, Y.Matsui, T.Fujiyama, M.Furuta, Y.Takemura, "Simple visualization method of oxygen radicals produced in liquid media by atmospheric pressure plasma", 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, Dec. 15th, 2017, Taoyuan(Taiwan)

# イオン照射誘起 dewetting による金属ナノ粒子/誘電体基板 界面の微細組織と STEM/EELS による表面プラズモン測定

ウエイケン<sup>1</sup>,小堀裕輝<sup>2</sup>,古森耀<sup>2</sup>,五十嵐直也<sup>2</sup>,古川大祐<sup>2</sup>, 石岡準也<sup>1</sup>,柴山環樹<sup>1</sup>,近藤創介<sup>3</sup>,檜木達也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター <sup>2</sup>北海道大学大学院工学院量子理工学専攻 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

100keV 程度の Ar イオンを半導体やガラス基板上の貴金属薄膜に照射することによって貴金属薄膜 が濡れ性から非濡れ性に変化する dewetting 現象を見出した。当初は、イオン照射によるビームヒーデ ィングイオン照射誘起 dewetting が DuET を利用した MeV オーダーのイオン照射によっても生じるこ とを明らかにした。イオン照射による欠陥が誘電体基板の誘電率を変化させて、それらが可視光の吸 収波長に与える影響について検討してきた。

最近、自己組織化に対して、ガラス基板から結晶性の基板の界面エネルギーに着目していくつかの 系について検討を開始した。この様な背景から多層膜などのこれまでより厚い層に対してイオン照射 誘起 Dewetting によりナノ粒子を形成するには、加速エネルギーの高い DuET で実験を行う必要があり、 種類や大きさ(主としてナノ粒子径)をパラメーターとして実験を進めることを計画した。

一方、イオン照射した試料については、北大にて吸光度測定を行う。また、STEM/EELSを用いて表面プラズモンマッピングを行うと共に、EELSスペクトルからクラマース・クローニッヒ解析

(Kramers-Kronig Analysis, KKA)を用いた複素誘電関数の測定を行い、多角的にイオン照射による誘 電率の変化を評価・検討する。また、金ナノ粒子のサイズや間隔、ガラス基板の誘電率などから Discrete Dipole Apploximation (DDA)で求めた理論値と比較検討し、石英ガラス基板の誘電率が減少すること をこれまでの研究や平成 28 年度の共同研究結果とも比較検討することを計画した。

以上の取り組みにより、局在表面プラズモン共鳴の波長を更にファインチューニングして、ゼロエ ミッションの太陽エネルギーを利用するための、色素増感フィルター、表面増強ラマン分光や LSPR によるフォトルミネッセンスの増強が可能になり、ゼロエミッションのもう一つの次世代の量子エネ ルギー変換機器で用いられる材料の新しい照射欠陥評価法の開発につながると期待できる。

#### 2. 実験方法

石英ガラス基板と単結晶基板(SiC、サファイア、TiO<sub>2</sub>)に北海道大学大学院工学研究院にてグロー 放電を利用したスパッタ装置であるオートファインコーター(日本電子株式会社、JEC-1600AFC)を 利用して金薄膜を形成させた。薄膜の厚さは、SRIM コードで薄膜の組成、照射するイオン種と加速エ ネルギーをパラメーターとして注入イオンの飛程を計算し最適な膜厚を選択した。

北大にて 100keV の Ar イオン照射を行った。比較実験として高エネルギーイオン照射について今年 度は、当初予定していた期間に DuET が故障しイオン照射実験を実施できなかった。そのため、今年 度の報告書は、北大にてイオン照射を行い、京大にて表面や断面の微細組織観察結果を主として報告 する。

イオン照射後、北大にて可視光領域の吸光度について測定を行った。北大、京大にて AFM、FE-SEM による表面形態観察及び FIB による断面観察試料作製し、FE-TEM による微細組織観察を行うととも にその機構解明を試みた。更に、北大の収差補正 STEM/EELS を用いて、プラズモンマッピング像の 取得や EELS スペクトルからプラズモン特性を評価。プラズモン特性に関する結果は、現在投稿中で ある。

#### 3. 実験結果

最近、光触媒が可視光で動作すれば、太陽光の有効利用につながることから多くの研究がなされている。中でも代表的な光触媒である TiO<sub>2</sub>を利用した研究が多い。そこで、本研究では触媒活性が報告 されているルチル型 TiO<sub>2</sub>単結晶の(100)面及び(110)面に金薄膜を堆積した。Fig.1 に 100keV の Ar イオン照射後の FE-SEM 観察結果を示す Fig.1 に示す。Fig.1 (a) は、1.00×10<sup>16</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> 照射後の FE-SEM 像である。左は試料ホルダーのカバーで覆った未照射部である。Fig.1 (b)は、1.07×10<sup>17</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> 照射後の FE-SEM 像である。丸い粒が金ナノ粒子である。DuET が使用出来なかったので、高エネルギーイオンによる dewetting 効果や金薄膜のナノ粒子化に関する比較検討は出来なかったが、これまでの石 英ガラスやβ-SiC 単結晶の場合と同様にルチル型 TiO<sub>2</sub>単結晶の(110)面においても dewetting が生じることが明らかになった。



Fig.1 (a) 1.00×10<sup>16</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> 照射後の FE-SEM 像(左は試料ホルダーのカバーで覆った未照射部)(b) 1.07×10<sup>17</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> 照射後の FE-SEM 像(丸い粒が金ナノ粒子)

#### 4. まとめ

イオン照射した試料の数が限られていることから吸光度の測定は、スピノーダル dewetting が生じは じめた 1.00×10<sup>16</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> とナノ粒子化した 1.07×10<sup>17</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> の 2 条件のため、吸光度と表面微 細組織、構造との相関については十分な議論が出来なかった。また、1.07×10<sup>17</sup> Ar<sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> 照射後にお いて、これまでの系では、表面に均一にナノ粒子が形成していたが、本研究で取り組んだルチル型 TiO<sub>2</sub> 単結晶の (110)面の場合は、Fig.1 (b)からわかる様に不均一に形成しており吸光度の測定もブロードで これまでの系のような明確な吸収ピークは示さなかった。来年度も引き続き検討を行い、可視光領域 での光触媒活性について評価を進めることを計画している。

本研究遂行に当たり、FIB による断面 TEM 観察試料作製にご尽力頂いた文部科学省先端研究基盤共 用促進事業(新たな共用システム支援プログラム)北海道大学 MANBOU の近藤美奈子技術補助員に 感謝いたします。

[論文発表リスト]

ウエイケン、柴山環樹、渡辺精一、近藤創介、檜木達也(投稿中)

「口頭発表リスト】

武田陽佑,関口亮,ウエイケン,石岡準也、柴山環樹,近藤創介,檜木達也,"イオン照射した Si 単結 晶表面の形態変化と EBSD による残留歪み評価",第73回日本顕微鏡学会学術講演会,札幌コンベン ションセンター、平成29年5月31日(ポスター)

# 高効率エネルギー変換機能を有するバネ型有機分子の 構造ひずみと力応答の単一分子レベル制御

塩足亮隼<sup>1</sup>,中江隆博<sup>2</sup>,田中孝市<sup>1</sup>,坂口浩司<sup>2</sup>,杉本宜昭<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 本課題の目的・手法

機能的な性質を有する有機分子と、それを取り巻く外部環 境との相互作用を評価することは、単一の機能性分子を超省 エネルギー型の極小デバイスとして用いる「単分子デバイス」 の設計・開発において不可欠である。金属への吸着による分 子の変型・変質が起こりうるため、分子と金属電極間の相互 作用の理解は特に重要である。

本研究は、バネ型有機分子「ヘリセン」に対して金属-単分子-金属接合を作製し、その力学応答を調べることを目的とした。ヘリセンはベンゼン環が螺旋状に環縮した多環芳香族炭



化水素の一種であり、その分子薄膜は光エレクトロニクスやスピントロニクスデバイスとしての応用 が期待されている[1]。金属-ヘリセン-金属接合の理論計算では、金属間距離を変えて分子をひずませ ることで、電気伝導度や熱起電力を制御できることが提唱された[2]が、その実験的な知見は不足して いた。金属表面上に吸着したヘリセンを、原子分解能を有する非接触式原子間力顕微鏡(ncAFM)を用い て観察することで、分子に微小な力を与えることによる構造および物性変調の観測・制御を試みた。

バネ型分子試料として、ヘプタヘリセン ( $C_{26}H_{16}$ ) およびその構造異性体であり、アズレン基を有する DAPh ( $C_{26}H_{16}$ )を合成し(図1)、それらを銅表面上に吸着させて ncAFM 観察を行った。

#### 2. 原子間力顕微鏡による「バネ型有機分子」の化学反応の追跡

原子間力顕微鏡を用いることで、表面に平坦に吸着した芳香族化合物の炭素骨格を直接観察するこ とができる[3]。この手法によって、銅表面上に吸着した DAPh (図1右)は、芳香族環全体が基板と 相互作用するために大きくひずんで平坦構造となり、バネ形状が失われることが示された。

この分子を加熱することによって、前例の無い炭素骨格の組み換え(転位反応)を起こし、未知の 有機化合物を生成することに成功した(図2)。ncAFM 観察によって反応中間体と生成物を同定する ことにより、アズレン基が局所的にひずんで生じた「ゆがみエネルギー」を用いて、この転位反応が 高効率で起こったことが示された。「構造ひずみがもたらす表面合成反応」は、未知の炭素材料を産み 出すための新手法となりうる。この結果を学術論文としてまとめ、プレス発表を行った(業績 1,2,4)。

#### 3. ヘプタヘリセンの力応答計測とキラル識別

基板上でバネ型形状を維持させるために、より平坦化が困難な構造のヘプタヘリセン(図1左)を 試料とした。ncAFM 測定によって、銅表面上でこの分子はバネ型を保つことが示された。力応答を調 べるため、孤立分子に ncAFM 探針を近づけて、原子間力の距離依存性を計測した(図3)。探針の接 近により探針—分子間に強い引力が働くことが分かり、さらなる接近によって分子が基板から探針に 飛び移る現象が観測された。この結果は、安定した力応答計測のためには、置換基のついた誘導体な どを使用して基板と分子を強く結びつける必要があることを意味している。

一方、先端にヘリセンが付着した探針を用いて ncAFM 観測を行うことで、表面上の個々のヘリセン分子のキラルを識別できる極めて高い空間分解能の像が得られることが新しく示され、その結果を 学術論文としてまとめた(業績 3,5)。

#### **4**. まとめ

バネ型の特徴的な構造を有する有機分子を合成し、金属表面に吸着させることで、(i) バネ形状に起因した構造ひずみエネルギーを変換することによって新物質を合成すること、(ii) 金属探針に分子を付着させて機能化させることで、単分子レベルでキラルを識別することの2つに成功した。一方、当初の目的であったバネ型分子の力応答計測のためには、(a) 金属電極上でバネ型形状を維持するための立体形状と (b) 電極と強く吸着するための分子修飾の2点を分子設計によって満たす必要があることが示された。つい先日、上記の条件を満たしたヘプタヘリセン誘導体の圧電応答を単分子レベルで計測した結果が海外グループから報告され[4]、残念ながら本課題の達成は他グループに先を越される形となった。しかしながら今後、様々な誘導体を設計・計測することによって、よりエネルギー変換効率の高い機能性分子の創成が大きく期待できる。

[論文発表リスト]

(1) Akitoshi Shiotari, Takahiro Nakae, Kota Iwata, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, "Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface", Nature Communications, Vol. 8, 16089/1–7, 2017 年 7 月 20 日、発行済

(2) 塩足亮隼、中江隆博、宇野英満、坂口浩司、杉本宜昭、「機能性有機分子創成のための分子ひずみ を駆使した表面合成法」、機能材料、Vol. 37 (No. 12)、60-67、2017 年 12 月 5 日、発行済

(3) Akitoshi Shiotari, Koichi Tanaka, Takahiro Nakae, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, "Chiral discrimination and manipulation of individual heptahelicene molecules on Cu(001) by non-contact atomic force microscopy", the Journal of Physical Chemistry C, 投稿中

[受賞、プレス発表等]

(4) プレス発表「金属表面で分子を曲げて骨格を変える新・有機合成法を開発 —原子間力顕微鏡を用いて炭素骨格変換の可視化に成功—」、2017 年 7 月 21 日 (愛媛大)、24 日 (京大)、25 日 (東大)、発表者:塩足亮隼、杉本宜昭、中江隆博、坂口浩司、宇野英満、対象論文:論文発表リストの (1) [ロ頭発表リスト]

(5) 塩足亮隼、田中孝市、中江隆博、品川友志、森重樹、奥島鉄雄、宇野英満、坂口浩司、杉本宜昭、 "非接触式原子間力顕微鏡による Cu(001)表面上のヘプタヘリセンのキラル識別"、 第65回応用物理学 会春季学術講演会、19a-F210-4、2018 年 3 月 19 日、早稲田大学西早稲田キャンパス.



図2 金属表面で分子をまげて骨格を変える新しい合成反応。下段は実際に得られた ncAFM 像。

図3 ncAFM 探針によるヘプタヘリセ ン単分子の力応答計測(上段)とピック アップ前後の像(下段)

#### 5. 参考文献

[1] Y. Yang *et al.*, *Nat. Photon.* **7**, 634 (2013). [2] J. Vacek *et al.*, *Nanoscale* **7**, 8793 (2015). [3] L. Gross *et al.*, *Science* **325**, 1110 (2009). [4] O. Stetsovych *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, accepted (DOI: 10.1021/jacs.7b08729).

# ヘリオトロンJ装置における Hel 発光分布の トモグラフィー再構築プログラムの開発

川染勇人<sup>1</sup>, 金子高広<sup>2</sup>, 矢野里奈<sup>1</sup>, 津野瀬妃甫<sup>1</sup>, 門信一郎<sup>3</sup>,

金沢友美4,西野信博5,水内亨3

「香川高等専門学校情報工学科
 <sup>2</sup>香川高等専門学校専攻科電子情報通信工学専攻
 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所
 <sup>4</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科
 <sup>5</sup>広島大学大学院工学研究科

#### 1. はじめに

将来の磁場閉じ込め核融合炉において、ヘリウム原子は、核融合反応によって生じる灰であり、核融 合反応を継続的に維持するためにはヘリウム原子を効率的に廃棄する必要がある.そのためにはヘリ ウム原子の周辺プラズマ領域における挙動を明らかにすることが重要であり、分光学的手法による解 析が有効である。分光計測することでヘリウム原子の流速、温度、密度に関する情報を得ることができ る。なおかつ発光位置を特定できれば、二次元や三次元での物理量に関する情報を得ることができる。 そこで、本研究では、ヘリオトロンJ装置において、HeI発光分布の二次元画像復元システムの開発を 目的とする。これまでの研究で、周辺領域におけるヘリウム原子の一次元の侵入長を見積もった。その 結果、発光強度のピークが LCFS(最外殻磁気面)の外に位置して、発光強度が磁束関数として扱えない 可能性があることが分かった。この場合、全ての発光分布パターンを計算することによって CT イメー ジを復元することになるが、それではあまりにも時間がかかりすぎる。そこで我々は、ニューラルネッ トワークを用いて復元画像の絞り込みを行うことを提案した。

本稿では、ニューラルネットワークの学習に必要となる教師データーを作成するためのヘリウム原子輸送に関するモンテカルロシミュレーションコードの開発について報告する。

#### 2. ヘリウム原子輸送に関するモンテカルロシミュレーションコード

エネルギー準位 p にあるヘリウム原子に対して、考慮する原子過程は、電子衝突電離、電子衝突励 起(脱励起を含む)、自然放出である。ヘリウム原子は、真空容器壁面から放出されプラズマ中心部に

向かって進むので原子は電離過程にあり、再結合 過程は考慮していない。シミュレーションは、実際 に分光器が設置されたヘリオトロン J 装置のポロ イダル断面において二次元的に行う。

図1にヘリオトロン J 装置の分光器が設置され た場所におけるポロイダル断面図(左)とその計算 領域(右)を示す。観測ポート部分からのヘリウム 原子の放出はないものとし、LCFSより内側に侵入 したヘリウム原子は電離するものとして計算を終 了する。計算領域のメッシュ数は450×666である。 原子の放出位置は、計算領域の中心から角度 θ を 0 ~360度の範囲で10度ずつ変化させて直線を引き、 壁面に当たったところとして、壁面からの法線方 向を基準として、300Kの熱速度を持たせて、余弦 分布により各位置から10<sup>5</sup> 個放出した。LCFS から



図1 ヘリオトロンJ装置のポロイダ ル断面と計算領域。

壁面までの電子温度と電子密度は、式(1)、(2)であると仮定した。

$$T_e = T_{e0} \exp(C_r - 1)$$
 (1)  
 $n_e = n_{e0} \exp(C_r - 1)$  (2)

ここで、 $T_{e0}$ 、 $n_{e0}$ は LCFS における電子温度と電子密度であり、 $C_r$ は最外殻磁気面を 1、壁面を 0 とした時の媒介変数である。

#### 3. シミュレーション結果

図2にT<sub>e0</sub>を30 eV として、各電子密度における準位 1s3d <sup>3</sup>D の占有密度分布(任意単位)の計算結果の一例を示す。この密度分布は実質的に発光分布と考えて良い。a)ではLCFS 内に侵入する原子数が多く、周辺領域では殆ど発光しておらず、LCFS 内での計算も継続して行う必要があるといえる。b)、c)では、密度増加に伴って最も発光する領域が壁側にシフトしており、LCFS の外側での発光が支配的であることが分かる。



図 2 1s3d <sup>3</sup>D の占有密度分布。計算条件は、a)  $T_{e0} = 30 \text{ eV}$ 、 $n_{e0} = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。b)  $T_{e0} = 30 \text{ eV}$ 、 $n_{e0} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。c)  $T_{e0} = 30 \text{ eV}$ 、 $n_{e0} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。単位は任意である。

#### 4. まとめ

ヘリオトロン J 装置の周辺領域において、モンテカルロシミュレーションによりヘリウム原子からの二次元発光分布を求める計算コードを開発した。ベンチマークの結果、密度が 10<sup>12</sup> m<sup>-3</sup>程度の場合は、 LCFS 内まで計算する必要がること、また、密度が 10<sup>13</sup> m<sup>-3</sup>を越えるような場合は、LCFS の外側での発 光が支配的であることが分かった。今後は、この結果と実験結果からニューラルネットワークにより 二次元画像の復元を行う予定である。

[口頭発表リスト]

- 1. K. Tsunose, M. Kaneko, R. Yano, H. Kawazome, S. Kado, T. Kanazawa, N. Nishino and T. Mizuuch, "Development of a program for tomographic reconstruction of HeI radiation distribution in Heliotron J", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science (Kyoto, Japan, 5-7 September, 2017) ZE29B-22 (ポスター)
- 2. 矢野里奈,金子高大,川染勇人,門信一郎,金沢友美,津野瀬妃甫,西野信博,水内享, "ヘリオトロンJ装置におけるニューラルネットワークを用いた2次元 CT 像の再構築", Plasma Conference 2017 (姫路商工会議所, 2017 年 11 月 20-24 日) 21P-43 (ポスター)

### タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果

佐藤紘一<sup>1</sup>,山下駿斗<sup>1</sup>,廣佐古晃<sup>1</sup>,駒崎慎一<sup>1</sup>,徐虬<sup>2</sup>,藪内聖皓<sup>3</sup>,笠田竜太<sup>4</sup>,木村晃彦<sup>3</sup>

<sup>1</sup>鹿児島大学大学院理工学研究科
 <sup>2</sup>京都大学原子炉実験所
 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所
 <sup>4</sup>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(核破砕中性子源)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が生成する。生成したガス原子は格子欠陥と相互 作用し、脆化やスエリングを助長するため、その相互作用を調べることは大変重要であり、実験やシ ミュレーションによる実験データの蓄積が進められている。タングステンは原子間の結合力が強い一 方で、粒界が弱く、粒界から割れやすい。その性質から構造材料として用いることは現在では考えら れていないが、添加元素を加えることで粒界を強化する研究も進められており、構造材料として使わ れることも想定しておく必要がある。そこで、本研究では、核融合炉や加速器駆動未臨界炉の構造材 料のように水素が発生する環境下で、タングステンの機械的特性変化に及ぼす水素の影響について調 べることを目的とする。

#### 2. 実験方法

(株)アライドマテリアル製の純度 99.95%、厚さ 0.1mm のタングステン板を用いた。その板から図 1に示す形状の引張試験片をレーザー放電加工で作製した。それらの試料に対して、1773K で 1 時間 (再結晶材)、1173K で 1 時間(応力除去材 1)と 1273K で 5 時間(応力除去材 2)の三条件で熱処理 を施した。その後、受入材、再結晶材、応力除去材 1 と応力除去材 2 を 573K で 5.8MPaの水素に 240 時間曝すことで水素チャージを行った。応力除去材 1 と 2 では転位が内部に存在している。その場合 でも水素が試料の深さ方向に対して一様にチャージされていることを理論計算から確認した。その際、 タングステン中の格子間水素の移動の活性化エネルギーとして 0.39eV を用いた。引張挙動と硬さに及 ぼす水素チャージの影響を調べるために、引張試験とマイクロビッカース硬さ試験を行った。引張試 験はインテスコ社製で、500 N のロードセルを持つ装置を使った。ひずみ速度は 2.6×10<sup>4</sup>/s、試験温度 は 298 K(室温)であった。また、マイクロビッカース硬さ試験は押し込み荷重 0.987N、保持時間 10 秒で行った。

#### 3. 結果と考察

図2に水素チャージ前後における受入材、応力除去材1と応力除去材2の引張挙動の変化を示す。 応力除去のための熱処理温度が上昇するとともに、0.2%耐力と引張強さが低下する傾向がみられた。 これは、熱処理温度の上昇によって、転位密度が低下したためであると考えられる。応力-ひずみ曲 線からは、水素チャージによる引張挙動の変化はみられなかった。応力-ひずみ曲線から0.2%耐力と 引張強さを精密に評価しても、水素チャージ後にそれらの値がわずかに下がっている程度で、大きな 変化はみられなかった。なお、再結晶材に対しても引張試験を試みたが、試験用の冶具に試料を取り 付ける段階で破断したため、データを取得できなかった。図3に水素チャージ前後における受入材、 応力除去材1、応力除去材2と再結晶材の硬さの変化を示す。引張挙動と同様に、水素チャージの有無 による硬さの変化はすべての材料でみることができなかった。前節で述べたように、水素は試料内部

に一様に存在すると考えられるため、水素チャージ中に材料内部では平衡状態が成り立っていると仮 定する。その仮定の下では、水素が格子間から転位芯へ移動する速度と、転位芯から格子間に移動す る速度が釣り合う。この条件で計算すると、転位線 2.2mm あたりに1 個の水素原子しか捕獲されない という結果が得られた。転位に捕獲される水素の数が少なすぎたことが、水素チャージによって引張 挙動と硬さに変化がみられなかった原因であると考えられる。タングステンの機械的特性に及ぼす水 素の効果を調べるためには、転位に捕獲される水素数を上げる工夫が必要である。



[論文発表リスト]

K. Sato, H. Yamashita, A. Hirosako, S. Komazaki, Q. Xu, R. Kasada, K. Yabuuchi, A. Kimura, "Effect of Hydrogen on Hardness and Tensile Behavior of Electron-irradiated and Stress-relieved Tungsten", Nuclear Materials and Energy, 投稿中

[口頭発表リスト]

K. Sato, H. Yamashita, A. Hirosako, S. Komazaki, Q. Xu, R. Kasada, K. Yabuuchi, A. Kimura, "Effect of Hydrogen on Hardness and Tensile Behavior of Electron-irradiated and Stress-relieved Tungsten", 第18回 核融合炉材料国際会議, 2017年11月9日, 青森, ポスター

# 溶存ガスの表面誘起水和構造制御による ポーラス電極を用いた高効率 CO2 還元

深見一弘<sup>1</sup>,木下正弘<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

光エネルギーによる二酸化炭素の還元は、将来のエネルギー問題解決の糸口となることが期待され る。これまでにも二酸化炭素の還元によってメタンなどの有機物へ還元する研究が行われてきた。よ り高効率でかつ高速に二酸化炭素を還元するためには、溶存する二酸化炭素の濃度を極限まで上昇さ せることが求められる。しかし、水への二酸化炭素の溶解量には限界があり、飽和状態では炭酸ガス として大気中へと解放されてしまう。その結果、二酸化炭素の還元速度を十分に上げることができず、 この低い還元速度が実用化への大きな課題となっている。本研究では、以下に示す二つのアプローチ によってその課題解決を目指した。

一つ目のアプローチはナノ細孔内における電解液 pH を局所的に制御することを用いるものである。 二酸化炭素は酸塩基平衡によって、塩基性水溶液中では HCO<sub>3</sub><sup>-や</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>として溶存する。これらのイオ ン種をナノ細孔内で濃縮できれば、二酸化炭素還元の高速化に繋がると考えられる。我々は、ナノポ ーラス電極の細孔内では電解液の状態がバルクのそれとは大きく異なることを実験と理論の共同研究 により明らかにしてきた。特に、適切な設計のもとでは溶存するイオン種がバルクよりも高濃度にな り、高い反応速度で電気分解が可能であることを示してきた(*J. Phys. Chem. C 120*, 24112-24120 (2016) や *J. Phys. Chem. C 119*, 19105-19116 (2015) など)。この知見をもとに HCO<sub>3</sub><sup>-や</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の濃縮が可能か検 討するため、先ずはナノ細孔内で局所的に pH 制御が可能か検討した。

二つ目のアプローチは電気化学反応に対して高い安定性を有する新たなナノポーラス電極の作製で ある。我々の共同研究では、シリコンからなるナノポーラス電極をモデル電極に使用した検討を進め てきた。ナノポーラスシリコン電極は水溶液中で比較的不安定であり、長期の安定した二酸化炭素還 元には不向きの電極といえる。そこで、化学的安定性の高いシリコンカーバイド(SiC)をシリコンの 場合と同じ電気化学的手法でナノポーラス化させることを試みた。

#### 2. 実験

比抵抗が  $0.01 \Omega$  cm の p型 Si(100)を HF 電解液中で陽極酸化することでナノポーラスシリコン電極を 作製した。鎖長の異なるアルキルアンモニウムカチオンを含む水溶液を用い、得られたナノポーラス シリコン電極の自然浸漬電位を測定することでナノ細孔内の pH を電気化学的に測定した。一方、SiC の陽極酸化は、低抵抗 n型 Si 上へ SiC を CVD により製膜したウエーハを用いた。SiC の陽極酸化を加 速させる検討においては、Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET: エネルギー理工 学研究所)を使用し、点欠陥を導入した SiC を作製して用いた。

#### 3. 結果と考察

平滑シリコンおよびナノポーラスシリコン電極を用いた際に測定される、各種アルキルアンモニウ ムカチオン存在化での自然浸漬電位経時変化を図1に示す。平滑シリコンを電極に用いた場合、鎖長 の異なるカチオンが電解液に存在しても、測定される電位に明瞭な差は見られない。一方、ナノポー ラスシリコン電極を用いると電位の経時変化に大きな差がみられる。鎖長の短いアンモニウムカチオ ンの場合、自然浸漬電位は当該カチオンを含む塩の添加前後で変動しない(時刻0で塩を添加)。しか し、アルキル基の鎖長が長くなるに従って塩の添加後にみられる電位変動幅が増大した。電位は塩の 添加前に比べて負の値に変動している。電位の定量評価に用いるネルンスト式に従えば、負電位への



図1 平滑シリコン(左)およびナノポ ーラスシリコン(右)を電極に用いた 際に、各種アルキルアンモニウムカチ オンを含む電解液において測定された 電位の経時変化

シフトは電極表面(この系ではナノ細孔内)での電解液が塩 基性にシフトしたことを示している。これに加えて別の光学 的な評価によってもナノ細孔内で電解液が塩基性にシフトし たことを確認できた。純水に当該塩を添加してもバルク水溶 液の pH は殆ど変動しないことから、イオンのサイズ、即ち電 荷密度を制御することによってナノポーラスシリコンの細孔 内における局所 pH が高感度で制御できることが明らかとな った。局所 pH が制御可能となったことから、二酸化炭素溶存 水溶液において、ナノ細孔内で HCO<sub>3</sub> や CO<sub>3</sub><sup>2</sup> が選択的に得ら れる可能性が示唆された。

一方、より化学的安定性の高い SiC のナノポーラス化にも 取り組んだ。化学的安定性が高いことは即ち電気化学的に活 性が低いことを意味する。実際、高純度の SiC を電極として 用い、電気化学特性を評価すると、電気化学反応に起因する 電流は全く流れない。そこで、DuET により SiC へ点欠陥を生 成させ、その電気化学特性を再度評価した。その結果、大幅 な酸化電流の増大が確認され、SiC が電気化学的に活性化した ことが分かった。実際に、酸化電流が一定となるように通電 を行い、通電後の電極表面を走査型電子顕微鏡で観察したと ころ SiC 表面に多数の微細孔が形成していることを確認した。 以上の二つの検討結果を融合させることで、高い耐久性を 有する二酸化炭素還元用ナノポーラス電極の作製に繋がる成





. 1,000×,10.02≠11,57:29.9

図3 DuETにより点欠陥を生成させた SiC を陽極酸化した後の表面電子顕微鏡画像。多数の細孔が確認され、ポーラス化に成功したことがわかる

[論文発表リスト]

Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Yujin Imaoka, Atsushi Kitada, Tetsuo Sakka, Takeshi Abe, Kuniaki Murase, Masahiro Kinoshita, "Dynamic manipulation of local pH within a nanopore triggered by surface-induced phase transition", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16323-16328 (2017). 発行済 (当該号の表紙に採用)

果が得られたものと考えられる。

# ポリマーモノリス材料のナノインデンテーション評価

清水吉彦<sup>1,2</sup>,榊原圭太<sup>1</sup>,辻井敬亘<sup>1</sup>,笠田竜太<sup>3</sup>,小西哲之<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学化学研究所 <sup>2</sup>松本油脂製薬株式会社 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

連続空孔とポリマー骨格が共連続構造を 織りなす高分子多孔体はポリマーモノリス (図1)と呼ばれる。これまでに、高い気孔 率と比表面積を反映した応用、例えば、物質 分離やクロマト分析、リアクターなど、の観 点から、勢力的に研究展開されている。その 有効な合成法として重合誘起スピノーダル 相分離プロセスが注目され、すでに、エポキ シ化合物をベースとした熱硬化反応系(逐次 反応系)が確立されている。筆者らは、この ポリマーモノリスのコンセプトを拡張し、界 面化学的な手法を駆使して今までにない形 態のモノリス材料を創製することに取り組 んできた。例えば、表面スキン層がない高強 度モノリス薄膜ならびにモノリス粒子の開 発に成功している。前者はリチウムイオン二



図1. モノリスの共連続構造

次電池用セパレータに、後者は分離材応用に利用されつつある。

本研究は、このポリマーモノリスの微細構造を表面テクスチャーに見立て、機械要素の摺動材料に 適用することを試みた。機械工学の観点での表面テクスチャーが数 µm であるのに対して、本材料は簡 便なプロセスでサブ µm オーダーで制御可能な点が魅力と言える。モノリスのトライボロジー応用を検 討するうえで、材料基板や保持潤滑液の影響を含めた薄膜モノリスの摩擦・力学特定を理解すること が重要である。そこで、ポリマーモノリスの細孔径、空隙率・厚さおよび材料基板が力学特性に与え る影響を評価するべく、ナノインデンテーション測定を行った。

#### 2. 実験

**モノリスサンプルの作製** モノリス重合液として、孔形成剤に poly(ethylene glycol)、架橋剤に 1,3-bis(*N*,*N*'-diglycidylaminomethyl)cyclohexane (BACM)、エポキシモノマーに 4,4-methylene bis(cyclohexylamine) (TETRAD-C)を用いた。粗面化した SUS 基板の上にディップコート法によりモノリス重合液を塗布した。その際、液だれを抑制すべく重合液の増粘性を高める意図でシリカ粒子を添加した。また、膜厚を薄くするために揮発性溶媒 (acetone)を重合液に添加した。引き上げ速度 5~50 µm、シリカの重合液に対する重量比 2~3.5%、acetone の重合液に対する重量比 5~20%でコート後、110℃のオーブンで1時間熱硬化し、孔形成剤を除去することでモノリス構造を有する薄膜を作製した。

**圧縮試験** 直径 30 mm、厚さ 2 mm、60、 30µm のものを使用し、対向面として曲 率半径 7.79 mm のガラスレンズを用い、 40 N/min の速度で押し込み試験を行っ た。細孔内を潤滑液で満たした効果を確 かめるために、モノリスの細孔内部をイ オン 液 体 ( DEME-TFSI: *N*,*N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis (trifluoro methane-sulfonyl) imide)で完全に満たした。また、測定の 際は、潤滑液による浮力の影響を無視す るために、レンズを液と接触させた状態 でゼロ点補正をしてから測定を行った。

#### 3. 結果と考察

モノリス薄膜の作製 重合温度を変化 させることにより、平均細孔径を約1.5 µm~0.3 µm に変化させるとともに、図 2のような共連続構造を有する膜を得 ることに成功した。シリカ添加により液 粘度を向上、液だれを防止するとともに、 アセトン希釈によりコーティング液の粘 度を一時的に下げることで薄膜化を達成 できた。

モノリス薄膜の力学特性 図3に、厚さ 2mmと150µmのモノリスに潤滑液を真空 含浸して測定した変形・荷重曲線を示す。 その結果、細孔内流体抵抗の影響を受け 高粘性液ほど圧縮弾性率は大きくなった。 一方、厚膜(バルク)系と薄膜系を比べ ると、初期弾性率はほぼ等しいが、後者 では膜厚の1/3 程度を圧縮すると、下地 SUS 基板の影響を受け、見かけの弾性率 が大幅に増大し、圧縮変形が抑制される



 $\boxtimes$  2. FE-SEM images of the top surface of monolith thin films prepared at 100 °C (a,b) and 130 °C (c,d). The thickness of the films: 60 µm for (a) and (c), and 30 µm for (b) and (d).



 $\boxtimes$  3. Load-displacement curves.

ことがわかった。本研究で明らかとなった上述のモノリス膜の特性は、ソフトな機械摺動システムを 構築する上で重要な知見となった。

#### 4. 謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点(ZE29B-25)の支援を受けて遂行した。ここに深く 感謝の意を表する。

[口頭発表リスト]

1) 清水吉彦、榊原圭太、辻井敬亘、"バクテリアセルロースで補強された重合誘起相分離型ポリマーモノリスのトライボロジー特性"、セルロース学会第24回年次大会,岐阜 (ポスター)

### ヘリオトロンJにおける高速軟X線カメラによる バルーニングモードの研究

武村勇輝<sup>1,2</sup>,大舘暁<sup>1,2</sup>,山本聡<sup>3</sup>,水内亨<sup>3</sup>,岡田浩之<sup>3</sup>,小林進二<sup>3</sup>,鈴木康浩<sup>1,2</sup>,坂東隆宏<sup>2</sup>

<sup>1</sup>核融合科学研究所、自然科学研究機構 <sup>2</sup>総合研究大学院大学 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

基幹的なゼロエミッションエネルギー源として期待される磁場閉じ込め核融合では、燃料となる水 素に外部から高いエネルギーを与えプラズマ化することで、その熱運動を利用して効率的に核融合反 応を起こすことが考えられている。そのプラズマは数百万度を超えるような高エネルギー(高温)を 有する荷電粒子の集合体であり、その電磁的性質から電場や磁場によって外部制御が可能である一方、 構成粒子相互の電磁力による自己組織化といった性質を本質的に持つ。そのため、高温プラズマの振 る舞いを理解し、効率よく制御・活用することで、高温プラズマを用いた核融合発電やエネルギー媒 体への応用が期待でき、ゼロエミッションエネルギー開発に貢献できるものと思われる。

本研究では、プラズマの高圧力化による高性能化時に発現することが理論的に予想され、且つ、プ ラズマ閉じ込めへの影響が問題視されている微細な空間構造を有する電磁流体波(MHD)振動現象の 物理機構の解明、そして、その安定化とプラズマに与える影響の最小化を目指している。そこで、微 細かつ高速な振動現象の可視化を目的として、高速度カメラを活用することで、高温プラズマから放 射される軟 X 線の振動現象の二次元イメージング法を開発することを第一目標としている。

ヘリオトロンJは高い MHD 安定性を有するよう設計された装置であり、多くの条件において予測通 り波数が低い MHD 不安定性は発生していない。しかしながら、CAS3D コードを用いた巨視的理想 MHD 安定性解析によれば、中心ベータ値 0.8%の低ベータプラズマであっても、高い波数を有するバ ルーニングモードが不安定になることが予測されている[O. Yamagishi et al., Physics of Plasmas 9 (2002) 3429]. このとき、径方向変位の振幅はコーナー部のトーラス外側の周辺部に局在化しており、n=50 (n はトロイダルモード数) の径方向変位の振幅が最大となる。このようなバルーニングモードを観測す るには、トロイダル方向に高い空間分解能を持つ新たな計測が必要である。

#### 2. 大型ヘリカル実験装置での軟 X 線計測カメラとバルーニングモードの観測

ヘリオトロンJと同じヘリオトロン配位である大型ヘリカル実験装置(LHD)では、コア密度崩壊 と呼ばれる崩壊現象の前兆振動はバルーニングモードであると考えられている[S. Ohdachi et al., Nuclear Fusion **57** (2017) 066042]。前兆振動の径方向分布を計測すると、弱磁場であるトーラス外側の ほうが強磁場であるトーラス内側よりも揺動振幅が大きく、非対称な分布になっていた。これはバル ーニングモードの典型的な特徴の一つである。さらに、この前兆振動のトロイダル方向の分布を計測 するために、軟X線計測器の開発を行ってきた[Y. Takemura et al., Review of Scientific Instruments **85** (2014) 11E410]。約 10 kHz と比較的高速の前兆振動は、1 ピクセルの面積が小さい CCD イメージセン サでは検出できないため、時間応答が良い大口径の 10 mm×10 mm シリコンフォトダイオードの 6×8 アレイを検出器とした。この検出器を用いたピンホールカメラの時間分解能は、プリアンプや ADC に より 50 kHz まで制限されているが、前兆振動は十分計測可能である。LHD におけるコア密度崩壊の前 兆振動のトロイダル方向の構造はこのピンホールカメラにより明らかになった。

#### 3. Heliotron J における軟 X 線計測カメラ開発とバルーニングモード計測

本研究ではこの軟 X 線カメラをヘリオトロン J に移設して、短波長 MHD 揺動の空間構造を明らか にすることが目的である。最終的には、ヘリオトロン J で励起すると予想されているバルーニングモ ードを計測するために、計測視線をコーナー部のトーラス外側の周辺部に配置するが、まずは、ヘリ

オトロンJで既に観測されている長波長 MHD 揺動を対象にピンホールカメラの性能を試験する。その ために、プラズマ全体を計測できるように計測視線を決めた。図1にヘリオトロンJのコーナー部に おけるポロイダル断面と計測視線を示す。

平成 28、29 年度はヘリオトロン J に軟 X 線検出器を取り付けるための真空容器を設計した. 今回、



図1 (上部) ヘリオトロンJコーナー部にお けるポロイダル断面図。矢印以下が今回新たに 設計した真空容器。赤線は二次元アレイの視野 を示している。点線は真空の最外殻磁気面を示 しており、標準磁場配位(中バンピー配位)は 青、高バンピー配位は赤、低バンピー配位は黄 緑に対応している。(下部) ICF253 付き直管 を上から覗き込んだときの軟 X 線検出器。小 さいセルが個々のシリコンフォトダイオード に対応する 設計した真空容器は図1の矢印より下の部分であ る。真空容器はゲートバルブに取り付けるため、 機器側で真空度の低下が生じたとしても装置側に 影響を与えない。真空容器の下にはレーストラッ ク状のトロイダルコイル間サポートがあるが、サ ポートと真空容器は干渉しないことは確認してあ る。ピンホール部は穴があいた平板を真空容器に 固定しているため、穴の位置や大きさが異なる平 板と交換することで視線を容易に変更できる。ピ ンホール部には、可視光を通さずに、プラズマ周 辺部から放射される低エネルギーの光が透過する ように、200eV 以下で高い透過率を有している厚 み 0.15 µm ジルコニウムのフィルターを取り付け る。現在、真空容器の設計と製作は完了している。

平成29年度はデータ収集系など、ピンホールカ メラの周辺機器についての検討を進めた。 LHD では LHD のコイルから 10 m 以上離れた位置のポ ートに検出器を設置していたこともあり、検出器 周辺は漏れ磁場が小さく、検出器のすぐ近くに ADC を設置することが可能であった。しかしなが ら、ヘリオトロンJでは、ポートがヘリオトロンJ のコイルから近く、また、漏洩磁場が大きいため、 ADC を検出器の近くに置くと磁場の影響が現れ る可能性がある。 そこで、ADC のための磁気遮 蔽シールドの検討を行った。あるいは、コイルか ら離れた位置に ADC を置くことを検討している. その場合、検出器から ADC まで長距離伝送になる ため、SN 比が低下する可能性がある。ノイズ対策 の一つとして絶縁アンプの設置があるが、48 チャ ンネル分の絶縁アンプは非常に高額であるため、 マルチプレクサ回路の使用を検討している。マル チプレクサ回路は、多チャンネルを1チャンネル にまとめて伝送することが可能で、各々のチャン ネルの信号の時刻は厳密にはずれるが、絶縁アン プの数を減らすことができる。 平成 30 年度も継 続してピンホールカメラの周辺機器についての検 討を行い、ヘリオトロンJの大気開放の期間中に、 ピンホールカメラを設置する予定である。実際に ヘリオトロンJの実験期間中に検出器から ADC ま で信号を長距離伝送したときの SN 比を調べて、 ノイズ対策が必要であるか確認する。
# 低放射化フェライト鋼の照射下ミクロ構造変化の応答性に関する 計算機シミュレーション研究

渡辺淑之<sup>1</sup>, 森下和功<sup>2</sup>, 中筋俊樹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構 核融合エネルギー研究開発部門 <sup>2</sup>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. 目的

低放射化フェライト鋼は核融合炉ブランケット構造機器の候補材料として開発が進められている。 核融合炉が存在しない現時点における材料照射データの取得は、原子炉やイオン加速器などの"代替" の照射施設(照射場)に限定されている。しかしながら、代替照射場と核融合中性子(14 MeV)照射 場では、はじき出し欠陥生成速度(dpa/s)や核変換ヘリウム生成速度(appmHe/s)などの照射条件が オーダーレベルで異なっている。従って、既存の材料照射データを核融合原型炉の材料設計や寿命評 価に効果的に活用するためには、材料挙動の照射条件依存性を機構論的に明らかにしておく必要があ る。本研究では低放射化フェライト鋼のブロック組織を対象とし、その照射下挙動の照射条件依存性 を明らかにすることを目的としている。

#### 2. 手法

代表的な照射欠陥である転位ループ(自己格子間原子の集合体)及びヘリウムキャビティ(空孔集 合体またはヘリウムとの複合体)を対象とし、照射欠陥形成に対するヘリウム効果を理論的に評価し た。具体的にはまず、転位ループ並びにヘリウムバブルの形成自由エネルギーを温度及び構成欠陥 (SIA、空孔、ヘリウム原子)の個数の関数として記述した。ここでは線形弾性論に基づいた連続体モ デルを採用し、材料物性値の実験値や単独欠陥の形成エネルギーの理論解析値を用いた。算出した形 成自由エネルギーの温度依存性は比較的低く、さらに0Kでの点欠陥結合エネルギーは古典 MD の計 算結果とも良い一致を示した。続いて、導出した欠陥エネルギー情報を反映した反応速度論モデルを 構築し、各種欠陥濃度の時間変化式を記述した。ここでは照射条件を 300~600℃、10<sup>6</sup>~10<sup>3</sup> dpa/s, 0 ~10<sup>4</sup> appmHe/s の広範囲で変化させてキャビティ形成挙動を評価した。

#### 3. 結果·考察

図1の(a), (b)はそれぞれれ反応速度論解析により得られた各温度におけるキャビティスエリング(キャ ビティの存在に起因した材料の体積膨張)のはじき出し欠陥生成速度依存性及び核変換ヘリウム生成 速度依存性の結果をプロットしたものである。スエリングには照射場固有のピーク温度が存在してお り、ピーク温度は dpa/s または appmHe/s の増加に伴い高温側にシフトしている。これは、本来(非照 射環境下)であれば温度上昇に伴い不安定化するキャビティに対して、照射環境下では大量に生成し た点欠陥(空孔、ヘリウム原子)が流入することでキャビティの熱的安定度が上昇し、結果的にキャ ビティの核生成が促進されることに起因している。また、キャビティの数密度と平均径についてはキ ャビティの個数が増えるに連れて平均径は小さくなっており、反対に個数が少なくなるに連れて平均 径は大きくなっていた。これは、キャビティの個数とサイズの両方が比較的高い状態においてスエリ ングが最も顕著になることを示しており、上記の計算結果の傾向は原子炉やイオン加速器による照射 実験結果と良い一致を示した。





図1 各温度におけるキャビティスエリングの dpa/s 依存性(a)及び appmHe/s 依存性(b)

4. まとめ

本研究では、金属材料の照射下ミクロ構造変化を対象とし、欠陥エネルギー情報に基づいて欠陥集 合体臨界核を照射条件に応じて理論的に定義する核生成モデルを導入した照射欠陥解析コードを構築 することにより、キャビティ形成挙動に対するヘリウム効果の基礎的知見を取得した。今後は、転位 ループを含めた照射欠陥形成挙動の照射条件依存性の系統的評価が必要になる。

[口頭発表リスト]

- 渡辺淑之,安堂正己,濱口大,谷川博康,「幅広いアプローチ(BA)活動における低放射化フェライト鋼の核融合中性子照射効果予測技術開発について」,第13回量子エネルギー工学フォーラム,2017年8月24-25日,青森県六ヶ所村文化交流プラザ(ポスター)
- Y. Watanabe, K. Morishita, T. Nakasuji, "Computational study of microstructural evolution of RAFM steel under irradiation", 8th International Symposium of Advanced Energy Science ~Frontiers of Zero Emission Energy~, 6<sup>th</sup> Sep 2017, Kyoto, Japan (ポスター)
- Y. Watanabe, K. Morishita, M. Ando, H. Tanigawa, "Multiscale Modeling of Helium Effects on Microstructural Evolution of RAFM-Steel: Reaction Rate Theory Based Analysis", International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-18), 5-10<sup>th</sup> Nov 2017, Aomori, Japan (口頭)

### 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

板倉隆二1,乙部智仁1,赤木浩1,中嶋隆2

<sup>1</sup>量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 序

原子力エネルギー分野において、廃炉処置における切断技術など、レーザーが貢献できることは少 なくない。特に、高効率なレーザー加工技術は原子力分野に留まらず、大きな期待が寄せられ、レー ザープラズマの特性をよく理解し、電子励起から原子間の結合切断までのプロセスを高効率に行うこ とが求められている。経験的に加工方法を決めるのではなく、反応機構の理解に基づいた方法論の構 築が求められている。

我々は、反応や物性を支配する根本的な要因である電子ダイナミクスの解明を目指し研究を進めて きた。また、超短パルスレーザー技術の進歩に伴い、高次高調波発生を利用して真空紫外パルスが容 易に得られるようになった。高強度レーザーパルスを用いて電子励起ダイナミクスを制御するために は、電子ダイナミクスおよび電子から原子の振動へのエネルギー分配を実時間観測することが望まれ る。本研究では、(1)光電子角度分布による強レーザー場中 Kr 原子の電子励起過程の解明、(2)真空紫 外パルスを用いた時間分解反射分光を用いた強励起固体表面の電子励起およびその緩和過程、特に、 溶融石英や透明有機材料などのアブレーションに至るまでの動力学機構の解明、さらに、真空紫外プ ローブ光の波長を 160 nm から 133 nm へと短波長化を行った。

#### 2. 高強度紫外レーザー場中における Kr の異常な光電子角度分布の解析

紫外域(*λ*~398 nm, 50 fs)の強レーザー場中におけるKr 原子の多光子イオン化について光電子3次 元運動量分布測定を行った。レーザーのピーク強度が 8 から 39 TW cm<sup>-2</sup> へ増加するとレーザー偏光 に対して垂直な方向へと光電子放出が促進される特異な角度分布が観測される。この測定結果は、す でに報告済みであるが、新たにスピン軌道相互作用を考慮に入れた時間依存密度汎関数法による第一 原理計算を行い、実験結果と比較し、考察を行った。今回の計算結果は、観測された垂直方向への光 電子放出を示さなかった。そのため、今回計算に取り込んでいない共鳴励起の寄与や自動イオン化の ような長寿命の過程に原因があるものと考えられる。特異な角度分布を示す光電子エネルギーは自動 イオン化準位と一致すること、さらには、5 光子イオン化のみで観測され越閾値イオン化では観測さ れないことからも、レーザー強度に応じたエネルギーシフトによる共鳴が引き金となって自動イオン 化が起きているものと結論した。[発表論文 (i)]

#### 3. 時間分解真空紫外反射測定における強レーザー場中透明固体材料の時空間ダイナミクス

フェムト秒レーザーパルスを固体材料に集光照射すると、非熱的な高精度加工が実現する。我々は、 レーザーによる電子励起から膜剥離に至るエネルギー移動、緩和、さらには体積膨張などの時空間ダ イナミクスを明らかにするため、近赤外のフェムト秒強レーザーパルスをポンプ光とし、真空紫外 (VUV)パルスをプローブ光とした時間分解反射測定を行ってきた。本年度は、VUV 反射パルスの空 間強度分布に着目し、強レーザー励起された透明固体材料の時空間ダイナミクスについて調べた。

フェムト秒レーザーパルス(λ~795 nm, 80 fs)をXe原子ビームに集光し、高次高調波を発生させた。 5次高調波(5ω: 160 nm, 20 fs)を誘電体多層膜ミラーにより反射・分離し、透過した基本波(ω: λ~795 nm)の光学遅延を制御した後、5ωとωとを再び同軸に合わせ、入射角~55°、P偏光として試料基板(溶融石英(FS)およびポリエチレンテレフタレート(PET))へと集光した。測定中、試料基板の新しい表面にレーザーパルスが照射されるように、2次元電動ステージを用いて試料を平行移動させた。試料表面にて反射されたプローブ光は瀬谷波岡型分光器の入射スリットへ像転送され、分光器の出射口にMCPおよびフォスファースクリーンを設置し、スクリーン上に蛍光として現れる5次高調波のスペクトルと縦方向の空間分布の2次元分布をCCDカメラによってシングルショット測定した。ポンプ光 のフルエンスは FS のアブレーション閾値 (3.3 J/cm<sup>2</sup>) をわずか に超える程度とし、FS と PET への照射は同じ条件である。

得られた時間分解反射率の空間分布(縦方向)の2次元プロットを図1a, lb に示す。遅延時刻 $\tau = 0$ 付近の立ち上がりを図 lc に拡大表示した。FS、PET 両方とも反射率が急峻に増加し、 100 fs 程度でピークに到達することがわかる。さらに詳細を見る とPET の方が、早い時刻から立ち上がりが始まる。このことは、 PET が 4.4 eV、FS は 9 eV 程度であるバンドギャップの違いを 反映していると考えられる。励起に必要な基本波の光子数は、そ れぞれ、3光子と6光子と大きく異なる。励起に必要な光子数が 多い FS の方がポンプ光のピーク時刻付近に励起確率が集中し、 立ち上がりの傾きは急峻になる。

反射率の減衰についても、PET の方が早い。この減衰は、ア ブレーションの前駆的に体積膨張が起こり、電子密度が低下する ことに起因すると考えられる。FS は質量数の大きな Si 原子を含 み、密度も PET の 1.27 g/cm<sup>3</sup> に対し、FS は 2.20 g/cm<sup>3</sup> と重い。 この重さの違いが体積膨張の速度を決め、観測された減衰の時間 と関連していると考えられる。

空間分布について詳細を見ると、FS、PET ともに、主たる信 号の上部に減衰時間の長い成分(赤線で囲まれた部分)、があり、 緩和時間の異なる2つの成分が存在することがわかる。この2成 分は、(1)強レーザー励起によって膜剥離が起こる領域と(2)励起



図1 時空間分解真空紫外反射強 度.(a)溶融石英.(b)ポリエチレン テレフタレート.(c)空間分布を積算 した反射強度変化の立ち上がり.

後も剥離等が起こらず、表面が残留する領域の2つの領域をプローブしたものと考えられる。この2 つの領域は、減衰時間だけでなく、信号の立ち上がり時間も異なる。上部の長寿命の領域は立ち上が り時間も遅く、励起表面の曲率の変化を反映しているものと考えられる。実際、信号の立ち上がり時 間は空間位置によって変化しており、表面の膨張による反射光の広がり角度が変化していることによ り説明できる。

本計測装置において短波長領域におけるパルス波形の位相計測ができることを実証するため、また、 異なる電子密度のプラズマプローブができるようにするため、プローブ光の短波長化も進めた。チタ ンサファイア基本波に対して、BBO 結晶を用いて 2 倍波 (2ω: 400 nm)を取り、それを Xe ガスに集光 し、2ω の 3 次高調波、計 6 次高調波 (6ω: 133 nm) を発生させた。この 6ωプローブ光を用いた FS の 時間分解反射測定を行い、現在、解析を進めている。

[論文発表リスト]

(i) M. Nakano, T. Otobe, and R. Itakura, "Anomalous photoelectron angular distribution in ionization of Kr in intense ultraviolet laser fields", Phys. Rev. A, **95**, 063404-1-8 (2017). 発行済

[口頭発表リスト]

(ii) R. Itakura, "Spatio-temporal diagnosis of laser-plasma formation on transparent solid probed by VUV reflection", 招待講演、The 8th Shanghai Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, 2017 年 5 月 28, 29 日, Dunhuang Hotel(中国 敦煌).

(iii) R. Itakura, H. Akagi, Y. Wada, and T. Otobe, "Time-resolved VUV reflection spectroscopy for spatio-temporal diagnosis of ultrafast plasma formation", The 6th Advanced Lasers and Photon Sources, 2017 年 4 月 18-21 日, パシフィコ横浜.

(iv) 板倉隆二、「時間分解反射分光によるレーザープラズマ観測」、光・量子ビーム合同シンポジウム 2017, 2017 年 5 月 9, 10 日、大阪大学銀杏会館.

(v) R. Itakura, H. Akagi, Y. Wada, and T. Otobe, "Time-resolved VUV reflection spectroscopy for spatio-temporal characterization of ultrafast plasma formation", CLEO/ Europe-EQEC 2017, 2017 年 6 月 25-29 日、新ミュンヘン国際見本市会場 (ドイツ・ミュンヘン).

# ナノインデンテーション試験法を用いた MEMS 用シリコンの機械特性評価に関する研究

中田隼矢<sup>1</sup>, 笠田竜太<sup>2</sup>, 小西哲之<sup>3</sup>

<sup>1</sup>岐阜大学教育学部 <sup>2</sup>東北大学金属材料研究所 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 背景

我が国では、本年11月に宇宙活動法が施行される見込みである。これに伴い、民間のロケットビジ ネスが本格的に解禁され、安価な小型ロケットの開発が進み、小型人工衛星の需要が拡大すると想定 されている。人工衛星を小型化する利点は、打ち上げ費用や製作費用の大幅なコストダウンであり、こ れを実現できたならば複数の人工衛星の同時運用、従来難しかった途上国での人工衛生導入が促進し、 観測領域の拡大や観測対象の多様化により、環境対策等への寄与が期待される。人工衛星の小型化実 現に有効なのが、スマートフォン等で利用されている微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems: MEMS)をセンサとして利用することである。人工衛星には、その制御や観測のために、様々 なセンサが搭載されているが、従来の専用設計のセンサは高額であるため、開発費用増加をまねいて いた。もし、民生用の MEMS を人工衛星用センサとして利用できたならば、人工衛星の開発コストの 削減と大幅な小型化の実現が期待される。しかし、過酷な宇宙環境で MEMS を使用した場合、様々な 問題が生じることが懸念され、その一つが宇宙線による照射損傷である。MEMSの構成部材には Si を 用いることが多いが、照射損傷によってその機械特性に変化が生じた場合、センサとしての当初の設 計性能を維持できない可能性がある。しかし、Si の照射効果と機械特性に関する研究例はごく僅かで ある。そこで本研究では、照射効果による Siの機械特性変化の評価を目的とし、イオン照射に伴う Si の機械特性変化をナノインデンテーション試験法によって評価する。昨年度は、単結晶 Si の非照射材 をナノインデンテーション試験に供し、脆性材料である Si に対する最適な試験条件を検討した。この 結果をもとに、イオン照射材をナノインデンテーション試験に供したので、その結果を報告する。

#### 2. 実験方法

ミラー指数 (100) の厚さ 0.2 mm の単結晶 Si ウェハより、ダイシングソーを用いて 2 mm 角のサンプ ルを切り出し、供試材とした。イオン照射は、東京大学重照射研究設備 HIT で 2.8 MeV の Fe<sup>2+</sup>イオン を 0.1~5 dpa の範囲で照射した。イオン照射後、Agilent Technologies 社製 Nano-Indenter G200 を用い て、押込み荷重 30 mN でナノインデンテーション試験に供した。圧子にはバーコビッチ型を用い、圧 子の稜線が<110>を向く条件で試験を実施した。脆性材料である Si をナノインデンテーション試験に 供した場合、劈開破壊が発生し、強度評価を単純に行うことは難しくなる。そこで本研究では、昨年度 実施した非照射材を用いた予備試験の結果から、大きな破壊が発生しなかった上記条件を試験条件と して採用した。

#### 3. 実験結果

非照射材に加え、0.1 及び5 dpa 照射材のナノインデンテーション試験で取得した荷重-変位曲線の代 表例を図1に示す。また、非照射材は3回、照射材は各6回試験に供したことから、マルテンス硬さ の平均値とその標準偏差をエラーバーで示した結果を図2に示す。イオン照射に伴い試験結果は大き く変化し、非照射材と比べて0.1 dpa の照射では硬化が生じ、5 dpa の照射においては、僅かではある ものの非照射材よりも軟化を示した。0.1 dpa の荷重-変位曲線の除荷時に生じている変位の急激な低 下は Pop-out と呼ばれる現象であり、変形に伴う相変態に起因する<sup>1)</sup>。一方で、照射量が大きくなる5 dpa では、Pop-out は発生しないものの、軟化が生じていた。これは、照射損傷によってアモルファス

化が生じた可能性がある。Pop-out の発生が照射量に依存する要因については、今後、微細組織観察等 によって明らかにしていきたい.

図3に、ナノインデーション試験で計測した弾性率の平均値と標準偏差を示す。非照射材と比べて、 照射材の弾性率は低下する傾向にあり、照射量0.1 dpa ではややバラツキが大きくなった。Si を MEMS 用の部材として使用した場合、弾性域の範囲でSi 自体が変形し加速度等を計測する。そのため、照射 に伴い弾性率が変化するならば、センサとしての計測値も変化する可能性がある。よって、宇宙線に曝 される環境で MEMS を使用する場合は、設計性能を維持できないことが懸念されるため、引き続き調 査を進めていきたい。

#### 謝辞

イオン照射にご協力いただきました、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の叶野翔助教に深く 謝意を表す。





図1 非照射材、及び2.8MeV Fe<sup>2+</sup>を照射した単結晶 Siの押込み荷重—押込み変位の関係

図 2 非照射材、及び 2.8MeV Fe<sup>2+</sup>を照射した
 単結晶 Si のマルテンス硬さ





1) R. F. Cook, G. M. Pharr, J. Am. Ceram. Soc., 73, 4 (1990) 787-817.

### EB ウイルス EBNA3C の NLS と輸送因子の構造機能相関

松田剛<sup>1</sup>, 今留謙一<sup>1,2</sup>, 片平正人<sup>3,4</sup>, 永田崇<sup>3,4</sup> <sup>1</sup>国立成育医療研究センター・研究所・高度先進医療研究室 <sup>2</sup>国立成育医療センター・病院・高度感染症診断部 <sup>3</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>4</sup>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を可能にする有用な酵素および化合物を産生する微生物や植物の代謝 能を増大させるためのプラットフォーム技術の創製が望まれている。本研究では、高効率なプロモー ターやスーパーエンハンサー、高活性化型コアクチベーターおよび効率的な核移行戦略の開発を行う。 そこで、我々が発見した新規核局在化シグナル(NLS4)を有する EB ウイルスのコアクチベーター EBNA3C について構造機能相関解析を行い、機能発現機構を解明することで、その応用、適用に向け た道筋をつける。EB ウイルスの核タンパク質の一つである EBNA3C は様々な宿主因子と相互作用し、 アポトーシスや細胞周期を制御し、感染細胞を増殖させ腫瘍化を促進させる。これらの機能発現には 核移行が必須であり、EBNA3C はコアクチベーターとしてプロモーター領域やスーパーエンハンサー 領域に存在する。EBNA3C には複数の NLS が存在する。我々が発見した NLS4 は通常あまり使われて いないが、ある宿主因子との共発現により、この NLS4 を使った EBNA3C の核局在が著しく上昇する ことを見出した(論文未発表)。このことから、宿主因子との相互作用の結果、普段隠れている NLS4 が構造変化によって露出したという仮説を立てた。今回はまず、この仮説を検証することを目指した。

大腸菌による新規 EBNA3C NLS4 を含む可溶性領域 (NLS4 領域: 残基 500 - 552) のタンパク質発現 および精製を行った。GST 融合タンパク質として発現させた NLS4 領域は GST(26kDa)+NLS4 領域 (6kDa)の約 32kDa の予定分子量となったが、GST を除去後の精製物は主に約 24kDa で、一部が約 12kDa となり 4 量体あるいは 2 量体の形成が示唆された。NLS4 領域の 2 次構造を Jpred4 プログラムで予測し た結果、NLS4 以外の領域に 2 本の  $\beta$  ストランドと NLS 領域に 1 つの  $\alpha$  へリックスが存在する可能性 があることがわかった。この NLS4 領域について NMR 実験を行い、以下のことが明らかとなった。1) 1D<sup>1</sup>H(CLEANEX-PM) 測定によって 8-8.5 ppm 付近に水素結合の形成を示すシグナルが観測された。 これにより、実際に何らかの構造が形成されていることがわかった(図 1 )。2) 1D<sup>1</sup>H NMR スペクト ルのアミドプロトン化学シフト領域を見ると、9 ppm 近傍にはシグナルがなく、7 ppm 近傍にシグナル が観測された(図 2)。前者は、二次構造のうち $\beta$ シート領域に含まれるアミドプロトンに特徴的な化 学シフト領域である。一方、2D<sup>1</sup>H-NOESY スペクトルでは、7 ppm 付近に高磁場シフト したメチル基由来のシグナルが観測された(図 2 )。これにより、疎水性コアが形成されることが示 唆された。実際に、NLS4 領域は 3 つの芳香族アミノ酸と複数の脂肪族アミノ酸を有している。

本研究から、新規 NLS4 とその近傍領域は α ヘリックスと疎水性コアを形成していることが強く示唆された。このことは機能実験より明らかとなっていた、EBNA3C は通常他の NLS を優先して使用しているということ、さらに上記仮説をも支持していると考える。ここで以下のモデルを提唱する。通常 NLS4 は、 α ヘリックスと疎水性コアを形成することによって閉じた構造になっている。しかし、他の因子との相互作用に伴って構造変化し、開いた構造になり、それによって輸送因子へのアクセス

が出来るようになる(図3)。本研究で得られた知見は、微生物や植物のプロモーターを活性化する ための高活性化型コアクチベータ開発の分子基盤となる。





[口頭発表リスト]

Go Matsuda, Takashi Nagata, Masato Katahira and Ken-ichi Imadome, "Structure-function relationship of Epstein-Barr Virus EBNA3C NLS and transport receptor", 3, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, 5-7 Sept.2017, KyotoUniversity, Uji Campus, Kyoto, Japan, poster

# GRP-tag アフィニティーシステムを利用した 人工マルチドメイン型固定化酵素の低コスト生産

堀内正隆<sup>1</sup>, 永田崇<sup>2</sup>, 片平正人<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海道医療大学薬学部 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

化学合成されたアゾ染料は、衣類のみならず、食料や化粧品などの染色に用いられており、自然環 境中での安定性が非常に高いことが知られている。そのためアゾ染料の廃液処理には、凝集沈殿や熱 分解など、エネルギー、環境負荷、コストの高い方法が使われている。これらに代わる次世代のアゾ 染料の分解法として、アゾ基切断酵素であるアゾレダクターゼを含むバクテリアによる、生化学的な 分解法があげられる。しかしながら、菌体をバイオリアクターなどでそのまま利用した場合、廃液の 分解後の溶液中には、アゾ染料に由来する分解産物以外にも、菌体の生存に必要な培地成分や代謝産 物が混入するため、分解産物を再び化学合成の原料として再利用するのに高度な精製が必要となる。

そこで我々は、アゾレダクターゼ (AZR) およびその補酵素である NADPH の再生酵素群のみからな る、アゾ染料分解システムについて研究を行っている。これまでに、独自に開発したカードランシー トに固定化した組換え酵素群を用いて、アゾ染料の分解産物の再利用が容易な、低コスト連続分解シ ステムを構築することに成功している(図1)。本共同研究では、これらの酵素群を1本の人工マルチ ドメイン化酵素とすることで、基質の局所濃度の向上をはかり、各酵素を単独で使用するときよりも 効率のよいアゾ染料分解系を開発することを目的としている。

人工マルチドメイン化酵素の研究を進めるのにあたり、単一容器内で起こる複雑な反応を、同時かつ詳細に解析する方法が必要となる。この解析にふさわしい方法として、我々は NMR 法を導入することにした。その第一歩として、今年度は各酵素の基質およびその分解産物について、多次元 NMR 法を利用してシグナルの帰属を行った。



図1 解糖系酵素 (GLK および ZWF) およびアゾレダクターゼ (AZR) によるアゾ染料の連続分解システム

表1に、今回NMR法で測定した試料の組成を記した。試料#1は、代表的なアゾ染料であるMethyl Red とその連続分解に必要となる酵素群および基質がすべて含まれており、0~60分までの基質の経時変化 を15分おきに測定するために用いられた。試料#2は、NADPH再生系に関する酵素のうち、glucokinase (GLK)のみを含み、GLKによって変化する物質を同定するために用いられた。また、試料#3は、glucose 6-phosphate 1-dehydrogenase (ZWF)によって変化する物質を同定するために用いられた。

表1 Methyl Red の連続分解系に含まれる物質の NMR スペクトルの帰属に用いた試料と組成

	#1	#2	#3
Glucokinase (GLK)	0	0	_
Glucose-6-phosphate 1-dehydrogenase (ZWF)	0	—	0
Azoreductase (AZR)	0	-	_
10 mM Tris-HCl, pH 8, 150 mM NaCl, 5 mM MgCl <sub>2</sub>	0	0	0
5 mM ATP	0	0	0
5 mM Glucose	0	0	0
0.5 mM NADP+	0	0	0
5 mM Methyl Red	0	0	0
Heat-inactivation at 90 °C for 5 min	0	0	0
Reaction time (min)	0, 15, 30, 45, 60	60	60

以上の試料について、1D<sup>1</sup>H-NMR、1D<sup>13</sup>C-NMR、2D COSY、<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C HSQC および<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C HMBC の測 定を行い、既知の NMR データベースを併用することで、ほぼすべての基質および予想されるそれらの 代謝産物のスペクトルについて帰属を完了した。帰属情報を利用することにより、試料#1の混合物中 からでも、GLK による D-Glucose から 6-phosphogluconic acid へ代謝される過程(図2 (a)) や、AZR により Methyl Red から 2-aminobenzoic acid および N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine へと分解される過程 (図2 (b))を経時的に追跡できることが明らかとなった。今後は、人工マルチドメイン酵素を用いた

場合の反応について、同様に NMR を用いて観測する予定である。



図2<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C HSQC による試料#1 における D-glucose および Methyl Red の代謝の観測

#### [口頭発表リスト]

Horiuchi M., Nagata T., Katahira M., Kobashigawa Y., Suzuki Y., Ochiai M. Development of the artificial multi-domain enzymes immobilized on the curdlan sheet at low cost. The 8th International Symposium of Advanced Energy Science. September 6th, 2017, Kyoto, (poster)

## 単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究

魚住裕介<sup>1</sup>,山口雄司<sup>2</sup>,藤井基晴<sup>2</sup>,大垣英明<sup>3</sup>,紀井俊輝<sup>3</sup>,全炳俊<sup>3</sup>

<sup>1</sup>九州大学大学院工学研究院 <sup>2</sup>九州大学大学院工学府 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

電子ビームやイオンビームは、医療をはじめとする様々な産業・応用分野において照射用として使 用されている。照射計画を高度化するためには、電子から物質へエネルギーが移行する素過程を解明 し定量化しなければならない。この際、一次電子の飛跡に沿って発生する二次電子の空間密度分布お よびエネルギー分布を表す微視的トラック構造の理解が不可欠となる。トラック構造の研究では、単 一電子照射下での実時間測定が有力な方法である。しかし、現在の電子加速器では単一電子取り出し は困難であり、ビーム電流を通常の強度よりも10桁程度弱め、電子1個1個を個別に操作するための 技術を新規に開発する必要がある。

本研究では、大強度電子加速器を用いて、単一電子の生成と制御をエネルギー・位置に関して精確 に行うための技術要素開発を行う。また、超高速結晶検出器を用いた電子計測技術を開拓する。本研 究の結果単一電子照射技術が実用化されると、電子による付与エネルギー測定が可能になるため、ト ラック構造の微視的研究が可能となる。さらに、電子相互作用の素過程研究の可能性が大きく広がり、 機能性材料の開発や生命科学の分野で新しい展開が期待される。

#### 2. 方法

本研究では、エネルギー複合機構研究センター・自由電子レーザー発生用電子加速器 KU-FEL を用 いて実験を行った。実験の体系は、図1に示している。電子は高周波電子銃で 8.2 MeV まで加速した 後加速管まで導く。8.2 MeV 以上の電子を照射する場合は、加速管で目的のエネルギーまで加速した。 この際の最大エネルギーは40 MeV である。

8.2 MeV 以下の電子を照射する場合は加速管中で電子を減速し、電子のエネルギーを目的のエネルギ



図1 実験装置

ーに調整した。以前は散乱体を図中Aの位置に入れてビーム強度を下げていたため、バックグランドが非常に高かった。H26年度からは散乱体は用いず、熱陰極高周波電子銃の熱陰極温度の調節とデフォーカスとの併用により単一電子照射条件を実現している。今年度はデフォーカスも弱めて熱陰極温度をさらに下げ、初期電子量を減らすと共に、加速条件の微調整により単一電子照射条件を実現することで、バックグランドをさらに減少させた。図1に示したB3電磁石の入りロ・出口にはコリメータを置き、通過可能な電子の位置・角度を制限することで、照射される電子のエネルギーの精度を向上させている。電子エネルギーは5MeVから40MeVまでの6点とした。Cの位置にはLYSOシンチレータおよびPWOシンチレータに光電子増倍管を取付けた検出器を置き、これにより電子による波高の測定を行った。LYSOシンチレータは直径30mm長さ30mm、PWOシンチレータは20×20×50mmの大きさで、光電子増倍管からの信号はオシロスコープで読み取った。検出器一式は、鉛ブロックとパラフィンブロックで作った遮へい体の中に置いた。ビーム取出しから照射までのビームの散乱が波高スペクトルに大きく影響するため、照射体の近くまでダクトを伸ばすと共に取り出し窓を薄くして、散乱を減らすようにしている。

#### 3. 結果とまとめ

シンチレータ出力をオシロスコープで観測した結果を解析して LYSO シンチレータおよび PWO シ ンチレータの出力波高の分布を求めた。電子線に対する波形は、ビームのマクロ構造全体の中で加速 器の運転開始に伴う大きな電気ノイズの後、変動するベースライン上に中性子線、X 線の信号と共に 見られる。LYSO シンチレータの応答が極めて早いため、ビームのマクロバンチ中の複数の信号が無 干渉に観測出来ている。

電子による付与エネルギーと LYSO シンチレータ出力波高の結果を図2に示している。測定したエネルギー範囲において良い直線性が得られていることが分かる。

図3は40MeV 電子入射に対する LYSO シンチレータの波高スペクトルを、EGS5 コードによる付与 エネルギーのシミュレーション結果と比較したものである。LYSO のエネルギー分解能は十分高く、 波高スペクトルと付与エネルギー分布は良く一致している。バックグランドの影響は 3MeV 以下に強 く観察されるが、電子の信号とは十分に離れている。ビーム減弱におけるデフォーカスの寄与を小さ くしたためバックグランドは少なくなり、シールドの蓋は不要となった。



# 超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の 集合構造制御と DNA ナノ構造との複合化

小野田晃<sup>1</sup>,中田栄司<sup>2</sup>,森井孝<sup>2</sup>,林高史<sup>1</sup> <sup>1</sup>大阪大学工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

バクテリアの細胞分裂において重要な役割を担う FtsZは、細胞膜上で集合化してリング状の構造体(Z-リ ング)を形成する(Figure 1a)。FtsZはGTPの加水分解 に伴い、集合構造の曲率を変化させながら Z-リングの収 縮と細胞膜の分断を誘導すると考えられている。さらに Z-リングが起点となって細胞分裂に必要なタンパク質 群が集合化し、細胞分裂が進行する。最近では結晶構造 や相互作用タンパク質群に関する知見も蓄積されてい るが (Figure 1b and 1c)、Z-リングにおける FtsZ 集合構造 の動的ダイナミクスとその作用機構については未解明 な部分が多い。そこで我々は FtsZ 集合構造の動的挙動の 理解をめざして、超分子的な相互作用を誘起するアダプ タータンパク質を添加することで FtsZ 集合体に外部か ら摂動を与え、その構造に変化を与える系を構築した。 本研究では、相互作用部位を有する FtsZ タンパク質の調 製、溶液中における集合体構造 AFM による観察及びリ ポソーム膜上における集合化挙動観察に取り組んだ。

FtsZ に超分子的な相互作用部位とリポソーム膜への 結合部位を付与するため、E. coli 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグ、C 末端に E. coli 由来 MinD タンパク質の両親 媒性ヘリックス(16 残基)を融合したタンパク質 Strep-FtsZ-mtp を設計した。FtsZ は GTP 存在下でフィラ メント状の集合体を形成し、GTP の加水分解に伴って集 合構造が変化する。そこで、溶液中での構造変化に関す る知見を得るために、Strep-FtsZ-mtp 溶液をマイカ基板に 滴下し、HMK バッファー中で AFM 観察したところ、フ ィラメント状の集合体を形成した。集合体の高さは 4 nm 程度であり、結晶構造から予測される FtsZ のサイズに 合致する。続いて GTP 存在下において FtsZ 集合体構造 の時間経過を同様の条件で観察したところ、フィラメン



**Figure 1.** (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change though the GTP hydrolysis.

トの伸長、バンドル化、曲率の増大といった集合 構造変化に顕著な変化の観察に成功した。GTP を 添加後 30 分以降ではフィラメントの曲率はさら に増大し、一部は渦巻状の構造へと変化した。渦 巻状構造の曲率を算出すると、GTP 添加前では 1800π±870 であるのに対して、添加後 90 分では 400π±270 になる。

Strep-FtsZ-mtp に Sav を添加時には、フィラメ ント構造に加えて、フィラメント上に約 4 nm 程 度のタンパク質が結合した箇所が存在すること が AFM 像において明らかになった (Figure 2)。 サイズから、Sav が Strep タグとの相互作用によ り、Strep-FtsZ-mtp の集合体構造上に固定化して いると推察される。混合する Sav 濃度を高くする に伴って、結合する Sav の数も増加することも確 認できた。また、Sav の結合に連動して、フィラ メントのバンドル化と、ファイバー状構造に曲率 の増大が観測された。興味深いことに、曲率は約 10 分後に 400π ± 270 に低下しており、Sav 添加 の効果は、GTP 添加時よりも集合体構造の速い変 化を誘起可能である。本系において、Sav は Strep-FtsZ-mtp に対して超分子的に相互作用し て、集合構造変化を促進する効果があることが明 らかとなった。

集合構造に関する詳細な情報を得るために、 HS-AFM による観察を行った。Strep-FtsZ-mtp の 集合構造を観察したサンプルに Sav を添加した ところ、Sav の dimer of dimer 構造が、 Strep-FtsZ-mtp の二本のバンドルにまたがるよう に結合している構造の観察に成功した。HS-AFM 観察により、Sav の結合が Strep-FtsZ-mtp のバン ドル化を促進する要因となることを示す結果を 得た。



**Figure 2.** AFM images of Strep-FtsZ-mtp assembly (1  $\mu$ M) in the presence of Sav (2  $\mu$ M). The sample solution was immersed 10 min after mixing Sav. The sample solution was immersed on mica.





**Figure 3.** (a) HS-AFM images of Strep-FtsZ-mtp assembly in the presence of Sav. (b) Zoomed view of the area in square.

### 原子炉圧力容器鋼材に形成される微小クラスター解析

渡辺英雄<sup>1</sup>,都留拓也<sup>1</sup>,木村晃彦<sup>2</sup> <sup>1</sup>九州大学,<sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 研究目的

原子炉構造材である圧力容器鋼は、原子炉の高経年化に伴い、中性子照射による照射脆化が懸念 されている。圧力容器鋼の照射硬化型脆化メカニズムとしては、1) Cu 析出物が原因によるもの。 2) マトリクス欠陥によるものの2つの脆化メカニズムが提案されている。特にマトリクス欠陥の 形成に伴う照射脆化のメカニズムを解明するためには、照射欠陥集合体(格子間原子型(I)、空孔型 (V)転位ループ)の形成挙動を明らかにすることが必要である。照射欠陥の形成には、添加されて いる様々な溶質原子が大きく関与していると考えられている。本研究では、IVAR 照射された Ni 量 の異なる A533B 鋼のイオン照射後の硬度変化及び組織観察や BR2 による中性子照射後分析から照 射により形成されるナノクラスターの解析を行う。

#### 研究方法

実験に使用した試料はPure-Fe, Fe-0.4Ni, Fe-0.8Ni, Fe-1.4Ni, Fe-0.6Cu, A533B LA材, LB材, LC 材、LD材である. A533B鋼の各試料の詳しい化学組成については表1に示す。これらの試料に 2.4MeVのFe<sup>2+</sup>イオンを290℃(実際の原子炉の運転温度を想定)で照射した後に、ナノインデンタ ーによる硬度測定を行った。照射量は低照射量(0.001, 0.005, 0.01dpa)と高照射量(0.1, 0.3, 0.5, 1.0dpa)で行い、これらの結果と中性子照射での実験結果とを比較した。また, 収差補正機能付電子 顕微鏡により、転位ループの観察とEDSマッピング分析を行い、CuやNiの元素マッピングを定量的 に評価することで、元素の濃縮と転位ループとの相関、またCu, Niの析出位置の相関等について考 察を行った。

#### 実験結果

図1は低照射領域における中性子照射した試料について、高Ni試料(0.74~1.25wt%)と低Ni試料 (0.00~0.18wt%)に分け硬度変化についてそれぞれ比較を行ったものである。それぞれの試料につ いて0.01dpaを境に、それ以上と以下でグラフの傾きであるnの値を算出し、点線でそれぞれ記した。 この2つのグラフを比較して分かることは、まず0.01dpa以上の領域についてはいずれの試料におい てもnの値は小さく、中性子照射において0.01dpa以上で硬度上昇は飽和することが分かる。0.01dpa 以下の極低照射量域で比較をおこなうと、高Ni試料(0.74~1.25wt%)はいずれもn≒0.5になり、比 較的高い硬度上昇率を示すのに対し、低Ni試料(0.00~0.18wt%)では、LA材(Ni:0.00wt%)はn=0.14, LB材(Ni:0.18wt%)はn=0.12となり、極低照射量の段階ですでに硬度上昇が飽和していることが読 み取れる。

図2は重イオン照射した実用鋼A533Bの硬度変化とモデル合金の硬度変化の比較を行ったもので ある。実用鋼A533Bでは上記の中性子照射の結果と同じく、高Ni含有のLC,LD材ではn≒0.5付近の 値を示すのに対し、低Ni含有のLA,LB材ではnの値は小さい。そこでNiの添加がnの値に何らかの 影響を与えると考え、Fe-Niのモデル合金と比較したところ、モデル合金ではNi添加による依存性 は確認されずn≒0.5とはいずれの試料もならなかった。また、Cu添加による影響についても考える ためにFe-0.6Cuについても比較をおこなうと、同様にn≒0.5とはならなかった。つまり、モデル合

金では実用鋼のような高い硬度上昇率は示さないことが分かる。これらの結果よりnの値を上昇さ せるのは、Cu単体の添加でも、Ni単体の添加でもなく、CuとNiの双方を高濃度で添加した時であ る可能性が示唆される。図3はFe-0.6Cuへ290℃で約1dpa中性子照射した後のEDSマッピング分析結 果である。左図の青色のo印は転位ループを表しており、右図のCuの溶質原子クラスターの位置と 比較すると、多数重なっていることが分かる。このことより転位ループはCu析出物に寄り集まる形 で形成される可能性が考えられ、照射脆化にCuが与える影響について再確認することができた。



[口頭発表リスト]

- "Effects of Stress on Growth Behavior of Dislocation loops in Fe-Mn Alloys under Irradiation" H. Watanabe, H. Seki, Y. Kamada, ICFRM 18, Aomoiri, Japan
- 2) "Defect Observation of Cu Clusters and Dislocation Loops by Cs-corrected STEM in Fe-0.6Cu Alloy Irradiated in BR2" H. Watanabe, T. Tanaka, T. Turu, ICFRM 18, Aomoiri, Japan
- 3) 廃炉措置プラントを活用した原子炉圧力容器鋼の照射脆化、佐久間幸城、渡辺英雄、鎌田康寛 日本原子力学会九州支部、平成 29 年 12 月、西新プラザ、福岡

# 核酸型分子素子を利用した プロテインチップの創成研究

萩原正規<sup>1</sup>, 森井孝<sup>2</sup>

<sup>1</sup>弘前大学大学院理工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

臨床現場で使用できるレベルの簡便性、迅速性、高い検査精度、再現性、低コスト化等を視野にい れた、優れたタンパク質発現解析ツール(タンパク質検出デバイス)は、疾患マーカーの検出による ガンをはじめとする疾病の診断、あるいは個人の薬剤の応答性の判定に利用できる。優れたタンパク 質計測技術が開発できれば、遺伝子検査の普及に貢献し、さらに個別化医療の実現に寄与するととも に、早期診断、早期治療、最適な治療法の選択に貢献できると考えられる。

これまでのタンパク質検出デバイスは、生体内でのタンパク質認識機構を模倣した二次構造形成ペ プチドなど、人工ペプチドを分子認識素子として利用するものが一般的であった。しかしながら、ペ プチドは 配列により化学的特性が大きく異なるため、多種類の機能性ペプチドの合成、精製は潜在 的な困難を伴う。本申請では、既存のプロテインチップ創製法とは全く異なる「核酸構造体ライブ ラリー」をタンパク質認 識素子として利用した、タンパク質検出デバイス創製を目標とする。

これまで、核酸配列の多様性を利用して多様な構造体ライブラリーを作製し、その中から目的の機能(標的分子に対する結合親和能、物質変換能)を有する核酸分子を探索する in vitro セレクション 法が報告されている。多くのタンパク質に対し選択的に結合する核酸分子が単離されており、核酸分 子は、タンパク質と相互作用する有用な分子素子であると考えられる。そこで本研究では、核酸の安 定構造体の中でグアニン四重鎖構造に注目し、「グアニン四重鎖構造ライブラリー」を作製し、その 構造的特性を利用してタンパク質捕捉領域として利用することにした。グアニン四重鎖構造は、血液 凝固因子のスロンビン、ヒト免疫不全ウイルスの逆転写酵素、など生物学的に重要なタンパク質に選 択的に結合し、その機能を制御する機能性核酸分子(アプタマー)に多く認められる核酸の三次構造 モチーフである。核酸—タンパク質間相互作用を利用してタンパク質を認識することが可能な分子認 識素子として有力な構造体であると考えた。

これまでに、DNA 化学合成時に塩基混合比率を変化させることにより、グアニン塩基の存在比を 高めた DNA ライブラリーを合成する手法を開発した。グアニン塩基に富む領域は自発的に折り畳ま れ、安定なグアニン四重鎖構造を形成すると期待した。

(1) グアニン四重鎖型一本鎖 DNA 素子への変換手法の検討

本項目では、大腸菌クローンライブラリーから、二本鎖 DNA ライブラリーの作製方法、チップ上 に高密度で集積を行うための、一本鎖グアニン四重鎖構造体への効率のよい変換手法の確立を目指し た。グアニン塩基に富む DNA ライブラリーのクローニングで作製した大腸菌コロニーライブラリー から、コロニーダイレクト PCR 法により、大腸菌から直接 PCR により DNA を増幅して二重鎖 DNA を調整した。本手法は、96 ウェルフォーマットの PCR プレート、市販の核酸精製キット、及び分 注機械を利用することでハイスループット化にも対応できる。



(図1) グアニン塩基に富む配列を含む二重鎖 DNA から、グアニン四重鎖構造を生成させる手法

コロニーダイレクト PCR において、一方のプライマーをリン酸化することにより、一方の鎖の 5' がリン酸化された二重鎖 DNA が調製できる(図1上)。一方の鎖がリン酸化された二重鎖 DNA はλ エキソヌクレアーゼの基質となることから、コロニーダイレクト PCR により調製した二本鎖 DNA の シトシン塩基に富む鎖から λ エキソヌクレアーゼを利用し、グアニン塩基に富む一本鎖 DNA へと分 解できた。



(図2) グアニン塩基に富む配列を有 加熱過程のUV 吸収変化を、赤は冷却 過程でのUV 吸収変化を示す

さらに簡便で再現性の高い、酵素を用いない一本鎖 DNA 調整 方法についても検討した。高いカリウム塩が存在するときに四 重鎖形成領域の融解温度は、対応する二重鎖形成時の融解温度 よりもかなり高温側に移動することを見いだした。そこでコロ ニーダイレクト PCR により調製した二重鎖 DNA を高いカリウ ム塩存在条件下で、加熱•冷却することにより優先的に四重鎖構 造が形成されるのではないかという仮説のもと検討を行った。 UV 融解曲線解析により、シトシン塩基に富む相補鎖が存在し ても、グアニン塩基に富む鎖は安定なグアニン四重鎖構造形成 が優先的に進行し、可逆的に二重鎖構造を形成しないことが分 かった(図2)。本検討により、大腸菌コロニーから PCR によ する二重鎖 DNA の UV 融解曲線、黒は り増幅した DNA 二重鎖素子ライブラリーを、カリウム塩存在条 件で加熱・冷却すると言った単純な操作により四重鎖構造が作製 できることが示唆された。

今回、合成化学と酵素化学的な手法を利用したグアニン四重 鎖型 DNA 核酸素子の調製については目標を達成できたと考えている。しかし、研究期間内ではグア ニン四重鎖型 DNA 核酸素子の調製法の検討に時間を有したため、DNA 素子への蛍光分子の導入まで にはいたらなかった。今後、グアニン四重鎖型 DNA 核酸素子へ蛍光分子を導入し、タンパク質結合 に対する蛍光変化評価を検討していきたい。

「口頭発表リスト]

第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム ゼロエミッションエネルギー研究拠点国際シンポ ジウム The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy -2017年9月5日-9月7日、京都大学、ポスター

# 超音波誘導型細胞質内物質導入法による 細胞内取り込み・放出過程の解析

大槻高史<sup>1</sup>, 原田敦史<sup>2</sup>, 中田栄司<sup>3</sup>

<sup>1</sup>岡山大学自然科学研究科 <sup>2</sup>大阪府立大学工学研究科 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

各種キャリアを用いて細胞内に目的とする物質輸送を行う手法において、目的物質がエンドソーム にトラップされるという問題がしばしば発生する。この問題の解決方法として光増感剤と光照射を用 いてエンドソーム脱出(細胞質への目的物質導入)を行う方法が開発されている。この光依存的な細 胞質内への物質導入法では光増感剤が光を受けて活性酸素を出す能力を利用して、エンドソーム脱出 を発生させる方法であり、筆者らこのような方法で細胞質内に RNA やペプチドを輸送する研究に取り 組んできた。しかしながら、光照射によるエネルギーは生体内での吸収や散乱によって減衰してしま い生体組織を透過できるのは数ミリ程度とされている。そのため光を利用した手法では生体組織の深 部でのエンドソーム脱出を行うことは容易ではない。

一方、近年、超音波照射により ROS を生じる物質が報告されてきている。 その中には、酸化チタ ンのような無機物質もあるが、有機色素類も含まれている。これらは音増感剤と呼ばれている。 音増 感剤として用いられている有機色素には、フォトフリン、ヘマトポルフィリンなどのポルフィリン系 色素やローズベンガルなど、光増感剤として良く知られている物質が多い。そこで本研究では光の代 わりに生体内での伝播性が高いとされる超音波と、音増感剤(超音波に応答して活性酸素種(ROS) の生成を誘導する)を利用して細胞内でエンドソーム脱出を行う手法の研究を行った。本研究では、 エンドソームにトラップされてしまいがちな目的物質にこの音増感剤を結合させておき、この物質を 細胞内に投与後、エンドソームに集積したタイミングで超音波照射を行うことで、目的物質のエンド ソーム脱出(細胞質内移行)を行う方法を開発する。細胞内への物質導入法としては、sonoporation 法 も知られているが、本研究で開発する方法は音増感剤を用いる点やエンドソーム破壊を経由する点な ど、sonoporation 法とは機構的に異なっている。本年度の研究では、主にペプチドの超音波依存的な細 胞質内輸送について取り組んだ。

#### 2. 実験

1) 音増感剤存在下における超音波依存的な ROS の生成

本研究で中心的に用いる音増感剤を決めるため、音増感剤候補物質について、超音波依存的な ROS の生成量を蛍光性 ROS インジケーターの DCF-DA を用いて測定した。

2) 超音波依存的なペプチドの細胞質内導入とその機能誘導

細胞膜透過性のTatペプチドとアポトーシス誘導性のBimペプチドの融合ペプチドに音増感剤(Rose Bengal)を付加した化合物(TatBim-RB)を合成した。この分子を哺乳動物細胞(CHO 細胞)に投与し、2時間のインキュベーション後に超音波照射を行い、TatBim-RB の細胞質内への拡がりを蛍光顕微鏡により観察した。また、この分子の機能(アポトーシス誘導能)が超音波依存的に現れるかどうかを、アポトーシスインジケーターのNucView488を用いて調べた。

#### 3. 結果と考察

1) 音増感剤存在下における超音波依存的な活性酸素種の生成

DCF-DA の共存下で各音増感剤に 15 分間超音波照射 (1 MHz, duty cycle 30%, 0.3W/cm<sup>2</sup>)したところ、

DCF-DAとROSの反応後に生じるDCFのシグナルが超音波依存的に上昇していることが観測された。 すなわち、超音波依存的なROS生成が各音増感剤の存在下で起こっていることが示された。用いた3 種類の音増感剤はいずれも同等なROS生成を引き起こした(図1)。





図2.細胞質内へのペプチド導入

#### 2) 超音波依存的なペプチドの細胞質内導入とその機能誘導

上述の TatBim-RB 分子を細胞に投与し、2 時間インキュベーション後に、15 分間の超音波照射 (duty cycle 30%, 0.5 W/cm<sup>2</sup>)をしたところ、超音波依存的な細胞質内への TatBim-RB の導入が確認された(図 2)。超音波の周波数としては 1 MHz、3 MHz を用いたが、いずれにおいてもペプチドの細胞質内導入が確認された。また、このような操作の後、8 時間後に NucView488 を用いてアポトーシス活性を調べたところ、超音波依存的に有意にアポトーシスが誘導されていることが示された。

以上の結果から、本研究では、音増感剤を用いて超音波依存的に目的物質を細胞質内に届ける方法 を開発できたと言える。今後、この方法を基盤にして、生体深部の疾患部位に対する、医薬と外部刺 激(超音波)に基づく部位特異的な治療法の開発につながることが期待される。

#### [論文発表リスト]

Inaba, Y., Watanabe, K., Kitamatsu, M., Nakata, E., Harada, A., Ohtsuki, T., "Ultrasound-dependent cytoplasmic internalization of a peptide-sonosensitizer conjugate." Bioorganic & Medicinal Chemistry, 25, 4212-4217 (2017) 発行済

#### [口頭発表リスト]

・大槻 高史、稲葉 優樹、北松 瑞生、中田 栄司、原田 敦史、渡邉 和則、音増感剤を用いた超音波 依存的なペプチドの細胞質内導入法、第33回日本 DDS 学会学術集会、京都、2017年7月6日~7日 ・長弘翔太・稲葉優樹・松浦英次・渡邉和則・大槻高史、超音波依存的な細胞質内への物質輸送法、 第26回 日本ソノケミストリー討論会、鹿児島、2017年10月20日~21日(ポスター)

# 高強度レーザーによる高エネルギー密度プラズマ生成の

# ためのサブ μmオーダの構造性ターゲットの創製

岸本泰明<sup>1</sup>,坂口浩司<sup>2</sup>,深見一弘<sup>3</sup>,沖原徹也<sup>1</sup>,松井隆太郎<sup>1</sup>,川人大希<sup>1</sup>,福田祐仁<sup>4</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>京都大学大学院工学研究科 <sup>4</sup>量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所

#### 1. 研究背景と目的

集光強度が 10<sup>21-22</sup>W/cm<sup>2</sup> 領域の超高強度レーザーと物質との相互作用において、サブμm オーダの微 細構造を有する媒質(構造性媒質として参照)をターゲットに使用することにより、高強度電磁場、 相対論電子、高電離多価イオンが動力学レベルで結合した極限状態のプラズマ生成と磁場の自己組織 化機能によるそのようなプラズマの閉じ込め状態を実現する可能性を追求する。このプラズマは従来 の磁場プラズマや相対論プラズマとは質的に異なる新規の非線形に支配された状態であり、その中で 発現する様々な構造やダイナミックスは複雑性と多様性に満ちた宇宙・天体や生命・生体を含む複雑 現象解決の糸口を与えるとともに、新たな学術研究のフロンティアをもたらすことが期待される。

これを実現するレーザー照射用のターゲットとして、ここでは、従来の気体や個体薄膜などの単純 なターゲットに対して、サブµmオーダのロッドを周期的に配列した構造体を考える。これにレーザー を照射すると、ロッド表面の分極効果を通して、臨界密度を上回る高密度プラズマ中でもレーザーが 伝播するメタマテリアルな特性を示すことや、レーザーの高い非線形吸収特性を通して高エネルギー 密度状態が生成されることなどをこれまでのシミュレーションで示してきた[例えば、Tajima, Kishimoto, Downer, Physics of Plasmas 6, 3759(1999)]。さらに、最近のシミュレーションでは、これに KT オーダの磁場を印加して高強度レーザーを照射すれば、磁場乱流を能動的に発生させることができ るとともに、その自己組織化過程を通じて、磁気渦の生成や非熱的な粒子加速が起こることなどが分 かってきた[1]。

#### 2. 高強度レーザーと相互作用させる構造性ターゲットの作製

直径および間隔がサブミクロンメートルオーダに制御されたロッド及びロッド群と高強度レーザー との相互作用を行うため、そのようなロッド媒質の作製について検討するとともに実証した。ロッド の要求特性はロッドの側面方向から高強度レーザーを照射するため直径はサブミクロンメートルオー ダの大きさであり、高さは 100µm 程度であることが要求される。(1) Metal assisted chemical etching とい うウェットエッチングと(2) Bosch process というドライエッチングの 2 つの手法を利用した[2,3]。

ウェットエッチング: Si ウェハーに電子ビームレジストをスピンコートして電子ビームリソグラフィを 行うことにより円を描画する (Fig.1 左図)。その後 Au を基板に蒸着し HF と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合溶液を用いて Si のエッチングを行う。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が Si を酸化することにより、Si がエッチングされる。蒸着した Au 膜が 酸化還元反応の触媒の役割を果たし、Au 膜直下の Si が局所的に酸化されていく。以下にその模式図を 示す (Fig.1 右図)。

① リソグラフィを行う際の電子ビームのドーズ量を変更、② 触媒の金属を Ag から Au への変更、 ③ Si 表面の SiO<sub>2</sub> 除去後のエッチング操作、④ エッチング液の成分である HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、エタノー ルの成分の濃度比の調整などを行い、条件の最適化を行った。その結果が Fig.2 に示されており、高強 度レーザーを側面から照射することを視野に入れた直径 5µm 高さ 100µm のロッド群を作製することに 成功した。



Fig.1 Metal assisted chemical etching を利用したロッド群作製の手順。左図:スピンコートとリソグラフィ、(b) 金の蒸着とエッチング

#### 実験条件

成長速度 0.55μm/mi、反応時間 180min

- Si 基板 抵抗率 0.001-0.003Ω
  エッチング溶液 HF(48wt%)19mL、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30wt%)6mL、 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (99.5wt%)8mL、H<sub>2</sub>O 4mL
- ・ネガ型フォトレジストを使用(ZPN1150 ZEON 製)
- ・Au 膜厚 30nm



′ Fig.2 直径 5µm 高さ 100µm の Si ロッド群(A=20)

**ドライエッチング**: Bosch process は SF6 プラズマを用いて Si 基板のエッチングをする。Si 基板に Cr 膜を蒸着後、電子ビームレジストやフォトレジストをスピンコートし、その後リソグラフィを行う。 Cr 膜は磁気中性線放電ドライエッチングによりエッチングをする。Si 表面は SF6 プラズマによるエッ チング後、C4F8 プラズマによって防護する。その後、Si 基板に電圧をかけ、SF6 プラズマを使用して Si 基板底面のみをエッチングする。その後 C4F8 プラズマによる防護と Si 基板に電圧をかけ SF6 プラ ズマにより Si 基板の底面をエッチングすることを繰り返す。Bosch process の模式図を Fig.3 に示す。





Fig.4直径500nm 高さ70µmのSiロッド

#### 3. まとめ

Metal assisted chemical etching においては直径 5µm 程度のロッドであれば直径と間隔が高度に制御された Si ロッド群を作製することが可能であった。Bosch process においては直径 500nm から直径 50µm の 直径と間隔が高度に制御された Si ロッド群を作製することが可能であった。

#### 参考文献

- Y. Kishimoto et al., "Generation of self-organized high energy density plasma by the interaction between high intensity laser and structured medium (plenary)", IFSA2017 (Saint Malo, France), September 11-15, 2017.
- [2] Zhipeng Huang et al., Adv. Mater. 23, 285–308 (2011)
- [3] Banqiu Wu et al., Journal of Applied Physics 108, 051101 (2010)

## 中赤外自由電子レーザーを用いる癌細胞の死滅方法の開発

川崎平康1, 築山光一2, 全炳俊1,3

<sup>1</sup>東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター <sup>2</sup>東京理科大学理学部第一部化学科 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

メラニンが関与する皮膚病(メラノーマ)の治療技術としては、600-1000 nm の波長の可視光レーザ ーを用いる治療方法が一般的に取り入れられている。しかし、可視光レーザー照射では完治できない ケースも報告されており、今後は広範囲なメラノーマ腫瘍に対して共通の治療効果を発揮しメラニン に特異性の高いレーザー照射方法が求められる。京都大学赤外自由電子レーザー(KU-FEL)は中赤外領 域に発振波長を有し、波長可変、高出力・高輝度の放射光ベースの赤外レーザーである。本研究では、 メラノーマに対する選択的なレーザー治療技術の開発を目的として、FELによるメラニンの光分解を 試みた。

#### 2. 実験方法

まず FEL の照射波長を決定するため、メラニン粉末の FT-IR 測定を行った。次に、約2 mg のメラニン粉末をスライド基板上に添加し、垂直方向から FEL を集光しながら大気圧下 10-60 分間照射を行った。照射後、FT-IR、MALDI-TOFMS、固体高分解能核磁気共鳴装置(NMR)を用いて構造解析を実施した。また、メラノーマの細胞を培養し、メラニンと同様に照射実験を行い、細胞数の比較や光学顕微鏡を用いて観察を行った。

#### 3. 結果及び考察

FT-IRスペクトルにおいて1000-2000 cm<sup>-1</sup>の中赤外領域に3本の強い吸収ピーク(1718cm<sup>-1</sup>[5.82 μm], 1618 cm<sup>-1</sup>[6.18 μm], 1290 cm<sup>-1</sup>[7.75 μm])が観測された。そこでFELの照射波長をこれらの波長に合わせる こととした。光学顕微鏡による結果から、5.82 μmの照射によりメラニンが黒色から褐色へと変化する ことが判明した。FT-IR測定結果から、波長5.82、7.75、6.18 μmでの照射により、1400 cm<sup>-1</sup>の位置に新 たなピークが観測された(図 1)。またN-HやO-H伸縮振動を示す3000-3500 cm<sup>-1</sup>の2本のブロードピーク の内、高波数側のピークの強度が照射により増大した。MALDI-TOFMSによる分析結果から、照射前 に観測されたm/z=616.2のピークが波長5.82 μmでの照射後には消失し、m/z=563.0の新たなピークが観 測された。照射前後におけるm/z=53.2の質量数の差、及びFT-IRスペクトル変化は、FEL照射により、 もとの骨格から炭素-窒素結合を含む官能基などがフラグメント化あるいは構造転移した可能性を示 唆している。波長5.82 μmで照射したメラノーマの細胞数は他の波長の場合に比較して特に少なかった ため、メラノーマがこの波長の照射により死滅したと考えられる。固体NMRによる構造解析の結果、 波長5.82 μmでの照射により新たなカルボン酸とカルボニル基の生成が確認された。現段階ではどのよ うな構造変化が起こっているのか判明していないが、今後より詳細な構造解析を実施し、FEL照射によ るメラニンの構造変化を解明する予定である。



図1 FT-IR 測定結果(KBr 錠剤法による透過モード測定)

[口頭発表リスト]

1) Takayasu Kawasaki, Koichi Tsukiyama, and Heishun Zen

"Development of breakdown method of malignant tumor by using mid-infrared free-electron laser" The 8th International Symposium to Advanced Energy Science-Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy-

2017年9月5-7日 宇治おうばくプラザ「きはだホール」ポスター

2)川崎 平康、佐藤 碧美、藤岡 隼、小山 貴裕、築山 光一、全 炳俊 "皮膚メラニンに対する中赤外自由電子レーザーの照射効果に関する研究" 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2018年1月 8—10日 つくば国際会議場 ポスター

# ゼロエミッションエネルギーを指向した 低酸素腫瘍選択的 BNCT 薬剤の開発

宇都義浩<sup>1</sup>,山田久嗣<sup>1</sup>,芝一休<sup>2</sup>,篠原侑成<sup>2</sup>,中田栄司<sup>3</sup>,森井孝<sup>3</sup>,増田開<sup>3</sup>

1德島大学大学院社会産業理工学研究部

2徳島大学先端技術科学教育部

3京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究目的

従来の BNCT 薬剤は合成した後でないと薬物動態を知ることが不可能であり、薬剤の合成に多大 な時間と労力を費やしても臨床利用できる候補薬剤の開発にはなかなかたどり着かないという欠 点があった。そこで我々は、腫瘍選択性や抗腫瘍効果が既に明らかである上市された、もしくは臨 床試験中の抗癌剤や分子標的薬剤のスキャフォールドにホウ素原子を導入することで、その抗癌剤 および分子標的薬剤がもつ抗がん作用や薬物動態特性を変化させることなく、臨床利用可能な BNCT 薬剤が開発できると考えた。ホウ素を既知の医薬品の非活性部分であるスキャフォールドに 埋め込み、元の医薬品の薬効は変化させず安定同位体 B-10 (天然存在比 20%)の中性子捕捉特性 のみ付加させることで、中性子照射によりオンデマンド型広域分子追跡をもち、同時に中性子照射 によりその病理学的標的部位での物理的破壊力すなわち定位破壊力をもつ、全く新しいボロントレ ースドラッグの創生が期待できる。

本年度は、フェーズ II/IIIまで臨床研究が実施された低酸素サイトトキシン Tirapazamine にホウ素 を 導 入 し た ホ ウ 素 修 飾 Tirapazamine 誘 導 体 、 お よ び 臨 床 用 BNCT 剤 Disodium mercaptoundecahydrododecaborate (BSH) に腫瘍選択性を有するシリカナノ粒子を結合させた BSH 修飾シリカナノ粒子の分子設計・合成を試みた。

#### 2. 実験結果

#### Tirapazamine へのホウ素ユニットの導入反応

4-bromo-2-nitroaniline (5.00 g)及び Cyanamide (1.99 g)を出発原料とし、環化反応を行い 3-Amino-7-bromo-1,2,4-benzotriazine-1-oxide (474 mg)を得た。次に、過酸化水素を用いて酸化反応す ることで3-Amino-7-bromo-1,2,4-benzotriazine 1,4-oxide (34 mg)を得た。同様の反応を行い合計416 mg 合成した。次に、宮浦-石山ホウ素化反応を用いて 7 位のハロゲンにホウ素の導入を試みた。 3-Amino-7-bromo-1,2,4-benzotriazine 1,4-oxide (143 mg)及び4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(695 µl)を出発原料とし、110°C で 24h 撹拌した。反応停止後、溶媒を減圧留去しカラムクロマトグラフ にて精製し、<sup>1</sup>H-NMR と<sup>11</sup>B-NMR で確認したが目的物は得られなかった。また、Bis(pinacolato)diboron (59 mg)を用いてホウ素化反応を行ったが、同様に目的物は得られなかった。この理由として、7 位 のハロゲンの反応性が低く通常のホウ素化反応では導入できなかった、もしくは原料が分解したた めだと考えられる。



#### SH 修飾シリカナノ粒子と BSH との反応

ナノ粒子 (1 mg/100µL)を H<sub>2</sub>O (1 mL)に懸濁させ、BSH (10 mg)を添加した。その後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1mL) を添加し 1.5h 室温で撹拌した。撹拌後、遠心処理 (7000 rpm、20min)によりナノ粒子を回収した (1.1 mg)。ナノ粒子を H<sub>2</sub>O で 3 回洗浄し、未反応の BSH を除去した。ナノ粒子(1 mg)を 0.2M 硝酸溶液 (1 ml)に懸濁させ、10 倍希釈、100 倍希釈溶液を作成し ICP-AES にて測定したところ、ホウ素は検 出限界以下であった。次に、ナノ粒子 (1 mg/100µL)及び BSH (15 mg)を 1M-HCI 溶液に懸濁させ 4h 撹拌した。その後 1 M-NaOH 溶液で pH:6.5~6.8 に調整し 24h 撹拌した。撹拌後、遠心処理(7000 rpm、 20min)によりナノ粒子を回収した (11 mg)。ナノ粒子を H<sub>2</sub>O で 3 回洗浄し、塩を除去した。ナノ粒 子(11 mg)を 0.2M 硝酸溶液(1 ml)に懸濁させ 100µL 分注し 1 mg/1ml 溶液を調整し、それを 10 倍、 100 倍希釈し ICP-AES にて測定したところ、ホウ素は検出限界以下であった。そこで、ナノ粒子 (1 mg/100µL)、NaI (5 mg)及び BSH (10 mg)を H<sub>2</sub>O (2 mL)に溶解させる。その後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 µL)を添加 し 24h 撹拌した。撹拌後、遠心処理 (12000 rpm、10min)によりナノ粒子を回収した (3.1 mg)。ナノ 粒子を H<sub>2</sub>O で 3 回洗浄し、NaI を除去した。ナノ粒子(3.1 mg)を 0.2 M 硝酸溶液(1 ml)に懸濁させ、 懸濁液を 10 倍希釈、100 倍希釈溶液を作成し ICP-AES にて測定したところ、ホウ素は検出限界以 下であった。

#### 3. 結論

本研究において我々が分子設計したホウ素修飾 Tirapazamine 誘導体および BSH 修飾シリカナノ 粒子はいずれも合成することが出来なかった。

[口頭発表リスト]

 ・宇都義浩、山田久嗣、芝一休、篠原侑成、中田栄司、森井孝、増田開、"Development of the zero-emission energy oriented hypoxia-selective boron neutron capture agents."第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2017年9月5-7日、宇治市、(ポスター)

### プラズマ対向材料の熱・粒子負荷特性に及ぼす

### 高エネルギーイオン照射の影響

徳永和俊<sup>1</sup>, 松尾悟<sup>1</sup>, 栗下裕明<sup>2</sup>, 徐 虬<sup>3</sup>, 荒木邦明<sup>1</sup>, 長谷川真<sup>1</sup>, 中村一男<sup>1</sup> 木村晃彦<sup>4</sup>, 近藤創介<sup>4</sup>, 橋冨興宣<sup>4</sup>, 大村高正<sup>4</sup> <sup>1</sup>九州大学応用力学研究所, <sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構, <sup>3</sup>京都大学原子炉実験所, <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

核融合炉の第一壁・ブランケット及びダイバータは、DT 反応により発生する 14MeV 中性子の照射 により照射損傷を受け、その特性が劣化すると共に、放射化する。そのため、その劣化挙動等を明ら かにすると共に、使用に十分な性能を持つ材料を開発する必要がある。本研究では、第一壁やダイバ ータの表面材料として有望なタングステンに対して、中性子照射を高エネルギーイオン照射により模 擬し、これによる水素挙動、熱負荷挙動、及び強度に及ぼす影響を調べ、中性子照射損傷の影響を予 測する。また、原子炉を用いた中性子照射実験のための基礎データを取得することも目的とする。本 年度は、高エネルギーイオン照射前のタングステンについて引張応力を負荷した場合の変形挙動を調 べた。

#### 2. 方法

粉末焼結タングステンの板材から微小引張試験片を切り出し、1800℃、1時間の熱処理を真空中で行い、試験片として使用した。微小試験片の形状は、平行部の長さ5mm、幅1.2mm、厚み0.5mmである。高温引張試験機を用いて、温度800℃、歪み速度2x10<sup>4</sup>s-1で塑性歪みが、それぞれ、2%、5%、10%、及び20%となるまで引張試験片に応力を負荷した。その後、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、及びこれに付属した電子線後方散乱回折装置(EBSD)を用いて組織観察を行い変形挙動を調べた。

#### 3. 結果

図1には、応力-ひずみ曲線を示した。熱処理を行うことで、引張強さと降伏応力は低下しているが、 全伸び量は未処理材と比較して5倍程増加している。これは、再結晶により結晶粒が粗大化すると共 に結晶粒内の転位密度が低下することにより軟化したものと考えられる。また、図中には、塑性歪み が、それぞれ、2%、5%、10%及び20%となる点を示している。図2には、応力を負荷する前の逆極点 図マップ(Inverse Pole Figure Map: IPF map)(a)、イメージクォリティマップ(Image Quality map: IQ map)、 及び KAM マップ(Kernel Average Misorientation map: KAM map)を示した。熱処理により再結晶化により 結晶粒が粗大化している。また、IQ map では、粒内の明暗はほどんど同じで、粒内では歪分布はほと んどないことがわかる。また、変形量に対応すると考えられている KAM map では、粒界の部分では大 きくなつているが、粒内では小さく、再結晶化に伴い、変形量も回復したものと考えられる。図3及 び図4には、塑性歪がそれぞれ、5%及び20%の場合の IPF map(a)、IQ map(b)、及び KMA map(c)を示 した。IPF map では、塑性歪が増加するに従い、特に、塑性歪が 20%の場合には、結晶粒や、すべり線 に対応する部分での結晶構造が乱れた部分が見られる。IQ map では、残留歪みの定性的な評価のパラ メータとして使用するかとが可能であるが、塑性歪が導入された試験片では、同じ結晶粒内でも明暗 が異なり、歪みが蓄積されていることがわかる。また、すべり線に対応すると考えられる部分で黒い 線状ものが観察されるが、すべり線の段差による反射電子の減少により発生していることも考えられ、 今後詳細な検討を行う予定である。さらに、KMA map では変形部が強調された map となり、変形によ りミクロ的に変形が集中した場所と結晶方位を関連づけて考察することも可能である。塑性歪が増加 するにつれて、結晶粒界部分や特定の結晶粒では、変形部分が増大していることがわかる。今後、こ れらのデータの詳細を検討すると共に、高エネルギーイオン照射材についても応力負荷を与え、未照

射材と比較することにより、イオン照射による照射損傷が応力負荷による変形挙動や強度特性に及ぼ す影響について研究を進める予定である。



図1 熱処理さらたタングステンの応力-ひずみ曲線(試験温度:800℃))



**引張方向 ← →→** 図3 引張負荷による応力負荷材(塑性歪:5%) の EBSD 観察 (a): IPF (b): IQ (c): KAM map



図 2 未応力負荷材の EBSD 観察 (a): IPF (b): IQ (c): KAM map



引張方向 ← → →

図 4 引張負荷による応力負荷材(塑性歪: 20%) の EBSD 観察 (a): IPF (b): IQ (c): KAM map

#### [論文発表リスト]

K. Tokunaga, T. Hotta, K. Araki, Y. Miyamoto, T. Fujiwara, M. Hasegawa, K. Nakamura, A. Kurumada, M. Tokitani, S. Masuzaki, K. Ezato, S Suzuki, M, Enoeda, M. Akiba, Thermomecanical Behavior of Plasma Spray Tungsten Coated reduced-Activation Ferritic/Martensitic Steel, Journal of IAPS, Vol.24 No.2 Dec.2016

#### [口頭発表リスト]

K. Tokunaga, S. Matsuo, K. Araki, M. Hasegawa, K. Nakamura, H. Kurishita, M. Yamazaki, A. Kimura, S. Kondo, O. Hashitomi, T. Ohmura, Impact of high energy ion irradiation on thermal and particle loading properties of plasma facing materials, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science -Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy -, September 5 - 7, 2017, Uji Campus, Kyoto Univ. University, Kyoto

## ディジタル ECE による微細温度構造の観測

稲垣滋<sup>1</sup>, 永島芳彦<sup>1</sup>, 佐々木真<sup>1</sup>, 長崎百伸<sup>2</sup>, 小林伸二<sup>2</sup>, 山本聡<sup>2</sup>, 大島慎介<sup>2</sup>, Gavin Weir<sup>3</sup>

門信一郎<sup>2</sup>, 南貴司<sup>2</sup>, 岡田浩之<sup>2</sup>, 水内亨<sup>2</sup>

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

<sup>3</sup>Max-Planck Institute

#### 1. 本研究の目的

本研究は内部輸送障壁におけるフット近傍の微細な空間構造を観測し、フットの位置と有理面との 位置関係、及びフットにおける温度勾配を精密に計測することで輸送障壁形成モデルの検証に資する 実験データを提供することを目的とする。近年、計測器の進展と計算機の低価格化により、従来アナ ログ的に検出してきたマイクロ波を直接ディジタル化し、ソフトウェア上で処理する事が可能になっ てきた。従来の ECE 計測ではフィルターバンクを用い ECE スペクトルを離散的に計測していたため、 再構築した温度分布も離散的であった。しかし、マイクロ波の直接ディジタル化により周波数分解能 が著しく増加し、連続スペクトルに近い ECE スペクトルの取得、及び詳細な温度分布の再構成が可能 となり、ヘリオトロン J や LHD にて初期的実験結果が得られている。このディジタル ECE を用いる ことにより温度の微細構造を観測可能との着想を得た。

#### **2**. 平成 29 年度の成果

ヘリオトロン J の ECH プラズマにおいて、ECE 計測を行った。九州大学が所有する超高速オシロス コープを持ち込み、ダウンコンバートした受信 ECE (2-18 GHz 帯域)を 80 Gs/s で直接ディジタル化 した。ここでは ECH モジュレーション実験の結果について報告する。電子密度は 0.6-0.9x10<sup>19</sup>m<sup>-3</sup>のタ ーゲットプラズマに 121 kW のベース ECH に 93 kW のモジュレーション ECH を方形波状に重畳した。 方形波は周期 20 ms, duty 50% (ON: 10 ms, OFF: 10 ms)である。この時の典型的な ECE スペクトルを図 1 に示す。1 ms のアンサンブル平均より求めている。周波数分解能は 0.1 GHz である。ECE の信号はプ ラズマが無い場合でも熱雑音由来の信号が存在する。このため ECE スペクトル強度 I は、プラズマが 無い場合のバックグラウンド計測から求めたスペクトル強度 I を差し引いている。 $\delta I = I_{\rm H} - I_{\rm L}$  であり、  $I_{\rm L}$ はモジュレーション ECH が無い低パワー状態で評価しており、 $I_{\rm H}$ はモジュレーション ECH が turn-on した状態で評価した。ECH が turn-on したタイミングを基準にいくつかの異なるタイミングで評価して いる。規格化には I を用いている。プラズマが光学的に厚い場合は  $\delta I/I = \delta T/T$  となり、ECE の周波数 は径方向位置に依存するため、 $\delta I/I$  は温度の空間分布の変化を示していると考えられる。68 GHz 近傍 にプラズマの中心が位置しており、周波数が低いほど周辺となる。今回の解析では 62 GHz 以下にお いて ECE スペクトル強度が弱く、バックグラウンドからの区別が困難であったので主に中心部での分 布の変化について議論する。

図から明らかなように、温度はモジュレーション ECH 入射後時間的に増加する。モジュレーション ECH を入射すると無い場合に比べて2倍近い温度になっている。モジュレーション ECH 入射直後(0-1 ms) では空間的に均等に温度が上昇している。6-7 ms 後では65-66 GHz や63 GHz 近傍に小さな構造が 形成されているように見える。これはこの位置で周囲と比べて温度上昇が大きい事を示しており、温 度勾配が変化している事を示唆している。この構造は時間と共に成長し、モジュレーション ECE を turn-off する直前の9-10 ms ではかなり明瞭になっている。本構造が有意なものか、スペクトルの収束 判定やトムソン散乱計測の結果との比較を今後進める。有意な構造である場合は、輸送障壁形成につ いて、特に他の計測と比べ格段に高い空間分解能を活用して有理面との関係を議論する。

本手法では ECE スペクトルを時系列解析(フーリエ変換)によって求めている。このため周波数分

解能、即ち空間分解能は調節可能である。但し、周波数分解能を上げるとアンサンブル数が少なくな り、ECE スペクトル強度のノイズが大きくなり時間分解能も低下する。目的に応じた最適な周波数分 解能を選ぶ必要がある。また、ECE 強度が強くなりバックグラウンドからの弁別が容易になればスペ クトル推定の際のアンサンブル数を減らす事ができる。これは時間分解能の向上につながるため、ECE 計測の高感度化は重要である。



## 図1 規格化したECEスペクトル変動の時間発展

### SiC/SiC 複合材の高温水蒸気酸化

下田一哉<sup>1</sup>, 檜木達也<sup>2</sup>, 近藤創介<sup>2</sup>

<sup>1</sup>国立研究開発法人物質・材料研究機構構造材料研究拠点 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 背景と目的

石炭発電プラントは、原子力発電の再稼働不透明性等により近年再び着目されており、環境負荷低 減に向けた一層の高効率発電技術への要求が大きくなってきている。これまでに超臨界圧プラントの 蒸気圧力 25MPa、蒸気温度 566℃を超える超々臨界圧化に向けた技術開発が 1980 年代から開始、段階 的に高温高圧化が図られ、現在までに数々の超々臨界圧プラント(USC)が導入されてきた。今後は、 更なる高効率化と経済性、運用性の観点から 700℃以上の USC の技術開発に向けて、新たな高温材料 開発や実規模プラント要素の製造技術が必要となってきている。本研究では、800℃を超える高温水蒸 気耐性と長時間熱クリープに耐える新たな材料として SiC/SiC 複合材の開発指針を得ることを主目的 とし、既存の SiC/SiC 複合材の 1200℃までの高温水蒸気耐性と酸化速度を実験的に検証することで、 既存の耐熱金属材料との優位性を明らかにすることを具体的な目的とした。

#### 2. 実験

供試材として、炭素界面相(500nm)を施し NITE 法で作製した SiC/SiC 複合材(NITE-SiC/SiC)及 び界面相を施さないポーラス SiC 複合材の 2 種を用いた。相対湿度を 80%に保持した水蒸気と Ar ガス との 1 気圧混合ガスを 300 ml/min でフローさせ、室温から 1200℃まで 10K/min の昇温速度をもって熱 重量測定(TGA: Thermo-gravity analysis)を行った。比較検討の為、耐熱金属材料であるステンレス 鋼(SUS304)、ニッケル基合金(Hastelloy)及びジルコニウム合金(Zircalloy)を用いた。又、1200℃ においては水蒸気耐性の耐環境コーティング(EBCs: Environmental Barrier Coatings)の効果検証の為、 NITE-SiC/SiC 上にボンドコートとして 60  $\mu$  m のシリコン(Si)をトップコートとして 120  $\mu$  m のイッ トリウムモノシリケート(Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)を溶射した。

#### 3. 結果と考察

図1に相対湿度を80%に保持した水蒸気とArガスとの1気圧混合ガスを300 ml/minでフローさせ、 室温から1200℃まで10K/minの昇温速度をもったTGA 結果を示す。



図1. 各種耐熱金属材料及び SiC/SiC 複合材の 1200℃までの高温水蒸気環境下にける質量変化

各種熱金属材料は 800℃まで徐々に質量増加し、1000℃を境にしてジルコニウム合金は急激な質量増加を示した。1000℃を境にした質量増加は、ジルコニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル基合金の順に大きかった。一方、ポーラス SiC 及び NITE-SiC/SiC 複合材料、マトリックス成分である NITE-SiC モノリス材の質量増加は極僅かであった。これは耐熱金属材料では、800℃以上では高温水蒸気による酸化で急激に酸化物になる為質量が増加する。一方、SiC は高温水蒸気と以下に示す反応を起こすことが知られている。

$$SiC(s)+2H_2O(g) \rightarrow SiO_2(s)+CH_4 (T < 1127^{\circ}C)$$
(1)  
SiC(s)+3H\_2O(g)  $\rightarrow SiO_2(s)+CO(g)+3H_2(g) (T > 1127^{\circ}C)$ (2)

上記の2つの酸化反応によって、SiCはSiO2になる為、質量が増加するが、形成するSiO2は以後の酸化を抑制することも知られている。ポーラスSiC複合材料やNITE-SiCモノリス材での1000℃付近からの僅かな質量増加は式(2)及び(3)の為だと考えられる。NITE-SiC/SiC複合材料の1000℃付近からの若干の質量減少は繊維とマトリックスとの間にある炭素界面相の酸化消失によるものだと推察される。

図2にはNITE-SiC/SiC、EBCsを施したNITE-SiC/SiC複合材及びマトリックス成分であるNITE-SiC モノリス材の1200℃での高温水蒸気環境下におけるTGA結果を示す。NITE-SiC モノリス材は式(2)により、初期は酸化によって表面でのSiO2形成の為質量増加を示すが以後の酸化は形成したSiO2層によって抑制されいた。NITE-SiC/SiC複合材は、初期は炭素界面相によって質量減少し以後はマトリックス/繊維化面相及び表面でのSiO2形成によって徐々に質量増加する。一方、EBSsを施したNITE-SiC/SiCは炭素界面相も保護されほとんど質量変化を示さず、優れた水蒸気耐性を示した。



図2. NITE-SiC/SiC、EBCs を施した NITE-SiC/SiC 複合材及び NITE-SiC モノリス材の 1200℃での高温水蒸気環境下にける質量変化

[口頭発表リスト]

• <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, S. Kondo, "High temperature oxidation/corrosion of SiC/SiC composites," The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, September 5-7, 2017, Kyoto University, Japan (ポスタ).

・<u>下田</u>一哉、「SiC/SiC 複合材の高温評価技術の革新」、第4回 PD's SiC 研究会、公益財団法人 特殊無機材料研究所、日本化学会化学会館 601B、2018 年 1 月 16 日.(招待講演)

## ミトコンドリア膜電位維持にかかわる

# 新規ポリペプチドuORF13pの分子機構の解明

相澤康則<sup>1,2</sup>, 佐々木皓崇<sup>1</sup>, 森井孝<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学生命理工学研究科 <sup>2</sup>東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

本共同研究ではこれまで、世界中のどのデータベースにも未だ登録されていないヒトタンパク質 uORFp13の機能解析を進めてきた。uORF13pは、MEF1遺伝子の5'非翻訳領域に存在する上流 ORF にコードされている。現在の生物学の教科書では「上流 ORF は、その下流の ORF からの翻訳を制御 するシス配列」と記述されており、「上流 ORF には機能性タンパク質はコードされていない」とい うのが通説である。しかし我々のグループはこれまで

に、この通説に反する上流 ORF を発見しており、 uORF13p はその中でも機能性タンパク質である可能性 が高いため、「上流 ORF の新しいコンセプトを提示す る」という目的のために、uORF13p の機能性の有無を これまで検証してきている(図)。

昨年度までに「uORF13p がミトコンドリアに局在す ること」、そして「uORFp13の細胞内過剰発現がミト コンドリア膜電位の低下を引き起こすこと」を明らか にしていた。そこで本年度は、この2つの表現形が、 uORF13pのどのアミノ酸部位で引き起こされているの か、変異体解析を推し進めてきた。



図 本研究の作業仮説--ヒト遺伝子のポリシストロ ニック性。uORF:上流 ORF、mORF:メイン ORF。ORFとは Open Reading Frame(読み枠)の略 である

uORF13p は全長 70 アミノ酸からなる短いタンパク質であり、その中に LYR モチーフという既知の ペプチドモチーフが1つだけ含まれていることを、昨年度までに PFAM データベース解析から明らか にしていた。そこで本年度はまず、この LYR モチーフの2つのアミノ酸部位(N 末端側の LYR と、 真ん中にある EFR)を3つのアラニン(AAA)に別々に置換し、これら uORF13p 変異体の細胞内局 在とミトコンドリア膜電位を評価した。その結果、いずれの変異体も野生型 uORF13p と同様にミト コンドリアに局在した。一方ミトコンドリア膜電位は、EFR を AAA に置換した変異体では、野生型 uORF13p を過剰発現した際に観察できた膜電位低下が抑制されていた。以上の結果から、EFR 部位 は、ミトコンドリアにおける uORF13p の何らかの分子機能を発揮する際、他の分子との相互作用部 位であることが示唆された。

このような機能的アミノ酸部位をさらに探索するため、uORF13pの他のアミノ酸部位も全てアラニ ンに置換した変異体群を作成し、細胞内局在とミトコンドリア膜電位を評価した。uORF13pのミトコ ンドリア局在性は、いずれのアラニン変異体でも変化がなかったことから、このタンパク質の細胞内 局在性は1カ所のアミノ酸モチーフによるのではなく、複数箇所が関与していることが示唆された。 またミトコンドリア膜電位は、62番目のロイシンと63番目のアスパラギンを共にアラニンに置換し た変異体(LN\_AA)を細胞内で過剰発現させた場合のみ、劇的に低下することが分かった。その膜電 位低下の度合いは、野生型uORF13pを過剰発現させた場合よりも大きい。すなわち、この変異体 は、ドミナントネガティブ変異体だといえる。また、上述のEFRをAAAに置換した変異体とは逆の 効果が、LN AA 変異体によって誘発されることがわかった。

以上の結果から、uORF13p上のEFRとLNの2つアミノ酸部位はそれぞれ異なるミトコンドリア 機能に関わる相互作用部位であることが明らかになった。この短いタンパク質に、少なくとも2つの 機能部位があることは興味深い。

その後、これら2つのアミノ酸部位に、細胞内で相互作用する別のタンパク質を同定すべく、免疫 沈降実験を進めている。ミトコンドリア内で結合するタンパク質の同定のまえに、免疫沈降実験の溶 液条件を検討中である。来年度の共同研究で、相互作用タンパク質を同定し、当初から予定してい る、これら相互作用の熱力学的解析の実施を目指す。

[口頭発表リスト]

・Yasunori Aizawa、"Speculative Design of Genome Dark Matter" 2017 年 10 月 19 日、細胞を創る研究会 10.0、京都

・Yasunori Aizawa、"Coding potential of "noncoding" regions in mammalian genomes"GP-write China workshop 2018 年 1 月 30 日、中国科学技術院・深圳(中国)

・Yasunori Aizawa、"Genome Architecture for the Dark Matter right under genic nose - UTR and intron"、 ConBio2017 ワークショップ、2017 年 12 月 7 日、神戸

# 高温プラズマでの乱流計測のための 多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英<sup>1</sup>,大島慎介<sup>2</sup>,永島芳彦<sup>1</sup>,佐々木真<sup>1</sup>,長崎百伸<sup>2</sup>,小林伸二<sup>2</sup>,山本聡<sup>2</sup>

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. 研究目的

近年、プラズマ中に形成される多様な揺動の非線形的挙動の観測のため、多点計測による可視化法 が急速に発展している。例えば、プローブ・ECE・反射計測などを用いた多点計測の手法が挙げら れ、これらの結果はプラズマ物理の進展の原動力ともなっている。著者らは、新しくトモグラフィー 法を基礎とする、プラズマ全域にわたる空間分解能の極めて高い、多波長(X線、紫外光、可視光)超 多点観測による構造可視化を実現し、プラズマ乱流におけるマルチスケール相互作用を直接観測可能 な新しい計測手法を開発している。これまで、九州大学の直線型装置 PANTA において X 線及び紫外 線観測器の共通部分である多点可視光観測器を開発・運用し、乱流揺動の構造可視化に成功している (図1)。この計測器は、最近同大学において建設が開始された、プラズマ乱流研究に特化したトカ マク装置 PLATO において主計測器の一つとして運用される予定である。

本研究では、核融合を指向した高温・高密度プラズマに本手法を適用することを目指し、京都大学 エネルギー理工学研究所が有するヘリオトロンJにおいて基本設計を同一とする分光計測システムの 開発・試験的運用を行っている。高温・高密度プラズマにおいて、本システムの乱流計測のための基 礎項目(S/N比、対雑音性能など)の評価や、様々な解析手法(波数評価や Time Delay Estimation(TDE)法によるプラズマ流速測定など)を行い、本計測システムの性能評価と開発課題を明

らかにすることを目指している。

昨年度までの実験結果において、可視光-赤外領域の信号検出に成功し、ヘリオトロンJプラズマに おける本計測器が基本的に運用可能であることを確認できた。現在、揺動計測のための SN 比改善を 目指し、構成の見直しを進めている。今年度は、コリメータ径や蛍光ガラスの径を増大、材質の変更 など、計測システムの再設計/製作・改良を進めた。

#### 2. 多チャンネル分光計測シス テムの再設計・改良

プラズマからの発光は、プ ラズマのパラメータや不純物 に依存して赤外から可視、紫 外、X線まで至り、その波長 領域は幅広い。開発を進めて いる分光計測システムでは、 興味ある領域の光を選択的にあ る局所領域の揺らぎや構造変 化を捉えることを狙ってい る。



図1. 直線プラズマ装置 PANTA でのトモグラフィシステムの構成(左図) と(右) 乱流揺動計測の例。(a) 再構成された2次元発光と、(b)その DC 成分と(c)揺動成分。尚、上は Ar I, 下は Ar II の発光を示している[1]。

図2に再設計・製作した ヘリオトロンJにおける開 発中の計測システムの概要 を示す。真空容器内部に設 置される検出器要素群は、 コリメータ、波長フィル タ、そしてICF114フラン ジに埋め込まれた蛍光ガラ スである。新しい計測シス テムでは、光量を増大する ため、コリメータ径、およ び蛍光ガラス径を増大、チャンネル数を増設した。光 量は単純に径に増加するた め、内径 1mm から 8mm ま



図2. (左)再製作した多チャンネル分光計測の検出器部の構成。SN 比改 善のため、Optical feed-through を拡大し、レンズを通じてファイバーに集光 する構成とした。(中央)当初使用していたフランジの検出器部。3x3 の視 線数で、フィードスルー部は1mm 径程度。(右)1mm の直径から8mm に 検出部のフィードスルー部を拡大し、チャンネル数も3x3の9チャンネルか ら、4x4の16チャンネルに増設した。

での増大によって数十倍程度光量が増える見込みである。光量増加は、当然計測器の空間分解能との トレードオフとなるが、これまでのヘリオトロンJプラズマの他計測器による乱流揺動の計測結果と 比較し、許容できる範囲であると判断した。チャンネル数は、3x3の9チャンネルから、4x4の16チ ャンネルに変更した。紫外光は、真空フランジに埋め込まれた蛍光ガラス(住田光学ガラス製)を用い て紫外から可視光へと変換する。旧システムでは、蛍光ガラスはルミラス G9のみを用いていたが、 新システムでは赤色蛍光ガラスルミラス R7,緑色蛍光ガラスルミラス G9、青色蛍光ガラスルミラス B の三種類を採用している。いずれの蛍光ガラスも紫外光によって励起されるが、励起スペクトルや、 発光の減衰時定数が異なり、特性の違いを確認することが期待できる。蛍光ガラスによって変換され た可視光を集光レンズによって、既存の2mmのファイバに集光する。コスト的な観点から、光伝送 から電気信号への変換については既存のコンポーネントを流用することとした。上記の改造によっ て、確実かつ十分な光量増大が見込まれ、揺動計測・解析に十分な SN 比での信号検出が可能になる と考えられる。

可視光は光ファイバーによって伝送の後、本体装置から十分離れた場所で電気信号への変換を行 う。本体装置自身、あるいは周辺の様々な加熱機器や計測器に起因する電磁気的ノイズへの耐性に優 れる。

#### 3. まとめと今後の課題

これまでの計測結果を踏まえ、今年度は揺動計測に必要な SN 比改善のため、計測システムの再設 計・改造に取り組んだ。検出器部のコリメータ径、および蛍光ガラス径の増大によって数十倍以上の 信号強度増加が見込まれる。

次年度以降では、改造した計測システムに適したフィルタの選定を行う。その後ヘリオトロンJに おいて運用し、揺動計測を試みる。揺動計測に成功した段階で、複数信号間の相関を基礎とする波数 評価やTDE 法による揺動伝搬速度の評価を試みる。

[論文発表リスト]

[1]A Fujisawa, Y Nagashima, S Inagaki, T Onchi, S Ohshima and A Shimizu, "Tomography as a New Diagnostic Tool for Plasma Turbulence", *Plasma Phys. Control. Fusion* **58** 025005 (2016)
## Rural Electrification by Renewable Energy in Sarawak, Malaysia

Che Hang Seng<sup>1</sup>, Hideaki Ohgaki<sup>2</sup>, Nasrudin Abd Rahim<sup>1</sup>, Tan Chia Kwang<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>UMPEDAC, University of Malaya <sup>2</sup>Institute of Advanced Energy, Kyoto University

#### 1. Introduction

This project is a continuation of the previous project aimed to study the energy usage pattern and lifestyle before and after rural electrification of rural community in interior Sarawak, Malaysia. In the previous stage of the project, four rural villages, namely Menangkin, Tabong, Jenggin and Kampung Sungai Merah have been identified to study the energy usage pattern and lifestyle before and after electrification. The first two villages were in the process of being electrified through extension of power grid while Jenggin had been provided with standalone PV solar systems by the government. During the previous study, Kampung Sungai Merah has not received any form of electrification and will be electrified using solar home system (SHS) by the project team. In the current stage of project, focus has been given to the implementation of SHS at Kampung Sungai Merah as well as the training and interview after the implementation.

#### 2. Research Progress

In the previous stage of this project, the research procedure has been established as shown in Figure 1. During this stage of project, focus is given on the "Implementation" and "Monitoring" stages. Through the experience gathered from visits to a number of electrified rural villages, it was concluded that the sustainability of the rural electrification system is a major concern. Many of the implemented system failed soon after its installation, mainly attributed to "Lack of ownership by the local community", "Lack of technical knowledge", and "Lack of economic capability to sustain the system". Left unaddressed, any installed rural electrification system will have limited impact due to sustainability issues and will be a waste of resources and effort.

During this project duration, a total of 5 SHS have been successfully installed in Kampung Sungai Merah. Each SHS consists of one solar panel, a solar charge controller, an inverter and one (or two) 12V solar battery. For the implementation of rural electrification scheme in Kampung Sungai Merah, the project team intends to improve aforementioned sustainability issues by including the following elements in the implementation of the SHS:

- Involvement of villagers in the installation of the SHS
- 2) Technical training for the villagers
- 3) Fees collection system

After installing the systems, the villagers are left to use the SHS for a few months before the project team conduct QoL survey to the villagers. A data logging system is also installed at one of the SHS to log the power generated and consumed by the household. The data logger extract data from the solar charge controller and store them on a micro-SD card, which needs to be manually retrieved by the project team in subsequent visits to the site.

#### 3. Result

The preliminary result of the interview after the installation of SHSs, we observed positive impact on their general satisfaction level, social relations, daily activity, and economy as shown in Fig. 2. The expense of the fuel has been reduced from 113 RM per month to 19 RM per month in average. On the other hand, the negative impact



Fig. 1: Procedure of the research

on their psychological instability and physical health. Since the interview was performed only a few months later of the SHSs installation, these results would be temporal ones and continuous monitoring should be required to obtain a concrete result.

Apart from the quality of life, the electricity consumption pattern will be monitored to understand how the rural electrification schemes changes the way the rural communities consume electricity, and how the change in electricity consumption pattern is beneficial to the communities. The project team has also extracted some of the logged data from the logging system. Sample data on 25<sup>th</sup> Oct 2017 are shown in Fig. 3. It is expected that the data collected can be used to analyze the performance of current installed system, and help to improve the SHS design in the future.

#### 4. Conclusion

To study the change of energy usage pattern and lifestyle change "before and after" rural electrification of rural community in interior Sarawak, Malaysia, the installation of SHS has been completed in Kampung Sungai Merah. Interview session have been performed before and after the SHS installation. The preliminary result of the interview, we observed positive impact on their general satisfaction level, social relations, daily activity, and the reduction of the fuel expense from 113 RM per month to 19 RM per month in average. On the other hand, the negative impact on their psychological instability and physical health. To obtain a concrete result the continuous monitoring should be required. Furthermore, the project team has performed training and monitoring of the system to improve sustainability.

#### [List of publication:]

1. H. Ohgaki, H. Farzaneh, N.A. Rahim, H.S. Che, M.A.M. Radzi, W.S-H. Wong, L.C. Hung, "Study on Quality of Life Change for Rural Community through Rural Electrification by Renewable Energy: Preliminary Result", ASEAN Journal of Management & Innovation, Vol.4, No. 2, pp.1-8 (2017).

#### [List of oral presentation:]

 H. Ohgaki, "Study on Energy Usage and Quality of Life Change for Rural Community through Rural Electrification by Renewable Energy : Preliminary Result", 6th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE FUSION OF SCIENCE AND TECHNOLOGIES, Hanwha Resort Jeju, Jeju, Korea, 2017/7/18 (invited).
H. Ohgaki, "Study on Life Style Change in Rural Community by Renewable Energy Electrification: preliminary result in Sarawak, Malaysia", 6th World Conference on Applied Sciences, Engineering and Technology, Universitas Muhammadiyah Ponorogo, INDONESIA, 2017/8/26 (invited).
H.Ohgaki, "Impact of Solar Home System on Change of Quality of Life in Rural Community in Sarawak, Malaysia", The 10th Regional Conference on Energy Engineering (RCEneE2017), Yangon Technological University, Yangon, Myanmar, 2017/11/9 (invited).



Fig.2 Interview result before and after the SHS installation in Kampung Sungai Merah



Fig. 3: PV power and load power profile

# 高エネルギー中性粒子ビーム入射を用いた 外部運動量制御に基づくプラズマ流速に関する研究

中嶋洋輔<sup>1</sup>,小林進二<sup>2</sup>,吉川正志<sup>1</sup>,小波蔵純子<sup>1</sup>,Md.マイドゥルイスラム<sup>1</sup>, Md.シャヒヌルイスラム<sup>1</sup>,横土敬幸<sup>1</sup>,水内亨<sup>2</sup>,岡田浩之<sup>2</sup>,呂湘潯<sup>3</sup>,田野平駿<sup>3</sup>,萬屋幹人<sup>4</sup>

「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
3京都大学大学院エネルギー科学研究科
4京都大学工学部電気電子工学科

#### 1. 本研究の目的

高温プラズマの高性能化には高温・高密度のプラズマを安定的に閉じ込めることが必要であり、 このために熱・運動量・粒子の3つの輸送を制御する必要がある。これら3つの輸送はお互いに関 連しており、たとえば、外部からプラズマに運動量を与えることでプラズマ中に発生する流速を制 御することができるが、流速の空間勾配が大きくなるとプラズマ中に断熱層が形成され、結果とし て熱輸送が改善される事が実験的に知られている。従って将来のエネルギー源としての高温プラズ マを想定した予測には、熱輸送・運動量輸送・粒子輸送を総合的に理解する必要がある。一方で、 国際熱核融合実験炉(ITER)や現有の大型トカマク装置では、共鳴摂動磁場と呼ばれる周辺部の磁場 構造を積極的に乱すことで周辺部局在モード(ELM)の熱負荷低減を図っているが、同時に熱・運動 量・粒子輸送に磁場の3次元性が現れるため予測が複雑となる。従って高度な実験と予測手法の確 立が課題である。

本研究課題では3次元磁場構造を持つヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置において 高エネルギー中性粒子ビーム入射(NBI)を用いて外部運動量を制御し、磁力線平行方向の流速(平 行フロー)の応答を調べた。また、トロイダル方向の磁場の変動強度を変化させ、平行フローの依 存性を調べた<sup>1,2</sup>。これら実験結果を説明するために新古典輸送解析を行った<sup>3</sup>。本研究の遂行によ り、将来のゼロエミッションエネルギー源開発における高温プラズマの熱・粒子エネルギーを予測 するための手法の確立が期待される。

#### 2. 方法·結果

本研究ではヘリカル軸ヘリオトロン高温 プラズマ実験装置(ヘリオトロン装置)を対 象とした実験・解析を行う。この装置には2 機の接線 NBI が設置されており、24-30keV のエネルギーを持つ軽水素の中性粒子ビー ムを入射することができる(図1参照)。実 験はトロイダル方向の磁場のリップル強度γ が標準的な配位(STD γ)と、強めた配位(High γ)で行った。磁力線平行方向のフローは荷電 交換再結合分光法を用いて炭素イオン輝線 のドップラーシフトより評価した<sup>1</sup>。また新



図1 ヘリオトロン装置の概略図、BL1, BL2と2機の NBI が備えられており、プラズマに与える順電流・ 逆電流方向の運動量を制御することができる

古典輸送解析は、NBIによる外部駆動力の効果、 および異種イオン間の摩擦力を考慮して計算 を行った<sup>3</sup>。図2に磁力線平行方向のフローの 観測結果を示す。STDγ配位においてはNBIの 駆動方向(順電流方向 Co-NB,逆電流方向 Ctr-NB)に応じて中心部では 10-12km/s の流速 が観測されたが、周辺部(r/a=0.6-0.8)では順電流 方向に4km/sとほとんど同じ流速を示した。磁 場の変動強度を強くした Highγ配位では、中心 部での流速の低下が顕著で、それぞれ順方向・ 逆方向に4-6km/s 程度である。一方、周辺部で はSTDγ配位と同じく駆動方向に対する依存性 が弱く、その値は 2-4km/s であった。

新古典輸送解析で得られる平行フローは中 心部では順電流、逆電流方向とも駆動方向に応 じて変化し、実測との良い一致が得られた。一 方で周辺部では NBI 駆動方向によらず、順電流 方向への流速が見られた。周辺部では外部駆動 力が小さく、熱力学的な駆動力による自発的フ ローである事がわかった。



図 2 (a)磁場のリップル強度が標準的な配位、およ び(b)強い配位における平行フローの径方向分布。 実測(●)と新古典輸送解析による結果(実線)を示 す

#### 3. まとめおよび課題

本研究課題で行った実験および新古典輸送解析の進展により、磁力線方向(トロイダル方向)の 磁場リップルが卓越した場合でも高精度なフローの予測が可能となった。新古典輸送解析では径方 向電場も同時に得られており、今後の先進へリカル配位研究における平行フローと、それによる輸 送抑制効果の高精度な予測が可能になる。加えて ITER 等の大型トカマク装置の周辺部の様な、ト ロイダルリップルが無視できない領域における流速の予想への応用が期待される。

今後は新古典輸送解析の高精度化を目指し、輸送解析から得られる径電場を実験結果と比較し、 その妥当性を検証する必要がある。このためには磁力線垂直方向(ポロイダル方向)のフローを計 測する必要があり、現在機器の整備を進めている<sup>4</sup>。

[論文発表リスト]

- [1] H. Y. Lee, S. Kobayashi, et al., Plasma Phys. Control. Fusion 55 035012 (2013).
- [2] S. Kobayashi, H.Y. Lee, et al., IAEA-FEC 2014, 2014/Oct/13-18, Saint Petersburg, Russia, IAEA-CN-221, (2014) EX/P4-28.
- [3] K. Nishioka, Y. Nakamura, S. Nishimura, H. Y. Lee, S. Kobayashi, et al., Phys. Plasmas 23, 032511 (2016).

[口頭発表リスト]

[1] 田野平, 小林, 他, Plasma Conf. 2017, 2017/Nov/20-24, Himeji, Japan, (2017) 23P-12.

## トーラスプラズマのトロイダル・ポロイダル方向 2点における電子サイクロトロン波放射信号の相関計測

吉村泰夫<sup>1</sup>, 長崎百伸<sup>2</sup>, Gavin Weir<sup>3</sup>, 水内亨<sup>2</sup>, 岡田浩之<sup>2</sup>,

南貴司<sup>2</sup>, 小林進二<sup>2</sup>, 山本聡<sup>2</sup>, 門信一郎<sup>2</sup>, 大島慎介<sup>2</sup>,

岡村昇一1, 久保伸1, 下妻隆1, 伊神弘恵1, 高橋裕己1, 辻村亨1

1核融合科学研究所

2京都大学エネルギー理工学研究所

<sup>3</sup> Max-Planck-Institut for Plasmaphysik, EURATOM Association, Greifswald, Germany

#### 1. 研究の目的

Heliotron J 装置のトロイダル方向およびポロイダル方向に離れた位置において電子サイクロトロン 放射(ECE)を同時計測し、それぞれで測定された電子温度の時間変化に現れる揺動の位相差や相関な どを調べ(correlation ECE)、揺動の空間構造・要因を明らかにする。

#### 2. これまでの経緯

Heliotron J 既設のラジオメータシステム(HJ-LFS ECE)は、Heliotron J から電子サイクロトロン波 放射(ECE)信号を伝送するための導波管伝送路、Heliotron J の加熱装置である 70GHz ジャイロトロ ンの発振周波数帯の高強度信号を減衰させるためのノッチフィルターおよびバンドリジェクトフィル ター(BRF)、ローカル発振器とミキサーを用いた差周波数(IF)信号発生部、IF信号を増幅するアン プ、IF信号を周波数帯域毎に分離し増幅するフィルターバンク、ディテクタなどで構成され、Heliotron J の#11.5 ポートからの ECE信号を測定している。ローカル発振器の発振周波数は 56GHz であり、フ ィルターバンクのチャンネル数である 32 に対応した計測視線上の異なるポロイダル位置 32 箇所から の ECE信号計測が可能であるが、その計測位置は実験時の磁場強度、ローカル発振器の発振周波数お よびフィルターバンクの透過周波数帯域により決まる。

Heliotron J ラジオメータについて、同一計測視線上でポロイダル位置の異なる ECE 信号の相関計測 の自由度を大きく拡張するための改造を行った。#11.5 ポートからの ECE 信号を 2 分岐し、一方を既 設の Heliotron J ラジオメータに、もう一方を新たに構築した周波数可変のローカル発振器を備えた Variable LO ECE に接続した。Variable LO ECE ではローカル発振器として 10-20GHz を発振する電圧制 御発振器 (VCO) と 4 逓倍器を用いて 40-80GHz の任意のローカル発振周波数の設定が可能である (図 1)。Variable LO ECE のローカル発振器周波数を変化させることで計測視線上の計測位置を任意に設 定することが可能となった。これにより、既設の HJ-LFS ECE による固定の計測位置からの ECE 信号 と Variable LO ECE による任意の位置からの ECE 信号との間で相関解析を行うことで、同一ポロイダ ル断面内の 2 点相互相関係数の距離依存性の取得などが期待できる。

#### 3. 平成 29 年度の成果

Variable LO ECE で用いる RF アンプを低ノイズのものに交換し、信号/ノイズ比の改善を図った。 その後 correlation ECE 計測を目的とした実験を行った。ショット番号は#69734~#69777 で、磁場配位は STD (HV-86TA-71TB-79AV-44IV-74)である。プラズマの生成・加熱は 2 次高調波 X モード、236kW の ECH で行い、入射ビームの N//は 0.38 のトロイダル方向斜め入射である。線平均電子密度はショット 番号#69756~#69762 では 1.0×10<sup>19</sup> m<sup>-3</sup>、#69768~#69778 では 1.5×10<sup>19</sup> m<sup>-3</sup>に設定し、それぞれの密度にお いてショット毎に Variable LO ECE のローカル発振周波数を変化させることで計測位置をスキャンし た。この実験で得られた Variable LO ECE による計測信号の一例を既設の HJ-LFS ECE による計測信号

と併せて図2に示す。今後データ解析を進め、電子温度揺動の2点間相互相関係数の距離依存性およびその電子密度による変化などを調べていく。

[口頭発表リスト]

1. K. Nagasaki, "Recent Results from Heliotron J Experiments", 3rd UNIST-Kyoto University Workshop on "Physics validation and control of turbulent transport and MHD in fusion plasmas", May 8th-9th, 2017, Yoshida Campus, Kyoto University (Oral)

2. 長崎百伸、「ECH/ECCD を用いた高エネルギー粒子励起 MHD 不安定性の制御」、Plasma Conference 2017 (PLASMA2017)、2017 年 11 月 20 日 - 24 日、姫路商工会議所、22Ca-01 (招待講演)

[論文発表リスト]

1. S. Yamamoto, *et al.*, "Suppression of fast-ion-driven MHD instabilities by ECH/ECCD on Heliotron J", Nucl. Fusion 57 (2017) 126065 (9pp), https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa8f04

2. N Kenmochi, *et al.*, "Characteristics of electron internal transport barrier in Heliotron J", Plasma Physics and Controlled Fusion, 59 (2017) 055013 doi:10.1088/1361-6587/aa63cf





図2 Correlation ECE システ ムによって計測された、計測 視線上2点からの ECE 信号。 青が既設 HJ-LFS ECE から、赤 が増設された Variable LO ECE からの信号

# 熱・電磁場揺らぎで駆動する ソフトマターイオントロニクス素子

米藏誠哲<sup>1</sup>, 中嶋隆<sup>2</sup> <sup>1</sup>琉球大学理学部,<sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

本申請研究では、多電解質ソフトマター(高分子・ハイドロゲル・フォーム)を使った以下のイ オントロニクス素子(電子を制御する半導体素子と同様な機能をもつが溶液中のイオンを制御する 素子)を作成、特性を評価しました。

(1) 生体高分子ダイオード・DNA メモリダイオード

1次元に分極した固定イオン分布をもつ電解質溶液は、電場印加方向によって可動イオンの流れ が異なるため多電解質ダイオードになります。その固定イオンの空間分布が電場等の物理刺激で変 化すれば、電流電圧履歴としてその刺激が記録される可能性があります。本研究では、すべて生体 高分子(DNA(-)とキトサン(+)が固定イオン、アガロースゲルが支持体、可動イオンはナトリウ ムイオンおよび塩化物イオン)からなるダイオードを作成し、電流電圧曲線の測定により整流特性 を評価しました。正バイアスでは水の分解電圧以上で電流が多く流れ、-5V程度まで良好な逆電流 遮断特性を示しています(図1a)。この遮断特性はDNAとキトサンの電荷比(DNAのリン酸基数: キトサンのアミノ基数)がほぼ1になる条件で最高でした。アガロースゲルとDNAのみでもダイ オード機能を示すことが分かりました、これを用いて強い電場の印加(書き込み)により、電流電 圧曲線に履歴が残る(書き込んだ内容が記憶できる)メモリダイオードとしての特性を持つことを 確認しました(図1b)。





☑ 1 b I-V hysteresis of DNA-agarose gel diode.

(2) 環状メラミンフォームを用いたイオンスターラー

バイアスとなる電場や磁場を用いずに環電流を得る素子に、半導体中の電子断熱ポンプが知られ ています。本研究ではこの電子断熱ポンプの原理を基づき、環状メラミンフォーム(多孔質ソフト マター)支持体の中で色素イオンを環状に輸送するイオンスターラーを作成しその輸送特性を調べ ました。イオンを含むメラミンフォーム上に電位の固定された電子を阻止する阻止電極と、これと 相対的に電位を可変できる駆動電極を用意し、駆動電極の電位を、ゼロと阻止電極電位を超える電 位の間で、イオンの移動速度より遅い周期で振動させます(図2a)。これによって阻止電極側のイ オンは、阻止電極と駆動電極の間のトラップ領域に引き込まれ、トラップ領域から阻止電極の外側 に追い出されることになります。結果的にバイアスのない電位の振動だけでイオンを一方向輸送で きることになります。支持体が環状であればイオンを回転する素子(スターラー)になります。直径 3cm の環状メラミンフォーム(負電荷)に3組の阻止・駆動電極を設置し、駆動電位を5分間隔 で昇降させるだけで、2価のアニオン色素を完全に回転させることが可能でした。現在、スケール ダウンによる高速化、ランダムな電位変化(揺らぎ)による駆動を試験しています。



 $\boxtimes 2a$  Transport of ionic dyes by a linear pump.  $\boxtimes 2b$  Transport of ionic dyes by an ionic stirrer.

#### (3) キャピラリー内溶液の気液相転移を利用した熱スイッチと論理ゲート

熱スイッチは加熱・冷却によって電流を可逆に ON/OFF する素子であり、特定の温度で動作する 熱スイッチは電気抵抗が1次相転移で急変する BaTiO<sub>3</sub>等の固体物質が利用されています。しかし、 その種類は非常に限られています。本研究ではキャピラリー内の水溶液の気液相転移(加熱による 気泡発生、冷却による液化)を利用した熱スイッチを作成しその特性を調べました。KCI 水溶液を 満たしたキャピラリー(内径 1mm)に通電して電流をモニタします。キャピラリー中央を加熱(ニ クロム細線によるジュール熱)すると沸騰により気泡が発生、溶液が分断されて電流が流れなくな り(OFF 状態)、放冷すれば気泡は液化し再び電流が流れました(ON 状態)(図3a)。沸騰に必要 なジュール熱が数秒間与えられると一定温度で安定に気泡が発生することが分かりました。溶液に 蒸気圧の高いジクロロメタンと界面活性剤 SDS を混入させると、気泡発生温度が約 10℃低下し、 OFF→ON 時間が短縮されました。さらに、熱スイッチを使ってジュール熱や熱発生のための電流 を入力とする論理ゲート(NAND、NOR、XNOR)も作成しました(図3b)。このような気泡発生 は電気分解でも可能です。ソフトマターダイオードの電流を気泡によりゲートするトランジスタを 検討しています。



**XNOR** Output(V<sub>out</sub>) В А CBS L L H (4.71V) Η L L (0.00V) L Η L (0.00V) В Η Η L (0.00V) Vout CBS =

 $\boxtimes$  3 a The capillary current shut-off and recovery.

⊠ 3 b XNOR gate consisting of two capillary bubble

[論文発表リスト]

Rapid formation of nanostructures in Au films using a CO<sub>2</sub> laser, S.K.Maurya, Y.Uto, K.Kashihara, N.Yonekura, T.Nakajima, *Appl Surf. Sci.* 2018 **427**, 961-965.

# シリコン薄膜の溶融塩電析法による 安価な太陽電池製造プロセスの開発

楊肖<sup>1</sup>,安田幸司<sup>2,3</sup>,野平俊之<sup>4</sup> <sup>1</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科 <sup>2</sup>京都大学環境安全保健機構 <sup>3</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 緒言

太陽光発電は、環境調和性の高い再生可能エネルギーであり、ゼロエミッションエネルギーの代表 と言える。近年、世界的に導入量が急増しており、今後もさらに増加することが期待されている。一 方、現在の主流の結晶系シリコン太陽電池製造法は、工程が煩雑、エネルギー使用量が多い、材料ロス が多いなどの欠点があるため、製造コストはまだ高く、太陽光発電は一般的な発電方法と比べてまだ 発電コストが高い状況にある。安価な結晶系シリコン太陽電池を製造できる新規技術の開発は、太陽 光発電の普及拡大のために重要な課題となっている。

著者らは、溶融塩中におけるシリコン薄膜の電気化学的直接形成を利用した太陽電池の簡略化製造 プロセスを提案している。本研究では、高品質のシリコン膜を得ることを目的として、1123 K の CaCl<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系溶融塩中における黒鉛基板上へのシリコン膜の電析挙動を検討し、生成したシリコン膜の 形態と溶融塩組成あるいは電析条件の関係を考察した。また、得られたシリコン膜に対して光電気化 学測定を行い、半導体特性も評価した。

#### 2. 実験方法

Fig.1に溶融塩電析用の実験装置を示す。溶融塩として、CaCl<sub>2</sub>(純度>99.0%)とCaO(純度>99.9%) を混合し、石英ガラス製るつぼ(外径 90 mm× 内径 80 mm× 高さ 150 mm)に充填した。Si(IV)イオン 源として、SiO<sub>2</sub>ナノ粒子(粒径 10-20 nm、純度>99.99%)を添加した。るつぼは石英ガラス製円筒 反応容器とステンレス蓋からなる気密容器内に静置した。作用極には黒鉛板(6×1×30 mm)を用い、対極 には黒鉛棒(φ6×50 mm)を用いた。定電流電解によりシリコンを電析し、SEM 観察により生成したシリ コンの形態について評価した。また、太陽電池への応用可能性を評価するために、電析で得られたシリ コン膜を用いて光電極を作成し、模擬太陽光照射下でのシリコン膜の光電気化学特性を調べた(Fig.2)。



Fig. 1 A schematic drawing of the apparatus for electrodeposition in molten salt.



Fig. 2 A schematic drawing of the setup for photoelectrochemical measurement.

#### 3. 結果

Fig. 3 に電流密度-15 mA cm<sup>-2</sup>で 3 時間の電解を 行った後、溶融塩浴から取り出した黒鉛板作用極 の写真を示す。表面に付着した溶融塩は純水中の 洗浄で除去した。(a) CaO(6 mol%)-SiO<sub>2</sub>(3 mol%)で は、シリコンは析出したものの、粒子状で、緻密 な膜にならなかった。(b) CaO(4 mol%)-SiO<sub>2</sub>(3 mol%)では、黒鉛基板上に青色膜が生成した。後 述の EDX と XRD 分析により、この青色膜はシリ コン膜であることを確認した。以上の結果から、 溶融塩電析による生成するシリコンの形態は、溶 融塩組成に強く依存することが分かった。(a)の場 合では、CaCl<sub>2</sub>中に多量の CaO を添加したので、 カルシウム金属霧が発生しやすくなり、生成した シリコンの一部はカルシウムと合金化し、膜にな らなかったと考えられる。

種々の条件で実験を行った結果、CaO 添加量 4 mol%、SiO<sub>2</sub> 添加量 3mol%、電流密度-15mA cm<sup>-2</sup>において高品質なシリコン膜が得られることが分かった。その条件で得られたシリコン膜の断面 SEM 像を Fig.4 に示す。密着性があり、緻密かつ均一なシリコン薄膜が形成されていることが確認される。(a)電解 1 時間ではシリコン膜の厚さは約 6 µm、(b)電解 3 時間では約 21 µm と、時間とともにシリコン膜が成長している様子が観察される。この結果から、1123 K の CaCl<sub>2</sub>-CaO(4 mol%)-SiO<sub>2</sub>(3 mol%)中、電流密度-15 mA cm<sup>-2</sup>の条件下で、シリコン膜の成長速度は約 0.11 µm min<sup>-1</sup>であると 推定される。

得られたシリコン膜を用いて光電極を作製し、 模擬太陽光照射下における光応答性を測定した。 Fig.5に、シリコン膜(膜厚約21 µm)の電流—電 位曲線を示す。なお、比較として、単結晶シリコ ンウェハー (p型)の結果も示してある。電析シ リコン膜について、卑な方向へ電位走査すると光 電流が発生した。これは、光照射によってシリコ ン膜の表面にキャリア(ホール)が励起され、自 由電子が黒鉛基板を通じて、外部回路に流れてい ることを示す。ここで観測された光電流は、単結 晶シリコンウェハーの約 30%であった。以上よ り、溶融塩中における電析で得られたシリコン膜 は p 型半導体の性質を持っていることが明らか となった。石英ガラスるつぼ中によく含まれる3 価元素のアルミニウムは溶融塩中に微量溶解し、 電解によりシリコン膜中に混入して、ドーパント となり p 型半導体になったと考えられる。現在、 シリコン膜中の不純物濃度を分析中である。

5 mm



Fig. 3 Photographs of the graphite working electrode after electrodeposition at 15 mA cm<sup>-2</sup> for 3 h in (a) CaCl<sub>2</sub>-CaO(6mol%)-SiO<sub>2</sub>(3mol%) and (b) CaCl<sub>2</sub>-CaO(4mol%)-SiO<sub>2</sub>(3mol%) at 1123 K.







Fig. 5 Photocurrent-potential characteristics for the deposited Si film and a p-type mono-Si wafer in darkness and under illumination at 100 mW cm<sup>-2</sup>. Light was chopped at an interval of 2 s.

### 琵琶湖北湖深水層における溶存有機物(DOM)の分解特性

日下部武敏<sup>1</sup>, 沈尚<sup>1</sup>, 山内渚<sup>1</sup>, 岡本萌巴美<sup>1</sup>, 片平正人<sup>2</sup>, 清水芳久<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

我が国の主要な湖沼において、微生物に分解されにくい「難分解性有機物」が増加、蓄積している との報告があり、様々な悪影響が懸念されている。琵琶湖では、難分解性有機物の多くが湖内で生産 された藻類バイオマスに起因すると考えられている。有光層で生産された藻類バイオマスは、微生物 群集により酸素消費を伴い好気的に分解される。とりわけ、琵琶湖のような大型湖沼では温暖化とと もに、深水層、特に湖底付近の溶存酸素(DO)が年々低下傾向にあるとされる。琵琶湖北湖における 底層 DO の低下は、深水層の微生物の群集組成や、様々な活性に影響を与え、湖内の物質循環や微生 物生態系を大きく変える可能性がある。本研究では、琵琶湖北湖深水層における溶存有機物(DOM) の生分解特性を明らかにすることを目的とする。そのために、本研究では琵琶湖北湖深水層から湖水 を採取し、実験室内で微生物による分解性試験を実施して、<sup>1</sup>H NMR 等による琵琶湖 DOM の分解特性 を評価した。

#### 2. 実験方法

琵琶湖北湖今津沖中央(17B)において、2017年9月に水温躍層以深の水深60mから湖水20Lを採取し、氷冷しながら実験室に持ち帰った。比較のため、同時に表層水(0.5m)を20L採取した。

本研究で実施した分解性試験の条件は、25℃、好気条件、暗条件、28日間とし、植種や栄養塩類の 添加は行わなかった。試験期間中、定期的に採取した水試料に対して、pH、DO、溶存態有機炭素(DOC)、 粒子態有機炭素(POC)等の水質分析を実施し、経過を見た。さらに、分解性試験後(28日後)に得 られた DOM に対して、<sup>1</sup>H NMR および FT-ICR MS を適用することで構造特性の変化を調べた。ここ では <sup>1</sup>H NMR で得られた成果を中心に報告する。<sup>1</sup>H NMR および FT-ICR MS 分析には、Agilent 製 Bond Elut PPL 固相抽出カートリッジ(1g)を用いて、pH 2.0 に調整した水試料(12~20 L)から濃縮精製 したもの(SPE-DOM)を供した。<sup>1</sup>H NMR 測定には JEOL 製 JNM-ECA600を用い、溶媒には Aldrich 製 methanol-*d*<sub>4</sub>(99.98atom%D)を使用した。主な NMR 測定条件は、観測周波数:600.17 MHz、フリッ プ角:45度、待ち時間:3秒、積算回数:1,024回、温度:25℃であった。なお、本研究における粒子 態および溶存態の実験操作上の定義には、450℃で4時間熱処理したガラス繊維ろ紙 GF/F(0.7 µm)を 用いた。

#### 3. 実験結果および考察

琵琶湖北湖から採取した深層水(60 m)および表層水(0.5 m)の分解性試験(0日目および28日目) で得られた SPE-DOMの<sup>1</sup>H NMR スペクトルをそれぞれ図1および図2に示す。0日目の<sup>1</sup>H NMR スペ クトルに着目すれば、深層水 DOM、表層水 DOM ともに脂肪族プロトン(0.5~3.0ppm)や炭化水素・ アミノ酸プロトン(3.0~6.0ppm)が主に帰属されるシグナルが検出された。芳香族プロトン(6.0~ 9.0ppm)のシグナルが深層水 DOM では検出され、表層水 DOM では検出されていないことが異なって いた。琵琶湖が成層化している時期は、表層付近で一次生産された有機物や陸域から流入してくる有 機物は酸素消費を伴って従属栄養性の微生物群集に利用され、下層に行くほど微生物利用性の低い難 分解性 DOM が卓越すると考えられる。この難分解性 DOM は芳香族性に富んだフミン酸やフルボ酸が 主成分とされ、今回の結果と一致していた。

次に、分解性試験前後の<sup>1</sup>H NMR スペクトルの比較から、脂肪族プロトンや炭化水素・アミノ酸プ ロトンのシグナルは、深水層 DOM、表水層 DOM ともに大きな変化は見られなかった。一方、深水層 DOM、表水層 DOM ともに、分解性試験後に芳香族プロトン(6.0~8.0ppm)、すなわち難分解性 DOM

の新たな生成が示唆された。本研究で実施した分解性試験は遮光することで植物プランクトンによる 光合成(炭酸同化)を抑制した条件で行ったため、試験期間中に系外から新たな有機物の供給はなか った。そこで、POMの可溶化によって新たに難分解性 DOM が新たに生成されたと考えた。試験前後 でとりわけ粒子態窒素(PN)が大きく減少していることから、窒素に富んだ粒子が微生物群集によっ て難分解性 DOM に変換されたことが示唆された。深層水サンプルと比べて、表層水サンプルで PN 減 少率が大きいことから、この窒素に富んだ粒子は藻類バイオマスではないかと考えられる。

昨年度(ZE28A10)に実施した藻類バイオマスを使用した短期間(14日間)の分解性試験では、いずれも14日目に8.0~9.0ppmにシグナルが検出された。さらに易分解性であるグルコースを使用した同様の分解性試験では、3日目に8.0~9.0ppmにシグナルが検出され、14日目には減少した。これらの結果を踏まえると、琵琶湖の微生物群集は利用しやすいPOMを一度準易分解性(semi-labile)DOMに可溶化し(8.0~9.0ppm)、これらを再利用して難分解性DOM(6.0~8.0ppm)に変換しているのではないかと考えられた。



#### **4**. まとめ

本研究では、琵琶湖北湖深水層 DOM の生分解特性を明らかにするため、分解性試験を実施して<sup>1</sup>H NMR等による琵琶湖 DOM の分解特性を評価した。その結果、琵琶湖の微生物群集は窒素に富んだ POM を一度準易分解性 (semi-labile) DOM に可溶化し (8.0~9.0ppm)、これらを再利用して難分解性 DOM (6.0~8.0ppm) に変換しているのではないかと考えられた。今後は、NMR および FT-ICR MS を用いた微生物群集のエクソメタボローム (exo-metabolome) 解析を行うことで、微生物群集によって生成される難分解性 DOM の化学的描像を明らかにして行く予定である。

# カスケード損傷下における格子間原子集合体の

### ー次元運動機構の実験的検証

佐藤裕樹<sup>1</sup>, 藪内聖皓<sup>2</sup>, 木村晃彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>広島工業大学工学部 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

純金属のカスケード損傷の分子動力学計算によると、格子間原子集合体はカスケード損傷から直接 形成され、『一次元(1D)』運動と呼ばれる高速拡散により損傷領域から離脱する。一方で原子空孔は 通常の三次元拡散により損傷領域から散逸する。両種点欠陥が損傷領域から放出される機構の違いが その後の損傷組織発達を律速すると考えられている。

過去に筆者らは、fcc 金属の透過電子顕微鏡(TEM)用薄膜試料に対して室温で低量の核融合中性子や 核分裂中性子を照射し、導入された欠陥集合体を TEM 観察した。カスケード損傷中心部の空孔リッチ な領域には fcc 金属に特有の空孔集合体である積層欠陥四面体(SFT)が観察されるが、格子間原子集 合体は残存しない。格子間原子集合体がカスケード損傷の外縁部に直接形成されているならば、それ らは1D 運動により試料表面に到達し消滅したと考えられる。しかし中性子照射下の1D 運動を実験 的に検証することは容易ではない。

筆者はこれまでに超高圧電子顕微鏡(HVEM)を用いた電子照射その場観察を利用して、鉄と鉄合金の 格子間原子集合体の1D 運動を調査してきた。電子照射ではカスケード損傷は生じず、格子間原子は 試料内に一様に導入され、通常の三次元拡散により格子間原子集合体を形成する。この格子間原子集 合体は通常静止しているが、電子照射下では間欠的に1D運動を起こし瞬発的に別の位置に移動する。 つまり1D 運動イベントの生起回数と距離を定義することができる。これは分子動力学計算が予測す る『理想的な1D運動』(低い活性化エネルギーをもつ継続的な一次元拡散)とは異なっている。筆者 らは、格子間原子集合体は試料中の溶質原子や不純物原子にトラップされることでその理想的な1D 運動が阻害されている、とするモデルを提案した。このモデルでは個々の1D 運動イベントの移動距 離が1D運動の自由行程に対応する。

#### 2. 研究の目的

本研究課題では、DuETによるセルフイオン照射を利用して、カスケード損傷で形成される格子間原 子集合体の1D運動を検討する。試料として代表的なfcc金属である銅を用いる。カスケード損傷中心 部にSFTが形成され、それらは移動できないためカスケード損傷の生じた位置を特定できる。上記の モデルに基づくならば、カスケード外縁部に直接生成された格子間原子集合体は1D運動を行って不純 物と遭遇した地点で静止すると予想される。この場合一つのカスケード衝突から空孔集合体と格子間 原子集合体が出現する相対距離が1D運動の自由行程に相当する。銅に適当な溶質元素を添加して、 1D運動の自由行程の変化を電子照射とイオン照射で比較することで、カスケード損傷下において1D 運動が生じていること、また1D運動が不純物原子に阻害されていることを確認する。

#### 3. 実験方法

#### 1) 試料

公称純度 6N の銅と溶質元素 Ni (-8.45 %), Si (+5.08 %), Ge (+27.77 %), Sn(+83.40 %)をアーク溶解によ り混合して銅希薄合金を作製した。カッコ内の数値は各溶質原子の銅に対する原子サイズ因子である。 最初に溶質原子を 5 at.%添加した母合金を作製し、さらに純銅と順次混合してゆくことにより、溶質原 子濃度 3000、1000、300、100 appm を目標とする希薄合金を作製した。これらの試料の添加元素と侵

入型不純物の化学分析を実施した。ボタン状合金試料から切り出したブロックを厚さ 0.1 mm まで圧延 し、直径 3 mm のディスクに打ち抜いて、およそ 10<sup>4</sup> Pa の真空中で 900℃ 1 時間の熱処理を行なった。 さらに電解研磨により TEM 観察用薄膜試料を作製した。

#### 2) 電子照射その場観察

北海道大学の超高圧電子顕微鏡 (JEM-ARM1300) を用いて、加速電圧 1250 kV で電子照射を行った。 低温ステージおよび加熱ステージを用いることにより照射温度は 110 K から 350 K までとし、照射強 度は 0.01 – 0.002 dpa/s とした。導入される格子間原子集合体をその場観察しビデオに記録し、1D 運 動の距離と頻度(集合体一個あたり単位時間あたりに1D 運動が生じる平均回数)を計測した。

#### 3) イオン照射実験

DuET を用いて上記の純銅と銅合金にイオン照射を実施し、導入された点欠陥集合体の空間分布を TEM 観察により解析する。イオン照射条件は以下の通りである。1) 電解研磨によりくさび状に薄膜化 した TEM 観察用試料を用いることで、一枚の試料から異なる厚さの領域における欠陥分布を得る。2) 照射温度を室温とし、カスケード損傷中心部の空孔リッチ領域に SFT を形成させる。3) 個々のカスケ ード領域が互いにオーバーラップしない程度の低照射量とする。4) 高い加速電圧とし、一つのカスケ ード衝突イベントで多量の格子間原子を生成させ集合体も直接形成させる。今後二ヶ月の間に二回の 実験を行う予定である。初回に照射量を振ってカスケード領域がオーバーラップしない照射量を確定 させる。二回目に溶質原子の種類と濃度を変化させた10種程度の試料を照射する。

#### 4. 実験結果及び考察

電子照射下では銅の格子間原子集合体 に間欠的な 1D 運動が観察され、その頻 度は照射強度が高いほど高かった。これ は鉄の1D 運動挙動と同様である。また 銅に溶質原子を添加すると、その種類と 濃度に依存して1D 運動距離が変化する ことを確認した。図1は1D運動距離分布 も 濃度に依存して1D 運動距離が変化する の Sn 及び Ge 添加量依存である。純銅の 1D運動距離は100 nmを超えるものまで 広く分布するが、溶質濃度を増すにつれ 1D 運動の距離が短くなる傾向が共通し てみられる。詳細に比較すると、Sn では 100 appm 添加により、100 nm に達する1 D 運動は見らなくなりすでに1D 運動の 自由行程に影響がある。一方 Ge では 300 appm までは顕著な影響が見られない。格 子間原子集合体の平均サイズは約 10 nm





で、溶質原子との相互作用領域の断面積を考えた場合に、おおよそ 1000 appm(0.1 at.%)以上の溶質 濃度では一個の格子間原子集合体に同時に複数の溶質原子が作用する。したがって、Sn 溶質原子は単 独でも格子間原子集合体をトラップして1D運動を阻害するのに対して、Ge 溶質原子は単独では集合 体をトラップできないと考えられる。両者の作用の違いはその原子サイズ因子を反映したものと考え られる。

# フェムト秒レーザー誘起プラズモニック近接場を利用した ナノ加工法の開発

宮地悟代<sup>1,2</sup>,二階堂誓哉<sup>2</sup>,松田一成<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京農工大学大学院工学研究院 <sup>2</sup>東京農工大学大学院工学府 <sup>3</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

ナノメートルオーダーの微細加工技術の開発が、次世代の先端科学と持続的な産業界発展のための 基盤として注目され、精力的に研究開発が行われている。レーザーによる光プロセスの研究開発は、レ ーザー光が有する高い指向性と侵襲性、汎用性のため、その要素技術の一候補として活発に行われて いるが、光の回折限界によって空間分解能は光の波長程度に制限されるのが課題である。

フェムト秒(fs)レーザーを低フルーエンスで固体表面に繰り返しパルス照射すると、ナノメートル サイズの周期構造が生成されることはよく知られている。これまで種々の媒質においてその生成過程 に関する研究が数多く報告されてきた。その中で、ナノ構造の周期は、フルーエンスの増加に伴って増 加することがよく知られているが、その物理的起源は理解されていない。

そこで本研究は、この起源を理解して新しい光ナノ加工法を開発するため、低フルーエンスの 7fs レ ーザーパルスをダイヤモンド状炭素(DLC)薄膜表面に照射し、ナノ構造の生成過程を調べた。

#### 2. 実験方法

図1に実験で使用した光学系の概要を示す。Ti:sapphire レーザー発振器から出力されるパルス幅7fs のレーザー(中心波長  $\lambda_0 \sim 810$  nm、波長幅  $\Delta\lambda \sim 300$  nm,繰り返し 80 MHz)を用いた。比較のために、 パルス幅100 fs のレーザー( $\lambda_0 \sim 795$  nm,波長幅  $\Delta\lambda \sim 12$  nm,繰り返し 80 MHz)を使用した。それぞ れのレーザー光を無分散で集光するため、シュヴァルツシルト式反射対物レンズ(40 倍)で集光し、 膜厚 1.6 µm のダイヤモンド状炭素(DLC)薄膜の表面に照射した。CMOS カメラで測定したレーザー スポットの直径は ~4 µm であった。レーザー光の時間およびスペクトル波形をスペクトル位相干渉計 (SPIDER)で測定した。レーザー照射後のターゲット表面の形状を、走査電子顕微鏡(SEM)および 走査プローブ顕微鏡(SPM)で観察した.

#### 3. 結果と考察

7 fs および 100 fs レーザーのフルーエンスを  $F = 8 \text{ mJ/cm}^2$ で一定とした。このとき、ピークパワー密度はそれぞれ  $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ および  $I = 0.1 \text{ TW/cm}^2$ であった。照射後の表面の SPM 画像と水平方向の断



図1 実験光学系の概要



図2 (a)7fs レーザーおよび(b)100fs レーザーを DLC 表面に集光照射後の SPM 画像(上)、その 断面プロファイル(中)、空間周波数スペクトル(下)。レーザー光のフルーエンスは  $F=8 \text{ mJ/cm}^2$  で、ステージの掃引速度は 0.1  $\mu$ m/s であった。白抜きおよび両矢印はそれぞれ、掃引方向とレー ザーの偏光方向を示す。

面プロファイル、空間周波数スペクトルを図2に示す。7 fs レーザーでは、周期 *d* ~ 80 nm で、深さ~ 40 nm の明瞭なナノ構造が生成されていることが分かる。一方で、100 fs レーザーではアブレーション は生じるものの、ナノ構造は生成されない。また、7 fs レーザーに正分散を与え、チャープした 100 fs レーザーを照射してもナノ構造は生成されなかった。

これまで、一連の実験とモデル計算により、低フルーエンスの fs レーザーによるナノ周期構造生成 は、改質層と基板との界面で生じる表面プラズモンポラリトン (SPP) に由来すると提案してきた。こ れは fs レーザーによる多光子吸収過程により、ターゲット表面近傍に金属に匹敵するほどの高密度電 子が瞬間的に励起され、過渡的な SPP が励起されることによる。したがって、本現象発現のための必 須パラメータは、ピークパワー密度であると考えられる。図2に示すように、7 fs レーザーでのみナノ 構造生成が観測されたことは、これらの物理プロセスによってナノ周期構造が生成されることを示し ている。

次に、7fs レーザーのフルーエンスを F = 5 ~ 12 mJ/cm<sup>2</sup> で変化させてアブレーション実験を行った。 その結果、いずれの F でも明瞭なナノ構造が生成されることを観測した。さらに、F の増加によって 緩やかに d が減少した。以上の結果は、レーザー照射によって形成される改質層の厚みが非常に薄く、 F の増加に伴って表面層の電子密度が増加したことにより、SPP 波長が短波長側へシフトしたことを 示唆している。

[口頭発表リスト]

- (1)G.Miyaji, S.Nikaido, and K.Matsuda, "Development of material nanoprocessing technique with femtosecondlaser-induced plasmonic near fields", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 2017 年 9 月 6 日, 京都, ポスター.
- (2)二階堂誓哉, 宮地悟代, "数サイクルレーザーパルスによる DLC 薄膜表面のナノ構造生成過程", 第 78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡サンパレスホテル, 2017年9月7日, 福岡.
- (3)二階堂誓哉, 宮地悟代, "低フルーエンス照射におけるフェムト秒レーザー誘起ナノ構造生成", レー ザー学会学術講演会第38回年次大会, みやこめっせ, 2018年1月24日, 京都.

### 電析タングステン含有膜の機械的特性の評価

三宅正男」,吉田拓司<sup>1</sup>,東野昭太<sup>1</sup>,笠田竜太<sup>2,3</sup>,小西哲之<sup>2</sup>,平藤哲司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>東北大学金属材料研究所

#### 1. はじめに

金属 Al は高い耐酸化性・耐食性を示し、さらに遷移金属と合金化することにより、耐孔食性が向上する。Al-遷移金属合金の中でも、W を 10 at.% 程度含有する Al-W 合金は特に高い耐孔食性を示すことが知られている。このことから、Al-W 合金膜は、Mg 合金などの腐食しやすい金属材料の耐食性コーティング材として注目を集めている。

Al-W 合金膜の製膜法として、スパッタ、イオン注入、電析法が報告されている。中でも電析は、単純な装置で連続製膜が可能であり、製膜速度が早く、複雑な形状にも均一に製膜が可能であるなどの利点を有する。我々は、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC)-AlCl<sub>3</sub>イオン液体に 2 価の W 化合物  $W_6Cl_{12}$  を添加した浴から、緻密な Al-W 合金膜が電析可能であることを見出した。

Al-W 合金膜に関するこれまでの研究は、耐食性の評価に焦点があてられてきた。しかし、耐食性コ ーティング材においては、摩耗による損傷やクラックの発生を抑制する観点から、優れた機械的特性 をもつことも重要である。Al-W 合金膜の硬さやヤング率などの機械的特性を評価することにより、 Al-W 合金膜のコーティング材としての応用可能性が広がることが期待される。

これまでの研究において、電析浴中の  $W_6Cl_{12}$  濃度、電析電位、電流密度を様々に変えて電析を行なった結果、得られた Al-W 合金膜の W 含有率は最大で 12 at.% であった。W 含有率をさらに増大させることができれば、Al-W 合金膜の機械的強度がさらに向上する可能性がある。そこで、本研究では、電析浴中の AlCl<sub>3</sub> 濃度を低下させることで、W 含有率が 12 at.% を上回る Al-W 合金膜を得ることを試みた。得られた高 W 含有 Al-W 合金膜に対してナノインデンテーション測定を行い、膜の硬さおよびヤング率を調べた。

#### 2. 実験方法

Al-W 合金膜の電析浴には、EMIC と AlCl<sub>3</sub> をモル比 1:1~1:2 で混合した溶液(イオン液体)に  $W_6Cl_{12}$  を添加したものを用いた。カソードおよびアノードにそれぞれ Ni および Al 板を用い、浴温 80°C において、定電流または定電位電析を行なうことで、Ni 基板上に膜厚約 10  $\mu$ m の Al-W 合金 膜を得た。電析膜の W 含有率は SEM-EDX によって決定した。電析 Al-W 合金膜の表面をバフ研磨 により平滑化した後、ナノインデンテーションを行い、硬さおよびヤング率を算出した。

#### 3. 結果および考察

これまでの研究においては、AlCl<sub>3</sub>/EMIC のモル比が 2 のイオン液体に  $W_6Cl_{12}$  を溶解させた溶液を 電析浴として用いていた。AlCl<sub>3</sub>/EMIC のモル比が 2 のイオン液体では、 $W_6Cl_{12}$  は 49 mM で飽和に 達する。AlCl<sub>3</sub>/EMIC のモル比を 1.5 まで下げると、 $W_6Cl_{12}$ の溶解度は上昇し、105 mM まで溶解し た。さらに、AlCl<sub>3</sub>/EMIC のモル比を 1.2 まで下げると、 $W_6Cl_{12}$  はほとんど溶解しなくなった。以降 は、AlCl<sub>3</sub>/EMIC のモル比が 1.5 で 105 mM の  $W_6Cl_{12}$  を含む溶液を電析浴として用いた。

上記の電析浴を用いて電析を行なうと、電位 -0.2 V~-0.5 V の範囲で、緻密な電析膜が得られた。 より貴な電位において得られた電析物は、洗浄の際に剥離するほど脆弱なものであった。電位 -0.2 V ~-0.5 V の範囲で得られた緻密な電析膜の W 含有率は 15~18 at.% であり、これまでに得られてい

たものよりも、W を多く含む Al-W 合金膜を得るこ とができた。これらの合金膜の X 線回折測定を行い、 これらの膜がアモルファス単相からなることを確認 した。

Al-W 合金膜に対してナノインデンテーション測 定を行い、硬さおよびヤング率を算出した。得られた 硬さおよびヤング率を図 1 に示す。硬さおよびヤン グ率の挙動は、Al-W 合金膜を構成する相に依存する。 膜の硬さは、0~10 at.% W の fcc Al 固溶体単相の範 囲では、W 含有率の増大とともに増大し、fcc Al 相 とアモルファス相の 2 相共存となる ~10 at.% W に おいて硬さは極大になる。W 含有率がさらに ~12 at.% まで増大し、アモルファス相の存在比が増大す ると、硬さはごくわずかに減少する。膜のヤング率も、 硬さと同様の傾向を示す。本研究で得られた 18 at.% W 膜は、アモルファス単相であり、これまでに得ら れていた 12 at.% W アモルファス単相膜よりも、高 い硬さおよびヤング率を示した。

アモルファス単相合金膜の硬さおよびヤング率が W 含有率の増大とともに増大することは、合金中の 平均原子間距離の増大に起因する。アモルファス合金 の弾性変形は、各原子が、局所的な変位をすることに よって起こる。また塑性変形は、原子間の距離が比較 的大きい場所において、一部の原子団が剪断変形し、 それが伝播することによって起こる。平均原子間距離 が小さくなるとともに、これらの変形に対する抵抗が 大きくなるため、硬さおよびヤング率が増大する。 Al-W 合金の平均原子間距離は、より原子半径の小さ い W の含有率が増大するとともに、小さくなると予 想される。アモルファス単相の合金膜においても、W 含有率が 12 at.% から 18 at.% に増大することで、平 均の原子間距離が小さくなり、その結果、硬さおよび ヤング率が増大したと考えられる。



図1 電析 Al-W 合金膜の (a) 硬さ (H), (b) ヤング率 (E), および硬さとヤング率の比 (H/E) と W 含有率の関係

硬さが高く、かつ、硬さとヤング率の比 H/E 比が

高い材料は、高い耐摩耗性を示すことが示されている。図1c に示すように、18 at.% W 膜の H/E 比は、12 at.% W 以下の、fcc Al 相を含む膜の H/E 比よりも高く 12 at.% W のアモルファス単相膜の H/E 比と同程度であった。アモルファス単相膜で比較すると、H/E 比は同程度であるものの、18 at.% W 膜の方が硬い。このことから、18 at.% W 膜は、これまでに得られた膜よりも、耐摩耗性が高いと考えられる。

[論文発表リスト]

Shota Higashino, Masao Miyake, Ayumu Takahashi, Yuya Matamura, Hisashi Fujii, Ryuta Kasada, Tetsuji Hirato, "Evaluation of the hardness and Young's modulus of electrodeposited Al–W alloy films by nano-indentation", Surface and Coatings Technology, 325, 346-351, 2017, 発行済.

### 自由電子レーザー光刺激による光生物学反応研究

早川恭史<sup>1</sup>,寒河江登志朗<sup>2</sup>,河野哲朗<sup>3</sup>,境武志<sup>1</sup>,胡桃聡<sup>4</sup>,鈴木薫<sup>4</sup>,宍倉文夫<sup>1</sup>, 大垣英明<sup>5</sup>,紀井俊輝<sup>5</sup>,全炳俊<sup>5</sup>

> <sup>1</sup>日本大学量子科学研究所 <sup>2</sup>日本大学松戸歯学部 <sup>3</sup>日本大学歯学部 <sup>4</sup>日本大学理工学部 <sup>5</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(Laboratory for Electron Beam Research and Application: LEBRA)では近 赤外自由電子レーザ(FEL: free electron laser)を運用しており、非線形光学結晶による波長変換を含める と、400nm~6 µmの波長範囲で連続波長可変な単色光が供給可能である。一方、京都大学エネルギー 理工学研究所では、波長 3.5 µm~20 µm の範囲で FEL 発振を達成しており、両 FEL 施設を共同利用す ることにより、広い範囲にわたって波長に依存する現象の探索が可能となる。また、3.5~6 µm の波長 領域が重複しているため、照射波長以外の要因についての検証実験も可能である。これら 2 つの FEL 装置を利用し、我々は中赤外線領域のパルス光が生物の生理作用にどのような影響をもたらすかを研 究している。本研究課題としては、貝類の炭酸固定作用に対する影響とザリガニの複眼の応答をター ゲットとしているが、前者は試料の準備選定に時間が掛かるため、後者の実験を実施した。



図1 FEL 照射と LED 照射によるザリガニ複眼からの電位波形の比較。A: KU-FEL 5 µm (1 Hz), B: LEBRA-FEL 5 µm (2 Hz), C: LEBRA-FEL 575 nm (2 Hz), D: LED 590 nm (2 Hz)。それぞれの電位波形の拡大図 (A1, B1, C1 と D1)。電位波形に見られる構成要素 (a-wave (a), b-wave (b), implicit time (i)。C1 参照)。照射時間:10 秒間(白矢印;開始。黒矢印;終了)。

#### 2. ザリガニ複眼への FEL 照射実験

昨年度までに、中赤外の光が生物に及ぼす影響を調べる一環として、近〜中赤外領域のFELビーム をザリガニの複眼・角膜に照射する実験を実施している。一般に、ザリガニの視覚はこの波長領域に 対して感度がないとされるが、電気シグナルとしては発火が観察された(ZE28-C5)。今年度はこの応 答を検証するため、波長 5  $\mu$ m において KU-FEL による照射と LEBRA-FEL による照射とで、発生する 生体電気シグナルの電位波形を比較した(図1のAとB)。さらに、LEBRA-FEL において FEL を波長 変換した高調波(575 nm)の照射と市販の可視 LED 光源(590 nm)による照射の比較も行った(図1 のCとD)。2 つの可視光源(LEBRA-FEL 575 nm, LED 590 nm)の比較では、僅かな波長の違いはある ものの、両者の電位波形(とくに, implicit time (i); 図1C1のi参照)に有意な相違は認められなかっ た。一方,中赤外線波長の照射では、2 つの FEL で得られた電位波形の間には大きな違いは無かった が、可視光での電位波形とは有意な相違があった。これらの相違がザリガニの行動生理学的にどのよ うな意義を持つのかは今後の検討課題である。

[論文発表リスト]

完倉文夫,全炳俊,早川建,小松崎良将,早川恭史,境武志,紀井俊輝,大垣英明 Mid-Infrared Free-Electron Laser-Evoked Discharge of Crayfish Compound Eye,日大医学雑誌,Vol.77(No.3)(印刷中)

[口頭発表リスト]

Shishikura, F., Zen H., Hayakawa, Y., Sakai, T., Sakae, T., Kono, T., Suzuki, K., Kurumi, K., Kii, T., Ohgaki H. The Crayfishi Compound Eyes can React Mid-Infrared Radiation-II, 京都大学 第8回エネルギー理工学研 究所国際シンポジウム 2017年9月 5-7日, 京都府宇治市(ポスター)

# 中赤外自由電子レーザーを用いた 選択的分子振動励起による完全有機系材料の燐光制御

吉田恭平<sup>1</sup>, 全炳俊<sup>2</sup>, 大垣英明<sup>2</sup>, 伊原博隆<sup>1</sup>

<sup>1</sup>熊本大学大学院先端科学研究部(工学系) <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究背景

完全有機系室温燐光材料は、有機金属系室温燐光材料よりも、資源的制約が少なくレアメタルを用いないため低コストであるという特徴を持つ。ここで、完全有機系室温燐光材料は、白金等の重元素 を用いないため三重項状態への遷移確率が低く、また、励起エネルギーが分子振動のエネルギーとし て消費されるというプロセス(熱失活)が顕著であるため、燐光発生効率が著しく低いという問題が あった。そのため、近年、電子の三重項状態への遷移を促進するカルボニル基の付与および、完全有 機系燐光材料を固体化することで分子振動を抑制し、熱失活によるエネルギーロスを抑えることで、 完全有機系材料で室温燐光が発現することが確認された。[1,2] しかしながら、固体化させた有機系 材料において、室温燐光の発現に関与している分子振動のモード、および分子振動が関与している熱 失活の詳細なメカニズムは明らかになっておらず、より高発光効率な完全有機系室温燐光材料の開発 に、特定の分子振動励起が及ぼす燐光発現への影響の明確化が求められている。

本研究では、有機材料の分子振動の吸収波長と一致した中赤外光を発振する自由電子レーザー (KU-FEL)を用いて、有機系燐光材料の特定の分子振動を選択的に励起し、その時の燐光強度の変化 を調べることで、特定の分子振動と燐光発現の相関を明確にすることを目的とする。

#### 2. 実験手法

励起光としてのNd-YAG レーザーの四次高調波(266 nm)を用いた。実験系はこれまでの研究で用いた ラマン散乱光学系[3]を応用し、燐光測定ができるように光学系を再設計した。サンプルとする有機材 料は市販のベンゾフェノン(ナカライテスク)をタブレット状にしたのち測定に用いた。この材料の 燐光発生のメカニズムは、分子中のカルボニル基と水素原子が水素結合することで分子振動が抑制さ れ、その結果、燐光が発生している可能性が示唆されている[1]。したがって、分子運動の励起状態に 変化がもたらされると、燐光メカニズムが変わり、発光に変化が生じると考えられる。

本実験において、燐光観測用の実験系の構築後、クライオスタットによる燐光の温度依存性を測定 し、分子振動の非選択的励起時の燐光発生の確認および観測を行い、分子振動励起による燐光特性の 変化を検証した。

#### 3. 結果

本実験の結果、サンプルとしたベンゾフェノンから、 寿命が ns オーダーの短寿命な発光成分と、寿命が µs オーダーの長寿命な発光成分が観測された。ns オー ダーの寿命を持つ発光は、図1に示すように、波長が 475 nm にピークを持つブロードな発光成分であった。 ns オーダーの寿命を持つ発光は蛍光で、長寿命な成 分を持つ発光は燐光であると考えられる。本成分の原 因として、ベンゾフェノンの励起時に一重項状態に遷 移した電子から発生する蛍光である可能性が考えら れる。

次に、µs オーダーの長寿命成分のみを観測した時 のスペクトルを図 2に示す。図2に示すように、長



寿命成分を観測した時のスペクトルでは、11 K に おいて、425 nm、455 nm、490 nm、533 nm にピー クが観測された。また、これらのピークのうちで、 もっとも高強度な発光が観測された 455 nm のピー クは、図3に示すように、0.22 ms、0.60 ms、3.02 ms の3 つの長寿命な発光成分を含んでいることが観 測された。室温においてベンゾフェノンは、us オ ーダーの燐光を示すことが知られているが、これら の燐光成分が極低温の条件下であるため電子の熱 失活が抑制され、三重項状態に遷移する電子が増加 し、緩和に要する時間が長くなったと考えられる。 また、サンプルの温度を、80Kおよび160Kとし たとき、図3、図4に示すようにピークの短波長シ フトおよび発光寿命の短寿命化が観測された。これ らの結果より、燐光特性が分子振動と密接に関係し ていることが示され、分子振動の選択的励起が起こ



るときに燐光特性に変化がもたらされる可能性が示唆された。



W. Z. Yuan et al., J. Phys. Chem. C, 114, (2010)6090
S. Mukherjee and P. Thilagar, Chem. Commun., 51, (2015)10988

[3] K. Yoshida, et al., Appl. Phys. Lett., 103, (2013)182103

[口頭発表リスト]

Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Hideaki Ohgaki, Hirotaka Ihara, "Control of a phosphorescence emission from totally-organic compound by mode-selective molecular vibration with MIR-FEL", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science, Yoshida campus, Kyoto University, Kyoto, Japan, September 5-September 6, 2016 ( $\pi \land \land \land \land )$ 

### トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦<sup>1</sup>,大島慎介<sup>2</sup>,稲垣滋<sup>1</sup>,藤澤彰英<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九州大学応用力学研究所 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

トロイダルプラズマ乱流のデータ解析では、主にフーリエ変換を基本としたモード解析が主流であ り、非線形解析などの分野で様々な成功を収めている[1,2]。一方、周辺プラズマでは、モード解析で は露わには検出できない突発的・間欠的な大強度変動が観測されており、例えばスクレイプオフ層の 平均的な分布構造に与える影響が大きいと指摘されている。本研究では、プラズマ乱流のスカラー量・ ベクトル量のそのような間欠的・大強度変動に着目し、特に確率密度関数の高次モーメントなどの統 計解析などを駆使して、構造分岐などのプラズマ乱流の理解を深めることを目的とする。統計解析の 例としては、測定器の数と質が充実した直線プラズマ装置において精緻に統計解析を行っており[3]、 共同研究次年度(昨年度)は、その解析手法を踏まえてヘリオトロン J のトロイダルプラズマのプラ ズマ境界付近で取得した浮遊電位揺動に着目し、高次モーメントの時間発展の初期データを得た。

本年度は、その時間発展から条件付平滑化により、電子サイクロトロン共鳴加熱(ECH)の入射・ 未入射のタイミングにおける周辺乱流の高次モーメントの変動を観測した。これは、追加熱時の乱流 場に対する強度や質的な変動を捉える研究に相当する。先行研究では、トカマクプラズマの鋸歯状振 動に伴う周辺部への熱パルス放出時において、揺動振幅に対する応答を調べており[4]、その手法をへ リオトロン J プラズマでも適用した。乱流の統計的性質に対し、特に歪度と尖度との間に経験的な2 次関数的な関連性の存在が指摘されている。この場合、歪度や尖度がある乱流の空間構造特性を現す の関数になっており、その場合2次関数的な依存性が現れるというモデルが提案されている[5]。本研 究でも、その経験的2次関数的関係性が存在し、かつその係数のECH有無による変動を観測した。

ヘリオトロン J プラズマでは、低ベータでは磁気面がヘリカル配位によって固定されているため、 磁気面の時間発展を考慮することなく周辺のラングミュアプローブで乱流揺動や磁気流体不安定性に 伴う揺動を検出可能である。浮遊電位の平衡量は ECH の変調に同期して変調を繰り返している。ECH 入射時に浮遊電位は低下し、標準偏差は ECH 入射時に劇的に増加する傾向にある。それらは浮遊電位 の平均値と揺動の振幅の情報に相当する。一方歪度や尖度は標準偏差で規格化された量であり、振幅 に依存しない乱流の統計的性質を現す量である。解析の結果、歪度と尖度の間には経験的 2 次関数的 関係性が見られることが判明した。Fig. 1 は横軸歪度、縦軸尖度の関係性を示した図であり、(a)は ECH が入射された状態、(b)は入射されていない状態である。この図を見ると、まずヘリオトロン J の当該 放電では、周辺浮遊電位揺動には 2 次関数的関係性が見られることがわかる。また、両者の関係式は 2 次関数でフィッティングで得られるが、誤差の範囲で(a)と(b)の各係数に差があることが判明した。具 体的には、歪度 S と尖度 K の間には、(a)では K=(-0.62±0.02)+(-0.12±0.067)S+(1.48±0.09)S<sup>2</sup>であり、(b) では K=(-0.59±0.03)+(-0.03±0.087)S+(1.98±0.09)S<sup>2</sup>の値が得られた。本解析によって、ヘリオトロン J の 周辺乱流でも、多くの装置で観測されている経験的 2 次関数の関連性が得られたことは、先行研究に あるモデル化された乱流の描像が適用できる可能性を示すものであり、ヘリオトロン J プラズマの乱 流統計的性質の深い理解に今後結びつけられると期待できる。

本年度のデータ解析よって、ヘリオトロンJの周辺乱流に対する乱流の統計的性質を分類する研究 の方向性を得た。今後は、ECHの変調時における乱流の統計的性質の変化をより詳しく分類する。具 体的には、ECHの重畳に対して周辺浮遊電位は時間をかけて変動しており、浮遊電位が緩やかに変動 するフェーズと浮遊電位が定常状態になるフェーズが存在するので、それらを条件付平滑化によって 深く分類する。また、当該放電にはコヒーレントな数10kHzのMHD 揺動が観測され ECHの有無に係 らず乱流成分に重畳して観測されているため、その統計解析に対する影響について調べていく。また、 その物理的意味について、モデル化とともに探っていく予定である。

- [1] Y. Nagashima, et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 095002
- [2] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009
- [3] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701
- [4] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 063501
- [5] D. Guszejnov, et al., Phys. Plasmas 20 (2013) 112305



Fig. 1 周辺浮遊電位揺動の歪度と尖度間の経験的 2 次関数的関係性。(a) ECH 追加熱が入射されたタイミングにおける関係性、(b) ECH 追加熱がオ フになっているタイミング。放電のショット番号は#64983、ベースは NBI プラズマである。

# ヘリオトロンJに於ける磁場対応型プローブによる 周辺計測と高周波加熱の研究 III

上原和也1, 定本嘉郎2、雨宫宏3, 大島慎介4

1原子力科学研究所,2上越教育大学,3理研技術相談機関,4京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. はじめに

京都大学のヘリオトロンJは定常運転を目指すヘリカル装置で核融合科学研究所のLHDと共に世界 でも有数の実験装置である。最近は、ヘリカル装置として低磁場ながら、高密度ガス供給制御による プラズマ領域の拡大によりNBI/ECH加熱を併用して平均密度 1.3 x 10<sup>20</sup> m<sup>-3</sup> で、蓄積エネルギー 4.5 kJ が得られている。このようなプラズマでの周辺プラズマの挙動は重要なプラズマパラメーターであ る。前年度までにヘリオトロンJにイオン温度測定用プローブである非対称型ダブルプローブ (Asymmetric Double Probe for Heliotron J, ADP-HJ)を取り付け、予備的な測定を行ってきた。ADP-HJで は電極列は磁力線方向に置かれる必要があるが、設置ポートの関係で電極列は磁力線と10~20度の角 度をなしていた。そのため、正確なイオン温度の評価はできなかった<sup>1)</sup>。昨年度以降は、新しいタイ プの作動型ダブルプローブ(Differential Double Probe for Heliotron J,DDP-HJ)を磁力線がなるべく平行 位置を確保できそうな、#14.5の垂直ポートへの挿入するための設計的検討を行った。今年度は、予備 的な測定でのデータを解析して、ヘリオトロンJでの周辺イオン温度を評価した。また、多様な磁力線 に適応出来るような磁場対応型ダブルプローブ(Field corresponding Double Probe for Heliotron J, FDP-HJ)の設計を検討した。

#### 2. ヘリオトロン」でのイオン温度の評価

以前取得した ADP-HJ でのデータを再検討して、 イオン温度の評価を行った。図1に測定結果をしる す。SN46971 のプラズマで、プローブ位置はリミタ ーから z = 3mm の位置で磁場ば、B<sub>i</sub>= 1.1 T である。 イオン温度 T<sub>i</sub>は T<sub>i</sub>= 65 -120 eV である。t= 80 msec で のその他のプラズマパラメータの測定値は電子温度 T<sub>e</sub>= 20 eV,プラズマ密度 n<sub>e</sub>= 3 x 10<sup>17</sup> m<sup>-3</sup> であった。



図1ADP-HJで測定したヘリオトロンJ 周辺でのイオン温度

#### 3. 磁場対応型ダブルプローブの設計

FDP-HJはADP-HJと同じ様に、2種類の電極を持つダブルプローブである。プローブ列が任意の角度でもイオン温度が測定できるように設計した。図2はそれを示している。ADP-HJは4mm球電極と碁石型プローブの電極である。



図2 FDP-HJ プローブ設計図

[論文発表リスト]

1)上原和也、定本嘉郎、雨宮宏、大島慎介、ヘリオトロンJに於ける周辺計測と高周波加熱の研究 II,京都大学エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター共同研究成果報告書(平成24度) p. 166

2) K. Uehara, Y. Sadamoto, H. Amemiya and S. Ohshima, "Boundary diagnostics using field corresponding double probe and rf heating in Heliotron J III", The 8<sup>th</sup> Proc. International Symp. Advanced Energy Science, p.192, 2017.

3) H. Amemiya, K. Uehara, S. Ohshima and T. Mizuuchi," Probe method for measuring the diffusion coefficient in edge plasma" Jpn. J. Appl Phys. 55, 038004 (2016)

### Li 挿入 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の緩和時における Li のサイト移動

高井茂臣<sup>1</sup>, 薮塚武史<sup>1</sup>, 童貝加<sup>1</sup>, 村上正和<sup>1</sup>, 森井孝<sup>2</sup>, 八尾健<sup>2,3</sup>, 岡野寛<sup>3</sup>, 山本雅史<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院エネルギー科学研究科 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所 <sup>3</sup>国立高等専門学校機構香川高等専門学校

#### 1. はじめに

立方晶スピネル型構造を示すγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1.5-2V(vs. Li/Li<sup>†</sup>)でLiを電気化学的に挿入・脱離可能であることから、リチウム二次電池負極材料として有望であり、様々な観点から研究が行われている。我々の研究グループでは、リチウム挿入時の速度論的に有利な構造から平衡論が支配する熱力学的に安定な構造への緩和過程をX線回折とRietveld解析によって調べてきた。緩和による構造変化はFig.1のFeの占有率のグラフに示すように、Liを電気化学的に挿入すると四面体サイト(8a)のFe が空の八面体サイト(16c)にシフトし、挿入を停止すると16cサイトに移動したFe が緩やかにもとの四面体サイトに移動するという結果が得られていた。すなわち充電過程ではLi は速度論的に入りやすい 8aサイトにFe を押し出して挿入し、緩和過程では16cサイトに押し出されたFe が再び最安定な8aサイトに戻るものと考えられた。しかしX線回折からはFe の移動に関する情報のみしか得られないため、昨年度の共同利用研究ではNMR実験を行った。その結果、結晶内でのリチウム周りの環境が充電直後と十分緩和した状況で異なっていることを明らかにした。しかしNMRシグナルの差異は比較的小さく、このデータのみではリチウムの占有サイトまでの詳細な議論については困難と考えられた。

そこで本研究では、Li 挿入 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について充電直後と十分緩和した試料を用いてパルス中性子回折 実験を行い、Li のサイトと Fe のサイトについて総合的に調べることにした。



Fig. 1 Rietveld refined iron occupancy at various relaxation time after the lithium insertion.

#### 2. 実験

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, アセチレンブラックおよび PTFE を 70: 30:5 の割合で NMP を用いて混合して合剤を調製し、 Ni メッシュ集電体に圧着して試験極を作製した。対極に金属リチウムを、電解液には1 M LiPF<sub>6</sub> (EC:

DMC = 2: 1)溶液を用いてビーカーセルを構築し、0.01 As<sup>-1</sup>の電流密度で Li<sub>1.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> までリチウムを挿入した。得られた試験極は Ar 雰囲気内で Ni メッシュごとバナジウムホルダにいれ、中性子回折に供した。

中性子回折実験は J-PARC の iMateria 回折計を用いて行い、後方バンクのデータを解析に用いた。 Rietveld 解析には Z-Rietveld を用い、集電体の Ni と Li<sub>1.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2相共存を仮定して構造の精密化を行った。

#### 3. 結果と考察

Fig. 2 に中性子回折パターンの拡大図を示す。上図がリチウム挿入直後の回折パターンで下図が十分 緩和した試料のものである。Ni による Bragg 反射の位置を緑の印で、スピネル相のものを赤の印で示 した。ほとんどのピークが Ni によるものであったが、拡大するとスピネル相のピークが観測でき、両 者でピーク強度比に違いが見られた。X 線回折で得られた Fe のサイト占有率にもとづいて解析を行っ ても、さらに Li が動いているモデルが妥当であると予想された。現在最終的に Li の占有率も含めて解 析を行っている。



Fig. 2 TOF-neutron diffraction patterns of  $Li_{1.5}Fe_2O_3$  with Ni current collector. (upper): as lithium inserted, and (bottom): relaxed sample. Green and red ticks indicate Bragg peaks for Ni and Spinel phases.

### KUFEL を用いた固体の非線形効果

入澤明典<sup>1</sup>, 全炳俊<sup>2</sup>, 大垣英明<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大阪大学産業科学研究所 <sup>2</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 研究背景

自由電子レーザー(free electron laser: FEL)は光速近くに加速された相対論的電子ビームからの誘導 放射を元にしたレーザーである。その種光はアンジュレーターによる自発放射であり、電子の速度と アンジュレーター内での蛇行具合によりその発振波長を変化させることが可能である。FEL は、この 波長選択性に加え、単色性、大強度性、パルス性、偏光特性を持つことから、赤外から X 線までの幅 広い領域で新しいコヒーレント放射光源として様々な利用方法が期待される。大阪大学産業科学研究 所ではテラヘルツ(THz) –遠赤外(FIR)領域の FEL が稼働中であり(波長 50-120 µm)[1]、研究代 表者はこれを用いた固体の非線形応答研究を行っている[2]。本研究課題は、新たに中赤外領域(波長 5-20 µm)の FEL を発生する KU-FEL [3]を用いることで、より広い波長領域での固体の非線形応答に ついて実験を行い、コヒーレントな電磁波が固体中の電子とどのような新しい相互作用を示すかを探 索することを目的とした。

#### 2. 実験手法

実験は京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL を用いて行った。試料は Si、アルミニウム、銅を用い、集光条件の下、照射実験を行った。まずこれらの試料の非線形応答の有無を探るため、焦点から離れた位置に試料を置き、徐々に焦点に近づけていった。今回の実験では THz-FEL の Si への照射では観測している LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) 形成の有無を KU-FEL で確かめることを目的とした。

#### 3. 結果

図1は集光した KU-FEL による Si表面上に出来た典型的な照射痕 の写真である。見て分かるとおり、 表面は集光点に穴が生じ、そこか ら飛散したと思われるデブリが放 射状に広がっている。これは主に FEL 照射により発生した熱の影響 により、Si 表面が急速に融解した と考えられる。いくつか条件を変 えて実験を行ったが、THz-FELの 場合とは大きく異なり、明確な LIPSS 形成は観測されなかった。 FEL パルスの時間構造が異なるた め単純には比べられないが、遠赤 外と中赤外ではSi 表面での非線形 励起現象は大きく異なることが今 回初めて明らかになった。また、



同様にアルミニウム、銅に集光して照射した際にも同様の穴が生じた。THz-FEL では金属に対して照 射痕は全く発生しないが、KU-FEL では大きく異なる結果となった。

#### 4. 今後の展開

今回はTHz-FELとKU-FELでSiなどの物質における非線形応答現象の相違を調べることを目的とし、 大きく異なる結果が得られた。Si表面では集光したKU-FELではLIPSSを観測することが出来ず、容 易に穴が生じるなど、THz-FELでは大きく問題にならなかったFEL照射にともなう熱の影響も考慮す ることが今後必要になる。また、FELのパルス時間構造に関しても、別の発振モードによる実験によ りその影響を考察する必要がある。今後の実験ではLIPSS生成に至るまでの可逆的非線形応答の有無 に関して詳細に検討するために、自動ステージよる精密な試料位置制御とFEL強度調整に必要な偏光 板の回転制御を導入し、中赤外領域でのFELによる固体を中心とした新奇非線形応答現象の探索を行 いたい。

#### [参考文献]

- 1. K. Kawase et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A 726, 96 (2013).
- 2. A. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. 111, 251602 (2017).
- 3. H. Zen et al., Infrared Phys. Tech. 51, 382 (2008).

[論文発表リスト]

1. A. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. 111, 251602 (2017).

[口頭発表リスト]

1. A. Irizawa, "Development of solid state physics by using FEL", The 8th International Symposium of Advanced Energy Science  $\sim$  Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy  $\sim$ , 5-7/9/2017, Kyoto. (invited)

2. A. Irizawa et al., "Synchronous 2D scanning on materials using pulsed THz-FEL", WIRMS2017, 25-28/9/2017, GB.

# ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究

矢嶋美幸<sup>1</sup>, 增崎貴<sup>1</sup>, 大野哲靖<sup>2</sup>, 時谷政行<sup>1</sup>, 波多野雄治<sup>3</sup>, 大矢恭久<sup>4</sup>, 近藤創介<sup>5</sup>

<sup>1</sup>核融合科学研究所 <sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科 <sup>3</sup>富山大学水素同位体科学研究センター <sup>4</sup>静岡大学大学院理学部研究科 <sup>5</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 目的

核融合炉の実現において、核融合燃料でありかつ放射性物質であるトリチウムの炉内保持量の正確 な把握と制御は、経済性および安全性の観点から必要不可欠である。核融合装置のプラズマ対向壁材 料としては、水素同位体との化学反応が無く、高い融点を持つタングステンの使用が検討されており、 タングステンと水素同位体の相互作用は非常に重要な研究課題として位置づけられている。通常の環 境ではトリチウム保持量が少ないタングステンであるが、核融合反応により生成された中性子や高エ ネルギーイオンに曝されると、材料内部に照射欠陥が形成され、この欠陥に多量のトリチウムが捕獲 ・保持されてしまう可能性がある。そこで本研究では、高度エネルギー機能変換実験装置(DuET、京 都大学エネルギー理工学研究所所有)を用いて重イオン照射損傷試料を作成し、小型ダイバータプラズ マ模擬試験装置(CDPS、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所有) において重水素プラズマ照射を行い、昇温脱離ガス分析法を用いて、タングステン材料の水素同位体 吸蔵・放出特性に対する照射損傷効果について明らかにすると共に、中性子照射損傷との違いについ て明らかにすることを目的とする。

本年度は、中性子照射試料を用いて重水素プラズマ照射実験を実施した。また、比較のための重イ オン損傷試料を Fe<sup>3+</sup>イオン照射により作成した。以下、得られた成果について報告する。

#### 2. 実験

#### 2.1 中性子照射損傷試料への重水素プラズマ照射

円柱の軸方向に伸展した結晶粒界を有する高純度 W 棒 (Φ6 mm、A.L.M.T.社製)から厚み 0.5 mm で 円盤状 W を切り出し、試料とした。試料の両面研磨を実施後、内部応力を除去するため、真空中 (10<sup>6</sup> Pa) で 900 ℃、30 min の加熱を行った。この試料を未照射試料とする。一方中性子照射試料は、BR2 (ベルギー国原子力研究所所有)にて照射温度 290 ℃で損傷量 0.06 dpa まで照射した試料を用いた。 中性子照射試料に対しては、表面の汚れ・酸化膜を除去するために、下記実験を行う前に電解研磨を 実施した。

重水素プラズマ照射は CDPS を用いて行った。照射条件は粒子束 5.4×10<sup>21</sup> m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>、入射イオンエネル ギー100 eV、目標温度 290 ℃であった。未照射試料は 100 min、中性子照射試料は 25 min、100 min、 400 min のプラズマ照射を行った。プラズマ照射後直ぐに空冷量を最大値にして真空中 (10<sup>5</sup> Pa)で試料 を 60 min 冷却した後、試料を大気に曝露することなく赤外線加熱炉に搬送し TDS 計測を行った。プラ ズマ照射後から TDS 分析までの時間はどの試料も 90 min とした。試料の昇温条件は室温から 1200 ℃ まで、昇温速度は 0.5 ℃s<sup>-1</sup>で昇温脱離ガス分析を行った。

#### 2.2 重イオン損傷試料作成

照射欠陥導入のために DuET を用いて歪取加工済タングステン(Φ10 mm×0.5 mm、アライドマテリ アル社製)に対し、Fe<sup>3+</sup>イオンを照射した。照射温度は 700 ℃であり、損傷量が 3.0 dpa となるまで照 射した。

#### 3. 結果

図1に中性子照射試料(n-irr. W(XXX min)、XXX は各試料のプラズマ照射時間 を示す)と未照射試料(W)から放出され た重水素の脱離スペクトルをそれぞれ示 す。未照射試料に比べて、中性子照射試料 では高温側に至る幅広いピークおよび、著 しい重水素吸蔵量の増加が観測された。中 性子照射試料に保持されていた重水素の総 量は、プラズマ照射時間の平方根に比例す ることが分かった。この結果は、中性子照 射試料中の重水素の総量は重水素の拡散深 さによって決定されることを示している。 中性子照射試料中の重水素の深さ方向分布 についてはまだ本実験では得られていない が、仮に1)濃度(約 0.2 at.%=1.3×10<sup>26</sup> Dm<sup>-3</sup>



図1)各試料からの重水素脱離スペクトル.

【1】) で重水素が均一に分布、2) プラズマ照射面からある深さまでの捕獲サイトが重水素で飽和され、それより深い領域には重水素は存在しない、3) プラズマ照射面から重水素が捕獲されている最も深い領域までの距離を平均拡散距離、と仮定すると、本実験における中性子照射試料中での重水素の実効的な拡散係数は 5.0×10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> と導出される。一方、Wert と Zener【2】による同位体効果を考慮した上で Frauenfelder【3】によって報告されている未照射 W 中の重水素拡散係数を導出すると、290 °C では 9.4×10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> となる。本実験により得られた重水素の拡散係数(5.0×10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) が文献から導出した理論値(9.4×10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) よりも小さくなったのは、照射欠陥による捕獲効果が反映されたものと推察される。

#### 4. まとめ・今後の展望

昇温脱離ガス分析装置付き小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いて、中性子照射タングステンへの重水素プラズマ曝露実験を実施し、実効的な拡散係数を実験的に導出した。中性子照射試料に対する重水素プラズマ曝露実験は国内初の試みであり、酸化膜の影響を排除したという点では世界初の成果である。今後は更に重水素拡散係数の重水素温度依存性や重イオンビーム照射試料との比較等を実施していくことで、ITERの運転や原型炉設計に資する有用なデータを取得していく。

[論文発表リスト]

[1] Noriyasu Ohno *et al.*, "Development of a Compact Divertor Plasma Simulator for Plasma-Wall Interaction Studies on Neutron-Irradiated Materials", Fusion Research. Fusion Engineering and Design, Vol. 71, pp. 351–356, 2017, 発行済.

#### [口頭発表リスト]

[1] Miyuki Yajima *et al.*, "Plasma Exposure Time Dependence of Deuterium Retention in Neutron-irradiated Tungsten", 16th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components 2017, May 2017, Dusseldorf,  $(\vec{\pi} \land \beta \frown)$ .

【2】波多野雄治,"中性子照射を受けたタングステン中の水素同位体挙動研究の進展", Plasma Conference 2017, 2017 年 11 月, 姫路商工会議所, (口頭発表).

#### 参考文献

[1] Y. Hatano et al., Nucl. Fusion 53 (2013) 073006. / [2] C. Wert and C. Zener, Phys. Rev. 76 (1949) 1169.

[3] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388-397.

### RNA G-quadruplex を網羅的に検索する技術の確立

勝田陽介<sup>1</sup>, 佐藤慎一<sup>2</sup>, 中田栄司<sup>3</sup>, 森井孝<sup>3</sup>

#### 1熊本大学先端科学研究部,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

RNA G-quadruplex (RGq)の生理学的な機能は不明である。しかし、RGq を構築し得る塩基配列が非 翻訳領域に偏在していること、また RGq が他の RNA 構造体と比較して熱力学的に非常に安定である ことなどを考えると、RGq が種々の生体内反応に影響を与えている可能性は高い。また、バイオイン フォマティクスの研究から、RGq がガンなどの疾病に関連する遺伝子の mRNA で高頻度に存在してい る可能性が示唆されている。さらに、近年の試験管レベルの実験からは、RGq とタンパク質翻訳反応 の関連性を示唆する結果が次々と報告されるようになった。すなわち、RGq の生物学的役割の解明は、 病態診断や医薬品開発に資する非常に魅力的な研究対象である。

本研究提案では、生体内 RGq の機能解明"何をしているのか"を最終ゴールとして、まず、細胞内 における"どの遺伝子"の"どの位置"で RGq が形成されているのかを同定する技術を確立すること を目的とした。

ここでは申請者ら自身が先行研究(*JACS* 2016)で見出した RGB-1 を用いて、RGq を有する内在性 タンパク質発現量に変調を与え、遡って RGq をあぶり出す。これは、RGB-1 が RGq に選択的に結合 してこの構造を安定化するというユニークな性質をもつことを利用するものであり、申請者独自の技 術である。生細胞に内在する RGq を統計学的手法ではなく、実験的に特定していく例はこれまでにほ とんどない。

#### ● 抗体アレイによる細胞内 RGq を有する mRNA の探索

RGB-1 は細胞透過性が高いため、特別な処理を施す必要なく細胞内へと侵入する。細胞の中に入った RGB-1 は高い選択性で RGq に結合し RGq 構造を安定化する。つまり RGq を有している mRNA の タンパク質発現量は、RGB-1 の存在により変化が生じるはずである。抗体アレイはタンパク質発現量 を一度の実験で100種類程度評価でき、実際に RGB-1 処理の有無によるタンパク質発現量の違いを評価することに成功した(Fig. 1)。



Fig. 1 RGB-1 処理によるタンパク質発現量評価の結果。右図に示したようにいくつかの遺伝子発現量に大きな変化を認めることができる。

#### ● ストップアッセイによる RGq 形成位置の同定

申請者のグループでは先行研究において逆転写酵素の伸長反応が RGq により止まってしまうことを 利用して(ストップアッセイ)、どの位置で RGq が構築されているのかを同定するシステムを確立し ている(*JACS* 2016)。

抗体アレイにより大きなタンパク質発現量の違いを確認することができた CapG および Nectin-4 を 標的として、RGq の存在によりタンパク質発現量が低下することが報告されている 5'-UTR 領域を対象 にストップアッセイを行ったところ両遺伝子とも RGq の存在を示す顕著なピークを確認することに成 功した。興味深いことに Nectin-4 に関しては近接したグアニン繰り返し配列を利用するのではなく、 少し離れた位置に存在するグアニン繰り返し配列を利用して RGq を形成していることが分かった。本 内容は既存のバイオインフォマティクスから RGq の存在を見出す方法では探し出すことができない RGq であり、本方法の有用性を示す一例になったと考えている。

#### ● In vitro translation 法による RGB-1 標的の確認

今までの検討において、RGB-1 は抗体アレイによりヒットした mRNA 中において、ストップアッセイによって同定した RGq に結合・ 安定化することでタンパク質発現量を低下させたと考えらえる。そこ で RGB-1 の標的を再確認するために、ストップアッセイで標的とした CapG および Nectin-4 の 5'-UTR をレポーター遺伝子の上流に配置し、 RGB-1 の有無によるレポーター遺伝子の発現を比較評価した。その結 果、RGq が存在し標的 RGq が存在する場合においてのみレポータータ ンパク質の発現量低下を確認することができた。



Fig. 2 Nectin-4の Wild type(Wt)に対 して RGB-1 はタンパク質発現量を 低下させるが Mutation (Mut)には 反応しない。

[ロ頭発表リスト] 第 11 回バイオ関連シンポジウム

# 軽水炉圧力容器の工学寿命を律速する Late blooming phase の物性評価

松川義孝<sup>1</sup>, 牟田浩明<sup>2</sup>, 鈴土知明<sup>3</sup>, 井藤大智<sup>1</sup>, 中森文博<sup>2</sup>, 藪内聖皓<sup>4</sup>, 森下和功<sup>4</sup>, 木村晃彦<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東北大学金属材料研究所 <sup>2</sup>大阪大学 <sup>3</sup>日本原子力研究開発機構 <sup>4</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 1. 背景

軽水炉のプラント寿命を律速する要素は、圧力容器の照射脆化である。その脆化の主要因は、いわ ゆる照射損傷ではなく、照射によって誘起される合金元素の析出である。運転開始直後は Cu が主に 析出するが、それは数年で全て析出してしまい、設計時に想定した使用年数の末期(~40 年)になる と Ni、Mn、Si が主に析出する。Ni-Mn-Si 析出物が脆化の引き金になることは 1990 年代から知られ ているが、その結晶構造や組成については未だによくわかっていない。化合物名がわからないため、 Late Blooming Phase と呼ばれたまま現在に至る。これが照射脆化のモデリングが難航している一因で ある。最近になって、圧力容器鋼の中性子照射材に析出した Ni-Mn-Si 析出物が、G 相(化学量論組 成は Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>) になっている場合があることが透過型電子顕微鏡(TEM) 観察によって明らかにさ れた。しかし、報告されている切出物の組成は様々であり、その全てが G 相であるのかは未知である。 これは G 相そのものの組成範囲が未だにわかっていないためである。そこで本研究では、Ni-Mn-Si 析出物が G 相に結晶構造変化する臨界組成を実験で同定することを試みた。アーク溶解によって様々 な組成の Ni-Mn-Si インゴットを作成し、インゴットの組成ムラの有無と、結晶構造について検討し た。G 相をアーク溶解で作成するという試みは、これまでに前例が一つある。その研究では化学量論 組成のインゴットのみが作成され、結晶格子(cF116 構造)における各元素の配位位置が精密に同定 された。組成範囲に着目した研究は前例がない。

申請者は本研究を開始する以前に、長時間熱時効によって二相ステンレスに析出する G 相の析出過 程を TEM とアトムプローブで検討した経験がある。その研究で得られた知見は以下の通りである。 (1) Ni-Mn-Si 析出物が核形成した時点では G 相になっておらず、結晶構造はマトリックスと同じ bcc 構造である。(2) 析出物は、サイズと組成が臨界値に達した時点で G 相の結晶構造に変化する。臨 界組成に達する以前の析出物には、マトリックス元素である Fe と Cr が含まれている。熱時効の進行 に伴い、Ni、Mn、Si が濃化する。(3) 臨界組成は、Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>ではなく、Si の半数がマトリックス 元素である Fe もしくは Cr に置換した組成であった。G 相は 1950 年代に発見されて以来、長い研究の 歴史があるが、このような組成はそれまで一度も報告された例がない。本研究の着眼点の一つは、こ の組成でインゴットの結晶構造が G 相の cF116 構造になるのかを確認することである。シリサイドで ある G 相は直感的に脆いと予想されるが、Si が金属元素に置換可能なのであれば、Si 濃度の低い G 相は脆くないかもしれない。析出物が脆い化合物であれば、それはクラックの核形成の起点となって 材料全体の脆化を招くと考えられるが、脆くなければ材料は脆化しない可能性が高いだろう。このよ うに、析出の過程で組成が変化することによって、析出物それ自体が延性一脆性遷移する臨界条件を 明らかにできれば、それをガイドラインとして、圧力容器の脆化の寿命予測の精度を向上させること ができると期待できる。

#### 2. 第一原理計算結果

本研究では実験と並行して第一原理計算を行い、組成がG相の構造安定性に及ぼす影響を検討した。 検討した組成は16Ni-6Mn-7Siの他に、Siの半数をFeに置換した16Ni-6Mn-3.5Si-3.5Feと、Siを全て

Fe に置換した 16Ni-6Mn-7Fe の計 3 種類である。いずれの場合も、フォノンに虚数の振動数は現れず、 これらの組成で G 相は構造的に不安定ではない(安定もしくは準安定である)ことが明らかとなった。

#### 3. 実験結果

第一原理計算の結果を念頭に置き、これらの3種類の組成のインゴットをアーク溶解で作成した。 インゴット全体がG相になった組成は16Ni-6Mn-7Siのみであった。この他の組成のインゴットは、 高温(1,000℃)や低温(400℃)で長時間熱時効してもG相単相になることはなかった。16Ni-6Mn-7Fe のインゴットは1,000℃で熱時効すると組成ムラのない単相になったが、結晶構造はG相のcF116構造 ではなく、cP4構造(Ni<sub>3</sub>Mnの構造)だった。二相ステンレスの研究の結果と第一原理計算の研究結果 を踏まえて考えると、16Ni-6Mn-3.5Si-3.5Feの組成で得られるG相は熱力学的に準安定な相であり、 インゴットの実験でこれが出現しなかった原因は、先にこれよりも安定な相が形成してしまったため であると推測される。

Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>-G 相の単相インゴットについて、熱重量・示差熱分析(TG/DTA)によって融点を測定した。その結果、G 相は融点まで相変態や相分離せず安定に存在し、融点は約1,100℃であることが明らかになった。この結果は予想外であった。鋼にG 相が熱時効で析出する場合、G 相は 400℃で1年以上時効することでようやく析出するが、析出したG 相は 550℃で熱時効すると、30 分もかからずにマトリックスに再固溶することが知られている。本実験結果は、G 相の熱力学的な相安定性が Fe と共存することで大きく変化することを示唆している。次年度は、この再固溶の駆動力と原子レベルのキネティクスを解明するための研究を行う予定である。

Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>-G 相のインゴットは非常に脆く、機械的性質(破壊靭性値)を測定するための試験片を作成することが困難であった。インゴットは磁性乳鉢で容易に粉砕できるだけでなく、素手で割ることも可能であった。破壊靭性値の導出には未だ成功していないが、G 相が脆性材料であることは明白である。一方、その他の組成のインゴットは、ハンマーで強打しても粉砕することはなかった。上述した Fe 置換インゴットの結晶構造解析は粉末 X 線回折によるものだが、インゴットが乳鉢で粉砕できないため、リューターで切削した粉を使用した。

[口頭発表リスト]

1) Y. Matsukawa, "Effects of crystal structure of precipitates on their obstacle strength in precipitation hardening." ICFRM-18 (18th International Conference of Fusion Reactor Materials), 2017.11.5-10, Aomori (Japan). (ポスター)

2) Y. Matsukawa, "Recent progress on the theory of precipitation hardening in nuclear materials research." SIPS2017 (Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition 2017), 2017.10.22-26, Cancun (Mexico). (招待講演)

3) 松川義孝、大熊一平、佐藤裕樹、牟田浩明、阿部弘亨、"オロワン機構に及ぼす析出物の結晶構造の 影響について"、日本金属学会秋期大会、2017.9.6-9 札幌 (ロ頭)

4) 松川義孝、"原子力材料の実機材における拡散誘起アモルファス化"、日本材料学会 金属ガラス部 門委員会 第41回研究会「金属ガラスの形成とその特徴を生かした材料開発」〜材料創生と新機能開 拓の研究進展〜、2017.6.30 大阪 (招待講演)(昨年度の課題)

[受賞、プレス発表等]

1) 優秀ポスター賞(日本金属学会、2017.3.17)"高温電子照射した Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>単結晶の微細組織変化"、鈴 江瞭平、叶野翔、<u>松川義孝</u>、佐藤裕樹、阿部弘亨 (次年度の申請課題の予備実験)
# 核エネルギー材料開発に向けた 高エネルギー粒子線照射場基礎研究の新展開 (ゼロエミッションエネルギー研究会)

永井康介<sup>1</sup>,村瀬義治<sup>2</sup>,鬼塚貴志<sup>3</sup>,北條智博<sup>4</sup>,鵜飼重治<sup>5</sup>,榎本正人<sup>6</sup>,鎌田康宽<sup>7</sup>,室賀健夫<sup>8</sup>, 西谷滋人<sup>9</sup>,赤星保浩<sup>10</sup>,渡辺英雄<sup>11</sup>,門前亮一<sup>12</sup>,武藤俊介<sup>13</sup>,鈴木雅秀<sup>14</sup>,保田英洋<sup>15</sup>, 阿部陽介<sup>16</sup>,海老原健一<sup>16</sup>,福田忠生<sup>17</sup>,荒河一渡<sup>18</sup>,関村直人<sup>19</sup>,村上健太<sup>19</sup>,波多野雄治<sup>20</sup>, 井形直弘<sup>21</sup>,野上修平<sup>1</sup>,長谷川晃<sup>1</sup>,木村晃彦<sup>22</sup>,森下和功<sup>22</sup>,檜木達也<sup>22</sup>,笠田竜太<sup>22</sup>, 近藤創介<sup>22</sup>,藪内聖皓<sup>22</sup>

「東北大学,<sup>2</sup>物質・材料研究機構,<sup>3</sup>福井大学,<sup>4</sup>原子力規制庁,<sup>5</sup>北海道大学,<sup>6</sup>茨城大学,
 <sup>7</sup>岩手大学,<sup>8</sup>核融合科学研究所,<sup>9</sup>関西大学,<sup>10</sup>九州工業大学,<sup>11</sup>九州大学,<sup>12</sup>金沢大学,<sup>13</sup>名古屋大学,
 <sup>14</sup>長岡技術科学大学,<sup>15</sup>大阪大学,<sup>16</sup>日本原子力研究開発機構,<sup>17</sup>岡山県立大学,<sup>18</sup>島根大学,
 <sup>19</sup>東京大学,<sup>20</sup>富山大学,<sup>21</sup>東京理科大学,<sup>22</sup>京都大学エネルギー理工学研究所

#### 開催の背景

「核エネルギー材料開発に向けた高エネルギー粒子線照射場基礎研究の新展開」と題するゼロエミ ッションエネルギー研究会を開催した。二酸化炭素を排出しない原子力や核融合などの核エネルギー は、今後の我が国の重要な基幹エネルギーの一つに位置づけられており、その技術開発研究は国際的 な連携協力のもとに進められている。

先進プラズマ・量子エネルギーシステムにおいては、耐照射性や耐極限環境性に優れた構造材料の 開発が重要である。このような苛酷な条件に耐え得る材料の開発においては、照射損傷・環境劣化の 学理の追究や関連する材料分析科学の開発研究のみならず、ゼロエミッションエネルギーシステムと しての機能性や環境調和性などの多角的な評価基準に基づく「材料・システム統合研究」の視点が必 要である。このような背景の中、京都大学エネルギー理工学研究所では、分野融合・統合科学の重要 性を指摘し、多様なゼロエミッションエネルギー科学を醸成する場を国内拠点として提供し、新たな コミュニティの創生に向け、ネットワーク化・ハブ機能の向上を目指している。

#### 2. 実施内容

そこで本研究会では、これまでの拠点活動において共同利用・共同研究を進めてきた研究者のみな らず、産業界の研究者を含めた研究会を開催し、核エネルギーを CO2 を排出しないゼロエミッション エネルギーとして捉え、わが国の核エネルギー材料に関連する分野の研究者が一同に会し、高エネル ギー粒子線照射場における材料挙動の基礎研究および耐照射性に優れた構造材料開発の応用研究の今 後の新たな展開について議論した。なお、この研究会は、平成 27 年度まで東北大学金属材料研究所量 子エネルギー材料国際研究センターが主催してきた全国規模の材料照射研究会を継承するもので、今 回の参加者数は約60名であった。エネルギー理工学研究所には DuET/MUSTER 設備が整備されており、 拠点事業に参画している多くの研究者が照射場としての DuET 加速器および MUSTER 材料評価施設を 利用している。DuET/NUSTER 利用者が多数集う本拠点にて本研究会を開催することにより、当該研 究コミュニティの一層の連携強化に貢献できたと言える。

今年度は、昨年度の本研究会で議論した内容に進展が見られたことから、継続的な議論を行うこと を目的とし、これまでに得られている照射データベースに基づき、照射欠陥や照射損傷組織の形成の 素過程、それらが材料の力学的性質や物理的・化学的性質に及ぼす影響について、より基礎的な視点 から見直した。本研究会は、材料照射研究分野コミュニティの中核となる研究会であり、本研究所で 開催できたことは、本研究所が当該研究の拠点としての役割を果たすべく期待されていることを意味 している。研究会のプログラムを以下に示す。

# ZE29D-1

# H29材料照射研究会 ロ頭発表リスト

1/10 (冰)								
	13:00	13:15			開会			
S1 座長 阿部	13:15	13:40	笠田 竜太	東北大学	照射材に対する超微小試験法プラットフォーム構築に向けて(仮題)			
	13:40	14:05	福谷 耕司	(練)NSS	超微小引張試験を用いた原子炉材料劣化に関する研究			
	14:05	14:30	宮原 勇一	CRIEPI	照射ステンレス鋼のミクロ組織の定量化―ミクロ組織と機械的特性の相関に関する検討			
	14:30	14:55	楊会龍	東京大学	Assessment of irradiation induced strengthening behavior in a Zr-Nb fuel cladding material by 140-MeV C <sup>4+</sup> ion irradiation			
	14:55	15:10			coffee break			
S2 座長 福谷	15:10	15:35	笠原 茂樹	JAEA	中性子照射ステンレス鋼のIASCC感受性に及ぼす照射開始時の温度履歴の影響			
	15:35	16:00	小林 悟	岩手大学	中性子照射された原子炉圧力容器鋼の磁気ヒステリシス特性現在の理解と問題点、今後の方向性			
	16:00	16:25	吉田 健太	東北大学	欠陥および格子歪みの三次元定量解析法の確立とRPV鋼への応用			
	16:25	16:40	coffee break					
S3 座長 笠田	16:40	17:05	義家 敏正	京都大学	中性子照射したFe中の転位ルーブの周囲に生成する偏析物			
	17:05	17:30	松川 義孝	東北大学	析出物の核形成における臨界サイズと臨界組成の関係について核形成理論の新展開			
	17:30	17:55	外山 健	東北大学	Fe中のCu拡散に対する電子線照射効果			
	17:55	18:20	阿部 弘亨	東京大学	高エネルギー電子照射その場観察法による鉄鋼材料強化因子の不安定化機構の解明(仮題)			
1/11 (木)								
S4 座長 檜木	9:00	9:25	橋本 直幸	北海道大学	CoCrMnFeN孫高エントロピー合金の照射損傷			
	9:25	9:50	吉岡 聰	九州大学	高速車イオン照射に誘起されたMgAl <sub>2</sub> O4中不規則配列のX線構造解析 ~X線吸収分光法およびX線小 角散乱法~			
	9:50	10:15	近藤 創介	京都大学	SiCの高温高圧水腐食への照射欠陥(欠陥準位)の影響			
	10:15	10:40	安田 和弘	九州大学	蛍石構造酸化物の電子照射効果~選択的はじき出し損傷効果と照射欠陥形成~			
	10:40	10:55	coffee break					
S5 座長 長谷川	10:55	11:20	張 哲先	京都大学	Loop lattice in Tungsten and other metals			
	11:20	11:45	藪内 聖皓	京都大学	タングステンの照射下微細組織発達に及ぼす鉄の影響(仮)			
	11:45	12:10	周 啓来	静岡大学	He <sup>*</sup> -D <sub>2</sub> *同時照射下におけるタングステン中の重水素・ヘリウム滞留挙動			
	12:10	12:35	大澤一人	九州大学	BCC金属中の二原子空孔の安定性と水素の影響			
	12:35	13:50	屋食					
S6 座長 近藤	13:50	14:15	長谷川 晃	東北大学	中性子照射環境下におけるタングステン中の欠陥集合体形成核変換元素の影響			
	14:15	14:40	中村 浩章	NIFS	ナノ構造タングステンの光学応答のシミュレーション			
	14:40	15:05	佐藤 紘一	鹿児島大学	電子線照射と応力除去を施したタングステンの硬さと引張挙動に及ぼす水素の効果			
	15:05	15:30	檜木 達也	京都大学	PHENIX計画における中性子照射試験			
PO 座長 藪内	15:30	17:45	ポスターセッション					
	19:00	—	懇親会					

1/12 (金)								
S7 座長 森下	9:00	9:25	長坂 琢也	NIFS	核融合炉用パナジウム合金の高純度化、低チタン濃度化による放射化低減とそれに伴う機械特性の変化			
	9:25	9:50	安堂 正己	QST	低放射化フェライト鋼(F82H)の照射特性評価(超微小試験技術の適用について)			
	9:50	10:15	渡辺 淑之	QST	核融合炉構造材料の照射下ミクロ構造変化のモデル化 ~キャビティ形成挙動の照射条件依存性に関す る反応速度論解析~			
	10:15	10:40	斎藤 誠紀	釧路高専	二体衝突近似法を用いたタングステンへのヘリウム照射シミュレーション			
	10:40	10:55	coffee break					
S8 座長 橋本	10:55	11:20	鈴土 知明	JAEA	分子動力学による材料シミュレーション 一力学系シミュレーションによる展開-			
	11:20	11:45	鬼塚 貴志	福井大学	分子動力学シミュレーションを用いた純Fe中のらせん転位とボイドの相互作用の研究			
	11:45	12:10	森下 和功	京都大学	照射下材料内の欠陥集合体の核生成プロセスのモデル化(2)核生成経路の損傷速度依存性			
	12:10	12:25	閉会					

# 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 平成 29 年度 共同利用・共同研究 【活動実績】

#### 2017 年 4 月

(2月13日第8回国際シンポジウム開催のための助成金受領 1,000,000円)
 『京都教育研究振興財団助成事業(国際会議開催助成)』

4月5日 第8回国際シンポジウムに係る合同委員会(所内会議①)場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室(N-571E)

#### 2017 年 5 月

5月13日 「エネルギー理工学研究所 第22回公開講演会」 エネルギーのひ・み・つ ~未来を支えるゼロエミッションエネルギー~ 場所: 京都大学宇治キャンパス きはだホール

#### 2017 年 6 月

- 6月8日 技術講習会「スウェージロック継手」:参加者数:13名場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(W-503E)
- 6月16日 第8回国際シンポジウムに係る合同委員会(所内会議②)場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室(N-571E)

#### 2017 年 7 月

- 7月3日 第1回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)
   「第1回期間外臨時申請に対する採否および配分額原案の作成」
   (申請数:2件)
- 7月24日 第1回共同利用運営委員会(メール会議)「第1回期間外臨時申請に関する採否と配分額の決定」

#### 2017 年 8 月

8月1日 第1回共同利用・共同研究期間外臨時申請に関する配分額の通知 (採択件数:2件)

#### 2017年9月

9月5日-7日 「第8回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム」 The 8th International Symposium of Advanced Energy Science - Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy -

- 場所: 京都大学宇治キャンパス きはだホール、セミナー室 I ~ V 京都大学エネルギー理工学研究所(N-273E)(N-571E)
- 内容: 9/4:サテライトミーティング

9/5-9/6:全体会議 講演者 16 名発表(順不同) 基調講演者

- 草野完也(名古屋大学宇宙地球環境研究所) 招待講演者
- Claus FELBY (University of Copenhagen)
- Shannon M. BRAGG-SITTON (Idaho National Laboratory)
- Seunghyun BAIK (Sungkyunkwan University)
- Dihua WANG (Wuhan University)
- Deliang YU (Southwestern Institute of Physics)
- 佐川 尚(京都大学大学院エネルギー科学研究科)
- 川崎昌博(名古屋大学宇宙地球環境研究所)
- 高橋憲司(金沢大学化学反応工学理工研究域)
- 日渡良爾(量子科学技術研究開発機構)
- 曽根田直樹(電力中央研究所材料科学研究所)
- 安田幸司(京都大学大学院エネルギー科学研究科)
- 藤澤彰英(九州大学応用力学研究所)
- 入澤明典(大阪大学産業科学研究所)
- 福田将虎(福岡大学理学部)
- 小林達哉(核融合科学研究所)
- 9/7:パラレルセミナーI
- 9/7:パラレルセミナーII

延べ参加者数:342名



- 9月6日 第2回共同利用運営委員会
  - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室 (N-571E)
  - 議題: 1. 新任委員のご紹介
    - 2. 平成 28 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動報告について
    - 3. 平成 29 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点予算について
    - 4. 平成 29 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
    - 5. 平成 30 年度ゼロエミッションエネルギー研究活動について
    - 6. その他
- 9月25日 第2回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)
   「共同利用・共同研究計画委員の交代についての審議」
- 9月25日-26日 SiC/SiC 複合材用 SiC パウダーおよび
   「プリプレグ材に関する研究報告会」参加者数:15名(参加企業:4社)
   場所: エネルギー理工学研究所セミナー室2(M-567E)および桂キャンパス
- 9月28日 第3回共同利用運営委員会(メール会議)「共同利用・共同研究計画委員の交代についての審議」
- 9月27日 セミナー「遺伝子スイッチと回路の進化分子工学」参加者数:30名 千葉大学大学院工学研究科共生応用化学 梅野太輔先生 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室 (N-571E)

#### 2017 年 10 月

- 10月2日-6日 「第21回国際ステラレーターヘリオトロンワークショップ」
   (参加国:13ヵ国 延べ参加者数:190名)
   場所: 京都大学医学部創立百周年記念施設 芝蘭会館
- 10月2日 第3回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)
   「第1回期間外臨時申請に対する採否および配分額原案の作成」
   (申請数:1件)
- 10月19日第8回国際シンポジウム開催のための助成金受領350,000円「京都府 MICE 開催支援助成金 (コンベンション開催支援)」
- 10月23日 第4回共同利用運営委員会(メール会議)「第2回期間外臨時申請に関する採否と配分額の決定」
- 10月30日 第2回共同利用・共同研究期間外臨時申請に関する配分額の通知 (採択件数:1件)

#### 2017 年 11 月

- 11月7日 「平成29年度成果報告書・口頭論文発表リスト・論文発表リスト」の 提出依頼(締切:1/31)
  11月20日 第4回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議) 平成30年度共同利用・共同研究公募要項書類案の審議
- 11月22日 第5回共同利用運営委員会(メール会議)
   平成30年度共同利用・共同研究公募要項書類案の審議
- 11月22日 第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 「Proceedings」「Parallel Seminar」冊子発送
- 11月24日 「企画系業務に関する講習会共同利用・共同研究拠点について」

参加者数:3名

場所: 京都大学吉田キャンパス(附属図書館 3F ライブラリホール)

## 2017 年 12 月

12月4日 平成30年度共同利用・共同研究公募開始 エネルギー理工学研究所・ゼロエミッション拠点ホームページ掲載 京都大学ホームページ掲載

#### 2018年1月

1月5日 第5回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)
 「第3回期間外臨時申請に対する採否および配分額原案の作成」
 (申請数:1件)

#### 1月10日-12日

研究集会「材料照射研究会・ゼロエミッションエネルギー拠点研究会」

参加者数:66名

- 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟大会議室
- 1月22日第6回共同利用運営委員会(メール会議)
   「第3回期間外臨時申請に関する採否と配分額の決定」
- 1月24日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査 依頼(締切:1/31)

 1月25日 第3回共同利用・共同研究期間外臨時申請に関する配分額の通知 (採択件数:1件)

> 以上により、 平成 29 年度共同利用・共同研究件数:100 件(約42 機関、延べ約 500 名参加)

#### 2018年2月

2月1日-3日 FAPESP-JSPS Joint Research Workshop 2017: Towards Sustainable Urban Energy Systems: Experiences from Asia and Latin America (参加国:12カ国 延べ参加者数 60名) 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(W-501E)

2月3日 3rd International Workshop on Clean Energy Development in Asian Cities (参加国:12カ国 延べ参加者数 50名)

場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室 (N-571E)

2月22日 第6回共同利用・共同研究計画委員会

場所: 京都大学エネルギー理工学研究所本館会議室(N-571E)

- 議題: 1. 平成 30 年度共同利用・共同研究申請書の採否と配分額の原案作成
  - 2. 平成 30 年度共同利用・共同研究申請書の配分額の原案作成
  - 3. 平成 29 年度共同利用・共同研究の総括
  - 4. 報告書の作成
  - 5. その他

2月15日-16日 第24回 FEL と High Power Radiation 研究会

(参加国:2カ国 延べ参加者数80名)

- 場所: 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザセミナー室4,5
- 2月27日-28日 Japan-Korea Workshop on "Physics and Technology of Heating and Current Drive (参加国:2カ国 延べ参加者数 50名)
  - 場所: 京都大学宇治キャンパス エネルギー理工学研究所北4号棟4階大会議室

#### 2018年3月

- 3月7日 平成29年度共同利用·共同研究成果報告会
  - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟大会議室
  - 内容: 共同利用・共同研究研究代表者10名発表(順不同)
    - 中道 勝(量子科学技術研究開発機構)※代理発表:金 宰煥
    - 小野田晃(大阪大学大学院工学研究科)
    - 畑 幸一(神戸大学大学院海事科学研究科)
    - 鵜飼重治(北海道大学大学院工学研究院)※代理発表:大野直子
    - 毛利真一郎(立命館大学理工学部)
    - 堀内正隆(北海道医療大学薬学部)
    - 沼田宗典(京都府立大学大学院生命環境科学研究科)
    - 三宅正男(京都大学大学院エネルギー科学研究科)
    - 上原和也(日本原子力研究開発機構原子力科学研究所)
    - 伊庭野健造(大阪大学大学院工学研究科)
- 3月7日 第7回共同利用運営委員会
  - 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟小会議室
  - 議題: 1. 平成 30 年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
    - 2. 平成 29 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. 平成 30 年度活動計画
      - 4. 今後の拠点活動に関する意見交換
      - 5. 平成 29-30 年度運営委員について
      - 6. その他
- 3月13日 技術講習会「NMR 超高感度検出器(クライオプローブ)の原理と使い方」参加
   者数:20名

ブルカー・バイオスピン株式会社 小神将先生

場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 南2号棟 NMR 装置室

3月22日-23日 Japan-US Workshop

"Progress on advanced optimization concept and modeling in stellarator-heliotrons"

(参加国:2カ国 延べ参加者数60名)

場所: 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザセミナー室

- 3月中旬 平成 29 年度 共同利用・共同研究成果報告書配布 同報告書のゼロエミッションエネルギー研究拠点ホームページへの掲載
- 3月末 平成 30 年度共同利用・共同研究公募課題の採択結果の通知



共同利用・共同研 平成29年度 成果報告

# 第三部 その他

#### 平成30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・共同研究の公募について

#### 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<sup>1</sup>」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、平成30年度の共同利用・共同研究を下記の要領で公募します。

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。 ※平成30年度より、(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 に申請していても、(D)研究集会に申請できることになりました。

(A) 企画型共同研究

本研究所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

3. 応募方法:

応募期間内に該当する申請書を電子ファイルで提出してください

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

#### 平成30年1月31日(水)正午 必着

### 5. 採 否:

<sup>1</sup> 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

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**:平成30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。登録申請の方法ならびに本学における関連する規程は、 以下のホームページ(http://www.uji.kyoto-u.ac.jp/07rix/rix00.html)に掲載されていますので、ご参照 ください。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. 申請書送付先:

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー理工学研究所 共同利用・共同研究推進室 電子メール:ze\_shinsei30@iae.kyoto-u.ac.jp 電話:(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

## 16. 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/old/kosirase/setsubi.html)に随時更新データを掲載します。

#### 17. 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「その他」の欄に、期間外の申請となった理由を記してください。

18. その他:

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二つです。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たな原子力材料の可能性を持 つ金属/セラミック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
- **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、100万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 研究代表者は、平成31年1月31日(木)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ロ頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、平成31年3月初旬開催予定の研究成果報告において、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 (課題番号)."
  または This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番

号)." の一文を加えてください。

7. 旅費について: 遠隔地の方は平成31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、平成30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、50万円を上限とします。
- 5.研究報告書: 研究代表者は、平成31年1月31日(木)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、平成31年3月初旬開催予定の研究成果報告において、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 (課題番号)."
  または This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
  の一文を加えてください。
- 7. 旅費について: 遠隔地の方は平成31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、平成30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、50万円を上限とします。
- 5.研究報告書:利用者は、平成31年1月31日(木)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、平成31年3月初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 (課題番号)."
  または This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
  の一文を加えてください。
- 7. 旅費について: 遠隔地の方は平成31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、平成30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為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: 平成30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、50万円を上限とします。
- 5. 成果報告書: 利用者は、平成31年1月31日(木)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、平成31年3月初旬 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: 遠隔地の方は平成31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、平成30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。

# 平成29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. 共同研究申請書類の説明はわかりやすかったでしょうか?



(申請書類に対するご意見・ご要望)

- 年度が替わっても書式が大きく変わらないの で助かります。
- エクセルをマス目状に使う帳票は使いづらい です。
- 現状の書式でわかりやすいです。
- Excel ファイルではなく Word もしくは PDF 形 式にしていただけるといいと思います。
- ◆ web入力にしていただけると手間が省けます。
- 所々変更があった際に、その部分だけ確認で きれば比較的準備しやすいです。
- 今年度の申請から論文発表と学会発表について記述する欄が増えました。これらは、これまでの成果について記述するのか、それとも申請が採択された後の計画について記述するのかが不明です。公募要項にも説明が無かったかと思いますので善処して頂ければ幸甚です。
- エクセルの書式が指定されすぎていて、バージョンなどの環境に影響を受けやすいようです。思ったように入力できずに困ることがあります。
- わかりやすい内容で申請書を作成しやすかったです。

# Q2. 申請書類は申請前に所内世話人に十分確認してもらいましたか?



(所内世話人との事前相談・確認に対する ご意見・ご要望)

- ▶ 世話人の先生に感謝しております。
- 近隣大学ですので、やりとりもスムーズに出 来ていますので特に問題はありません。
- 所内世話人の先生方が大変親切で、研究が進みました。
- 臨機応変にご対応くださり、とても助かって います。
- 親切にご対応いただいた。

# Q3. 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しょうか?



(事務手続きに対するご意見・ご要望)

- とても対応が速く、感謝しております。
- 確立された体制であると思います。
- 嫌な顔一つせずに気さくにご対応していただいて感謝しています。
- もう少し単純化していただけるとありがたいです。
- 継続課題のため、慣れがあると思います。初 年度の方からは、ややこしいとの声が聞かれ ることもありました。
- Excel ファイルで同様の項目は一度入力する とすべてに反映されるようになっていて効率 的だった。

# Q4. 共同研究の研究会開催を希望しますか?



(希望される研究会のテーマ、規模、およびスタ イルについて)

- バイオ系に特化したものを開催していただけ るとたすかります。
- 1月に開催されました「材料照射研究会」を引き続き開催いただきたいです。学生のポスター発表の場も設けられており、学生の育成の面でも大変得がたい機会です。ただ、今年度のような開催時期(センター試験直前)ですと、大学教員としては参加しにくいため、時期をずらしていただけますと幸甚です。
- 近い領域で集まり議論したい。
- 成果の体系的取りまとめのため、DuET のユー ザーズミーティングのようなものが、たまに あってもいいかと思います。
- さまざまな研究者との交流の場があると情報
   交換ができて良い。
- 昨年度より、木村先生が開催されている研究 会に参加させていただいております。非常に 貴重な機会で有難く感じています。

# Q5. 共同研究の研究設備・環境へは期待どおりでしたか?



(研究設備へのご要望)

- 十分にして不足なし。
- DuET は材料照射装置として非常に重要なので、人員および保守のための予算の確保をよろしくお願いいたします。
- 地方大学にはない研究設備ですので、今後も 継続して利用させていただけたらと思いま す。一方で、研究設備の維持管理運営が個々 の研究者の努力で成り立っているような気が しますので、継続的に研究設備を維持できる よう定期的にアップデートできるような仕組 みをお願いします。
- 機器の故障があり研究計画が十分に履行でき なかったため、故障に対する対応の迅速さが 求められる。ご苦労されているのはわかって いるのですが要望として、期待したい。
- 今年はトラブル(装置故障)があったが、修理 も早々にしていただけた。次年度もぜひ利用 したい。
- 機器の性格上、いろいろとトラブルはありますが、非常に丁寧にフォローを頂いており、 なんら問題はありません。

# Q6. エネルギー理工学研究所のホームページはご覧になりますか?

(ホームページへのご要望)

装置に関する情報(スペックなど)が見つかりませんでした。



## Q7. ホームページをご覧になった方に伺います

ホームページ掲載の共同利用・共同研究スケジュールは活用されていますか?



Q8. 来年度も申請されますか、もしくは申請予定ですか?



(申請に関するご意見・ご要望)

- 毎年申請させていただいているので、手続き に関しては慣れもあって、特に困ることはご ざいません。
- 学会、論文などの成果の欄が小さすぎます。
- 突然の打ち切りなどなく、持続的に共同利用 を行いたいと希望しています。
- 職場変更によって専念義務が発生するため、
   来年度の申請は難しいです。
- 申請に対する結果の要求が早急すぎると思います(報告内容の公開に関して)。昨今の論文に求められるファーストデータの徹底から見ても、報告書がどのタイミングで一般公開されるのかを考えると、記載がためらわれます。新奇現象の探索など失敗をともなうチャレンジングなテーマも申請しやすくなることを期待します。
- Q1の回答でも触れましたように、論文発表と
   学会発表に対する対象を示していただきたく
   思います。

## 【その他、意見・ご要望】

- 施設見学会などあるとありがたいです。
- 研究代表者をお願いしておりました先生が他大学に異動となったため、ZE 共同研究自体 はひとまず終了とさせていただく見込みです。研究費や施設利用でご支援いただきまし たこと、御礼申し上げます。
- ぜひ、継続した活動をお願いしたい。
- 取り立てて記述すべきほどではありませんが、成果報告会は年度末にあることも影響してか、集客が物足りない気もします。