ANNUAL REPORT 2018

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30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年度から第2期を開始しました。今年度(平成30年度)末で3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。

本拠点は「ゼロエミッションエネルギー」のタイトルの下、エネルギーの在り方や生 産・利用の方法を自然の摂理や基本原理まで立ち返って研究し、それらを通してエネル ギーの負荷や損失、有害物質の生成や放出を最小限に抑えた次世代を担う新しいエネル ギーに関する学理の探求・構築と、それらを先導・実現する先端技術の開拓を目指して います。それらの実現にあたっては、異なった分野の連携や融合から生まれる新しい概 念や、それらを通したイノベーションの開拓が求められます。一方、そのような異なっ た分野の交流は、相互に価値を共有したり認識したりしてはじめて成り立つことから、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、新しい課題にチャレンジする使命があると考えています。

本拠点は、今年度行われた第2期拠点活動に対する文部科学省の中間評価において、 「拠点としての活動は概ね順調に行われており、関連コミュニティへの貢献もあり、今 後も、共同利用・共同研究拠点を通じた成果や効果が期待される:(評価区分A)」との 評価をいただきました。この間の皆様の多大なご支援とご協力の賜物であり、厚く御礼 申し上げます。

来年度は第2期の拠点活動が後半に差し掛かかることから、文部科学省でも第3期を 視野に入れた長期的な拠点の在り方や機能強化の方策などの議論が始まることが予想 されます。エネルギー研究を推進する研究所として、関連コミュニティの皆様との連携 と協力を一層深め、本拠点の発展に努めていく所存ですので、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31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31年3月7日(木) 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30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 楊 肖(東京大学大学院新領域創成科学研究科: A-14) 「シリコン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」
- 10:30 10:50 萩原 正規(弘前大学大学院理工学研究科:B-31) 「ポルフィリン含有核酸型酵素の創製研究」
- 10:50 11:10 柴山 環樹(北海道大学大学院工学研究院: B-27) 「イオン照射による表面微細構造変化と残留弾性歪評価」
- 11:10-11:25 休憩

セッション 2 座長:南 貴司

- 11:25 11:50 坂口 裕樹(鳥取大学大学院工学研究科: A-5) 「高性能ナトリウムニ次電池開発のための負極-電解質界面の構築」
- 11:50 12:10 板倉 隆二(代理報告:遠藤 友随)
 (量子科学技術研究開発機構
 量子ビーム科学研究部門関西光科学研究所:B-37)
 「真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御」
- 12:10 13:20 昼食

特別講演 座長:永田 崇

13:20 – 13:45 毛利 真一郎(立命館大学理工学部) 「原子層材料との複合量子構造作製へ向けた ファンデルワールスエピタキシーによる窒化物半導体結晶成長」

- 13:45 14:10 坂口 怜子(京都大学高等研究院)
 「ミトコンドリアのエネルギー産生システムの
 理解を目指した細胞内温度センサーの開発」
- セッション 3 座長:永田 崇
- 14:10 14:35 武田 穰(横浜国立大学大学院工学研究院: A-8) 「活性汚泥常在性細菌由来のバイオマスの分析と活用」
- 14:35 14:55 大槻 高史(岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科:B-1) 「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」
- 14:55 15:10 休憩

セッション 4 座長:森下 和功

- 15:10 15:30 稲垣 滋(九州大学応用力学研究所:B-39) 「ディジタル ECE による微細温度構造の観測」
- 15:30 15:55 佐々木 一哉(弘前大学大学院理工学研究科:A-9) (代理報告:東北大学金属材料研究所 笠田 竜太) 「EPMA-SXES 分析による高機能性トリチウム増殖材料用の Li 系酸化物の化学的安定性解明手法の検討」
- 15:55 16:15 渡邉 英雄(九州大学応用力学研究所: B-26) 「原子炉圧力容器鋼材に形成される微小クラスター解析」

閉会の辞

16:15-16:20 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 215 平成 31 年度 公募案内 217 平成 30 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果 229

第一部 公募型共同利用·共同研究

第一部 公募型共同利用·共同研究

(A)企画型共同研究

1. NMR を用いたヒドロニウム溶媒和イオン液体のホッピング伝導機構の解明

(ZE30A-1)12

北田 敦 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

2. 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

(ZE30A-2)14

大矢恭久 静岡大学学術院理学領域

3. 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

(ZE30A-3)16

米村弘明 崇城大学工学部ナノサイエンス学科

4. 太陽電池級シリコン製造を目的とした液体 Si-Zn 合金からのシリコン析出回収

(ZE30A-4) ·····18

安田幸司 京都大学大学院エネルギー科学研究科

- 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(ZE30A-5) ……20 坂口裕樹 鳥取大学大学院工学研究科
- 6. カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と
 溶融塩電解質との適合性に関する研究(ZE30A-6) ……22
 道見康弘 鳥取大学大学院工学研究科

 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(ZE30A-7)……24 福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所

- 9. EPMA-SXES 分析による高機能性トリチウム増殖材料用の
 Li 系酸化物の化学的安定性解明手法の検討(ZE30A-9) ……28
 佐々木一哉 弘前大学大学院理工学研究科

- 10. イオン照射場標準の開発(ZE30A-10)30笠田竜太東北大学金属材料研究所
- 11. DNA-有機色素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(ZE30A-11)・32 山名一成 兵庫県立大学大学院工学研究科
- 12. 核融合炉ブランケット用機能性被覆中の水素同位体透過挙動に対する 重イオンおよびヘリウム高温照射複合効果(ZE30A-12) ……34 近田拓未
- 13. 中赤外自由電子レーザーによる選択的格子振動励起を用いた

エネルギー機能の発現(ZE30A-13)……36

- 蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科
- 15. TEM 試験片サイズの微小試験片一枚での陽電子寿命測定技術開発(ZE30A-15) ……40

 秋吉優史
 大阪府立大学工学研究科
- 16. 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(ZE30A-16)……42

- 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
- 17. バイオマスの高度利用に向けたリグニン中の高反応性部分構造の解析(ZE30A-17) …44 福島和彦 名古屋大学大学院生命農学研究科

19. 酵素・光触媒ハイブリッドナノファイバーを用いた

汚染排水ゼロエミッションシステムの開発(ZE30A-19) ……48和久友則 京都工芸繊維大学分子化学系

 20. 核酸アプタマーを用いた微量タンパク質検出システムの開発(ZE30A-20) ······50

 勝田陽介
 熊本大学工学部

21. 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(ZE30A-21) 52 秋山 毅 滋賀県立大学工学部

23. 核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材の酸化反応における

化学状態の解明(ZE30A-23) ……56

中道 勝 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

24. 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(ZE30A-24) …………58 高島 弘 奈良女子大学理学部化学生物環境学科

 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(ZE30A-25)
 60

 長谷川晃
 東北大学大学院工学研究科

26. 軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への

緩和理論の実験的検証(ZE30A-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. 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(ZE30A-27) ………64

長坂琢也 核融合科学研究所ヘリカル研究部

29. 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(ZE30A-29) ······68

山本琢也 University of California Santa Barbara

31. 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(ZE30A-31) ………72

安堂正己 量子科学技術研究開発機構

32. 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(ZE30A-32) ………74 實川資朗 福島高等専門学校工学科

33. 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(ZE30A-33) ………76
 上田良夫
 大阪大学大学院工学研究科

 34. 重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)を用いた核物質探知のための 放射線計測技術の高度化(ZE30A-34) ······78 三澤 毅 京都大学複合原子力科学研究所

35. シンチレータを用いた中性子エネルギー分布計測のための
 波形弁別手法の研究(ZE30A-35) ……80
 高橋佳之
 京都大学複合原子力科学研究所

36. バイオリファイナリーのためのセルラーゼ糖質結合モジュールと
 リグニンの相互作用の超高感度 NMR による解析 (ZE30A-36) ……82
 渡辺隆司 京都大学生存圏研究所

38. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果(ZE30A-38) ………86安田和弘 九州大学大学院工学研究院

<u>(B)提案型共同利用・共同研究</u>

39. 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(ZE30B-1) 88 大槻高史 岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科

40. 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(ZE30B-2) ………90

佐藤慎一 京都大学化学研究所

41. 液体金属中の垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達に及ぼす

スペーサワイヤの影響(ZE30B-3) ……92

畑 幸一 神戸大学大学院海事科学研究科

43. 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:

DNA ナノ構造上への展開(ZE30B-5) ………96

小野田晃 大阪大学大学院工学研究科

44. 核融合炉における過渡熱負荷での蒸気遮蔽効果による損耗抑制作用(ZE30B-6) ……98 伊庭野健造 大阪大学大学院工学研究科

45. 細胞のエネルギー産生制御を可能にする RNA 変異導入技術の開発(ZE30B-7) …… 100 福田将虎 福岡大学理学部

46. 中赤外自由電子レーザーによるメラノーマの照射効果に関する研究(ZE30B-9) …… 102
 川崎平康 東京理科大学総合研究院

 47. 光機能性原子層ヘテロ構造の開発(ZE30B-10)
 104

 宮田耕充
 首都大学東京大学院理工学研究科

49. 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(ZE30B-12) …… 108 清 紀弘 産業技術総合研究所分析計測標準研究部門

50. 先進原子力及び火力発電システム用酸化物分散強化ステンレス鋼の

機械的特性向上に関する研究(ZE30B-13) …… 110Sanghoon Noh 韓国原子力研究院新素材開発室

52. 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(ZE30B-15) ………………………114

土屋 文 名城大学理工学部教養教育

53. 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(ZE30B-16) ……………… 116

大槻幸義東北大学大学院理学研究科

54. 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(ZE30B-17) …… 118 沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科

55. 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

(ZE30B-18)120

武村勇輝 核融合科学研究所ヘリカル研究部

56. 架橋分子のモード選択励起下におけるプルシアンブルー類似化合物の

相転移前駆現象の観測(ZE30B-19) …… 122

北浦 守 山形大学理学部

57. 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(ZE30B-20) …………… 124 魚住裕介 九州大学大学院工学研究院

 59. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析(ZE30B-22)
 128

 中村
 卓
 長浜バイオ大学バイオサイエンス学部

 60. 原子層材料と窒化物半導体の融合による革新的太陽電池の創製(ZE30B-23) ………130

 毛利真一郎
 立命館大学理工学部

61. 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 He I CT 像の 再構築手法の開発(ZE30B-24) ……… 132

川染勇人 香川高等専門学校情報工学科

 62. イオン照射したタングステンの表面硬さに及ぼす水素の効果(ZE30B-25) ·······134

 佐藤紘一
 鹿児島大学学術研究院

- 65. 多機能性微粒子を利用したイオントロニクス素子(ZE30B-28)
 140

 米藏誠哲
 琉球大学理学部
- 66. 爆発接合材(Cu/SS)の照射損傷に及ぼす外部応力の効果の研究(ZE30B-29) ……… 142
 大貫惣明 北京科技大学材料科学与工程学院
- 67. 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(ZE30B-30) …… 144
 徳永和俊 九州大学応用力学研究所
- 68. ポルフィリン含有核酸型酵素の創製研究(ZE30B-31)
 146

 萩原正規
 弘前大学大学院理工学研究科
- 69. NADPH 再生系をともなったアゾレダクターゼによる
 アゾ色素連続分解過程のリアルタイム NMR 法を用いた解析(ZE30B-32) …… 148
 堀内正隆 北海道医療大学薬学部
- 70. 二次元原子層物質複合構造の物性解明(ZE30B-33)
 150

 岡田 晋
 筑波大学数理物質系
- 71. 核融合プラズマにおける可視・近赤外発光スペクトルの デジタルイメージング分光計測(ZE30B-34) …… 152
 入江 克 公益財団法人 電磁応用研究所
- 72. SiC/SiC 複合材の高温酸化・腐食(ZE30B-35)
 154

 下田一哉
 物質・材料研究機構
- 73. 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(ZE30B-36) …… 156
 四竈泰一 京都大学大学院工学研究科
- 74. 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御(ZE30B-37)
 158

 板倉隆二
 量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門
- 75. 材料照射相関法の開発に向けた計算機シミュレーション研究(ZE30B-38) ……160
 渡辺淑之 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

77. ミトコンドリアのエネルギー産生システムの理解を目指した
 細胞内温度センサーの開発(ZE30B-40) ……… 164
 坂口怜子 京都大学高等研究院

78. 高効率・高機能エネルギー変換に向けた原子層材料の基礎物性の解明(ZE30B-41)…166 小鍋 哲 法政大学生命科学部環境応用化学科

79. ナノポーラスカーボン電極への溶質濃縮現象に基づく高速 CO2 還元(ZE30B-42) … 168
 深見一弘 京都大学大学院工学研究科

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(ZE30B-43)・170 藤澤彰英 九州大学応用力学研究所

81. 先進ヘリカル配位における高エネルギーイオン閉じ込め最適化研究(ZE30B-44) …… 172吉川正志 筑波大学数理物質系

82. 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(ZE30B-45)	
Nasrudin Abd Rahim	Unversity of Malaya	

84. 緊急炉心冷却時の温度分布が原子炉圧力容器健全性に及ぼす影響(ZE30B-47) …… 178 山本泰功 北海道大学工学研究院

85. 外部刺激応答型タンパク質集合体のデザイン・構築(ZE30B-48)180鈴木雄太京都大学白眉センター

<u>(C)共同利用</u>

86. 原子力材料における析出物の消失機構解明のための

析出物/マトリックス界面模擬材の作成(ZE30C-1) …… 182

松川義孝東北大学金属材料研究所

- 87. アキシコンミラーを用いた高効率超短パルスリングビーム変換器の開発(ZE30C-2)・184宮地悟代 東京農工大学大学院工学研究院
- 89. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解(ZE30C-4)
 188

 黒澤俊介
 東北大学未来科学技術共同研究センター
- 90. 赤外自由電子レーザーを用いた炭素系材料および光生物反応の研究(ZE30C-5) …… 190

 早川恭史
 日本大学量子科学研究所
- 91. 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(ZE30C-6) …… 192
 上原和也
 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所
- 93. コヒーレント THz アンジュレータ放射の偏光制御に関する基礎研究(ZE30C-8) …… 196

 柏木 茂
 東北大学電子光理学研究センター
- 95. KU-FEL を用いた固体の非線形効果の探索(ZE30C-10)
 200

 入澤明典
 大阪大学産業科学研究所

(D)研究集会

NMR を用いたヒドロニウム溶媒和イオン液体の

ホッピング伝導機構の解明

北田敦¹, 深見一弘¹, 才村正幸², 永田崇², 片平正人²

¹京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

イオン液体は、陽イオンと陰イオンのみからなる低融点液体であ り、分子性溶媒にはない難揮発性や高温安定性、イオン伝導性を有 する機能性液体である。我々は「ヒドロニウム溶媒和イオン液体」 という新しいプロトン性イオン液体を合成し、その物性を研究して いる。構造式は[H₃O⁺·18C6]Tf₂N (Tf = CF₃SO₂)であり、図1に示す ようにヒドロニウムイオン(H₃O⁺)をクラウンエーテル 18-crown-6 (18C6)で溶媒和した構造を取る。その酸性度はハメットの酸度関数 で $H_0 = -4.4$ と極めて強く、酸触媒やバイオマス変換、燃料電池な ど幅広い分野での応用が期待されている。



図1 ヒドロニウム溶媒和 イオン液体[H₃O⁺·18C6]Tf₂N の 構造式

前年度の研究において、リガンドの18C6よりも中心イオンのヒ

ドロニウム由来のプロトンの方が速く移動するという、ホッピング伝導を示唆する結果を得た。リガンドよりも中心イオンが速く移動する現象は、従来のイオン液体には見られない新しい現象である。 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、従来の中性分子を介して発現するプロトンホッピング機構とも異なる点で興味深い。

本研究課題では、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機構の解明を目的として、 各種試料の1次元 NMR 測定およびパルス磁場勾配 NMR 測定による自己拡散係数決定を行った。

2. 実験

HTf₂N 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 日減圧乾燥することで、[H₃O⁺·18C6]Tf₂N を得た。¹H およ び ¹³C NMR による同定および自己拡散係数測定には JNM-ECA600 FT NMR (JEOL)を用い、温度 75 °C, 85 °C の溶融[H₃O⁺·18C6]Tf₂N について測定した(融点は 68-70 °C)。外部標準は重 DMSO (99.9at%D) を、NMR チューブは二重筒型 (シゲミ, SC-002)を用いた。H₃O⁺, 18C6 の自己拡散係数測定を ¹H NMR, Tf₂N⁻のそれを ¹⁹F NMR を用いて行った。磁場勾配パルス幅 δ = 8 ms, 拡散時間 Δ = 0.1 s, 磁場勾配パル ス強度 g = 0.02–0.3 T m⁻¹にて測定した。

[H₃O⁺·18C6]Tf₂N に等モルの 18C6 を加えた試料についても準備した。この試料は室温で液体となった。30℃ にて¹H および ¹³C NMR 測定を行なった。

3. 結果と考察

前年度は75℃のみで自己拡散係数測定を行なった。今年度はまず75℃における再現性の確認を行う とともに、新たなデータ点として85℃での測定を行なった。75℃の測定は、前年度のデータをよく再 現し、ホッピング伝導を示唆する結果を確認した。図2に85℃での測定結果を示す。85℃においても、 リガンドの18C6よりも中心イオンのヒドロニウム由来のプロトンの方が速く移動するという結果を 得た。

表1にこの2点でのデータを示す。いずれの温度においても、ヒドロニウム由来のプロトンの方が 18C6 リガンド由来のプロトンよりも約1.5 倍速く、特徴的である。プロトン輸率も約60%で等しくな った。プロトン伝導率は 75℃では 1.37 mS cm⁻¹、85℃では 1.83 mS cm⁻¹と高い値を示した。

次に、ホッピング伝導の機構を検討した。類似のイオン液体であるリチウム溶媒和イオン液体にお

いては、中心イオンがリチウムとなっているが、リガンドの交換が速いということがわかっている。よって、ヒドロニウム溶媒和イオン液体においても18C6-H₃O⁺間における配位子交換が速

く、置換活性(labile)である可能性がある。

温度	$D_{ m H3O^+}$	D_{18C6}	$D_{ m Tf2N-}$		
(°C)	$(10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$(10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$(10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$		
75	3.6	2.4	2.6		
85	6.0	3.9	4.0		

表 1 温度 75℃および 85℃で求めた H₃O⁺、18C6 および Tf₂N⁻の 自己拡散係数

このことを確かめるために、ヒドロニウム溶媒和イオン液体に等モルの 18C6 を加えた試料を準備 し、その1次元 NMR を測定した。その結果、図3のようにクラウンエーテルに由来する 3.22 ppm の ピークがシングレットとして観測された。よって、ヒドロニウム溶媒和イオン液体においては 18C6-H₃O⁺間の配位子交換が十分速いことを確認した。熱力学的には配位(溶媒和)状態が安定であるが、 速度論的に脱溶媒和することが十分可能であるために、熱力学的にフリーな中性分子を介さずともホ ッピング伝導が起こると結論した。



図2 85℃におけるエコーシグナル減衰のプロット。 傾きが自己拡散係数となり、H₃O⁺の自己拡散係数が 他より大きいことがわかる。



4. 発表リスト

[論文発表リスト]

図3 (a)[H₃O⁺·18C6]Tf₂N に等モルの 18C6 を加えた 試料の 30°Cにおける ¹H NMR および (b)[H₃O⁺·18C6]Tf₂N の 75°Cにおける ¹H NMR。

 A. Kitada, K. Kintsu, S. Takeoka, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Murase "A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Ligand Exchange Conduction Driven by Labile Solvation", Journal of The Electrochemical Society, 165(9), H496-H499, 2018/6/13, 発行済

[口頭発表リスト]

 招待講演,参加者総数 30,発表者名一覧 Atsushi Kitada,タイトル A Hydronium Solvate Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity and Hopping Conduction,会議名 2018 EMN Lyon Meeting,会場 Mercure Lyon Charpennes Hotel, Lyon, France, 主催者 Prof. Agnès Maître,発表年月日 2018 Aug 6-9

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

He and Heavy ion synergism on hydrogen isotope behavior in tungsten at higher temperature

大矢恭久¹,孫飛²,戸苅陽大³,仲田萌子³,趙明忠⁴,宮澤俊義⁵,近藤創介⁶,檜木達也⁶

1静岡大学学術院理学領域
 2静岡大学理学部
 3静岡大学総合科学技術研究科
 4静岡大学創造科学技術大学院
 5静岡大学技術部
 6京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 Fe³⁺と He⁺を照射 した W 試料に、重水素イオン照射後、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(6mm⁹,0.5mm¹)を用いた。不純物除 去を目的として加熱処理を高真空下(<10⁶ Pa)にて1173K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6.4MeV のFe³⁺を0.1 - 0.3 dpaまで、201 keV - 1 MeV のHe⁺をフルエンス2.2 - 6.6×10¹⁹He⁺m⁻²(100 appmHe/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 D₂⁺をフラックス1.0×10¹⁸D⁺m⁻²s⁻¹、フルエ ンス1.0×10²²D⁺m⁻²まで室温および1073K にてイオン照射し、昇温速度0.5Ks⁻¹で室温 から1173Kの範囲で昇温脱離実験(TDS)を行 うことで重水素滞留挙動について評価した。



図 1 Fe および He を各条件で照射した W における D₂ TDS スペクトル

3. 結果・考察

図1に各試料における D₂ 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。室温における Fe 単独照射により照射損傷のみを導入した試料については Peak 1,2 において大きなピークが見られる。しかし、室温における Fe-He 同時照射を行った試料では Peak 1 における重水素滞留量が減少した。さらに、Peak 3 が 700 K 付近の低温側まで移動していた。これに より安定な捕捉サイトであるボイドにヘリウムが捕捉されることにより水素同位体の捕捉を抑制する ことが示唆された。1073 K における Fe-He 同時照射を行った試料では Peak 2 において大きな重水素滞 留が見られた。これはより多くの原子空孔が生成したことを示している。全重水素滞留量は照射損傷

のみを導入した試料にと比較して減少して いた。全体的に見ると Fe-He 同時照射を行っ た試料では照射損傷のみを導入した試料と 比較して He バブルによって重水素の拡散が 抑制されていると考えることができる。

実験結果から、タングステンのバルク中に おけるヘリウムおよび照射損傷を考慮した 水素同位体の拡散、捕捉の力学的モデルが HIDT シミュレーションコードによって導 かれた。初めに、ヘリウム原子の深さ方向の プロファイルを SRIM コードで算出された ξ(x)によって表した。続いて拡散障壁を重水 素の拡散挙動の変化によって表現すると、式 (1)が得られる。その後、捕捉/脱捕捉挙動に おけるヘリウムの効果を考慮する必要があ り、式(2)は捕捉エネルギーにおけるモデル の変更を表す。また、捕捉サイトはヘリウム



図 2 Fe-He 同時照射 W における D₂ TDS スペクトルお よびシミュレーション結果

$$E_{\rm m}^{\rm He}(\mathbf{x}) = 1 + \mathbf{K} \bullet \frac{\xi(\mathbf{x}) - \min(\xi)}{\max(\xi) - \min(\xi)} \qquad \vec{\mathfrak{x}}(1)$$

$$E_{ti}^{He}(\mathbf{x}) = E_{ti} \bullet \mathbf{K} \bullet \frac{\int_{x=\min(x_{Ti})}^{\max(x_{Ti})} \xi(x) dx}{\int \xi(x) dx} + \delta_{ti}$$

の照射によっても導入され、これもシミュレーションに考慮されるべきである。図2に HIDT シミュ レーションと実験結果のスペクトルを示す。シミュレーションと実験結果はよく一致していた。この 結果から、バルク中のヘリウムが大きな拡散障壁となり重水素のバルク中への拡散を妨げていること が分かった。また、捕捉エネルギーはバルク中のヘリウムの存在によって減少し、深さによって変化す るヘリウムの量が関係していると考えられる。

[論文発表リスト]

- (1) Yasuhisa Oya, et al., "Surface or bulk He existence effect on deuterium retention in Fe ion damaged W", Nuclear Materials and Energy, 16 (2018) 217-220.
 - [口頭発表リスト]
- (1) Fei Sun, et al., "Impact of helium irradiation and damage introduction on hydrogen isotope retention behaviors in tungsten", 日本原子力学会春の年会 (2019)

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¹,福田駿太¹,柴田典弥¹,野田友稀¹,Gary Lee Shaw Yong²,坂口浩司³

¹崇城大学工学部ナノサイエンス学科 ²ペトロナス工科大学化学工学科 ³京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。また、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。加えて、PUC-TTA における TTA の逆反応である1重項励起子分裂(Singlet exciton fission; SF)に及ぼす球状銀ナノ粒 子(AgNP)の効果を検討し、AgNP が SF 効率を促進することも報告している

そこで、本年度では、球状銀ナノ粒子より長波長側に LSPR による吸収を持ち、大きな増強電場が発生する銀ナノプレート(AgPL)を用いて、ポリマー系において PUC-TTA 過程から生ずる UC 発光に対する AgPL と磁場効果を検討したので報告する三重項-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

2. 実験

PtOEP+DPA (図1) / PMMA+PEG クロロホルム溶液と疎 水化 AgPL (大日本塗料より提供)の含有率を変化させたクロ ロホルム溶液を混合した。これら溶液を、窒素置換したグロ ーブボックス中で、ガラス基板にスピンコートすることによ って製膜した。AgPL 無添加また添加のポリマー薄膜の PUC-TTA 発光を測定した。また、これらの基板を電磁石中に置き、 外部磁場強度を変化させながら、PUC-TTA 発光に対する磁場 効果を測定した。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。



図1 PtOEPとDPAの化学構造式

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

3. 結果と考察

AgPL 添加ポリマー薄膜では、AgPL 無添加のポリマー薄膜に比較して、PUC 発光強度が 2.4 倍増加 した(図 2)。加えて、AgPL 添加ポリマー薄膜では、AgPL 無添加のポリマー薄膜に比較して、PtOEP のりん光強度が 1.6 倍増加した(図 3)。PUC 発光強度の増加率がりん光強度の増加率の 2 乗に近い値 になったので、PUC-TTA の 2 光子過程の現象とも一致した。従って、AgPL の LSPR による吸収と PtOEP の Q 帯の吸収が重なることより、これらの増強は AgPL の LSPR による増強電場による光増感 剤である PtOEP の励起過程の促進効果と考えられる。

次に、AgPL 無添加のポリマー薄膜では、磁場を印加すると PUC-TTA 発光は減少した。すなわち、Q 値は負の値を示した(図 4)。この磁場効果(Q<0)は TTA 過程で生じる T-T 対に対する磁場効果で説明でき、TTA 過程が磁場によって抑制されることに対応する。一方、AgPL 添加ポリマー薄膜では、磁場を印加すると PUC-TTA 発光は増加した。すなわち、Q 値は正の値を示し、磁場強度の増加に伴って増加した(図 4)。以上の様に、興味深いことに、AgPL 有無によって PUC-TTA 発光 に対する磁場効果の寄与(Q 値の符号)は逆転した。



図 2 PtOEP-DPA 系における PUC 発光 スペクトル に対する AgPL の効果: AgPL 無添加(青点線)と AgPL 無添加(赤実線)



図 3 PtOEP-DPA 系における PUC 発光 スペクトル に対する AgPL の効果: AgPL 無添加(青点線)と AgPL 無添加(赤実線)



す磁場強度依存性::AgPL 添加(●)と AgPL 無添加 (△)

[口頭発表リスト]

(1) 米村弘明、福田駿太、柴田典弥、野田友稀、シャオ ヨン ゲリ リー, "ポリマー系における三重 項ー三重項消滅による光アップコンバージョンに対する磁場と銀ナノプレートの効果, 第13回 日本磁気科学会年会, 平成30年11月12-14日, 東北大学金属材料研究所

太陽電池級シリコン製造を目的とした

液体 Si-Zn 合金からのシリコン析出回収

安田幸司^{1,2},野平俊之³

¹京都大学環境安全保健機構 ²京都大学大学院エネルギー科学研究科 ³京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、蒸気圧の高いZnであっても溶融塩中へ浸漬させることにより高温に 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。昨年度までは、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、液体Si-Zn合金からのSi析出実験、インゴ ット化処理による残留Znの除去能の実証を行った。今年度は、プロセスの連続化へ向けた基礎研究を 目的とし、液体合金からの効率的なSi回収法として、高温でSi棒上への析出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 合金を調製 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 Si の析出は溶融塩中で行った。まず、グラファイトるつ ぼ内に、金属級 Si(純度 99.5%)、Zn および共晶 NaCl-CaCl₂(融点: 776 K)を配置し、Zn の融点以下で ある 653 K で真空乾燥を行った。その後、Ar 雰囲気 下とし、1123 K まで昇温して溶融させ、6 at% Si-Zn 液体合金(Si 飽和)を生成させた。Si 棒を液体合金に挿 入した後、1123 K から 923 K まで 24 時間をかけて炉 冷した。923 K で 6 時間もしくは 12 時間保持した後、 Si 棒を液体合金から引き上げて回収した。回収された



図1 液体 Si-Zn 合金からの Si 回収実験の装置.

Si 棒は、常温で蒸留水ならびに塩酸で洗浄し、表面へ付着した溶融塩と Zn を溶解除去した。その後、 表面に付着した析出 Si を剥離して回収し、ICP-AES 分析に供した。

3. 実験結果

図2に、(a)6時間の反応から回収したSi棒、(b)洗浄後のSi棒、ならびに(c)Si棒の断面SEMをそれ ぞれ示す。Znや塩も含まれるが、多くの析出Siが存在し、洗浄後には反応前のSi棒と比べて直径の 増加箇所と減少箇所があることがわかる。断面SEMからは、最大で0.1mmの緻密なSi層が析出して いる様子が観察された。

図3には、析出時間を12時間に延ばした反応で回収されたSi試料を示す。図2の条件と比べて多くの析出Siが回収できているだけでなく、直径の減少箇所は見られなかった。図3(c)に回収されたSiは、投入した金属級Siと比べて重量比で2.1%の回収率であり、サイズとしては粒径0.5-2mmのSiが



図 2 (a) 6 時間の反応からの回 収後の Si 棒、(b)洗浄後の Si 棒、(c)Si 棒の断面 SEM.



図 3 (a) 12 時間の反応からの回 収後の Si 棒、(b)洗浄後の Si 棒、(c)回収した析出 Si 粒子.

多かった。また、析出 Si 中の不純物濃 度を分析したところ(表 1)、金属元素は 全て 90%以上除去されていた。軽元素 の B と P も除去率が高く、特に P に関 しては常温まで冷却して回収した Si と 比べ、高温で回収した方が除去率は大 きく向上していた。以上の結果から、Si 棒上への析出は液体合金からの Si 回収 法として有効であると考えられる。

表 1 金属級 Si と析出 Si 粒子中における 不純物濃度と不純物除去率.

不純物。	不純物濃度 /ppmw		除去率 /%	
	MG-Si	析出 Si	析出 Si	
В	26	5	81	
Р	40	13	68	
Al	970	5	99	
Ca	77	4	95	
Fe	2485	250	90	
Zn	86	n.d.	>99.99	

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]5報

- (1) 「シリコンの製錬技術と溶融塩化学の応用」、安田幸司、第80回マテリアルズ・テーラリング研究会[依頼講演]、軽井沢、平成30年7月26日~28日.
- (2) 「金属亜鉛を用いたシリコンの電解生成」、安田幸司、第3回製錬関係討論会、幕張、平成30年 8月20日~21日.
- (3) "Production of High-purity Silicon Ingot Utilizing Volatile Metal Flux and Solidification Refining" Kouji Yasuda, Yuanjia Ma, Akifumi Ido, Ming Zhong, Rika Hagiwara and Toshiyuki Nohira, 10th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Tromsø to Trondheim, Norway, 5-8 October, 2018.
- (4) 「溶融塩中における液体 Si-Zn 合金からの Si の析出挙動と回収法に関する検討」、馬元嘉、安田 幸司、野平俊之、第 50 回溶融塩化学討論会、東京都市大学、平成 30 年 11 月 14 日~15 日.
- (5)「新規太陽電池級 Si 製造法を目的とした溶融塩化物中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出」、 馬元嘉、安田幸司、野平俊之、平成 30 年度第 3 回関西電気化学研究会[ポスター発表]、神戸大学、 平成 30 年 12 月 1 日.***2018 年度関西電気化学奨励賞を受賞(2018)***
 [論文発表リスト]1報
- "Mechanism of Electrolytic Reduction of SiO₂ at Liquid Zn Cathode in Molten CaCl₂" Yuanja Ma, Akifumi Ido, Kouji Yasuda, Rika Hagiwara, Takayuki Homma and Toshiyuki Nohira, *Journal of the Electrochemical Society*, submitted.

高性能ナトリウム二次電池開発のための

負極ー電解質界面の構築

坂口裕樹¹,薄井洋行¹,道見康弘¹,野平俊之²,山本貴之²,萩原理加³

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

1. はじめに

太陽光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 mA h g⁻¹の可逆容 量が得られることが知られているが、電池の高エネルギー密度化のためにはより多くの Na を吸蔵一放 出できる材料の開発が求められている。リン(P)とスズ(Sn)は非常に高い理論容量を有するが充放 電時の体積変化が大きく、加えて、Sn は凝集する性質を持つため¹⁾、充放電を繰り返すと容量が急激 に減少する問題を抱える。これに対し、当グループは、P と Sn の化合物(Sn4P3)がイオン液体電解液 中で室温において優れた性能を発揮することをこれまでに見出してきた²⁴⁾。ただし、イオン液体電解 液は室温域における Na⁺の輸送速度が低いため、さらに性能を改善できる余地が残る。そこで、工場等 から出る排熱を利用した中温域での作動を想定し、この温度域における Sn4P3 負極の性能を評価した。

2. 実験方法

Sn₄P₃ 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 Sn を原料粉 に用いて、試料とボールの重量比を1:30、回転速度を380 rpm として10時間のMA 処理を行い、Sn₄P₃ を得た。結着剤には Styrene-butadiene rubber/Carboxymethyl cellulose (5/10 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、Sn₄P₃ 負極を作製した。塗工量は1.0 mg cm⁻² とした。これを試験極とし、対極に Na 金 属を用いて、2032型二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液に Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%、C₃C₁pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium、FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)を用いた。定電流充 放電試験は、電位範囲を 0.005-2.000 V vs. Na⁺/Na とし、低温 (0 ℃)、室温 (30 ℃) および中温域 (60, 90 ℃) において実施した。電解液の導電率は交流インピーダンス法により測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は種々の動作温度における Sn₄P₃ 負極の放電(Na 脱離)容量の推移を示す。括弧内は、イオン 液体電解液の導電率を示している。0 ℃から 60 ℃の範囲では、温度の上昇にともない放電容量が顕著 に増加した。特に 60 ℃においては、Sn₄P₃ 負極はその理論容量(1133 mAhg⁻¹)に匹敵する約 1000 mA hg⁻¹ もの初期容量を発現することがわかった。他方、90 ℃では導電率はさらに増大したものの、容量 に大きな改善は見られなかった。5 サイクル目以降のクーロン効率を比較したところ、30 および 60 ℃ においては 99%以上の値が達成されたのに対し、90 ℃では 98%程度に留まった。負極表面には電解液 の還元分解を抑制する被膜が存在するが、温度が高いとこれが分解してしまうことが推察される。

Fig.2 は対称セルを用いて行った交流インピーダンス測定の結果を示す。温度が上がるにつれて、溶液抵抗(*R*_{sol})、被膜抵抗(*R*_{sf})および電荷移動抵抗(*R*_{ct})が減少することがわかった。溶液抵抗の減少は、温度上昇による電解液の粘性低減に起因する。被膜抵抗の減少は、負極上の被膜が温度上昇にともない溶解しやすくなることを示唆している。電荷移動抵抗の減少は最も顕著であり、30℃の場合に比べ、60および90℃では3分の1以下の反応抵抗で電極反応が進むことがわかった。これは、Na⁺からのFSA アニオンの脱溶媒和が起こりやすくなったことを示している。したがって、温度上昇により電解液から電極表面へのNa⁺の供給量が増加したため、放電容量が増加したものと考えられる。以上の結

果より、Sn₄P₃ 負極は 60 ℃程度の中温域において高い容量とクーロン効率を両立する良好な性能を発 揮することを確認した。

References



Fig. 1 Changes in discharge capacities and Coulombic efficiencies of Sn_4P_3 electrodes cycled in ionic liquid electrolyte at various temperatures. The values in parenthesis show the conductivity of the electrolytes.



Fig. 2 Nyquist plots of Sn₄P₃ electrodes at 0.005 V vs. Na⁺/Na at the first cycle. The inset shows an enlarged profile of the plots at 30, 60, and 90 °C in higher frequency region, indicating resistance of electrolyte (R_{sol}), surface film resistance (R_{sf}), and charge-transfer resistance (R_{ct}).

- 1) H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi, Electrochim. Acta, 246 (2017) 280.
- 2) 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.
- 4) 萩原理加,野平俊之,山本貴之,坂口裕樹,薄井洋行ら,特願 2016-036420.

4. 本年度 発表リスト

[論文発表リスト]

- (1) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, "Sodiation-Desodiation Reactions of Various Binary Phosphides as Novel Anode Materials of Na-Ion Battery", ACS Appl. Energy Mater., 1, 306-311 (2018). 発行済み
- (2) H. Usui, Y. Domi, H. Nishida, K. Yamaguchi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, "Enhanced Performance of Sn₄P₃ Electrode Cycled in Ionic Liquid Electrolyte at Intermediate Temperature as Na-ion Battery Anode", *ChemistrySelect*, *3*, 8462–8467 (2018). 発行済み
- (3) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, "Degradation Mechanism of Tin Phosphide as Na-ion Battery Negative Electrode", *Green Energy Environ.*, *in press*, (2019). 印刷中
- [口頭発表リスト]
- (1) 薄井洋行,道見康弘,坂口裕樹,"ナトリウムイオン電池用リン化合物負極の創製",車載テクノロジー,第5巻,第3 号, pp.25-29, 2018年4月30日,発行済み
- (2) 高田奈緒人,薄井洋行,道見康弘,山上僚太,藤原康平,山本貴之,野平俊之,萩原理加,坂口裕樹,"ナトリウムイオ ン電池用 Sn4P3 負極の劣化機構解明",2018 年度第3回関西電気化学研究会,P91,神戸大学六甲キャンパス,2018 年 12 月1日(ポスター)
- (3) 山上僚太, 薄井洋行, 道見康弘, 西田遥香, 坂口裕樹, "スズーリン化合物からなる電極のナトリウム二次電池負極特性", 第 59 回電池討論会, 1A18, 大阪国際会議場, 2018 年 11 月 27 日
- (4) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Tin Phosphide Negative Electrode in Ionic Liquid Electrolyte for Na-Ion Battery", 6th Asian-Pacific Congress on Ionic Liquid & Green Processes (APCIL-6), Yonago Convention Center, 2018 年 11 月 4 日 (招待講演)
- (5) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Sn₄P₃ Negative Electrode in Ionic Liquid Electrolyte for Na-Ion Battery", The 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018), P850MON, 京都 国際会議場, 2018 年 6 月 18 日 (ポスター)
- (6) 薄井洋行,道見康弘,大島早智,坂口裕樹,"ナトリウム二次電池用希土類-スズ合金負極の創製",第34回希土類討論 会,1B-04,タワーホール船堀,2018年5月15日
- (7) 山上僚太,薄井洋行,道見康弘,西田遥香,坂口裕樹, "希土類-リン化合物のナトリウム二次電池負極特性",第34回 希土類討論会,1B-05,タワーホール船堀,2018年5月15日

カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と

溶融塩電解質との適合性に関する研究

道見康弘¹,坂口裕樹¹,薄井洋行¹,山本貴之²,野平俊之²,萩原理加³

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

1. はじめに

太陽光発電などの再生可能エネルギーの普及を促進するためには、資源的制約の無い元素で構成さ れた高性能な蓄電池の開発が必須である。リチウムイオン電池 (LIB)は高い作動電圧を有し高エネル ギー密度化に有利なことから、電気自動車などの車載用電源として利用されている。しかしながら、電 荷担体である Li は政情不安定な南米に偏在しており、資源の安定供給に不安を抱えている。他方、カ リウムイオン電池 (KIB)は資源的制約が無いこと (地殻中濃度 K: 2.14%, Li: 0.0018%)に加え、作動電 圧も LIB に匹敵する (標準電極電位 K⁺/K: -2.94 V. Li⁺/Li: -3.04 V)ため、幅広い用途の蓄電デバイスと して有望である。KIB 用炭素系負極の可逆容量は 250 mA h g⁻¹程と報告されているが¹、より高容量の 新たな負極活物質の開発が望まれている。申請者らは単体では乏しい性能しか示さない LIB 用 Si 負極 に対して、Si の欠点を補う物質とのコンポジット化および電極-電解質界面の最適化などによりその 性能向上を図ってきた。その結果、1000 mAhg⁻¹もの高容量を1000 サイクル以上の長期にわたり維持 させることに成功してきた。また、Sn-P系化合物電極やLaSn3電極が優れたナトリウムイオン電池負 極特性を示すことを明らかにしてきた。このように申請者らは LIB・NIB 用の金属・合金系負極の開発 を精力的に進めてきた²⁴。K 貯蔵性元素であるリン (K₃P, 理論容量: 2596 mAhg⁻¹)やスズ (K₂Sn, 理論 容量: 452 mAhg⁻¹)は有望な KIB 負極活物質であるが、これらを単体で電極として用いても一般的な有 機電解液中では乏しいサイクル性能しか示さない⁵。また, Sn と P の化合物を用いると単体の場合よ りは良好なサイクル性能が得られるが依然として数十サイクル程で容量衰退が起きてしまう、所内研 究者の山本貴之助教らは溶融塩電解質の専門家であり、KIB 用溶融塩電解質 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]を 開発している⁶。当該研究では Sn₄P₃ 負極に溶融塩電解質を適用し、その KIB 負極特性を調べた。

2. 実験方法

負極活物質となる Sn₄P₃ 化合物はメカニカルアロイング法により調製した。Sn 粉末と黒リン粉末を 化学量論比で 4:3 となるようにそれぞれ秤量しステンレス製ポットに封入し、回転速度 380 rpm、10 時 間の条件で処理し Sn₄P₃粉末を得た⁴⁾. 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状混合物をデスクトップ塗工機 (宝泉製, HSCM-MJS02) により銅箔基板上に塗布 し Sn₄P₃ 電極を作製した。塗工量は 1.10±0.05 mg cm⁻² とした。これを試験極とし、対極に K 金属、溶 融塩電解質として K[FSA]-[C₃C₁pyr][FSA] (20:80 mol.%, C₃C₁pyr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)を用い 2032 型二極式コインセルを構築した。充放電試験は電流密度 50 mA g⁻¹、電位幅 0.005-2.000 V vs. K⁺/K、測定温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]電解質中における Sn₄P₃ 負極の充放電曲線を示す。充電 (K 吸蔵)側 の電位平坦部の出現開始電位は 1 サイクル目において 0.8 V 付近であったが、2 サイクル目以降では 0.5 V に低下した。また、放電 (K 放出)側の電位プロファイルではサイクルにともない反応電位が徐々

に高電位側へシフトしていた。Sn4P3 電極の Na 吸蔵-放出反応において、Na 挿入時に Sn4P3 が単体の Sn と P に分相する反応が不可逆的に起こり、2 サイクル目以降では P に Na が吸蔵された後、Sn に吸 蔵される反応が起こることを申請者らは明らかにしてきた³。KIB の場合も同様のメカニズムで反応が 進行していると考えられるため、今後これを実証していく。

Fig. 2 は Sn₄P₃ 負極の放電容量とクーロン効率の推移を示す。初期放電容量は約 400 mA hg⁻¹であり、 炭素系負極の容量(約 250 mA h g⁻¹)の約 1.5 倍の値を 90 サイクルにわたり安定して維持できること がわかった。一般的な有機電解液中では同程度の放電容量が得られるが 40 サイクル程で容量が衰退す ることが報告されていることから、当該研究で用いた K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]電解質は Sn₄P₃電極の性 能を十分に引き出すことのできる電解質であることが明らかとなった。初回サイクルのクーロン効率 は 66.7%であったが 3 サイクル目で 99%の効率を達成した。これは初回充電時に電解質の分解により 電極一電解質界面に形成された被膜が、さらなる電解質の分解を抑制しているためであると考えられ る。



Figure 1. Charge–discharge curves of Sn_4P_3 electrode in K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%) electrolyte under current density of 50 mA g⁻¹ at 30 °C.

600 Discharge capacity / mA h g(Sn₄P₃)-¹ 00 Coulombic efficiency (%) 400 200 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] 50 mA g-1 30 °C 0 ____80 100 20 60 80 40 0 Cycle number

Figure 2. Cycling performance of Sn_4P_3 electrode in $Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ (20:80 mol.%) electrolyte under current density of 50 mA g⁻¹ at 30 °C.

References

- 1) Z. Jian, W. Luo, X. Ji, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 11566-11569.
- 2) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, et al., J. Electrochem. Soc., 2017, 164, A3208-A3213.
- 3) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, ACS Energy Lett., 2017, 2, 1139–1143.
- 4) H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi, Electrochim. Acta, 2017, 246, 3316-3319.
- 5) W. Zhang, J Mao, S. Li, Z. Chen, Z Guo, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 3316-3319.
- 6) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Toshiyuki Nohira, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 18450-18458.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

- (1) Y. Domi, H. Uusi, K. Fujiwara, R. Yamagami, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Study on Development of Compound-Based Anode for Alkali-Metal-Ion Batteries and on Compatibility with Molten Salt Electrolyte", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 30 年 9 月 4 日, 京都大学 宇治キャンパス(招待講演)
- (2) <u>E. Nakabayashi</u>, H. Usui, Y. Domi, H. Nishida, R. Yamagami, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Enhanced performance of Sn₄P₃ electrode cycled in liquid electrolyte at intermediate temperature as Na-ion battery anode", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 30 年 9 月 4 日, 京都大学 宇治キャンパス (ポスター発表)

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

福元謙一1, 土井武志2, 木村晃彦3, 藪内聖皓3

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

1. Introduction

It is believed that irradiation hardening increase is caused by formation of TEM-visible defect clusters such as black dot and frank loop during irradiation. According to the development of APT technology, TEM-invisible defect cluster such as Si-enriched clusters was discovered and it becomes important to contribute to the irradiation hardening in the recent days. In this study, we focus on the Si enriched clusters in SUS steel irradiated with ions and the correlation between defect cluster formation and irradiation hardening increase is investigated to understand the origin of irradiation hardening behavior.

2. Experimental procedure

Two types of specimens were prepared by arc melting to investigate effects of Si addition for mechanical property change and microstructural change in ion-irradiated SUS steels; Fe-12Cr-18Ni and Fe-14Cr-18Ni-0.8Si. Sheets of both alloys with thickness of 0.2mm was fabricated by cutting the samples (11.5mm×2.5mm) and annealed at 1100°C for 2 hours. Ion irradiation experiments were conducted by 2.8MeV Fe³⁺ ion irradiation with 0.26 and 6.2dpa at 300°C, and 2dpa at 350°C at the DuET facility in Kyoto University. The depth of damage peak from the surface was calculated at 800nm. A nano-indenter test was carried out with an indentation depth of 300nm. Thin TEM specimen was extracted from the surface of irradiated specimen to perform a cross-sectional TEM observation. These samples were observed in a JEOL JEM-2100TM at 200 kV while straining at room temperature. An APT specimen was picked up from the position at 700nm depth of the irradiated specimen with 6.2 dpa at 300°C. An APT observation was carried out at the RI facility in the "Fugen" site in JAEA Tsuruga.

3. Result and discussion

Fig 1 shows the result of irradiation hardening increase of Fe ion-irradiated model alloys as a function of damage level. Irradiation hardening increased with increasing damage level and the irradiation hardening increase of Si-added model alloy was larger than that of Si-free model alloy significantly above 2dpa. From microstructural observations for two model alloy irradiated with Fe ion, high densities of black dot clusters and frank loops were formed in both Si-added model alloy and Si-free model alloy. Fig.2 shows examples of dark field images of black dots and frank loops in the Si-added alloy irradiated at 300°C with 6.2dpa. APT observations were carried out for both Si-added model alloy and Si-free model alloy irradiated at 300°C with 6.2dpa. No typical segregation of Ni and Si could not be observed in Si-free model alloy, but a lot of tiny Si-enriched clusters with the density of $2x10^{23}$ /m³ and mean diameter of 3.5nm were observed in the Si-added model alloys.

To calculate the irradiation hardening from the resistance of microstructural distribution against dislocation motion, Orowan equation was used.

 $\Delta \sigma$ = $\Sigma M \alpha \mu b$ (ND)^{0.5}

where *M*, α , μ , *b*, *N* and *D* is Taylor factor, barrier factor strength, shear modulus, burgers vector, defect clusters' density, mean diameter of defect clusters, respectively. According to the irradiation hardening increase of the Si-free model alloy, the values of barrier factor strength, α for black dot and franc loops were determined to be 0.33 for black dot and 0.45 for frank loop. Using the a value to estimate the contribution of black dot and frank loops for irradiation hardening increase in the Si-added model alloy, the difference from the irradiation hardening increase measured by nano-indentation was obtained as a contribution of invisible defect clusters in TEM observation for irradiation hardening increase, therefore that of Si-enriched clusters measured in APT observation. According to the sum of irradiation hardening of each defect clusters in the Si-added model alloys. Since the

hardening component for the combination of black dot and frank loop in the Si-added model alloys was 178 MPa for the total irradiation hardening is 650 MPa, and the contribution of the Si-enriched clusters for irradiation hardening was estimated to be 472 MPa as shown in Fig.3. From the distribution of Si-enriched clusters, the value α of Si-enriched clusters was determined. Assuming the invisible Si-enriched cluster in TEM as weak defect for dislocation motion, irradiation hardening of Si enriched clusters, $\Delta \sigma_{Si}$ enriched can be summed with the irradiation hardening term of visible defects in TEM and is represented as follows,

$$\Delta \sigma_{\text{total}} = \Delta \sigma_{\text{Si-enriched}} + (\Delta \sigma_{\text{Black Dot}} + \Delta \sigma_{\text{Frank loop}})^{0.5}$$
,

From both estimation, the value α of barrier factor strength for Si-enriched clusters is obtained as the same order of visible defect clusters in TEM as black dot and frank loop as 0.33 and 0.45 respectively. There are some discussions about the measurement procedure and calculation process, but anyhow it is necessary to take into consideration the existence of Si-enriched clusters as invisible microstructure in TEM for irradiation hardening estimation.

[発表リスト]

 Takesi DOI¹, Ken-ichi FUKUMOTO² and Takashi ONITSUKA, "Effect of Si addition on mechanical property and microstructural change in ion-irradiated SUS steel", 4th ICMST-Tohoku 2018, 平成 30 年 10 月, 仙台



Fig.1 Irradiation hardening increase vs. damage level of SUS model alloys.







Fig.3 Comparison of irradiation hardening increase and hardening contribution of each defect clusters for Si-free model alloy and Si-added model alloy.

硫黄酸化細菌の細胞外自己組織化タンパク質

武田穰¹,河崎雄太¹,近藤敬子²,片平正人²

¹横浜国立大学工学研究院 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

硫黄酸化細菌 Thiothrix nivea (図1) は活性汚泥に常在し、硫化水素と有 機物の除去をもたらすことにより排水浄化に貢献している。T. nivea は身近 な水圏にも生息する安全性の高い細菌でありながら、環境浄化以外の観点 からの応用の検討は全く行われていなかった。排水などの産業廃棄物を栄 養源として生育可能な環境生物を物質生産に活用する取り組みは、持続可 能な社会構造の構築に不可欠である。この発想に基づき、T. nivea から有用 な素材ないし現象の発見を試みることとした。T. nivea は細胞外に塩基性多 糖からなる薄膜(鞘)を形成するという稀有な特徴を有している。そこで、 細胞外物質に着目して機能性(特に形態形成能)に富む新規な生体物質の 探索を試みることとした。

2. 菌体表面の構造

図1に示すように、T. nivea の糸状に連なった 細胞は鞘に覆われており、SEM では細胞を観察 することはできない。鞘をもたらす多糖の化学 構造を主として NMR 測定によって解析し、図2 の予想構造を得ている。これによれば、鞘すなわ ち菌体の表面はアミノ基に起因する陽性荷電を 帯びていると予想される。多糖の凝集による構 造体は規則的な微細構造を持たない場合が多





図 1 T. nivea の SEM 像



図2 鞘形成多糖の予想構造

図 3 T. nivea の SEM 像 (ネガティブ染色)

い。しかし、*T. nivea* の TEM 観察では、細胞表層に格子状の規則構造が認められた(図3)。これは、 鞘の表面に多糖以外の生体物質が層をなしていることを示唆している。細菌の細胞表層に存在する格 子構造は酸性タンパク質系で、S-レイヤーと呼ばれている。S-レイヤーの精緻な規則性ゆえに、イオン スパッタリングなどによる微細加工の鋳型などとしての用途が提案されている。既知の S-レイヤーは 細胞壁上に直接形成されるので、図3の格子構造がタンパク質によるものだとすれば、S-レイヤーの定 義の修正が必要となる。

3. 格子形成物質の剥離

T. nivea を希アルカリ(トリス溶液)で洗浄すると、格子状膜の剥離が 起こることが明らかになった(図 4)。既知の S-レイヤーは極めて安定で 希アルカリでの洗浄程度では剥離しないとされており、この点において も T. nivea の格子状膜の新規性が示唆された。さらに図 4 からは、形成さ れるのは六方格子であり、格子間距離は約 18 nm であることが判明した。 これらの構造的特徴は S-レイヤーの定義に合致するものであり、T. nivea の格子状膜が新規な S-レイヤーである可能性がさらに高まった。



4. 格子形成物質の回収・同定

格子形成物質の一部が溶解していると思しき希アルカリ抽出液を酸性 にすると沈殿物が生じた。これを回収してゲル電気泳動(SDS-PAGE)を

図 4 格子状膜の剥離 (ネガティブ染色)


行った後に染色(CBB)すると、ほぼ純粋なタンパク質が検出された(図5)。その推定分子量は1.6×10⁵ Daであり、S-レイヤータンパク質としては妥当な値だった。ゲルから回収したタンパク質の部分アミノ酸配列を解読して T. nivea のゲノム情報と照合したところ、ヘモライシン様カルシウム結合性タンパク質と同定された。S-レイヤー形成にはカルシウムイオンなどの多価カチオンが必要とされることから、このカルシウム結合性タンパク質が T. nivea の S-レイヤータンパク質である可能性が示された。

5. 格子構造の再構成

発見に至ったカルシウム結合性タンパク質が S-レイヤータンパク 質であることを確かめるために、精製したタンパク質をタンパク質変 性剤(尿素)で完全に溶解し、カルシウムイオン存在下で透析した。 透析に伴って沈殿が生じ、それを回収して TEM 観察に供した。視野 の多くは無秩序な不定形の凝集体だったものの、部分的には格子間距 離は約 18 nm の六方格子構造が認められた(図 6)。したがって、格 子構造の再構成能力は低いものの、カルシウム結合性タンパク質が新 規な S-レイヤータンパク質であることが確かめられた。

6. S-レイヤータンパク質の応用およびその他の成果

発見に至ったカルシウム結合性タンパク質は S-レイヤータ ンパク質としては回収が容易である一方、人為的に格子構造を 取りにくいという問題もあった。そこで、酸性下で凝集すると いう既存の S-レイヤータンパク質とは異なる性質に着目した応 用方法を考案した。被験菌である大腸菌の培養液にカルシウム 結合性タンパク質を添加し、pH を下げると大腸菌の凝集がもた らされた(図7)。大腸菌など有用物質生産に用いる株にカルシ ウム結合性タンパク質の遺伝子を組み込んでおけば、培養後に 培地の pH を下げるだけで培養液から菌体を除くことができる 可能性がある。これが実現すれば、発酵生産における菌体回収



図6 格子構造の再構成



図 7 カルシウム結合性タンパク質による大腸菌の凝集
 (左=非添加、右=添加)

の手間とエネルギーの低減につながる。このほか、T. nivea 由来の多糖(N-アセチルグルコサミン・グルコース交互共重合体)のインプラント材料としての応用の可能性を示した。さらに、Sphaerotilus montanus のマイクロチューブの化学構造解析も行った。

7. 成果発表

[論文発表リスト]

Y. Kawasaki, K. Kurosaki, D. Kan, I.K. Borges, A.S. Atagui, M. Sato, K. Kondo, M. Katahira, I. Suzuki, M. Takeda. "Identification and characterization of the S-layer formed on the sheath of *Thiothrix nivea*", Archives of Microbiology, 200, 1257–1265 (2018).

[口頭発表リスト]

- (1) K. Kondo, Y. Kawasaki, M. Katahira, M. Sato, I. Suzuki, M. Takeda, "A hemolysin-like protein responsible for S-layer formation in a sulfur-oxidizing bacterium, *Thiothrix nivea*", The 15th Japan-China-Korea Joint Symposium on Enzyme Engineering. 2018 年 7 月, 京都 (ポスター)
- (2) K. Kondo, A. Fujiwara, D. Kan, D. Uehara, R. Usami, M. Katahira, M Takeda, "Importance of *O*-acetylation in microtube formation by an extracellular polysaccharide originated from *Sphaerotilus montanus*", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 2018 年 9 月, 京都 (ポスター)
- (3) 藤原篤男,柏原大輔,河崎雄太,近藤敬子,川村出,佐藤道夫,新田見匡,鈴木市郎,片平正人,武 田穣,"糸状性細菌 Sphaerotilus montanus が形成するマイクロチューブの化学構造と伸長パターン", 第70回日本生物工学会大会,2018年9月,大阪

EPMA-SXES 分析による高機能性トリチウム増殖材料用の

Li 系酸化物の化学的安定性解明手法の検討

佐々木一哉¹,新村潔²,向井啓祐²,笠田竜太³

¹弘前大学大学院理工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³東北大学金属材料研究所

1. 研究背景と目的

固体増殖方式の核融合ブランケットでは固体増殖材(リチウム酸化物)を用いて、主に6Li(n,α)反応 で燃料トリチウムを製造する。現状、固体増殖材の候補として、Li₂O及びLi₂TiO₃が検討されている。 核融合炉の実用化には高い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 増殖材料の開発が必要であり、多くの高Li原子密度材料が研究開発されている。

2016年度以降、申請者らは、従来の候補材料であるメタチタン酸リチウム(Li₂TiO₃)比で、より高いLi 原子密度を有するLi 過剰添加チタン酸リチウム(Li_{2+x}TiO₃)の特異的な化学的安定性解明の基礎とすべく、Li₂TiO₃およびLi_{2+x}TiO₃中のLi の結合電子(価電子)のエネルギー状態を EPMA-SXES にて直接分析すべく検討を行ってきた。その結果、チタン酸リチウムのLi 原子密度が小さいにもかかわらず、適切な条件での分析によればLi 原子由来のピークを観測できた。また、そのピークは金属LiやLi₂O由来のピークとは異なる特異なエネルギー帯に出現することから、チタン酸リチウム中のLiの価電子のエネルギー状態を反映していることが推定された。しかし、エネルギー状態の特定には、類似のリチウムを主体とする複合酸化物を分析結果に加え、計算によるピーク同定が不可欠となる。そこで、本研究では固体増殖材料の価電子構造を EPMA-SXES にて評価し、第一原理計算との直接比較により、価電子構造を明らかにすることを研究目的とした。

2. 研究手法

実験には高純度化学のLi₂O、Li₂TiO₃試料を用いた。フィールドエミッション電子プローブマイクロ アナライザ (JXA-8500F) に搭載された軟 X 線発光分光装置 (SXES) によって試料から生じる特性 X 線を分析した。また、密度汎関数法に基づく第一原理計算 (Vasp コードを使用) によって状態密度を 計算し、実験結果との比較により、ピーク同定を行った。状態密度の計算には擬ポテンシャル法を用 い、Li; 1s², 2s¹、O; 2s², 2p⁴ Ti; 3s² 3p⁶ 3d² 4s² 電子を検討した。検出エネルギー範囲の異なる 2 種類の回折 格子 (JS50XL と JS200N) を使用し、軟 X 線の検出を行った。

3. 結果考察

図1にLi₂O 試料のSXES スペクトルと第一原理計算スペクトルの比較を示す。Li₂O 試料では49.5 eV にピーク幅の広いLi-Kαピークが発現した。これは金属リチウムのLi-Kα(54 eV)よりも4.5 eV 程度 低エネルギー側にシフトしており、金属Liの酸化に伴うケミカルシフトに起因すると考えられる。第 一原理計算の結果では、Li-1s バンドの中心エネルギーを基準として図示しており、Li₂OのLi-Kαピー クは 42 eV に発現すると計算された。これは実験結果よりも 7.5 eV(約 15%)過小評価しており、 GGA-PBE 法によるバンドエネルギーの過小評価に起因すると考えられる。これらの実験と計算による Li-Kaは非常によい一致を示した。酸素のスペクトルでも同様に、2 つの O-Kaピークが検出され、酸 素の 2p 軌道の状態密度計算結果とよい一致を示した(図 1 右)。ただし、本計算結果は内殻電子を含 まない擬ポテンシャル法によって得られたため、ピーク発現エネルギーの比較は出来ない。

図2はLi₂TiO₃試料からのSXESスペクトルと第一原理計算スペクトルの比較を示す。SXESによるLi-Kaは非常にピーク強度が低く、計算結果との比較によって、一致を示した。150 eV付近のTi-Lピ

ークは Ti-d 軌道と一致を示した。酸素ピークは実験結果と計算結果が大きく乖離した。第一原理計算 では O-Kαは2つのピークが発現すると予測されたが、実験結果では1つのピークしか確認されなかっ た。測定後の試料には還元による色の変化(白色→濃青色)が確認されたことから、Tiの還元(Ti⁴⁺ から Ti³⁺)によって酸素欠損が生じ、酸素の電子状態が変化したことが一因であると考えられる。



165

PDOS(Ti)

р

d

0 *E* - *E*_F (eV)⁵ Ti-total

10

4. 結論

Intensity (a.u.)

PDOS (Li)

0.70

0.5

0.0

38 40

VBM

42 44 46 48 Energy from 1s (eV)

p-total of PDOS(Li)

CB

50

52

DOS (a.u.)

本研究では軟X線分光によって固体増殖材のLi₂OとLi₂TiO₃の価電子構造の分析を行い、第一原理 計算との比較を行った。Li₂Oでは、LiとOの価電子ピークはそれぞれ49.5 eVと173 eVで観測され、 Li-2pとO-2pの占有電子の状態密度とよい一致を示した。一方、Li₂TiO₃では、Liのピークが弱く、ま た、還元に起因すると考えられる電子構造の変化が確認された。今後の研究では、測定条件を最適化 した価電子状態の分析と、全電子計算による詳細なピーク比較によって、固体増殖材試料の価電子構 造の理解を深める。

-2 0

図 2 Li₂TiO₃試料からの Li-K スペクトル(左)、O-K スペクトル(中)、Ti-L スペクトル(右)

E - & (eV)

0.06

DOS(a.u.)

O-2p

5. 論文発表・口頭発表

[口頭発表リスト]

(1) K. Sasaki, K. Shin-mura, S. Honda, S. Takano, K. Kuramoto, T. Hoshino, K. Mukai, R. Kasada.International symposium of advanced energy science ZE30A-23, Sept. 3-5, 2018, Kyoto, Japan ZE30A-09 (ポスター発表).

イオン照射場標準の開発

笠田竜太¹, Liu Yuchen², 近藤創介¹, Yu Hao¹、藪内聖皓³
 ¹東北大学金属材料研究所
 ²東北大学大学院工学研究科(院生)
 ³京都大学エネルギー理工学研究所

研究背景と目的

京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設は、イオン照射法による原子力・核融合炉材料の照 射効果研究の基盤的施設として、優れた照射場制御性や高温照射技術を始めとするオリジナリティと ともに世界的に認知されている。一方、世界的な中性子照射場の不足と、それに伴うイオン照射法へ の期待から、中性子照射—イオン照射相関に関しては、これまで以上の興味が高まっている。従来の 相関論については、損傷素過程に関する理論的なアプローチや、損傷速度の違いに着目した二次欠陥 発達モデルの構築が中心となっていたが、実験現場からすると、より容易に照射場相関を確認できる 「標準」の構築が実用的である。この点において、代表者が構築してきた超微小試験技術による精密 な超微小硬さあるいは局所強度特性評価の結果は、標準試験片として適用できる可能性を有している。 そこで、本共同利用・共同研究においては、貴研究所と代表者の有する研究技術シーズを活用して、 同一の試験片(単結晶試験片を想定)の同等範囲での照射条件(dpaと温度を想定)において、同程度 の照射硬化量を有することが想定される照射材に対して超微小硬さやマイクロピラー圧縮試験等を実 施し、照射場標準材として用いるための要件を探索することを目的とする。

2. 研究方法

銅単結晶試料に対して、DuETを用いて照射温度 100±3 ∘C において 5.1 MeV Cu²⁺イオンを照射した。この時のイオン注 入量に対応する弾き出し損傷プロファイルを SRIM コードに よって計算したところ図1が得られた。照射後に照射面に対 して、Nanoindenter G200 によるナノインデンテーション硬さ 試験およびマイクロピラー圧縮試験を行った。ナノインデン テーション硬さ試験では、連続剛性測定(CSM)法を採用し た。また、マイクロピラー圧縮試験については、図2のよう に非照射材およびイオン照射材の照射面上に集束イオンビー ム装置によってマイクロピラーを加工し、フラットパンチ圧 子を Nanoindenter G200 に装着し、歪み速度制御モードで圧縮 試験を実施した。



3. 結果と考察

図3に示す通り、今回のイオン照射によってナノインデンテーション硬さの上昇すなわち照射硬化 が生じた。非照射材、照射材ともに、実用材料と異なりバラつきは抑えられているため、このような 単結晶試料を標準材として用いることの有意性は確認された。ただし、200nm 以下の浅い押込み深さ 領域では、これまでに蓄積した Fe 基材料とは異なる挙動を示している。CSM 法の適用性に限界があ り、浅い領域では通常の ISO 規格法によってナノインデンテーション硬さを評価する必要があると考 えられる。マイクロピラー圧縮試験結果については、現在解析を進めているところであるが、ナノイ ンデンテーション硬さから予測されるよりも低い照射硬化量が得られている。今後、両者における変 形挙動の違いを調べる必要がある。

4. 結論

Cu 単結晶に対して DuET によるイオン照射実験を行い、ナノインデンテーション硬さ試験やマイク ロピラー圧縮試験による照射硬化量の測定を実施した。次年度は、より高い照射量での DuET 照射実 験を実施し、標準として用いるための条件を探索する。

5. 口頭発表

(1) Liu Yuchen et al., "Evaluation of irradiation hardening of ion-irradiated ODS-Cu Alloy using ultra-small testing technologies (USTT)", to be presented in JIM2019 spring meeting.



図2 マイクロピラー圧縮試験法





DNA-有機色素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¹,高田忠雄¹,中村光伸¹,森井孝² 「兵庫県立大学工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

光エネルギー変換デバイスや分子エレクトロニ クス材料としての応用を目的として、高効率な一 次元エネルギー移動や電子伝達を可能とする分子 集積体・ナノ構造体の開発が広く行われている。 目的とする機能を実現するためには、機能性分子 の組織化を制御し精密に配置することが必要不可 欠である。二重らせん構造を持つ DNA は分子の自 己集合、組織化の足場として有用な生体分子であ り、機能性分子材料として広く利用されている(図 1a)。我々の研究グループでは、機能性色素を有す る RNA/DNA 構造体を作製し、分子間の空間配置 や配列(距離や配向)を制御することで高効率な光 誘起電子移動が可能であることを実証してきた。 さらに DNA 構造を利用した自己組織化法の開発 を進め、有機色素集積体を簡便に構築する新しい 方法を確立し、それらの光応答機能や光エネルギ ー変換に応用する研究を行ってきた。¹⁻⁴本研究で は、光合成反応中心を模倣し、生体分子を利用した 光エネルギー変換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を包接する DNA 複合体を作製し(図 1b)、その構造と光化学 的特性を調べ、さらに金電極表面上にポルフィリ ンを持つ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。

2. 結果と考察

塩基部を持たないスペーサー(dS)を導入した一本鎖 DNA を化学合成し、二本鎖形成によって疎水 空間を内部に持つ二重らせん DNA を作製した(表



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 内部の疎水 空間を利用したポリフィリン会合体の形成

表 1	スペーサー塩基(dS)を持つ DNA の配列
DNA	配列
dS0	5'-TGCGACTGAGTGCCT-3' 3'-HS-ACGCTGACTCACGGA-5'
dS1	5'-TGCGACT- dS -TGCCT-3' 3'-HS-ACGCTGA- dS -ACGGA-5'
dS2	5'-TGCGACT- dS -A- dS -TGCCT-3' 3'-HS-ACGCTGA- dS -T- dS -ACGGA-5'

 カチオン部を持つ水溶性フリーベースポル フィリン(DMPyP)と DNA を混合することで、目 的とするポルフィリン-DNA 複合体を作製した

(図 1b)。DMPyP が DNA 内部の疎水空間に特 異的に結合することを吸収スペクトルと CD ス ペクトルから明らかにした (エラー! 参照元が見 つかりません。)。CD スペクトルパターンから、 疎水空間を持たない DNA の場合(dS0)、DMPyP は DNA 上で会合体を形成するのに対し、空間が 存在する dS1 の場合では DMPyP はその部位に特 異的に結合し、dS/dS のペアーに対して一つ結合 することが分かった。さらに、dS/dS 二つを持つ 場合(dS2)では、DNA らせん構造に対応した励起 子相互作用を示すスペクトルが観測されたこと から、二つの DMPyP が DNA 上の二つの空間に 独立して結合していることが分かった。

次に、チオール基を修飾した DNA を用いて、 DNA/DMPyP 複合体の単分子膜を固定した電極 を作製し、その光電応答を調べた(図3)。犠牲 剤を存在下、440 nm の光照射によって生じる電 流を観測した結果、ポルフィリンの吸収に由来す る光電応答が観測され、期待通り光電変換デバイ スとして機能することが分かった。

3. 結論

塩基部を除去したスペーサー分子を用いて形 成させた DNA 内部の疎水空間にカチオン性ポル フィリンが特異的に結合することを明らかにし た。ポルフィリンを持つ DNA の単分子膜を電極 に作製し、光電変換デバイスとして機能すること を実証した。

(a) DNAに結合したポルフィリンの誘起CDスペクトル



図 2 (a) 結合様式に依存するポルフィリンの CD スペクト ルパターン (b) DNA に結合した DMPyP の CD スペクトル



References

- (1) Takada, T.; Ido, M.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Yamana, K. ChemBioChem 2016, 17, 2230.
- (2) Takada, T.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6814.
- (3) Takada, T.; Iwaki, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. Chem. Eur. J. 2017, 23, 18258.
- (4) Takada, T.; Ishino, S.; Takata, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8228.

核融合炉ブランケット用機能性被覆中の水素同位体透過挙動 に対する重イオンおよびヘリウム高温照射複合効果

近田拓未¹,中村和貴¹,藤田光²,松永萌暉¹,木村圭佑¹,藪内聖皓³,近藤創介⁴,寺井隆幸² ¹静岡大学大学院総合科学技術研究科 ²東京大学大学院工学系研究科 ³京都大学エネルギー理工学研究所

4 東北大学金属材料研究所

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 (Er2O₃)、酸化イットリウム (Y₂O₃)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。また近年ではセラミックス被覆に対す る照射影響の解明も進められており、Y₂O₃被覆に対する最大 20 dpa の Fe²⁺照射試験により、照射に伴 う微細構造変化の進展が明らかにされている。一方実機環境では照射による構造変化だけでなく、核 反応によって生成した多量のヘリウム (He) に起因する構造変化も想定されるが、被覆中の He 滞留効 果に関する知見は少ない。そこで本研究では、Y₂O₃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 Fe 単独照射および Fe/He 複合照射試験を実施し、被覆の微細構造や水素同位体透過挙動 に対する重イオンおよび He 複合照射効果を調査した。

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 Y₂O₃ 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 にて室温下で 6.4 MeV の Fe³⁺ 単独照射および 100 keV の He⁺との複合照射を実施した。SRIM-2013 を用いたシミュレーションから、 損傷密度はともに 0.5 dpa、被覆内の He 注入量は最大 2600 appm と見積もられた。照射後試料に対し て、透過型電子顕微鏡(TEM) 観察等で微細構造分析を行った後、ガス透過法による重水素透過試験 を実施した。重水素透過試験は、導入圧力を 10~80 kPa、試験温度を 300~550 ℃ の範囲で行った。

3. 結果·考察

図1に照射後試料の断面TEM像を示す。いずれの照射試料においても多数のボイドおよび厚さ100

nm 程度のアモルファス層の形成が確認された。 また結晶層とアモルファス層の間におよそ 150 nm のボイドをほとんど含まない中間層が形成し た。このような照射に伴う被覆の多層化は、照射 損傷の導入と入射粒子からのエネルギー付与に 起因すると考えられる。それぞれの結晶層を拡大 したものを図 2 に示す。複合照射試料の結晶層 中に多数の微小な間隙がみられた。この微小な間 隙は単独照射試料にはほとんど存在しないこと から、照射欠陥に He⁺が入り込むことによって形 成した He バブルであることが示唆された。



図 1 Fe³⁺単独照射および Fe³⁺-He⁺複合照射された Y₂O₃ 被覆試料の断面 TEM 像(300 万倍)



Y₂O₃被覆試料の断面 TEM 像(2500 万倍)

図3 重水素透過フラックスの温度依存性

図3に各試料における重水素透過試験の結果を示す。300 ℃および400 ℃の透過試験では試料間で透 過フラックスに有意な差は見られなかった。500 ℃ において単独照射試料の透過フラックスが大幅に 減少した。複合照射試料では 500 ℃ における透過フラックスの減少は確認されなかったが、550 ℃ で 急激な透過フラックスの減少がみられた。550 ℃ における透過フラックスは単独照射試料、複合照射 試料でほぼ同じ値であり、非照射試料の値の 1/4 程度であった。 両照射試料にみられた高温下での透過 フラックスの大幅な減少は、中間層の粒成長および結晶化に伴う重水素透過経路の減少に起因すると 考えられる。複合照射試料の粒成長および結晶化が単独照射試料に比べてより高温下で起こったのは、 He バブルが欠陥回復を妨げていたためと考えられる。透過試験中、低温領域では被覆中に滞留した He によって粒成長および結晶化が妨げられ、重水素透過を抑制しにくい結晶構造であったが、高温下で 粒成長および結晶化し、単独照射試料と同様の結晶構造へと変化したことが示唆された。

[論文発表リスト]

- (1) Takumi Chikada, Hikari Fujita, Jan Engels, Anne Houben, Jumpei Mochizuki, Seira Horikoshi, 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," Journal of Nuclear Materials 511 (2018) 560-566.
- (2) Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Sosuke Kondo, Sho Kano, Takayuki Terai, Takumi Chikada, "Iron-ion irradiation effects on microstructure of yttrium oxide coating fabricated by magnetron sputtering," Fusion Engineering and Design, submitted. [口頭発表リスト]
- (1) Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Sho Kano, Takayuki Terai, Takumi Chikada, Iron-ion irradiation effects on microstructure of yttrium oxide coating, 5th Inter Academia Asia, December 4, 2018, Shizuoka, Japan.
- (2) Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Sosuke Kondo, Sho Kano, Takayuki Terai, Takumi Chikada, "Iron-ion irradiation effects on microstructure of yttrium oxide coating fabricated by magnetron sputtering," IEA Annex II Workshop on Radiation Effects in Ceramic Insulators, September 20, 2018, Giardini Naxos, Italy.
- (3) 中村和貴、藤田光、Jan Engels、藪内聖皓、近藤創介、叶野翔、寺井隆幸、近田拓未、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の微細構造および水素同位体透過挙動に対 する重イオン照射効果、日本原子力学会 2018 年秋の大会、2018 年 9 月 6 日、岡山大学津島キャ ンパス
- (4) Takumi Chikada, "Coating research and development for fusion reactor fuel systems", International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2018), July 11, 2018, Paris, France, invited presentation.

中赤外自由電子レーザーによる

選択的格子振動励起を用いたエネルギー機能の発現

蜂谷寛¹,大垣英明²,佐川尚¹,全炳俊²,吉田恭平³,酒井佑輔¹,佐藤央至¹,山田凌司¹ ¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所 ³熊本県産業技術センター

背景と目的

現在、国内外の諸学会を中心として、「フォノンエンジニアリング」という概念が創生され、熱制 御の重要性の再認識とともに、様々な新たなアイディアをもとにした活発な研究が行われている。ナ ノレベルでのフォノンの振る舞いから次世代メモリやパワー半導体のよりすぐれた特性や、熱電素子 のような直接熱制御の関わるデバイスの性能、磁性として発現するスピンの制御が本質であるような 次世代の記憶媒体の研究を、光エネルギー利用半導体における格子振動特性と合わせて、統一的に理 解し、より革新的な材料開発に生かそうとする流れである。すなわち、より高効率なエネルギー生成 と、より省電力・エネルギーロスの少ないエネルギー伝達のために必要とされる原理は一つ、格子に おける熱と材料との関わりであるという立場である。

本申請の研究では、中赤外レーザーと材料との相互作用により、本来それぞれが異なるエネルギー 機能の発現に寄与するはずの個々の格子振動モードをひとつひとつに分解し、自由に励起し、または 抑制することで、エネルギーが固体中でどのように失われるか、材料あるいは結晶格子中の何によっ て失われるか、逆にどのように高効率に伝達されているかを明らかにすることを目的とする。

われわれは、このような目的の実現のために、京都大学エネルギー理工学研究所の中赤外自由電子 光源 KU-FEL を利用した新しいフォノン分光を着想し、その確立を目指す途上にある。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・機能の 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。そのため、熱的なフォノン励起に 代わる技術が必要となる。そこで、中赤外領域の光か固体における代表定な光学フォノンの吸収領域 に対応していることに着目し、中赤外自由電子レーザーによる新しいフォノン励起法を用いることに した。波長可変な KU-FEL 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。

たとえば、不純物をドープしたダイヤモンドは、高い熱伝導率・絶縁耐圧を持つワイドバンドギャップ半導体となるだけでなく、超伝導材料となることが知られている。これらの物性には電子 - 格子相互作用が深く関係しているため、個々のフォノンモードが物性に及ぼす影響を明らかにすることで、 飛躍的な性能向上が期待される。われわれはこれまでに、中赤外自由電子レーザー (KU-FEL)を用いて、SiC と GaN における特定のフォノンモードの選択励起とその直接観測に成功した。これらはいずれも一光子励起による赤外活性モードの励起であるが、単結晶ダイヤモンドにおける赤外不活性な T_{2g}振動モードの選択励起には二光子励起が必要である。このモードは、ホウ素ドープ・ダイヤモンドにおける超伝導の発現に関与すると考えられているため、特定のフォノンモードが物性に及ぼす影響の解明と共に、FEL を用いたモード励起が可能な光学過程が増大する。

2. 実験手法

極低温に冷却した試料に目的のフォノンの波長に調整した FEL 光照射で選択的にフォノンを励起した。Nd:YAG レーザー (532 nm) をプローブ光とし、アンチストークスラマン散乱(ASRS)光として励起フォノンを検出した。1,332 cm⁻¹の T_{2g} モードを二光子励起するため、FEL を 666 cm⁻¹に対応する波長に調整し、極低温 (7 K) で単結晶ダイヤモンドに照射した。

3. 実験結果

FEL 照射時のみ 1,300 cm⁻¹付近で ASRS 光が観測された。また、ASRS 光強度が FEL のエネルギーに 対して二次の応答を示すことから、 T_{2g} モードの二光子励起に成功したと考えられる。



☑ 1 ASRS spectra with and without MIR-FEL irradiation at 7 K.



 \boxtimes 2 FEL-energy dependence of the ASRS intensity at 1291 cm⁻¹.

[論文発表リスト]

- (1) 吉田恭平, 桂山 翼, 村田智哉, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣 英明, "中赤外パルス レーザーを用いた選択的格子振動励起の直接的観測と和周波要素の分離", 日本赤外線学会誌, Vol.28 No.1, pp. 62-69 (2018) 発行済,
 - [口頭発表リスト]
- (1) K. HACHIYA, Y. SAKAI, O. SATO, R. YAMADA, K. YOSHIDA, H. ZEN, T. SAGAWA, H. OHGAKI, "Development of the energy functionality through selective phonon- mode excitation by mid-infrared free-electron laser", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science ~Interplay for Zero-Emission Energy~, Sept. 3-5, 2018, 京都大学宇治キャンパス, 京都府宇治市 (ポスター)
- (2) 佐藤央至,吉田恭平,全 炳俊,蜂谷 寛, 後藤琢也,佐川 尚,大垣英明,"中赤外自由電子レーザーによ るダイヤモンドにおける選択的格子振動励起",日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年 9 月 9-12 日,同志社大学京田辺キャンパス,京都府京田辺市(ポスター)
- (3) 山田凌司, 酒井佑輔, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 後藤琢也, 佐川 尚, 大垣英明, "中赤外自由電 子レーザーによるペロブスカイト型結晶における選択的格子振動励起", 日本物理学会 2018 年秋 季大会, 2018 年 9 月 9-12 日, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都府京田辺市(ポスター)
- (4) 佐藤央至,吉田恭平,全 炳俊,蜂谷 寛, 後藤琢也,佐川 尚,大垣英明,"中赤外自由電子レーザーによ るダイヤモンドにおける選択的格子振動励起",第63回応用物理学会春季学術講演会,2019年3月 19-22日,東京工業大学大岡山キャンパス,東京都目黒区

シリコン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¹,安田幸司^{2,3},野平俊之⁴

1東京大学大学院新領域創成科学研究科
 2京都大学環境安全保健機構
 3京都大学大学院エネルギー科学研究科
 4京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

近年、世界的に太陽光発電の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 CaCl₂-CaO-SiO₂ 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。前年度まで、p型半導体特性を持つシリコン膜の作成に成功し た。今年度は、溶融塩組成の調整により、n型半導体特性を持つシリコン膜の作製を目的とした。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置を示す。溶融塩は CaCl₂-CaO-SiO₂-P₂O₅ である。CaCl₂(純度>99.0%)と CaO(純 度>99.9%)を混合し、石英反応容器内に静置した石英るつぼ(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、SiO₂ナノ粒子(粒径 10-20 nm、純度>99.99%)を添加した。n型 半導体のドーパントとして、少量(0.03 mol%まで)の 3CaO·P₂O₅ 粉末を添加した。作用極には黒鉛板 (6×1×30 mm)を用い、対極には黒鉛棒(ϕ 6×50 mm)を用いた。1123 K で、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、半導体特性を評価するため 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)。



Figure 1 A schematic drawing of the apparatus for electrodeposition in molten salt.



Figure 2 A schematic drawing of the setup for photoelectrochemical measurement.

3. 結果

前年度の研究では、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。種々の条件で実験を行った結果、CaO 添加量 4.0 mol%、SiO₂ 添加量 3.0 mol%、電流密度 -15 mA cm⁻² 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。この結果を踏まえ、CaCl₂-CaO(4.0 mol%)-SiO₂(3.0 mol%)溶融塩中に 3CaO·P₂O₅ 粉末(0.01 mol%と 0.03 mol%)を添加し、同じ電解 条件で電析を行った。

Fig. 3 に電流密度-15 mA cm⁻² 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断面 SEM 画像を示す。表面に付着した溶融塩は純水中の洗浄で除去した。(a) CaCl₂-CaO(4.0 mol%)-SiO₂(3.0 mol%)の場合、厚さが約 20 μ m、密着性があり、緻密かつ均一な薄膜が形成された。EDX と XRD 分析により、この膜は多結晶シリコンであることを確認した。(b) 3CaO·P₂O₅ を 0.01 mol%添加した場合、高品質なシリコン膜も形成された。(c) 3CaO·P₂O₅ を 0.03 mol%添加した場合では、黒鉛板上に電析物が形成したものの、緻密な膜にならなかった。以上の結果から、溶融塩電析による生成する物質の形態は、3CaO·P₂O₅の添加量に強く依存することが分かった。(c)の場合では、多量の 3CaO·P₂O₅ を添加したので、電析による生成するりんはシリコン中に固溶し、シリコンの結晶成長に大きな影響を与えたと考えられる。



(a) Without 3CaO·P2O5

(b) 3CaO·P2O5 addition: 0.01 mol%

(c) 3CaO·P₂O₅ addition: 0.03 mol%

Figure 3 SEM images of graphite plate after electrolysis at 15 mA cm⁻² for 3 h in molten CaCl₂-CaO(4.0 mol%)-SiO₂(3.0 mol%) at 1123 K. (a) without 3CaO·P₂O₅ (b) 3CaO·P₂O₅ addition: 0.01 mol%, (c) 3CaO·P₂O₅ addition: 0.03 mol%.

Fig. 3 (b) に示すシリコン膜(膜厚約 20 μm)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. 4 に、シリコン膜の電流—電位曲線を示 す。比較として、単結晶シリコンウェハー(n型)の結 果も示してある。電析シリコン膜について、貴な方向へ 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(電子)が励起され、 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、CaCl₂-CaO-SiO₂-P₂O₅系 溶融塩中における電析で得られたシリコン膜は n 型半 導体の性質を持っていることが明らかとなった。溶融塩 中に存在する燐酸イオン(PO4²)は電解による還元し、 生成するリンはシリコン膜中に溶解して、n型ドーパン トとなったと考えられる。



Figure 4 Photocurrent-potential characteristics for the deposited Si film and an n-type mono-Si wafer in darkness and under illumination at 100 mW cm⁻². Light was chopped at an interval of 2 s.

TEM 試験片サイズの微小試験片一枚での

陽電子寿命測定技術開発

秋吉優史¹,安藤太一¹,屋敷昌也¹,檜木達也²

1大阪府立大学工学研究科,2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

核融合炉開発を行う上で、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。現在世界中で照射場が非常に限られ 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、φ3×0.5t (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事を昨年の共同研究に於いて提案し、概ね目標を達成する事が出来 たが、わずかに標準試験片よりも高い値を示したため、共同で研究を行っている ORNL においてより 詳細な測定プロトコルの開発を行った。

一方で、一部のセラミックスに於いては陽電子寿命が熱拡散率と良い相関を示すことが知られている。また、タングステン試料に於いてはフォノン伝導と電子伝導の両方が熱輸送に寄与しており、前者には格子欠陥が、後者には核変換によるレニウムの生成が強く関与している。それぞれに寄与を明確にするために、前者は陽電子消滅法、後者は電気伝導度の測定などが検討されているが、TEM disk サイズの試料一枚での陽電子寿命の測定は既存の測定系では不可能であるため、革新的な測定系の開発を行った。

2. 実験方法、結果

微小試験片の測定の技術的な可否を検証するために、D10T2, D10TH, D3TH, 4x4TH (4mm 角 0.5mm 厚)のβ-SiC 試料について Netzsch LFA-467HT Hyper Flash 測定機を用いて熱拡散率測定を行った。 150℃から 500℃までの温度範囲に於いて、大きさの異なるこれらの試料は非常に良い熱拡散率の一致 を見た(図 1)。LFA-467HT で使われている赤外線センサーは InSb であり、MCT センサーを用いた LFA-467 であれば室温以下でも良好な精度での測定が可能であったと考えられる。さらに、SiC の測 定ではカーボンコーティングを行っていないため、D10T1, D10TH, D6T2, D6T1 タングステン試験片に ついて、一般的に用いられているグラファイトスプレーを用いてコーティングを施し、測定を行った。



図 1 LFA-467HT による異なる試験片サイズの *B*-SiC に対する熱拡散率測定結果の比較



図 2 グラファイトスプレーで黒化処理を行った 異なる試験片サイズのタングステン試料の 熱拡散率測定結果の比較

その結果、1mm 程度の厚さの試験片では通常のグラファイトスプレーでも問題無く測定可能であっ たが、0.5mm 厚の試料では、塗布状態によっては熱拡散率が低く評価されてしまうことが明らかにな った。また、同一のサイズの試料でグラファイトスプレーによる被覆率を変えての測定では、被覆率が 低すぎると値が大きくばらついて高めの測定結果となることが明らかになり、コーティングに細心の 注意が必要となる。新しく開発されたグラフェンスプレーを用いることでこの表面被覆に関する問題 は解決されているが、注意が必要であることが改めて確認された。

陽電子消滅寿命測定法では、通常同一の試料を 2 枚用意する必要があり、同一の条件の試料を調製 することが困難な照射後試料の評価に於いて大きな制約となってきた。大きさについても線源径と同 程度以上の大きさの試験片である必要があり、取扱が容易な密封線源では 4 10 程度の試料が必要であ る。このため、山脇らが開発した測定系[1]を改良し、微小試験片一枚での測定が可能な測定系を開発 した。基本的な原理はプラスチックシンチレータにより試験片に入射されなかった陽電子を検出する ことで、その後しばらく消滅 y 線を検出しても寿命成分としてカウントしないという、アンチュイン シデンスの手法を用いる(図 3)。NIM のアナログ回路を用いても実現可能であるが、調整が非常に困 難でありかつ機器が高価であるため、デジタルオシロスコープに測定信号を全て入力し、プログラム を用いて解析を行った。スタート信号、ストップ信号は一般的な 4 40×20mm の BaF₂シンチレータに 浜松ホトニクス の光電子増倍管 H33778-51 を接合して検出した。漏洩した陽電子の検出には、厚さ 2 mmのプラスチックシンチレータに浜松ホトニクスの光電子増倍管 H6524, H10493-003 を光学グリース により接合して使用した。デジタルオシロスコープは TELEDYNE LECROY HDO 4024A-MS を使用し、 陽電子線源は下限数量以下の密封線源 POSN-22 1352-11 (12.7 µ m 厚 Ti フォイル)を使用した。

様々なプログラム上のパラメーターを調整することにより、ポリイミド試料の測定に於いて標準サ イズの試験片二枚を用いた場合と遜色ない寿命スペクトルを得ることが出来た(図4)。しかしながら アンチコインシデンス処理により測定信号を捨ててしまい、通常の測定よりも3倍以上の測定時間を 要するため、現在多数のBaF2シンチレータを使用することで高速測定を行うシステムを構築中である。

一方で、同時計数ドップラーブロードニング(CDB)測定を検討したが、現在保有している NaI 検出器 との組み合わせでは十分な精度が達成できないことが明らかになり、現在別途調達している LaBr₃ 検 出器での測定を来年度以降行っていく。



通常の測定結果との比較

[1] M. Yamawaki, et al., J. J. Applied Physics 50 (2011) 086301

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

波多野雄治¹, 汪京¹, 樋口紘大², Lee Sun Eui², 近藤創介³, 檜木達也⁴

1富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

²富山大学大学院理工学教育部 3東北大学金属材料研究所

4京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 (W)、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W[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、W 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、5%のレニウム(Re)を添加す ると、500 ℃以上の高温ではその影響を著しく低減できることを見出した[1]。これは、空孔およびそ の集合体の形成が抑制されたためであることが確認されている[1]。Suzudoと Hasegawa[3]が行った DFT 計算によると、Re はW 自己格子間原子とクラスタを形成し、自己格子間原子の移動度を低減する。こ のため、W に Re を添加した上で高エネルギー粒子の照射を行うと、空孔とW 自己格子間原子の再結 合が促進され、空孔形成が抑制されるとの説明がなされている[3]。しかし、提案されている機構の妥 当性は未だ明らかになっていない。一方で、Suzudo ら[4]は他の合金元素とW 自己格子間原子との相 互作用も DFT 計算で予想し、Cr は Re と同様にW 自己格子間原子と引力的に相互作用するものの、 Mo はほとんど相互作用せず、Ta 等は逆に斥力的に相互作用すると予測している。

そこで申請者らは、上述の Re による空孔形成抑制メカニズムを調べる研究の一環として、DFT 計算 でW自己格子間原子との相互作用が大きく異なると予想されるW-M二元系合金(Mは合金元素)に ついて、京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて系統的に照射実 験を実施することを着想した。今年度はW、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金について照射実験を行っ たので、その結果を報告する。

2. 実験

試料にはゾーンメルト法で作製した W、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金棒材から切り出した板材 (10×10×0.5 mm)を用いた。ラップ研磨により表面を鏡面に仕上げたのち、研磨時に導入された歪を 除去すると共に、不純物として試料中に存在する軽水素 H を除去するため、真空中(10⁻⁵ Pa)で1000 ℃ に1時間加熱した。W-Mo 合金についても、W-Re 合金や W-Ta 合金と同様に Mo 濃度 5 %の合金の作 製を試みたが、脆く加工に耐えられるものが得られなかったので、Mo 濃度を 2.5 %とした。

これらの試料を DuET に装着し、800 ℃で 6.4 MeV の鉄(Fe) イオンを 0.5 dpa(ブラッグピーク位置)まで照射した。照射温度を 800 ℃としたのは、先述のように 500 ℃以上の温度領域で Re の添加効果が顕著であったからである。照射後の試料を富山大学に持ち帰り、100 kPaの重水素(D₂)ガスに 400 ℃で 10 時間曝露した。そののち、D 滞留量を昇温脱離法で評価した。

3. 結果および考察

図1に非照射 W 試料および 0.5 dpa まで Fe イオンを照射した W 試料からの D の昇温脱離スペクト ルを示す。D2分子と HD 分子の放出速度を測定し、D 原子の数を合計した。大部分の D は D2分子とし て放出された。照射により D 放出量が大きく増大しており、照射欠陥に D が捕捉されていたことがわ

かる。照射 W 試料からの D の放出温度および放出量は既報文献[1]と同程度であった。[1]では圧延材 を試料として使用したが、ゾーンメルト材でも同様の照射効果が確認できた。図2に Fe イオンを照射 した W-5%Ta 合金および W-2.5%Mo 合金からの D の昇温脱離スペクトルを、照射 W 試料のものと比 較して示す。W-5%Ta 合金については、W 試料と顕著な違いは見られなかった。W-2.5%Mo 合金の場 合には、脱離温度が高温側にシフトするとともに、脱離量がわずかに増大し、より強い捕捉サイトが 高濃度に形成されたことが示唆された。いずれの合金も、W-5%Re 合金のような空孔形成および水素 同位体滞留の抑制効果は示さなかった。これらの結果は、Ta や Mo は W の自己格子間原子と引力的な 相互作用をしないという DFT 計算の結果と一致している。今後、強い引力的相互作用が期待されてい る Cr を添加した合金等について、研究を進める。



図 1 DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800℃ にて 0.5 dpa まで照射した W 試料および非照 射 W 試料からの重水素 D の昇温脱離スペク トル。D の放出速度は D₂および HD 分子の 放出速度より求めた。



図 2 DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800℃ にて 0.5 dpa まで照射した W、W-5%Ta および W-2.5%Mo 試料からの D の昇温脱離スペクト ル。D の放出速度は D₂および HD 分子の 放出速度より求めた。

謝辞

合金の調製をご担当いただいたクルチャトフ研究所の A. Spitsyn 博士に謝意を表する。

文献参考

- 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, S. Kondo, T. Hinoki et al., Fusion Eng. Design, 113(2016)336.
- [3] T. Suzudo, A. Hasegawa, Sci. Rep., 6(2016)36738.
- [4] T. Suzudo, T. Tsuru, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater., 505(2018)15-21.

[口頭発表リスト]

(1) 波多野雄治, V. Kh. Alimov, 大矢恭久, 近藤創介, 檜木達也, 染谷洋二, 原型炉設計合同特別チーム,"中性子照射効果を考慮した核融合炉材料中の水素同位体蓄積量評価", 第 12 回核融合エネルギー連合講演会, 2018 年 6 月 28 日~29 日, 大津市.(ポスター)

バイオマスの高度利用に向けたリグニン中の

高反応性部分構造の解析

松下泰幸1,細川雅貴1,青木弾1,寺島典二2,西村裕志3,渡辺隆司3,

片平正人4,福島和彦1

1名古屋大学大学院生命農学研究科,2名古屋大学名誉教授,3京都大学生存圈研究所,

4京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的および背景

パリ協定が成立するなど、化石資源の使用削減は全世界の共通認識となっている。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し、化石資源と置き換 えることは喫緊の課題といえる。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未解明が挙げられる。

リグニンには高反応性のスピロジエノン構造があることが示唆されているが、分析過程で容易に変 質してしまうため、この構造の実際の比率および性質は、未だ未解明である。本研究ではリグニン中 のスピロジエノン構造のおおよその存在量を明らかにするために、芳香核1位を¹³C標識したコニフェ リン([ring-1-¹³C] CF)をイチョウに投与し、新生した木部を固体¹³C NMR に供することにより分析し た。

2. 実験

【[ring-1-¹³C] CF の合成】

[ring-1-¹³C] CF は以下のスキームよって合成した(図1)。全収率は6.8%であった。



【投与方法】

芳香核1位を¹³C標識したコニフェリンと非標識コニフェリンを6月中旬にイチョウシュートにそれ ぞれ投与した。一ヶ月生育させた後、新生木部を削ぎ取り、コニフェリン投与イチョウサンプルを得 た。サンプルをアセトン、熱水で抽出し、アセトン、熱水で抽出して試料を得た。試料をボールミル

で微粉砕した後、酵素処理により多糖を分解し、エンザイムリグニンを得た。このエンザイムリグニンを固体¹³C NMR 測定に供した。

【固体¹³C NMR 測定】

日本電子 ECA-700 を用い, CP/MAS 法により測定した。積算回数:17,000 回, 試料回転数:14.5 kHz, コンタクトタイム:5 ms

酸素が結合した芳香族炭素のピークを消去するように¹³C 標識試料のスペクトルから非標識試料の スペクトルを差し引くことで示差スペクトルを得た。ボールミルで微粉砕した後、酵素処理により多 糖を分解し、エンザイムリグニンを得た。このエンザイムリグニンを同様に固体 NMR 測定に供した。 メトキシル基を消去するように、¹³C 標識サンプルのスペクトルから非標識サンプルのスペクトルを差 し引くことで示差スペクトルを得た。

3. 結果および考察

図1にエンザイムリグニンの示差スペクトルを示す。134 ppm 付近に芳香核1位に由来する大きなピークが、51 ppm と217 ppm 付近にそれ由来のスピニングサイドバンド(SSB)が見られた。51 ppm 付近から217 ppm 付近の SSB を差し引いたところ、55 ppm にスピロジエノン構造に由来するピークが見られた(図2)。このピーク面積は134 ppm 付近のピーク面積に対して約2.4%であった。今後、液体NMR を用いて更に詳細な分析を行う予定である。



[論文発表リスト]

(1) D. Aoki, K. Nomura, M. Hashiura, Y. Imamura, S. Miyata, N. Terashima, Y. Matsushita, H. Nishimura, T. Watanabe, M. Katahira, K. Fukushima "Quantitative evaluation of condensed structures of guaiacyl lignin in *Ginkgo biloba* L. using ¹³C NMR difference spectra" Holzforschung, submitted.

[口頭発表リスト]

(1) 細川雅貴,松下泰幸,青木弾,福島和彦,西村裕志,渡辺隆司,片平正人"芳香環1位を¹³C標識したコニフェリンの合成とそれを用いたリグニンの化学構造の解析",第69回日本木材学会大会, 2019年3月14日~3月16日,函館

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¹,安堂正己¹,濱口大¹,檜木達也²

¹量子科学技術研究開発機構 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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。低放射化フェライト鋼の高温特性安定性は主要析出物である M₂₃C₆(M:Cr,Fe,W)および MX

(M:Ta,V;X:C,N)の相安定性に依存している。これらの照射下相安定性については様々な実験結果が 報告されているものの、結論に至っていない。特に MX 系析出物については、比較的観察しやすい 10nm 以上の MX の数密度は強度特性に有意な影響を与えると考えにくいレベルにとどまっているが、Ta や V の添加効果が明確にあることから、10nm 以下の微細析出物として形成されている MX が強度因子と して働いている可能性が高い。そこで今年度は F82H の主要析出物である TaC の照射下安定性評価を 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、Ta 添加モデル合金(FETA20: Fe-0.015C-0.2Ta)である(表1)。MX を 析出させることを目的として、1250°Cx10 分間の焼ならし後に水冷で急速冷却して Ta の全固溶状態を 作り出したのち、650°C 1.5 時間の熱処理を実施した。熱処理後のブロックから 1.5 mm×7 mm×0.25 mm^t 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 Fe³⁺イオンにて行なった。照射条件は照射温度 300 °C、照射量 は表面深さ 700nm にて 20dpa 8×10⁴ 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 µm×15 µm 四方のミクロ組織観察用薄膜試験片を薄膜がイオン注入方向に 並行となるように作成した後、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 TEM(JEM-2100F)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。ビームデュエルタイムは 0.2ms、スキャン時間は 2 時間である。さらに ETH Zürich, Switzerland の Dr. Robin E. Schaeublin の協力により Scientific Center for Optical and Electron Microscopy に整備された STEM(Talos F200x)にてスポットサイズ 2、30 分間のスキャン時間にて EDS マッピングを行った。

	С	Ν	0	Ta	Si	Cu	S	Al		
FETA20	0.0152	0.0006	< 0.0010	0.190	< 0.002	< 0.0020	0.0005	< 0.0020		

表1 FETA20 の化学成分(wt%)

3. 結果と考察

図1に、FETA20の熱処理材に対して Talos F200x にて EDS マッピングを行った結果を示す。Ta マッ プに示されるように熱処理により転位線にそって 10nm 弱の細かい粒状に Ta が分布している様子が観 察された。本観察では C、N,および O については有意な分布を観察されなかったが、このコントラス トは TaC が転位線に沿って析出していることを示していると考えられる。一方、図2に、FETA20の照 射材に対して JEM-2100F にて EDS マッピングを行った結果を示す。ここでは2時間にわたりマッピン グを行ったが、Talos で観察されたような Ta 析出は照射域および非照射域いずれにおいても観察する

ことができなかった。Talos 相当の信号を得るには 10 時間以上のマッピングが必要だがレンズはたか だか 2 時間程度しか安定ではなく、それ以上の観察には再調整を要することから、観察は困難と判断 して打ち切った。MX が 10nm 程度ならば通常の STEM でも十分観察されるはずであることから、TALOS で観察された MX は板状(円盤状)である可能性が示唆される。

以上より、モデル合金中で板状と思われる形状で析出した TaC は最新の分析 STEM では観察できる ものの、従来の透過電子顕微鏡では観察することは困難であることが示された。今後は EELS 分析等 により特定するとともに、他機関で共用機器として利用可能な Talos による分析を行う予定である。



図1 熱処理された FETA20 モデル合金の Talos F200x による STEM 暗視野像および EDS マップ



図 2 300°C 20 dpa 照射された FETA20 モデル合金の JEM-2100F による STEM 明視野像および EDS マップ

酵素・光触媒ハイブリッドナノファイバーを用いた 汚染排水ゼロエミッションシステムの開発

和久友則¹,田中直毅¹,森井孝² ¹京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

工業排水や生活排水などに含まれる有害物質のゼロエ ミッションを達成するために、酵素を利用する方法は古く から研究されている。その中でも、酸化還元酵素は様々な 有害物質を常温常圧下において省エネルギー的に処理す ることができるため、工学的な実用が注目を集めている。 一方、我々はこれまでに、酸化還元酵素を配合したポリマ

ーマトリックスによる気相中の有害物質の処理技術 を開発してきた⁽¹⁾。具体的には、ホルムアルデヒド脱 水素酵素 (FDH) がホルムアルデヒドをアルコール に変換する反応をモデル系として選択し、FDH を固 定化したポリビニルアルコール (PVA) ナノファイ バーを電界紡糸法により作製した。このナノファイ バーによる気相中ホルムアルデヒドの分解について 評価を行い、固定化した FDH による酵素反応が有意 に進行することを明らかにした。また、その反応は ジムステーション反応と呼ばれる反応機構に従い、



図 1. FDH のジスムテーション反応



図 2. FDH/TiO2配合芯鞘型ナノファイバーの模式図 およびホルムアルデヒド処理において予想される 反応

ホルムアルデヒドの分解過程において補酵素を消費しないことを明らかにした(図1)。さらに最近では、芯部に酸化還元酵素を、鞘部に酸化チタン (TiO₂) をそれぞれ配合した芯鞘構造をもつ PVA ナノファイバーを開発し、酵素反応と光触媒反応を組み合わせることによる効率的な気相ホルムアルデヒドの処理法を開発した。

本研究では、汚染排水ゼロエミッションを実現するための水質浄化システムの構築を最終的なねら いとして、酵素機能と光触媒機能をあわせもち水中で使用可能なナノファイバーを開発した。具体的 には、芯部に FDH を、鞘部に TiO₂ をそれぞれ配合した芯鞘型ナノファイバーを、基材ポリマーとし てアセトアセチル化 PVA (AA-PVA) を用いて電界紡糸法により作製した(図 2)。AA-PVA は水溶性で あることから、得られた芯鞘型ナノファイバーをグルタールアルデヒド (GA) 蒸気によって架橋する ことで不溶化した。さらに、このナノファイバーにより水中のホルムアルデヒドを処理することが可 能であるかどうかについて検討した。

2. 実験

TiO₂または FDH をそれぞれ含む二種類の 15 wt% AA-PVA (ケン化度 92.8%) 溶液から二軸形成用 スピナレットを用いて電解紡糸することで、芯鞘型ナノファイバーを作製した。得られたナノファイ バーを GA 塩酸酸性水溶液が入った密閉容器の気相部に固定し、GA 蒸気に所定時間暴露することで AA-PVA を架橋した。この架橋芯鞘型ナノファイバーを 3 mL の 1 mM ホルムアルデヒド溶液 ([NAD⁺] = 1.16 mM) に浸漬し、このときの溶液中ホルムアルデヒド濃度減少を 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカ プト-1,2,4-トリアゾール法 (AHMT 法)により測定した。また、開始から 5 時間 UV (λ = 365 nm, 3.90 mW/cm²) を照射した場合のホルムアルデヒド減少も同様に測定した。

3. 結果と考察

電解紡糸法により TiO₂/FDH 配合芯鞘型 PVA ナノファイバ ーを作製した。得られたナノファイバーは水溶性であるため GA 蒸気による架橋を検討した。GA 蒸気への暴露時間を種々 変化させて検討を行ったところ、5時間の暴露により水中でそ の形態を維持することのできるナノファイバーが得られるこ とが分かった(図3)。次に、このナノファイバー中に固定化 した FDH および TiO2 がその活性を有しているかどうかを調 べるために、1 mM ホルムアルデヒド溶液にこの架橋ナノフ ァイバーを浸漬した際のホルムアルデヒドの濃度減少を評価 した(図4)。その結果、TiO₂とFDHを未配合のナノファイ バーの場合(図4 □プロット)と比較して、TiO₂/FDH 配合芯 鞘ナノファイバーを用いた場合(図4 ▲プロット)、より顕 著なホルムアルデヒドの減少が確認された。また、UV 照射下 では、ホルムアルデヒドの処理速度の増加を確認した(図4● プロット)。以上の結果より、TiO2/FDH 配合ナノファイバー は酵素反応と光触媒反応により、液相中ホルムアルデヒドを 効率よく分解できることが示唆された。

参考文献

(1) Tanaka, N. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 1 228 (2009)



図 3. FDH/TiO2配合 AA-PVA ナノファイバーの走査型電子顕微鏡像



図 4. 電界紡糸ナノファイバーをホルムアル デヒド溶液に浸漬させた際のホルムアルデ ヒド濃度の減少; □: FDH/TiO2 未配合 AA-PVA ナノファイバー, ▲: FDH/TiO2 配合 AA-PVA ナノファイバー (UV 照射なし), ●: FDH/TiO2 配合 AA-PVA ナノファイバー (UV 照射あり)

核酸アプタマーを用いた微量タンパク質検出システムの開発

勝田陽介¹, 佐藤慎一², 中田栄司³, 森井孝³

1熊本大学大学院先端科学研究部,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

近年、殺人事件・性犯罪といた凶悪犯罪から、窃盗事件といった人命にかかわることのない事案や 親子鑑定といった民事裁判に関わるような事案に対しても DNA 鑑定が積極的に採用されている。いず れにおいても、本鑑定が"客観的かつ中立的"であり、裁判時においては量刑に大きな影響を与える要 素となっている。特に、2009 年から開始されている裁判員制度においては、司法の素人である一般人 が判決を下すため、検察・弁護士ともに DNA 鑑定を水戸黄門の印籠がごとく、個人を特定する決め手 として利用している。

しかし、足利事件といった DNA 鑑定の結果が覆されるような事象(もちろん、現在とは根本的に鑑 定法が変わっているため同じ事象は起きるとは思えないが)が発生したため、司法の現場において DNA 鑑定そのものに関する扱いは少しずつであるが慎重になってきている。近年ではえん罪防止の観点か ら、採取した体液の由来を明らかにしていない場合、裁判所より逮捕状を発行することすら躊躇され る事案も発生しているそうだ。

このような背景から、現在国内外では、抗体を用いてそれぞれの体液が有する固有タンパク質を検 出し、同定作業が進められている。しかし、DNA 鑑定を必要とする対象犯罪の種類が増えてきている ことでの支出増加や、抗体そのものが動物を使って生産されるため供給が不安定であるといった問題 も指摘されている。

このような背景から、現在の DNA 鑑定が抱える問題に対し、核酸アプタマーと DNA オリガミ法に より作製した DNA ナノ構造体デバイスを用いて検出する手法の開発を提案するに至った(Fig. 1)。



Fig. 1 本研究において提案するオリガミ・キット(a)通常、アプタマーを基盤に提示しても結合力が弱いため標的タンパク質を捉えることができない。また選択性も抗体と比較すると劣っている。(b)今回提案する複数のアプタマーで標的タンパク質を補足する方法。適切な位置・間隔でアプタマーを配置すれば協同的に標的タンパク質を補足できるようになる。(c)基盤として DNA オリガミ法によるナノ構造体を利用する。この DNA ナノ構造体は 1 本の長鎖 DNA と200 本以上からなる短い DNA 鎖から構築される。(d)短い DNA 鎖はそれぞれが全く異なる配列で構築されていることから nm レベルで住所を与えることができる。この利点を生かして緑色の DNA に修飾を施すことで画像のように文字を書くこともできる。(e)本提案においては短い DNA 鎖にアプタマーを導入する(星印)。

● DNA オリガミ法により作製したアプタマー付き DNA ナノ構造体の作製

申請者は本キットの有用性を確かめるために精液の指標タンパク質である PSA アプタマーおよび Hemoglobin アプタマーを導入した DNA ナノ構造体を作製した(Fig. 2)。前述のとおり DNA オリガ ミ法により作製したナノ構造体には nm レベルのアドレスが存在し。任意の位置に PSA アプタマーを 提示することが可能となる。本特性を活かして局所的に核酸アプタマーを集中させることで局所的な 濃縮効果を高めることが可能となる。PSA に関して、現在報告されている核酸アプタマーは抗体と比

較すると結合力が弱いことが明らかになっている。局所的濃縮効果の向上は溶液中では不可能であり、 DNA ナノ構造体の特性を活かした使用法であると考えている。

 18Eno089 (PSA)
 18Eno095 (hemoglobin)

Fig.2 DNA オリガミ法により作製したナノ構造体に PSA アプタマー及びヘモグロビンアプタマーを配置した結果。DNA ナノ構造体上にアプタマーが配置されていることがわかる。

● アプタマー付き DNA ナノ構造体による精液由来タンパク質同定

上記した DNA ナノ構造体にはアプタマーが配置されており、標的 タンパク質と結合することができる。標的タンパク質との結合を高速 AFM で確認するという方法で精液由来タンパク質を同定することは 可能であるが、高速 AFM 装置そのものも高価であり汎用性を考える と別の手段を考えるべきである。

そこで我々のグループではアガロース電気泳動法により DNA ナノ 構造体の移動度の違いを比較することで体液指標タンパク質との結 合を同定することにした。電気泳動は分子量が大きい核酸の移動度が 遅くなるというシンプルなシステムで一度に最高 20 種類程度のサン プルを比較検討することができる。実際に PSA アプタマーを配置し た DNA ナノ構造体を用いて電気泳動を行ったところ、PSA タンパク 質の存在下で顕著なバンドシフトを確認することができた (Fig. 3)。 Fig. 3 PSA タンパク質結合が 結合した DNA ナノ構造体を電気 泳動で評価した検討。①分子量 マーカー。②PSA がない状態 での DNA ナノ構造体。③PSA 存在下での DNA ナノ構造体。

● 将来展望

以上よりアプタマー付き DNA ナノ構造体を用いることで、タンパ ク指標タンパク質を補足し、電気泳動でその様子を確認することがで きることを明らかにした。今後は Hemoglobin アプタマーなど既に報

告されている体液指標タンパク質のアプタマーから順番に本システムを適応し、汎用性を確認する予定である。また、唾液指標タンパク質であるスタセリンやヒスタチンに関してはアプタマーが取得されていない。このようなサンプルに関しては in vitro selection を展開し、アプタマーの獲得も試みる予定である。

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,小山奈津季¹,満川翔太²,坂口浩司³
 ¹滋賀県立大学工学部,²滋賀県立大学大学院工学研究科
 ³京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、広く実用に供されている結晶シリコン太陽電池とは異なり、軽量かつフレキ シブルな太陽電池となり得る。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、有機半導体材料の開発が重 要であり分子化学の視点から活発に研究が展開されてきた。一方、プラズモニックな金や銀などの貴 金属ナノ粒子が光を吸収すると、その周囲のナノ空間に増強された電場(局在表面プラズモン共鳴) が生じる。この電場は光と同様に光活性な物質を励起可能であることから、分光分析の高感度化や、 太陽電池の高効率化に適用可能である。以上の背景から、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。昨年度までに酸化チ タン-金ナノ粒子複合材料やこれを用いた有機薄膜太陽電池への応用について検討を進め、報告を行っ てきた(図1)。



(b)酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜

本年度は、図1のそれぞれの部分構造といえる電子輸送層-金ナノ粒子複合膜の構造的特徴、"酸化 チタンに内包された金属ナノ粒子"を備える系の展開を目指し、チタン酸化物-貴金属ナノ粒子複合超 薄膜の作製条件の確立と光化学特性に着目した検討を行なった。特に、チタン酸化物-銀ナノ粒子複 合超薄膜の作製について検討を進め、光励起特性への影響について評価を行なった。

2. 実験

まず、硝酸銀水溶液を加熱還流させ、そこに還元剤および保護剤としてクエン酸3ナトリウムの水 溶液を加え、還流を継続して銀ナノ粒子コロイド水溶液を得た。この銀ナノ粒子コロイド水溶液を用 い、表面ゾル-ゲル法によってチタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜を以下のように作製した。清浄な ガラスあるいはインジウム-スズ酸化物(ITO)透明電極を基板として用い、チタンアルコキシドの溶液に 浸漬した。その後、これらの基板を取り出し、物理吸着したチタンアルコキシドを洗浄除去し、窒素 気流にて乾燥させた。つづいて、水に浸し、加水分解反応を行ったのち、乾燥させて、チタン酸化物 超薄膜修飾基板(Ti(O)/Sub)を得た。前述の銀ナノ粒子のコロイド水溶液と疎水性有機溶媒からなる界面 にメタノールを勢いよく加え、界面に銀ナノ粒子の集合体薄膜を形成させた。この薄膜を、Ti(O)/Sub

の表面にすくい取り、銀ナノ粒子修飾基板 AgNPs/Ti(O)/Sub を得た。引き続き、Ti(O)超薄膜を前述の プロセスで修飾し、チタン酸化物を最外層に持つ TiO(O)/AgNPs/Ti(O)/Sub を得た。

それぞれの複合材料の構造と特性は、吸収スペクトル、原子間力顕微鏡、X線光電子スペクトル、 走査型電子顕微鏡などで評価を行なった。また、光励起特性については、何種類かの有機蛍光色素を プローブとして用いて評価した。

3. 結果と考察



図2 銀ナノ粒子コロイド水溶液の吸収スペクトル



図3 チタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜 TiO(O)/AgNPs/Ti(O)/SubのSEM観察像

図2の銀ナノ粒子の消失スペクトルは、およそ 420nm に明確な吸収極大を示している。これは銀ナ ノ粒子が示すプラズモン共鳴波長とよく対応しており、銀が波長よりも小さいサイズの粒子となって いることを強く示唆している。チタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜 TiO(O)/AgNPs/Ti(O)/Sub の SEM 観察像(図3)は、銀ナノ粒子は単粒子層修飾されているのではなく、少なくとも数層重なっている 箇所があることを示している。また、銀ナノ粒子は球状のものばかりではなく、ロッド状の粒子も存 在していることが明らかとなった。

この銀ナノ粒子修飾基板表面に、蛍光色素としてポルフィリン誘導体やクルクミン誘導体を被覆し て蛍光および励起スペクトル測定を行ったところ、銀ナノ粒子の存在によって光励起効率が向上して いることを示唆する結果が得られた。

現在、金および銀ナノ粒子混合系への展開を進めている。また、ラマン散乱分光や光電変換への応 用も含め、銀ナノ粒子による励起効率向上の詳細な機構について検討を進めている。

[口頭発表リスト]

- (1) Tsuyoshi Akiyama, Shoto Banya, Natsuki Koyama, Yusuke Matsumiya, Balachandra Jeyadevan, Takeo Oku, "Enhancement Effect on Fluorescence Emission and Raman Scattering using Densely Packed Thin-Films of Plasmonic Nanoparticles", 2018.6.25-27, *International Conference on Polyol Mediated Synthesis* 2018, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Madrid, Spain.
- (2) 小山 奈津季、秋山 毅、奥 健夫、"液-液界面を利用した高密度充填銀ナノ粒子超薄膜の作製と 光化学特性"、2019.3.19,日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、兵庫(予定)
- (3) Natsuki Koyama, Tsuyoshi Akiyama, Shota Mitsukawa, Takeo Oku, "Fabrication of Titanium Oxide-Silver Nanoparticles Composite Thin-Films and Their Photochemical Properties", 2018.6.15-17, 14th International workshop on supramolecular nanoscience of chemically programmed pigments, 立命館 大学、滋賀 (ポスター)

省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発

清水正毅¹, 坂口浩司²

¹京都工芸繊維大学分子化学系 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

有機 EL 素子には、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が数多く備わっている。また、液晶ディスプレイがバックライトを光源にして 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ないのに対し、有機 EL 素子は有機分子の 自発光を礎とするので、その電力効率は液晶のそれをはるかに上回る。有機 EL 素子を光源に用いる照 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 とは異質のポテンシャルを有する とともに、白熱灯より高い電力効率、蛍光灯には必ず含まれる水銀が不要など、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。現在活発に開発が進められている有機 EL 素子用発光材料は燐光材料であり、その主役 はイリジウムを中心金属とする錯体化合物である。イリジウムの重原子効果が項間交差と燐光放射の 両方の過程を同時に促進するからである。しかし、イリジウムは希少元素であり、その供給を産出国に 依存せざるをえない戦略元素である。そのため、イリジウムを含まない燐光材料の創製が注目を集め ている(S. Mukherjee, P. Thilagar, *Chem. Commun.* 2015, 51, 10988)。

これまでに我々は、2,5-ビス(シリルメチルオキシ)-1,4-ジベンゾイルベンゼン1(図1)が、室温、 結晶状態において極めて効率よく燐光発光することを明らかにしている(*Mater. Chem. Front.* 2018, 2, 347)。このイリジウムを含まない分子が高効率で室温燐光を発する要因として、シリルメチルオキシ 基からベンゾイル基への分子内電荷移動で生じる励起一重項状態から項間交差を経て生じる励起三重 項状態において、エーテル酸素のオキシラジカルがシリルメチル基の炭素-ケイ素 σ 結合と σ - n 共役 により安定化を受けているためと考察している。今回は、シリルメチルオキシ基二つとベンゾイル基 二つの配置が燐光発光に及ぼす影響を調べるため、4,6-ビス(メチルジフェニルシリルメチルオキシ) -1,3-ジベンゾイルベンゼン(2)と 4,5-ビス(メチルジフェニルシリルメチルオキシ)-1,2-ジベンゾ イルベンゼン(3)を合成し、その光物性を精査した(図1)。



図1. ジベンゾイルベンゼン 1-3 の構造式

2. 結果と考察

まず、4,6-ジメトキシイソフタル酸を出発化合物とし、これを酸塩化物を経てワインレブアミドに 導き、PhMgBr で対応するジベンゾイルジメトキシベンゼンへと変換したのち、脱メチル化、シリルメ チル化を行うことにより2を合成した。



次に、4,5-ジメトキシキシレンジブロミドを出発化合物にして、これにホルミル化、グリニャール付加、酸化を行って対応するジベンゾイルジメトキシベンゼンを調製し、つづいて脱メチル化、シリルメ チル化を行うことにより3を合成した。



ジベンゾイルベンゼン2および3のいずれも、1とは対照的に、結晶、PMMA 薄膜に分散した状態のどちらの状態においてもまったく発光を示さなかった。その要因を探るために、2および3の溶媒2-メチルテトラヒドロフラン中77Kにおける発光測定を行った。スペクトルと発光データを、1のそれらとあわせて右図に示す。ジベンゾイルベンゼン2は、77kでは発光量子収率0.75、発光寿命3.0msで青色の燐光を発した。そして、その発光スペクトルは1のスペクトルよりも短波長シフトしていて微細な振動構造をもつことが判明した。一方、ジベンゾイルベンゼン3は、77Kでは発光量子収率0.75、発光寿命176msで緑色発光し、1のスペクトルと類似の発光スペクトルであった。2の振動構造を示すスペクトル、発光量子収率および発光寿命がベンゾフェノンのそれら(発光量子収率0.86、発光寿命5.1ms)とほぼ一致すること、一方、3と1は発光スペクトルが振動構造をもたず2よりも長波長シフトしており、また発光寿命が100msオーダーと2に比してかなり長くなっていることから、

3 の燐光発光は分子内電荷移動 により生成する励起状態から項 間交差を経て生じる励起三重項 状態からのものであるのに対 し、2 の燐光発光はそうした分 子内電荷移動を経るのではな く、ベンゾフェノン部位の n-π* 励起により生じる励起三重項状 態からの発光であると帰属し た。すなわち、シリルメチル基 のσ共役により励起三重項状態 の安定化を室温での燐光発光に 活用するためには、ベンゾイル 基とシリルメチルオキシ基を 1 や3のように配置することが必 要条件であることが明らかにな った。励起過程が分子内電荷移



動を含むにも関わらず、3が室温において燐光発光しない理由については、今後解明していく予定である。

[論文発表リスト]

Masaki Shimizu, Ryosuke Shigitani, Takumi Kinoshita, Hiroshi Sakaguchi "(Poly)terephthalates with Efficient Blue Emission in the Solid State", *Chem. Asian J.* DOI: 10.1002/asia.201801619, December 30, 2018 (印刷中) 「口頭発表リスト]

Masaki Shimizu, "Room Temperature Phosphorescence Materials Based on Bis(silylmethoxy)- and Disiloxybenzenes", The 4th International Symposium on Aggregation-Induced Emission, 2019.01.21–24, Adelaide.

核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材の 酸化反応における化学状態の解明

金宰煥¹,中道勝¹,向井啓祐²,笠田竜太^{2,3},小西哲之³ ¹量子科学研究開発機構核融合部門六ヶ所研究所 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

研究背景と目的

水冷却固体増殖方式の核融合ブランケットでは Be(n,2n)反応により 14 MeV 高速中性子を減速・増倍 し、燃料トリチウムの自己自給性を実現する。ベリリウム金属間化合物(ベリライド)は耐酸化性に 優れており、先進中性子増倍材として期待されている。ベリライドは金属ベリリウムとは異なる特性 (例:耐酸化特性、耐照射特性)を示すことが報告されているが、これらの特性変化の原因は十分に理 解されていない。本研究では、優れたエネルギー分解能を持つ軟 X 線分光によってベリライド及び酸 化皮膜の電子構造を明らかにすることを目的とする。また、得られた価電子情報を基に、酸化したベ リライド試料の元素マッピングと化学状態マッピングの構成を行う。

2. 研究手法

リファレンスサンプルとして、Be バルク、Be₁₂V バルク、BeO 粉末を用いた。また、Be₁₂V バルク 試料は水蒸気酸化(1000 ℃、24 時間)を行ったものを用いた。試料は導電性の樹脂に埋め込み、フ ィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8500F)に搭載された SXES によって試 料の観察・分析を行った。また、密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算によって状態密度を計 算し、実験結果との比較により、ピーク同定を行った。

3. 結果考察

図1に SXES による水蒸気酸化試料の解析結果を示す。WDS による元素マッピングにより、試料表 面では厚さ数ミクロンの酸化皮膜の生成が確認された。SXES 面分析による Be の元素マッピングを図 1a に示す。SXES によるスペクトルの強度やバックグランド値は測定点によって大きく異なるため、 エネルギー100~112 eV におけるピーク強度の積分値をノイズの積分値(エネルギー範囲: 79~81 eV) で除した。Be 元素は酸化皮膜中にも存在することが確認され、WDS で V が酸化皮膜中に分布してい ないことから、この酸化皮膜はベリリア(BeO)であると考えられる。この酸化皮膜における化学状 態を調べるために、面分析のうちの9点(図 la 白色四角内の領域)の SXES スペクトルを図 lb に示す。 測定点 2~4 では E = 105 eV において、ピークが検出された。これは DFT 計算より、BeO の Be2p-O2p の混成ピークであることが確認された。測定点 6~9 では 108.5 eV にピークを持つスペクトルが観測さ れた。これは試料内部が Be12V 相であることを示す。また、測定点 5 では BeO と Be12V の混成したピ ークが検出されたことから、本測定点は酸化皮膜と母相の境界に位置すると考えられる。測定点 2~5 からのスペクトルからわかるように、酸化物相の S/N 比は非常に小さく、鮮明な O の元素マップを得 ることは出来なかった。これは、酸化皮膜において Be の 2p 価電子の大部分が酸素の 2p に移動してい る(Beが Be²⁺にイオン化している)ことに起因していると考えられる。そこで、100~112 eV、100~ 106.5、106.5~112 eV におけるピーク強度の積分値を PA. PB. Pc と定義し、試料の化学状態マッピング を行った。図 1c と 1d に示す $P_{\rm B}/P_{\rm A}$ と $P_{\rm C}/P_{\rm A}$ のマッピングは BeO と Be₁₂V の化学状態分布を表し、前 者は試料表面に生成している厚さ数ミクロンの酸化物相を可視化された。



P_B/P_A ----- 5 μm

*P*_C/*P*_A — 5 μm

Fig. 1 水蒸気酸化させた $Be_{12}V$ 試料の (a)Be 元素マッピング, (b)ラインスキャン結果, (c) $P_{\mathbb{B}}/P_{\mathbb{A}}$ マッピング, (d) $P_{\mathbb{A}}/P_{\mathbb{A}}$ マッピング.

4. 結論

本研究では軟X線分光法によって、水蒸気酸化された Be₁₂V ベリライド試料の分析を行った。Be₁₂V ベリライドの Be-Kaピークと比較して、酸化皮膜から生じるピークは 4 eV ほど低エネルギー側に発現した。この価電子情報を利用して水蒸気酸化ベリライド試料の化学状態分析の可視化を行い、表面被膜の分析に成功した。本研究で得られた特性 X 線のピーク情報やケミカルシフトの知見によって、従来の手法では困難であった Be の化学状態マッピングが可能となることを示した。

5. 論文発表・発表

- Jae-Hwan KIM, Masaru NAKAMICHI, Ryuta KASADA, Kiyohiro YABUUCHI, Keisuke MUKAI, Satoshi KONISHI. International symposium of advanced energy science ZE30A-23, Sept. 3-5, 2018, Kyoto, Japan (ポスター発表).
- (2) 向井啓祐, 笠田竜太, 藪内聖皓, 小西哲之、金宰煥、中道勝, 軟 X 線発光分光法によるベリライド の価電子構造と化学状態の分析、日本原子力学会 2019 年春の年会、2019 年 3 月 20-22 日発表予定 (口頭)

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」、加藤なつみ」、中田栄司²

¹奈良女子大学理学部化学生命環境学科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

現在、生命・医療・環境・エネルギー問題などの観点から、クリーンなエネルギーである光(太陽光) を利用する生体分子の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)、キモトリプシン (CHT)、あるいはトリプシンに着目し、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やトリプシン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(MV²⁺)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、MV²⁺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 kaを求 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 図 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

図1 光増感金属錯体とCA 複合体模式図

おいては、410 nm 付近に CA 中のチロシン残基(Tyr 6)から光誘起電子移動反応後に生じた 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⁺⁺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、配位子自身の光特性や光励起状態の安定化を系 統的に検討することを目的として、種々のポリピリジン型 配位子のプロトン付加体についての結晶構造解析や発光特 性を調べた(図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 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 年度の査読付き原著論文として学術雑誌に掲載した。

[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 図2 ま 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。

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト](査読付き原著論文)

- (1) Mikiko Suwa, Narumi Imamura, Pirika Awano, <u>Eiji Nakata</u>, <u>Hiroshi Takashima</u>, "Photoinduced elecrontransfer reactions of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-based carbonic anhydrase inhibitors tethering plural binding sites", *J. Phys. Org. Chem.*, 2018, **31**, e3848.
- (2) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Natsumi Kato, Akari Kubota, Mika Sawai, Kaoru Noda, Nobuko Kanehisa, Tsuyoshi Inoue, <u>Eiji Nakata</u>, <u>Hiroshi Takashima</u>, "Syntheses, X-ray crystal structures, emission properties and DFT calculations of monoprotonated polypyridines", *ChemistrySelect*, 2019, 4, 59-65.

[口頭発表リスト]

- (1) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Natsumi Kato, Akari Kubota, Mika Sawai, Kaoru Noda, Nobuko Kanehisa, Tsuyoshi Inoue, <u>Hiroshi Takashima</u>, "Synthesis, x-ray crystal structure, emission property, and DFT calculation of monoprotonated polypyridine", 25th Nano Congress for Future Advancements, 2018 年 8 月 16 日, アイルランド
- (2) 吉川直和、山崎祥子、加藤なつみ、窪田曙、沢井美香、野田薫、金久展子、井上豪、<u>高島弘</u>,"ポリ ピリジンのプロトン付加体の合成・X線結晶構造解析とDFT 計算", 日本結晶学会 2018 年度年会 および総会, 2018 年 11 月 10 日,東京工業大学大岡山キャンパス



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 発光性ポリピリジン配位子の 結晶構造

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¹,大泉周平¹,宮澤健¹,野上修平¹ 木村晃彦²,藪内聖皓²,橋冨興宣²,大村高正²

> ¹東北大学大学院工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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。核融合原型炉にて想定される中性子重照射環境を模擬するために加速器 を用いたイオン照射実験が実施されており、損傷領域表面における照射硬化と損傷組織が評価されて きた。イオン照射による損傷領域は表面数µmに限定されること、且つ、損傷勾配を有することから、 イオンを用いた照射硬化の評価にはまだ課題がある。そこで本研究では、飛程が異なるプロトンと自 己イオンをそれぞれ照射した純Wに対してナノインデンテーション硬さ試験を実施することで、表面 近傍に限定された損傷領域の照射硬化量の評価について検討する。また、微細組織観察から照射硬化 の主因を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材は㈱アライドマテリアル製の粉末焼結・熱間圧延によって製造された純Wであり、900℃×20分間の応力除去熱処理を施した。供試材から直径3mm×厚さ0.2mmのTEMディスクを採取し、1500℃×1時間の再結晶熱処理を施した試料を照射実験に用いた。プロトン照射実験には東北大学高速中性子実験室のダイナミトロン加速器を用いて1MeVのプロトンを用いた。自己イオン照射実験には量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデム加速器によって18MeVのW⁶⁺イオンを用いた。プロトン照射実験と自己イオン照射実験における照射温度はそれぞれ、800℃と750℃とした。SRIM 計算により、損傷ピークの半分の深さにおけるはじき出し損傷量を公称値として、損傷量を1dpaになるように統一した。プロトン照射と自己イオン照射の損傷速度は7.6×10⁻⁵ dpa/s と 1.2×10⁻⁴ dpa/sであった。ナノインデンテーション硬さ試験は京都大学エネルギー理工学研究所のナノインデンターG200を用いて連続剛性測定法にて試験を行った。TEM による微細組織観察には電解研磨によるセクショニングにて表面から2.7µmの深さ領域を薄膜化して観察を行った。東北大学金属材料研究所材料分析研究コアのTEM (JEM-2000EXII)を用いた。加速電圧は 200 kV で行った。

3. 結果と考察

図1にプロトンを照射した純Wの微細組織観察の 結果を示す。Wのマトリックス中にはボイドが観察さ れ、その数密度と平均サイズは4.6×10²¹ m⁻³と8.7 nm であった。転位ループは観察されなかった。昨年度の 本研究課題において、自己イオンであるWを照射し た損傷組織ではボイドに加えて転位ループが観察さ れている。また、JOYOにて750℃,1.54 dpa 中性子照 射した損傷組織では同様にボイドのみが観察された が、ボイドの数密度とサイズは1.2×10²³ m⁻³と4.7 nm であり、小さなボイドが高密度に存在し、ボイド格子 が形成されている。

ナノインデンテーション試験で得られた純 W の硬



図1プロトンを照射した純Wの損傷組織

さの押込み深さ分布を図2に示す。プロトン照射材と自己イオン照射材において共に照射硬化が確認 され、自己イオン照射材の方が硬化量は大きい傾向がある。図3は図2にNix-Gaoモデルを適用した H²-1/h プロットである。非照射材のデータの傾向は直線性を示し、プロトン照射材と自己イオン照射 材のデータの傾向は表面近傍では直線性を示したが、ある領域から傾きが変化した。プロトン照射材 では0.2µm~約1µmでの直線が損傷領域の硬さを示し、自己イオン照射材では0.2µm~約0.5µmでの 直線が損傷領域の硬さを示している。それより深い領域では圧子の押込みによる変形領域が非照射領 域にまで及んでいると考えられる。

今後は、プロトン照射と自己イオン照射による損傷組織と照射硬化量の相違に関しては、損傷速度 と損傷効率に着目して議論を行い、W材料における損傷組織発達を明らかにする。



[口頭発表リスト (ポスター発表)]

(1) 大泉周平, 宮澤健, 野上修平, 長谷川晃, 安堂正己, 谷川博康, "ナノインデンテーション法による タングステン材料の照射硬化評価", 第35回プラズマ・核融合学会年会, 2018年12月4日, 大阪 大学吹田キャンパスコンベンションセンター

軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への 緩和理論の実験的検証

政宗貞男¹, 三瓶明希夫¹, 吉岡聡志¹, 比村治彦¹, R. Paccagnella², I. Predebon²,

長崎百伸³, 岡田浩之³

¹京都工芸繊維大学工芸科学研究科,²Consorzio RFX, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

プラズマにおける MHD 緩和現象を記述する Taylor 緩和モデル(Taylor, Phys. Rev. Lett. 1974)は、 逆磁場ピンチ(RFP)やスフェロマック(SPH)をはじめとする実験室プラズマや太陽プラズマ、さら に宇宙プラズマジェットに至る多彩な緩和現象の基本的性質を説明することに用いられ成功を収めて きた。一方、磁気閉じ込め方式のひとつである RFP において、2000年に発表されたヘリカル RFP 配位 への緩和現象(Escande et al., Phys. Rev. Lett. 2000)は、軸対称系がヘリカル軸系に自発的に遷移する 新しい緩和現象として注目を集めた。軸対称トロイダルプラズマにおけるヘリカル構造の形成はその 後、高ベータトカマクにおけるヘリカルコア構造の形成と、それを利用した鋸歯状振動のない高ベー タトカマクの運転シナリオ提案などへの適用可能性が考えられ、注目されている。

Taylor緩和モデルを拡張してヘリカル軸平衡配位へのMHD緩和を記述するモデルが種々提唱される 中で2016年、自発的に形成されるヘリカル構造の周期数を予測する新しい緩和モデルが提案された (Paccagnella, Nucl Fusion 2016; Phys. Fluids 2016)。このモデルは、RFP 配位のヘリカル構造周期数と装 置のアスペクト比の関係を予測する。このモデルによれば、京都工芸繊維大学のA=2のRFP装置 (RELAX)ではトロイダル方向の周期数が4のヘリカル軸構構造が予測される。これは実験結果とよ く一致する。トロイダル周期数4のヘリカル構造はエネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロ ン配位に類似した構造である。幅広いパラメータ領域にわたる実験結果と理論予測との比較を通して、 新しい緩和理論の確立を目指すのが本研究の目的である。

本研究では、ヘリカル軸 RFP 配位を形成する RFP 装置(RELAX)と、外部磁場でヘリカル軸ヘリオトロン配位を形成するヘリオトロン J 装置のプラズマ実験結果を緩和モデルの予測と比較することを通して緩和モデルの評価を行う。この新しい緩和モデルは構造予測性のある MHD 緩和モデルとしてプラズマ基礎科学に大きなインパクトを与える。この緩和モデルはまた、高効率ヘリカル軸配位の

設計ガイドラインや、高ベータトカマクのハイブリッド運転シナリオに対する理論的な基盤の構築にも貢献する. 高 ベータヘリカルコアの制御に関する研究を進展させる手が かりを与える。

2. 実験と解析

京都工芸繊維大学の逆磁場ピンチ装置 RELAX (R/a=0.5m/0.25m, Ip \leq 100kA)では低アスペクト比 RFP 磁 場配位の実験的研究を進めている。特に、反転の浅い RFP 放電においてヘリカル軸 RFP 磁場配位への自発的遷移(緩 和)が発生しやすいことが明らかになっている。RELAXの ヘリカル軸 RFP プラズマの特徴と緩和理論の予測の詳細な 比較のために、現在数万ショットのデータベースを構築中 であり、初期的なデータ解析の結果 [Paccagnella, Masamune, Sanpei, FISMAT2017 (Trieste)]がすでに報告されている。 定性的には新しい緩和理論の予測と一致した。さらに詳細



図 1. F-Θダイヤグラム上の放電領域. TR は 2 領域緩和モデルの予測, 丸(●)と バーは実験で観測される放電領域.
にヘリカル軸 RFP 配位の特徴を調べるためにピンチパラメ ータ Θ (=エッジポロイダル磁場/断面平均トロイダル磁場) を横軸、磁場反転パラメータ F (=エッジトロイダル磁場/ 断面平均トロイダル磁場)を縦軸とするF-Θダイヤグラム 上の放電領域において、シングルヘリカル緩和モデルが予測 する放電領域と、次に述べる拡張された2領域緩和モデルが 予測する放電領域と、RELAX の放電領域との詳細な比較を 行った。シングルヘリカル緩和モデルは、低アスペクト比 RFP 配位では共鳴面上で電流密度分布 ($\lambda = \mathbf{i} \cdot \mathbf{B} / B^2$) がピ ークするホロー状の電流分布を予測するが、実験ではホロー 状電流分布は観測されていない。拡張された2領域緩和モデ ルでは、内部共鳴テアリングモードの共鳴面の磁気島が成長 し、この磁気島の O ポイントが新たなヘリカル磁気軸とな るような(第2段階の)磁気リコネクションが発生し、これ にともなって共鳴面に流れるリコネクション電流シート(電 流層)を境にして内部緩和領域と外部緩和領域に分割される と考える。それぞれの領域では緩和平衡は Taylor モデル(rot **B**=λ**B**) で記述されるものとする。拡張された2領域緩和 モデルの内部領域の電流密度を、シングルヘリカル緩和モデ ルが予測する電流密度のピーク内側平均値に選ぶと、モデル が予測する F-O ダイヤグラム上の放電領域と実験で観測さ れる放電領域がよく一致することがわかった。図1に F-O ダイヤグラム上の拡張 2 領域緩和モデルの予測領域と実験 結果を示す。両者はよく一致している。図2にシングルヘリ カル緩和モデル、拡張2領域緩和モデルおよび実験で測定さ



図 2. 電流密度分布の径方向分布.



図 3. ヘリカル緩和配位のトロイダル方向 周期数(主用モード数)に対する2領域 緩和モデルの予測可能性.

れた電流密度(λ)の径方向分布を示す。実験では平衡再構成を行った結果から電流密度分布を評価している。

ヘリカル軸 RFP 配位のトロイダル方向周期数(主要モード数)nの予測性については以下のことが 明らかになった。図3はシングルヘリカル緩和配位と2領域緩和配位のずれの2乗をプラズマ領域全 体にわたる積分を誤差として、この誤差の主要モード数に対する依存性を、非常に浅い反転(F=0)と 深い反転(F=-1.0)の場合について調べた結果である。浅い反転(または非反転)の場合には n=3 に 対して誤差が最小となり、nの増加に対して誤差も徐々に増加する。これは浅い反転に対しては n=3 ま たは n=4 のヘリカル構造をとりやすいことを意味する。反転を深く(F=-1.0)すると n=4, n=5, n=6 の 間の誤差の変化はほとんどない。すなわち、反転が深い場合には、ヘリカル軸 RFP プラズマがとりや すい主要モード数に大きな差がないことを示しており、実験の傾向と一致している。

3. まとめ

拡張2領域緩和モデルはRELAXにおいて観測されたヘリカル軸RFP配位の特徴をよく記述する。ヘ リカル構造のトロイダル周期数の予測も実験結果とよく一致する。ヘリオトロンJのヘリカル軸プラ ズマを対象にしても同様の解析を進めることにより、ヘリカル軸系の理解が進むものと期待できる。 [論文発表リスト]

- R. Paccagnella, S. Masamune, A. Sanpei, "Relaxation models for single helical reversed field pinch plasmas at low aspect ratio", Phys. Plasmas Vol.25 (No.7), 072507, July 2018.
 [口頭発表リスト]
- R. Paccagnella, S. Masamune, A. Sanpei, I. Predebon, "Relaxation, Single Helical states and toroidal geometry effects in RELAX", 2nd Asia Pacific Conference on Plasma Physics, 12-17 November 2018, Kanazawa, Japan.

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¹, 木村晃彦², 近藤創介², 藪内聖皓², 橋冨興宣², 大村高正²

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

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 ⁴²K 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

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 合金を作製した。表 1 に試作合金の化学分析結果の例を示す。熱間鍛造プレス、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。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、良好な延性が見込めることが わかった。核融合研では室温及び 200~800℃の高温強度を評価し、京都大学では相互比較して試験法 の妥当性を確かめるために重複して室温と、核融合研では不可能な室温以下~液体窒素温度での低温 引張特性を評価した。

3. 結果と考察

図1及び図2に液体窒素温度から800℃におけるNIFS-HEAT-2の引張特性の試験温度依存性を示す。 核融合科学研究所、京都大学双方で行った室温試験には矛盾はなく、高温試験と低温試験の結果が滑 らかな曲線でつながった。200℃以下では体心立方金属特有の低温における著しい硬化(降伏応力の上 昇)が観察されるものの一様伸びは20%、全伸びは30%付近を保ち低温延性に優れていることが明ら かになった。200℃以上では降伏応力の温度依存性が小さいが、700℃付近ではC,N,O不純物による動 的歪時効が観察され、さらにこれまでの研究では同じ組成のV-4Cr-4Ti合金において900℃では再び降 伏応力が低下することが明らかとなっている。高温域についてはC,N,O不純物による動的歪時効によ る硬化、Ti-CON 析出による硬化を定量的に評価し、高純度化しても強度を保つために析出物分布等の

制御をすることが今後の課題である。

低 Ti 濃度合金においては、Ti を 1 mass%まで低減しても液体窒素温度で NIFS-HEAT-2 と同等の伸び、すなわち良好な低温延性が得られることが明らかとなった。今後はさらに低 Ti 濃度、具体的には 0.5 mass%程度でも低温延性が維持できるかどうか、さらに強度を補うために Cr 濃度を増量した場合 でも延性を保てるか、明らかにしていく。

	Cr	Ti	С	N	0	C+N+O	Al	Ni	Со	Nb	Mo
NH2	4.02	3.98	69	148	122	369	59	7	0.7	0.8	24
H44	4.11	3.89	80	30	180	290	330	6.5	0.36	2.9	2.3
H81	7.83	1.00	80	30	150	260	300	6.5	0.35	6.3	2.5

表1 試作合金の化学分析結果

Cr, Ti: mass%, その他: mass ppm,

C: 燃焼赤外線吸光分光法, N, O: 融解 He 搬送熱伝導度法, Cr, Ti: ICP-OES, その他: GD-MS



図 2 NIFS-HEAT-2 バナジウム合金の一様伸び(UE)及び全伸び(TE)の試験温度依存性

[口頭発表リスト]

(1) T. Nagasaka, A. Kimura, S. Kondo, K. Yabuuchi, O. Hashitomi, T. Ohmura, Effectsof chromium and titanium concentration on low-temperature ductility of high-purity low-activation vanadium alloys, 9th Intl. Sympo. Advanced En. Sci., Sep. Sep. 3-4, 2018, Kyoto, Japan.

ODS 合金の酸化物粒子照射下オストワルド成長の研究

大野直子¹,鵜飼重治¹,藪内聖浩²,橋冨興宣²,木村晃彦²

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ODS 合金は、合金中に熱的に安定な数~数十 nm サイズの酸化物粒子を緻密に分散させることで優れた高温強度を発揮した先進材料であり、次世代高速炉・軽水炉燃料被覆管や核融合炉構造材料の有力な候補材として、我が国のみならず世界各国で鋭意開発が進められている。しかしこれらの合金中で酸化物粒子が特定の条件で中性子照射を受けると 100~200nm にまで成長し、数密度が極端に低下するという報告がある [1] 。本研究は、照射によるナノ酸化物粒子の成長が酸化物粒子の溶解・成長から成る「オストワルド成長」の照射促進によって起きると仮定し、DuET 施設でのイオン照射試験から、FeCrAl-ODS 鋼の照射下安定性を調査した。

2. 実験手法

供試材の組成は Fe-12Cr-6Al-0.4Zr-0.5Y₂O₃, 0.25Ex. O (単位は wt. %) である。合金アトマイズ粉末、 Zr 粉末、酸化物粉末をアトライターを用いて 220rpm, Ar 雰囲気で 48 時間メカニカルアロイング (MA) した後、1100℃, 押出比 6.4 で熱間押出を行った。押出材を 20mm×2mm×0.5mm の短冊状に切り出し た後、表面を鏡面研磨し、京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設において、6.4MeV Fe³⁺, 773K, 最大 62.5dpa (照射表面から深さ 1.50µm) の照射を施した。収束イオンビーム (FIB)によって照射表面 から深さ方向に断面試料を切り出し、薄膜化・ビームダメージ除去を施した後 TEM, HRTEM 及び EFTEM によって酸化物粒子のサイズ・数密度・構造を評価した。

3. 実験結果・考察

図1は照射前後の酸化物粒子概観と粒子サイズ分布である。損傷域(照射表面から~2µm)では発達 したネットワーク転位が観察され、照射によって転位ループが形成したことが分かる。酸化物粒子の 平均半径は照射前後ともに2nmであったが、照射によって数密度は1.1×10²³m⁻³から3.5×10²²m⁻³まで 低下した。粒子径が同じまま数密度のみ低下した理由としては、本研究における酸化物粒子サイズ分 布測定はTEMの歪コントラストを解析しており、1nm以下の微小な酸化物粒子を見落とした可能性が 考えられる。微小な酸化物粒子をカウントしていない可能性を考慮しても、照射後に粗大化した酸化 物粒子が観察されないことから、照射下オストワルド成長という仮定そのものを検討しなおす必要が ある。



図1(a)損傷域(照射表面から1.5µm)と照射前後の酸化物粒子概観、(b)酸化物粒子サイズ分布

図2および図3はそれぞれ照射材の非損傷域、損傷域における酸化物粒子の高分解能像とその高速 フーリエ変換(FFT)像である。供試材中の酸化物粒子にはY-Ti,Y-Al,Y-Zr複合酸化物が混在しており、 Y-Ti 複合酸化物とY-Zr複合酸化物はそれぞれY2Ti2O7(Pyroclore)とY4Zr3O12(Trigonal)で、Y-Al複合酸化 物は複数種類存在していた。損傷域で撮影された格子像からは、酸化物粒子に非損傷域には存在しな い凸凹が多数観察された。また小さな酸化物粒子には形状を同定するのが難しいものも見られた(図3a 格子像中の番号3の位置に存在するY2Ti2O7)。照射後に酸化物粒子が粗大化していないことを考慮す ると、損傷域で観察された酸化物粒子の凹凸は、弾き出しによって粒子-マトリクス界面から酸化物粒



図2 照射後試料の非損傷域(照射表面から3~5µm)における酸化物粒子の格子像とそのフーリエ変換像



図3 照射後試料の損傷域(照射表面~1.5 µm)における酸化物粒子の格子像とそのフーリエ変換像 子構成元素が流出した結果であると考えられる。

4. 結論

FeCrAl-ODS 鋼に 500℃, 62.5dpa までのイオン照射を施して照射効果を評価した。酸化物粒子の平均 サイズが変わらないまま数密度が低下したことより、実験前に仮定していた照射下オストワルド成長 という前提を見直す必要がある。今後、弾き出しによる照射下逆オストワルド成長も考慮しながら評 価を続けていく予定である。

5. 参考文献

[1] D. Menut et al., "Synchrotron radiation investigations of microstructural evolutions of ODS steels and Zr-based alloys irradiated in nuclear reactors", J. Mater. Res. 30, pp. 1392–1402 (2015).

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¹, G. Robert Odette¹, 藪内聖皓², 橋冨興宣², 木村晃彦², 村上健太³

¹ University of California Santa Barbara ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³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、300~500℃にて実施する。図1左に、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 5x10⁻⁴ dpa/s と 2x10⁻³ 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、



図1(左)デュアルイオン照射によるフェライト鋼中に形成、注入される変位 損傷とHe 濃度分布の例、及び(右)タンデム加速器を用いたシングルイオン 照射によるHe イオン注入実験後のHe 濃度の深さ分布

透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織の サイズと数密度を求め、それキャビティの体積分率をスウェリング量とする。今年度途中から He ビ ームラインが不調となった DuET 装置の代替として、シングルイオン型のタンデム加速器により 3.3 ~5.1MeV の複数のエネルギーを持つ He イオンを発生させ、さらに Ti 箔によるディグレイダーを利 用して、表面から4µm 深さの広領域に渡って He イオンを注入する。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。また、並行して速度論的手法を用いた He バ ブル及びボイド形成スウェリング計算モデルの開発を進める。

3. 結果

図2aに、開発中の計算モデルの骨格を示す。材料中に発生した He 原子は照射促進された拡散に より転位や結晶粒界へ移動し、マトリックスも含めた各部でバブルを形成し、それらが成長し、臨界 サイズに達してボイドが発生する。図 2b に示すように、モデルは、照射実験で観察されたスウェリ ング量への He/dpa 依存性を定性的によく再現している。さらに、今後の DuET 実験で得られる予定の スウェリング量の He 量、dpa 損傷量及び損傷速度依存性についてのデータベースと定量的に一致する モデルを目指して、モデル開発を進める。

また、図 2c には、タンデム加速器で He 注入された Eurofer 97 鋼中の硬化量測定結果を示す。He 注入領域から非注入領域へ 100μm 間隔で 2 μm 深さまでのナノ硬さを測定した結果、注入領域の平均 値は 4.16 ± 0.24 GPa、非注入領域では 3.37 ± 0.27 GPa で、硬化量は 0.79 ± 0.36 GPa であった。今後、 試料の微細組織観察を行い、照射欠陥、バブルと硬化の関連づけを図る。



AI 添加 ODS 合金粉末中の酸化物析出の in situ 測定

岩田憲幸¹,河侑成²,泉博之³,木村晃彦⁴ ¹久留米工業高等専門学校材料システム工学科 ²日本原子力研究開発機構安全研究・防災支援部門 ³産業医科大学産業生態科学研究所 ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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、 先進原子炉燃料被覆管や核融合炉ブランケット構造材料の最有力候補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 のナノスケール酸化物粒子を高密度、且つ均一 に分散させた合金であり(図1)、種々の金属元素粉末およびイットリア(Y₂O₃)粉末を出発原料とし、 メカニカルアロイング(MA)を組み入れた高度な粉末冶金技術により製造される。ODS フェライト

鋼が優れた材料性能を持つ主な要因は、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 処理条件のみならず、熱間押出、熱間等方圧プレスなどの 固化成形処理条件に依存する。その一方で、既往研究では 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 研究が広く行われているが、加熱過程における酸化物粒子 の析出挙動、すなわち MA 処理によって非晶質化した酸化 物粒子が熱処理によって再び現れ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、遊星型ボールミル を用いて、効率的な実験的評価が可能となる Al 添加 ODS 合金粉末の合金成分を検討するとともに、その MA 粉末の 加熱変化についての系統的な調査を行うことにより、Al 添加 ODS 合金粉末中における酸化物の析出挙動を in situ 測定することを目的とした。



図1 ODS フェライト鋼の微細組織

2. 実験方法

Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y₂O₃(wt%)を基本組成として、Ti および Y₂O₃の成分量をそれぞれ単独、または 複合的に所定量増量した合金成分、さらにその成分に Al のみ、または Al および W を一定量添加した 計 5 種の合金成分からなる MA 粉末を製造した。先ず、高純度 Ar を雰囲気としたグローブボックス内 で各種原料粉末を秤量し、遊星型ボールミルを用いて MA 処理を実施した。処理条件は、雰囲気を高 純度 Ar、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、 得られた MA 粉末は、所定温度までの昇温速度を 10°C/min、ガス流量を 200ml/min として、高純度 Ar 雰囲気中で熱処理を施した。

MA 粉末の粒径とサイズ分布は、走査型電子顕微鏡(SEM)と粒度分布(PSD)測定装置を併用して 評価した。また、熱重量-示差熱(TG-DTA)測定により MA 粉末の加熱変化を調査するとともに、Co-Ka を線源とした粉末X線回折(XRD)測定を行い、高純度 Ar 雰囲気中で熱処理を施した粉末の結晶相を 同定した。

3. 結果と考察

MA 粉末の SEM 観察および PSD 測定を実施した結果、Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y₂O₃(wt%)の基本組成に 対して、Ti と Y₂O₃の成分量をいずれも所定量増量させると、基本組成の合金粉末に比べてそのサイズ および平均粒子径が大きく減少することを確認した。そのため、Ti と Y₂O₃の成分量をそれぞれ単独で 上記の各成分量と等しくなるまで増量した合金成分の MA 粉末を製造し、そのサイズおよび粒度分布 に及ぼす影響を調査した。その結果、Y₂O₃ 量のみを増量した場合は、Ti 量のみを増量した場合に比べ、 合金粉末のサイズが著しく減少するとともに、粒径分布の範囲が明らかに狭くなることがわかった。 すなわち、合金粉末の微細化・均一化には、Y₂O₃ 量の増量が効果的であることが示された。一方、MA 粉末断面の組織観察を行ったところ、一定量の W 添加は、合金粉末組織の均質化に効果的であること も確認され、前年度に製造した MA 粉末よりも合金粉末組織の均質性向上を図ることができた。この 一連の調査結果に基づき、AI 添加 ODS 合金粉末中における酸化物の析出挙動を実験的に捉えるための その場測定対象合金粉末として、基本組成をベースに Ti および Y₂O₃の成分量をいずれも所定量増量 させ、これに AI および W を一定量添加した合金成分を選定した。

この MA 粉末の TG-DTA 測定を行ったところ、 600℃から 640℃付近にわずかな発熱変化が認め られた後、651.2℃に明瞭な発熱ピークが観測さ れ、さらに 930℃から 990℃付近まで緩やかな発 熱変化が見られた後、991.9℃に小さな発熱ピー クが確認された(図 2)。730℃から 930℃付近の 発熱変化に伴う DTA 曲線の基線変動については 不明であるが、XRD 図形との対応から、650℃で 加熱した粉末には Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の回折線が確認 されたため、上記前者の温度領域において Fe の 酸化(結晶化)反応が生じたものと考えられる。 一方、950℃で加熱した粉末の XRD 図には 930℃ 以下の熱処理後の粉末には認められない YAIO₃

(YAP)の結晶相が生成していたことから、上記 後者の発熱変化温度領域で YAP が析出すること がわかった。また、1200[°]Cで加熱した粉末には、 YAP に加えて Y₃Al₅O₁₂ (YAG) に帰属される結晶 相も存在することが判明した。



図2 AI 添加 ODS 合金粉末の加熱変化

4. まとめ

Ti および Y₂O₃の成分量をいずれも所定量増量させ、これに Al および W を一定量添加した合金成分 からなる Al 添加 ODS 合金粉末を製造し、それを Ar ガス雰囲気下で DTA 分析することにより、Y-Al 複合酸化物の析出挙動を捉えることができる in situ 測定が可能となった。

[口頭発表リスト]

- (1) N.Y. Iwata, Y. Ha, H. Izumi, A. Kimura, "In situ measurement of oxide precipitation in Al-added ODS alloy powders", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science -Interplay for Zero-Emission Energy-, 京都大学宇治キャンパス, 2018.9.3-5 (ポスター)
- (2) 松田和己, 重松実弥, 岩田憲幸, 木村晃彦, 「ODS 鋼メカニカルアロイング粉末中における Fe 基 BCC 固溶体の形成」, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 北九州国際会議場・西日本総合展示場, 2018.12.18-20 (ポスター)
- (3) 重松実弥,松田和己,岩田憲幸,木村晃彦,「メカニカルアロイング法により作製した ODS 鋼粉 末中における酸化物粒子の析出」,第28回日本 MRS 年次大会,北九州国際会議場・西日本総合展 示場,2018.12.18-20 (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¹,谷川博康¹,藪内聖皓²,橋冨興宣²,木村晃彦²

¹量子科学技術研究開発機構 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

量研では核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材として、低放射化フェライト鋼(F82H) の開発を進めている。このうち照射特性の評価手法のひとつである、複合イオンビームを用いたイオ ン照射実験では、主構成元素(鉄)イオン、ヘリウムイオンを同時に照射することができるため、核 融合中性子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、極微小硬さ試験による硬化挙動評価にほぼ限定されていた。近年、幅広いアプローチ(BA)活動 にて、共同研究による超微小試験技術(USTT)の開発が進められ、イオン照射材のような微小な試験 片においても、強度特性の評価が可能となってきている[1,2]。特に照射によって生じる延性劣化や脆 化の評価は、材料の寿命を考える上で重要であり、最終的にはその特性評価につなげることを目指し 研究開発を進めているところである。本共同研究では、この超微小試験技術のうち超微小引張試験に ついて、イオン照射したF82H 鋼に対して超微小引張特性の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。イオン照射実験は、京都大学の DuET 及び QST 高崎研の TIARA を用いて、300℃での照射を行った試片を用いた。超微小試験片の形状は平行部寸法 (約 1x10x0.8^µµm)の板状試験片であり、集束イオンビーム(FIB)加工装置にて作製した。さらに 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。図 1 にその手順の概略を示す。前年度同様に、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2にイオン照射された F82H 鋼の微小引張試験から得られた応力-ひずみ値の結果例を示す。引張 試験片は、イオン照射材の照射表面から深さ 0.5µm-1.3µm の部分を試験片平行部となる様に作製して いる。縦軸は強度を示しているが、照射量が高くなるにつれて最大応力が増加しており、微小硬さ試 験で得られている結果と同じく、照射量に伴い照射硬化量が上昇していることが確認できている。ま た昨年報告した米国 HFIR 炉で 5dpa 照射された F82H 鋼との結果とも、概ね傾向は一致していた。こ れらの結果は、F82H 鋼のマルテンサイトラスを数個程含んだ部分の強度を示しているものと思われ (ほぼ単結晶ともみなせる)、様々な強化因子が含まれるミリサイズ試験片からの引張特性とは定量的 には異なるが、微小変形に対するミクロ組織との対応関係がより理解しやすくなるものと期待される。 今後はさらに変形前後でのミクロ組織解析を進めるとともに、欠陥種毎の硬化への寄与について、こ れまで得られている微小硬さ試験から得られた照射硬化マップを参照しつつ、本手法の結果も含め明 らかにしていく予定である。

4. まとめ

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、FIB内での超微小引張試験を行った。 イオン照射材においても、マイクロサイズでの引張特性が評価できることが明らかとなった。今後は 照射温度・照射量依存について、これまでに得られてきている微小硬さからの硬化マップを参照しつ つ明らかにしていくとともに、微小な領域での強度変化と照射によって形成された欠陥組織(ヘリウ ム同時照射材を含む)との関係について明らかにしていく予定である。

[1] R. Kasada, et al., Fusion Eng. Des. 89 1637-1641 (2014).

[2] T. Miura, et al., Nuclear Materials and Energy 17, 24-28 (2018).







図 2 超微小引張試験にて得られたイオン照射された F82H 鋼の応力とひずみの関係

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1) M. Ando, et al., "Evaluation of tensile property for F82H steel by using micro-tensile testing method", The 5th Nuclear Materials Conference (NuMat2018), Oct. 2018, Seattle, WA, USA. (ポスター発表)
- (2) 安堂正己,他,"低放射化フェライト鋼(F82H)の照射特性評価--超微小試験技術による強度特性評価---",ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会(ZE研究会),2018年11月,京都大学エネル ギー理工学研究所.(ポスター発表)

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

¹福島工業高等専門学校 ²京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。これは福島第一原発などでの過酷事故の解析に有用と考えている。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する。

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。なお、ヘリウム イオンの注入は、中性子照射下で生じる、¹⁰B と熱中性子の反応、あるいは、⁵⁸Ni(n,γ)⁵⁹Ni(n,α)⁵⁶Fe の2 段反応による核変換生成ヘリウムの影響を考慮したものである。

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(JIB4000)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(左)に照射したままの微細組織を示す。数密度にして、4x10²³個/m³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である(他の試料も同様であ るが、焼鈍材に FIB 加工のみを行なった試料中に観察されるコントラストは弱く、かつ微細である)。

図1(右)に650℃及び750℃で、300秒から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650℃及び750℃の場 合に、それぞれ、8.5x10²²個/m³及び11nm、2.3x10²²個/m³及び18nmであった。



図1 照射まま、照射後 650℃及び 750℃で焼鈍(300s 保持)した試料の微細組織

図2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微細組織の概要を示す。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2 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 2 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 4x10²³ 個/m³ 程度から 1x10²² 個/m³ 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。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。さらに、転位ループの面積と数密度の積は、焼鈍によって大きく変化することは無かった(格子間原子の総数が著しく減少することは無かった)。

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2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。

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

中村揚¹, Lee Heun Tae¹, 近藤創介², 波多野雄治³, 木村晃彦⁴, 上田良夫¹

¹大阪大学工学研究科 ²東北大学金属材料研究所 ³富山大学水素同位体科学研究センター ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序論

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。そのため、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。しかしながら、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 わりに重イオンを照射し損傷を模擬して研究が行われている[1]。さらに、中性子照射環境下では、W が中性子吸収後に、β崩壊して Re が生じ、リテンションに影響を与えると考えられている。しかしな がら、高エネルギー重イオン照射損傷と中性子照射損傷の対応性については、まだ十分な理解ができ ていない。本研究では、W-Re 合金を用いて、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 程度模擬できるかを評価するための基礎データを得ることを目的とした。

2. 実験方法

W 試料として、純WとW-Re(最大5%)合金を 用いた。7×7×t1 mm 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 Fe³⁺を照射し損傷(最大 5 dpa、照射温度 573K)を形 成した。さらに東北大学金属材料研究所(大洗)に 設置された重水素プラズマ装置 (CDPS) にてプラズ マ照射を行い(照射温度:383K、フルエンス:~10²⁵ m⁻²)、TDS により重水素吸蔵量を調べた。また、原 子炉 (BR2) にて 563K で 0.06 dpa の照射を行った材 料についても、上記装置で重水素プラズマを照射し、 D 吸蔵量測定を行った。さらに、Re 濃度依存性を調 べるため、イオンビーム装置(HiFIT)でイオン照射 も行った(エネルギー:1keV、フルエンス:~10²⁴ m⁻²)。イオンビーム装置の方がエネルギーが高いた めに重水素吸蔵量は多くなる傾向がある。



3. 実験結果

図1に、損傷のないWとW-Re合金の重水素 リテンションの温度依存性を示す。この結果は、 イオンビーム装置によりイオン注入を行った結 果であり、プラズマ照射(0.11 keV)と比べて、 高いイオンエネルギー(1keV)での照射を行っ ていることから、リテンションもプラズマ照射 に比べ大きい傾向がある。従来から知られてい るように、タングステンでは、500 K 近傍でリテ ンションが最大となり、これは重水素が内部へ 拡散し、バルクに蓄積する効果であると理解さ れている。それ以上高い温度になると捕獲サイ トからの熱脱離の影響が現れて、リテンション は減少する。データ点は十分ではないが、概ね この様な傾向は W-Re 合金でも見られる。大きな 違いは、高温でのリテンションで、673K でのリ テンションは W-Re 合金の方が大きくなる傾向



があり、捕獲サイトの結合エネルギーが少し大きい可能性があり、今後さらに検討を進める。

図2に中性子照射試料、Fe³⁺照射試料および損傷無しのW-Re 合金試料のTDS による吸蔵量測定の 結果を示す。プラズマ照射温度は、タングステンで最も吸蔵量の多い温度領域である(563 K)。この 結果より、中性子照射材が最も高いリテンションを示し、次に鉄で照射損傷を与えた材料が高く、照 射損傷のない材料は最もリテンションが低い。このことから、中性子や高エネルギーイオンによる損 傷に主に水素同位体は捕獲されていることがわかる。また、非照射材やFe イオン照射材では、5%ま でのRe 添加量では、リテンションに大きな影響が見られない。一方で、中性子照射材では、Re 添加 材の方がリテンションが大きく減少する(約1/2)。まだデータが少ないため、最終的な結論を得るに 至っていないが、中性子照射材と高エネルギーイオン照射材で何らかの違いが生じている可能性があ るため、今後さらに研究を進める必要があると考えられる。

[国内学会発表]

- (1) 中村揚 他、「タングステンーレニウム合金における重水素吸蔵量」4Pp83、第35回プラズマ・核融合学 会年会、2018年12月、大阪大学
- (2) 山本 真大 他、「重水素と窒素の同時照射によるタングステンのスパッタリング評価」、3Da04、第 35 回プラズマ・核融合学会年会、2018 年 12 月、大阪大学
- (3) 大宅 諒 他、「中性子照射された W-Re 合金と K-doped W の水素同位体吸蔵特性」、第12回核融合エ ネルギー連合講演会、2018 年 6 月、滋賀県大津市
- (4) 上田良夫、「シンポジウム4: 炉心プラズマとダイバータの接点、4.材料の観点からの課題」、第12回核 融合エネルギー連合講演会、2018年6月、滋賀県大津市
- (5) Heun Tae Lee 他、「タングステン中の水素同位体交換」、日本原子力学会 2018 年春の年会、2018 年 3 月、2018 年 3 月、大阪大学

重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)を用いた 核物質探知のための放射線計測技術の高度化

三澤毅¹,高橋佳之¹,北村康則¹,石田和基²,増田開³,Mahmoud Bakr³ ¹京都大学複合原子力科学研究所,²京都大学大学院エネルギー科学研究科, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

重水素プラズマの慣性静電閉じ込め(Inertial Electrostatic Confinement; IEC)を利用した放電型装置は、 小型でしかも重水素のみを用いた D-D 反応により中性子を発生させることが可能でトリチウムのよう な放射性物質を用いない高出力中性子源として幅広く利用することができると考えられる。IEC を用 いた中性子とガンマ線の計測に関する研究は、地雷探知計測システムの開発から始まり、その後、IEC 装置の特性測定、核物質探知のための液体シンチレーション検出器を用いた新しい中性子検出技術の 開発、He-3 検出器を用いた中性子雑音測定技術の開発などを行い、爆薬探知や核物質探知といった危 険物探知装置の研究開発に関する知見を得てきた。現在、この装置から発生する高エネルギーの中性 子を核燃料物質に照射しその核分裂反応により発生する放射線(中性子とガンマ線)を計測し隠匿さ れた核物質を探知するための核セキュリティー関連の技術開発を行っている。IEC 装置の改良により 現在では、定常運転に加えてパルス運転が可能となった。また、検出器の開発も進み、中性子エネル ギーを弁別して測定することができる新しい検出器(張力準安定性流体検出器、TMFD)などが開発さ れており、その検出器を核物質探知に用いることを検討している。

本研究では、エネルギー理工学研究所において現在開発が進められている DD 中性子源装置としての IEC 装置を用いて、核物質探知や爆薬探知といった危険物探知装置の開発に向け、中性子源から発生する中性子やy線の特性を明らかにし、特に核物質探知の技術開発を行うことを目的とする。

2. 核物質探知のための基礎実験

コンテナやスーツケース等に隠匿された核燃料物質を検知する方法として、外部から中性子を照射 して核燃料の核分裂反応を引き起こし、それに伴って放出される放射線を計測する手法がある。申請

者らは閾エネルギー中性子解析法(Threshold Energy Neutron Analysis 法、TENA 法、図 1)を新たに考案し、 この手法を用いた核物質探査システムの開発を行ってお り、今年度はその開発のための基礎実験として IEC を用 いた DD 中性子源と張力準安定性流体検出器(TMFD, Tension Metastable Fluid Detector)と呼ばれる新しい検出 器、及び高濃縮ウランを組み合わせた実験を実施した。 TMFD 検出器は張力を印加したアセトンやデカフルオロ ペンタン等からなる液体センサー部分とし、予め設定し た閾値エネルギー以上の高エネルギー中性子が入射する と急速に中性子の運動エネルギーを失いそれに伴って液 体が突沸し、その突沸現象を検出することにより中性子



本研究では宇治での Cf-252 中性子源と IEC-DD 中性子源、TMFD 検出器組み合わせた実験を補完す るために、京都大学原子炉実験所に移設した IEC-DD 中性子源を用いて実験を行った。これは宇治で は規制上、核燃料物質を利用することが難しいためである。

3. 実験結果

実験では DD 中性子源から発生する単色の 2.45MeV の中性子をウランを含む体系に照射し、放出された中性 子を液体シンチレーション検出器で測定した。図 2 に信 号の波高分布を示す。図中の縦線から左側の信号をエネ ルギーが 2.45MeV より低い中性子による信号を含むも ので、DD 中性子源から放出された中性子にも起因する 信号となる。一方、右側の信号はエネルギーが 2.45MeV 以上の中性子に起因する信号であり、これはウランが核 分裂反応をすることにより発生した高エネルギーの核 分裂中性子によるものと考えられる。この高波高の信号 の有無により核物質を探知するのが TENA 法である。

本実験により TENA 法の原理的な有効性を確認する ことができたが、高波高成分は低波高のパイルアップに よっても発生することがわかってきたため、このパイル あることがわかった。現在、この波高信号をディジタル することにより中性子に起因する信号のみを除去する 方法を検討している。



4. まとめと今後の課題

IEC 中性子源と液体シンチレーション検出器を用いて TENA 法による核物質探知装置を開発するための基礎実験を実施し TENA 法の検証を行うことができた。低い波高成分のパイルアップを除去することが今後の課題であるが、近年開発された新しいディジタル波高収集装置を購入できる予算を別途確保することができることが決まったため、今年度中にその装置を導入して液体シンチレーション検出器のパイルアップ成分を除去する方法について実験的に検証する予定である。

[口頭発表リスト]

- (1) 高橋佳之、三澤毅、増田開, "ポータブル特定核物質検知システムの開発(III)、(2) 解析による 評価",日本原子力学会 2018 秋の大会、2018 年 9 月 5 日 ~7 日、岡山大学
- (2) Tsuyoshi MISAWA, Yasunori KITAMURA, Yoshiyuki TAKAHASHI,Kai MASUDA and Bakr A. Muhamoud,"Development of Portable SNMs Detection System with D-D Neutron Source based on Combination of Noise Analysis and Threshold Energy Neutron Analysis", 2018 IEEE Nuclear Symposium and Medical Imaging Conference, 10-17 Nov. 2018, Sydney, Australia (#2078 ポスター)

シンチレータを用いた中性子エネルギー分布計測のための 波形弁別手法の研究

高橋佳之¹, 三澤毅¹, 石田和基², 増田開³, Mahmoud Bakr³

¹京都大学複合原子力科学研究所,²京都大学大学院エネルギー科学研究科, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

原子炉や将来の核融合炉で得られる中性子ビームを利用した分析技術は、試料に含まれる多元素を 非破壊で分析定量することが可能で、農林水産関係試料、工業材料、鉱物等の環境試料、考古学試料 などゼロエミッションエネルギー研究に留まらない幅広い分野において極めて有効なツールとなって いる.このような中性子による分析技術のうち、中性子共鳴透過や吸収を利用した中性子共鳴濃度分 析法には、例えば最近では溶融燃料デブリに含まれるウランやプルトニウム同位体の非破壊定量分析 にも利用可能と期待される一方、試料への照射中性子や透過中性子のエネルギー分布を精度良く同定 することが求められるため、強力パルス中性子源と典型的には数十メートルにも及ぶ飛行距離を用い た中性子飛行時間(TOF)測定が必要とされる.

本研究の目的は、シンチレータ検出器による高速中性子計測技術を高度化して、現在専ら用いられ ている手法に比して遙かに簡易な中性子エネルギー分布計測法を開発し、核エネルギー利用の代表で ある中性子ビーム利用分析技術の応用範囲を格段に広げることにある.

本研究では、シンチレータ検出器を用いた中性子エネルギー分布計測における課題であるパイルア ップ(複数の低エネルギー中性子が、検出器の応答時間内に同時に入射した場合に、1つの高エネルギ ー中性子と誤って計測される現象)の実験的な定量評価と、これを解決する解析法の開発に取り組む. パイルアップ信号の計測・評価には、約2.5MeV に闌エネルギーを有し、これより高いエネルギーの中 性子を発生しない DD 核融合中性子源の利用が必須である.本研究では、エネルギー理工学研究所に おいて現在開発が進められている DD 中性子源装置としての IEC 装置を用いて、国内では他に類を見 ない 1E8n/sec に及ぶ強力な DD 中性子源を使用することとした.

2. 方法

現在高速中性子測定として一般的に使用されている有機液体シンチレータでは、シンチレータへの 中性子の入射による蛍光や燐光を計測、その波高値が入射中性子エネルギーに依存することを利用し て、波高分析によって簡便に中性子エネルギー分布を評価することができるが、複数の低エネルギー 中性子による発光が、その発光減衰時間内に同時に発生した場合には1つの高エネルギー中性子と誤 って計数される.このようなパイルアップによる影響は、入射中性子フラックスが高いほど顕著にな る.そこで、本研究では、高速中性子の計測に広く用いられている有機液体シンチレータに加えて、 最近海外メーカで製品化され、発光減衰時間が短いとされるためパイルアップの少ないと期待される 新奇な He-4 気体シンチレータを対象とし、以下の方法で研究を進める.

1) 波形弁別によるパイルアップ信号の除去: パイルアップ信号と高エネルギー中性子信号とは, 波高は同じでも波形に特徴的な違いが存在ずる. この違いを捉えることでパイルアップ信号を同定し て弁別する信号処理手法・回路を開発する.

2) DD 中性子源を用いたパイルアップの評価: DD 核融合中性子源は,約 2.5MeV に闕エネルギーを 有するため,この閾エネルギー以上に相当する波高値の信号はパイルアップ信号のみである.このこ とを利用してパイルアップ信号を抽出して計測することで,異なるシンチレータ間のパイルアップ特 性の比較や,開発する波形弁別手法の有効性の評価を行う.

3. 結果

検出器には、Arktis 社が開発した He-4 シンチレータを使用した。本検出器は、検出器付属の機器に よってデジタル処理した製品版のデジタル機と、特別に開発した光電子増倍管から直接信号を取り出 すアナログ機の2機が存在する(図1)。デジタル機では、ある閾値を設定し、信号がその閾値を超え た後、その信号を下回った間の時間(ToT 値)を計数し、中性子エネルギーに比例した信号を弁別す る。この閾値を高くすると、照射中性子のエネルギーが高いほど ToT 値の高チャンネル成分の比率が 高くなり、高エネルギー中性子の弁別が可能となる。

本研究では、アナログ機からによる測定回路系の構築を目的としているが、新奇の検出器であるた め、その検出器の特性を評価するため、アナログ機の測定に先立ち製品版のデジタル機とDD中性子 源を用いて実験を実施した。実験では、DD中性子源に加え、高エネルギー中性子を放出する Cf も使 用した。その結果、高チャンネル成分のカウント数は中チャンネル成分の数十分の1以下の比率しか なく、想定よりもバックグラウンドとの識別が難しいレベルの計数しか得られなかった。また、DD 中性子源の発生量を増加させると、パイルアップの影響により高チャンネル成分のカウント数が増加 し、ToT 値によりパイルアップの除去は難しいことが判った。しかしながら、He-4 検出器は有機液体 シンチレータに比べて、ガンマ線の影響が少ないため、アナログ機による解析を行うことで、有効な 検出器として使用できる可能性を確認することができた。



図1 He-4 シンチレータ検出器(上:アナログ機,下:デジタル機)

4. まとめと今後の課題

DD 中性子源を用いて、新しく開発された He-4 検出器の特性を評価するための基礎データを取得す ることができた。今後は中性子源の発生量を増加させるなど、様々な条件下における検出器特性を明 らかにし、さらにパイルアップの影響を除去するためのアナログ機による測定実験と解析手法、回路 系の構築を行う予定である。

[口頭発表リスト]

- (1) 高橋佳之、三澤毅、増田開, "ポータブル特定核物質検知システムの開発(III)、(2)解析による評価",日本原子力学会2018秋の大会、2018年9月5日~7日、岡山大学
- (2) Tsuyoshi MISAWA, Yasunori KITAMURA, Yoshiyuki TAKAHASHI,Kai MASUDA and Bakr A. Muhamoud,"2018 IEEE Nuclear Symposium and Medical Imaging Conference, 10-17 Nov. 2018, Sydney, Australia (#2078 ポスター)

バイオリファイナリーのためのセルラーゼ糖質結合モジュー ルとリグニンの相互作用の超高感度NMRによる解析

渡辺隆司¹,西村裕志¹,徳永有希¹,岸本崇生²,永田崇³,片平正人³ ¹京都大学生存圏研究所,²富山県立大学工学部,³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

木質バイオマスの三大主成分の一つ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とされている。木質バイオマスからグルコースを生産する手法として、セル ラーゼを用いた酵素糖化が行われているが、セルラーゼが木質バイオマスの別の三大成分であるリグ ニンへ吸着し、糖化効率が下がることによりグルコースの生産性が激減することが問題となっている。 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の分子間相互作用様式を精確に明らに することで、吸着メカニズムを解明する必要がある。セルラーゼは、糖質結合モジュール(CBM)及 び酵素ドメインから構成されており、そのうち CBM が、セルロースへの吸着のみならず、リグニンへ の吸着をも担っていることが知られている。したがって、CBM とリグニンとの相互作用について、原 子分解能におけるメカニズム解明が求められる。本研究では工業的に主要な糸状菌 *Trichoderma reesei* 由来 CeI7A の CBM1 に着目し、リグニンとの相互作用を超高感度 NMR により解析した。将来的には 得られた知見に基づいて、リグニンによる CBM ーセルロース間相互作用の阻害を抑制することで、セ ルロースを有効に活用する方法を開発することを目指している。

2. 方法

安定同位体 ¹³C,¹⁵N 二重標識化及び ¹⁵N 標識化した CBM1 を調製した。まず、His タグ-CBM1-GFP 融 合タンパク質を大腸菌により発現し、菌体破砕液の可溶性画分から Ni²⁺アフィニティカラムクロマト グラフィー及び陰イオン交換カラムクロマトグラフィーを行うことで単離した。引き続き、配列特異 的プロテアーゼにより His タグ及び GFP を CBM1 から切除し、陽イオンクロマトグラフィーにより CBM1 を単一標品として得た。[¹³C,¹⁵N]CBM1 を用いて各種他核多次元 NMR 測定、さらに主鎖帰属解 析を行い、主鎖 ¹³C,¹⁵N の化学シフト値を得た。[¹⁵N]CBM1 は、スギまたはユーカリ由来のリグニン (MWL)、またはセロヘキサオースとの結合部位を明らかにするため、NMR 滴定実験に供した。NMR 滴定実験では、2D¹H-¹⁵N SOFAST-HMQC スペクトルを測定し、CBM1 の各アミノ酸残基について主鎖 アミド基 ¹H^N, ¹⁵N の化学シフト値の変化量(それぞれ Δδ¹H^N, Δδ¹⁵N)を得た。さらに、化学シフトパー ターベーション値($\Delta \delta = \sqrt{(0.17\Delta\delta N)^2 + (\Delta\delta H^N)^2}$)を算出した。各滴定剤について、 $\Delta \delta$ の平均値を求め、 $\Delta \delta$ が平均値より大きい残基< $\Delta \delta$ が(平均値+標準偏差)より大きい残基<>ジグナルが消失した残基の順 番で滴定剤との相互作用が大きいものとした。

3. 結果及び考察

[¹³C,¹⁵N]CBM1の主鎖帰属解析により36残基(Pro2残基)中27残基の主鎖¹³C,¹⁵Nの化学シフト値 を得た。この化学シフト値を用いてTalos+プログラムの計算を行い、β鎖が3つあることが予測された (β1: C8-G10; β2: T24-V27; β3: Y32-L36)。この結果は、以前構造が報告されたCBM1(PDB:2CBH)と 良く一致した。NMR 滴定実験では、主鎖アミド基¹H^N,¹⁵Nの化学シフト値が得られた上記の27残基を 解析の対象とした。

スギ MWL、ユーカリ MWL、セロヘキサオースそれぞれについて、相互作用に関わる CBM1 のアミノ酸残基を同定した。シグナルが消失または大きな Δδ 値をもつアミノ酸残基を CBM1 の構造上にマッピングした。その結果、リグニンと糖で共通する結合部位、またリグニンと糖で異なる結合部位が存在することが明らかとなった。まず、スギ MWL、ユーカリ MWL とセロヘキサオースは共通して、

CBM1 のクレフト(T17, V18, T24)及び CBM1 の平滑面(H4, G6, Q7, I11, L28, N29, Q34, L36)を中心に結合することが明らかとなった[図 1](論文発表リスト 1)。後者の平滑面には、構造上 3 つの Tyrが存在することから、Tyr 側鎖の芳香環が結合に関与することが強く示唆された。一方、スギ MWL、ユーカリ MWL とセロヘキサオースとで異なる結合部位については、CBM1 の N29 と Q34 がセロヘキサオースとの結合に選択的に関与し、G6 及び Q7 が MWL との相互作用に顕著に関与することが示された[図 2](論文発表リスト 1)。

今回、セロヘキサオースは CBM1 上のクレフト及び 平滑面に選択的に結合し、スギ MWL とユーカリ MWL はクレフト及び平滑面のみならず、その他の様々な表 層アミノ酸残基と相互作用する、ということが明らか となった [図 3]。さらに、スギ MWL とユーカリ MWL に対する CBM1 の相互作用部位の比較からは、スギ MWL の方が、ユーカリ MWL よりも CBM1 上の広い 表層アミノ酸残基と相互作用することがわかった [図 3] (論文発表リスト1)。

本研究では、安定同位体標識法を用いた他核多次元 NMR 法を木質バイオマスの分解に重要なセルラーゼ に適用した。我々のアプローチは、共存するリグニン との非生産性結合を介した不活化を受けずに、多糖に 対して高効率に作用できるような高活性酵素の開発、 及びそのための基盤理論とデザイン法の確立に向け た指針を与えることができる、強力な戦略となると確 信する。

[論文発表リスト]

(1) Tokunaga, T., Nagata, T., Suetomi, T., Oshiro, S., Kondo, K., Katahira, M., Watanabe, T. "NMR Analysis on Molecular Interaction of Lignin with Amino Acid Residues of Carbohydrate-Binding Module from *Trichoderma reesei* Cel7A", *Sci. Rep.*, *in press*, 2018. 2019 年 2 月にプレス発表を予定

[口頭発表リスト]

- (1) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司, Trichoderma reesei 由来 Cel7A の CBM1 がリ グニンに吸着するメカニズムの解析,セルラーゼ研究会第 32 回大会,平成 30 年 7 月 13-14 日,長野 県佐久平プラザ 21
- (2) Tokunaga, Y., Nagata, T., Kondo, K., Katahira, M., Watanabe, T., NMR analysis of Non-productive Binding of Carbohydrate Binding Module of Cellobiohydrolase with Lignin, The 3rd Asia Research Node Symposium on Humanosphere Science, 平成 30 年 9 月 25-27 日, National Chung Hsing University, Taiwan (ポスター)
- (3) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司, NMR 法によるリグニン-セルラーゼ糖質結合 モジュール間吸着の解析, 第 63 回リグニン討論会, 平成 30 年 11 月 1-2 日, 東京農工大学(ポスタ ー) 優秀ポスター賞を受賞
- (4) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司,¹³C ラベル化リグニンオリゴマーモデルを用 いたセルラーゼ糖質結合モジュールとの相互作用解析,第69回日本木材学会大会,平成31年3月 14日-16日,北海道函館アリーナ



図3 リグニンまたは糖に対するCBM1の結合部位

Towards an Innovative Micro-Grid for Rural Electrification in Cambodia

Vannak Vai¹, Long Bun¹, Hideaki Ohgaki², Sokchea Am¹, Oudaya Eth¹, Kimsrornn Khon¹ ¹Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia, Phnom Penh, Cambodia ²Institute of Advanced Energy (IAE), Kyoto University, Kyoto, Japan

1. Introduction

The energy consumption is continuously increasing year by year due to the growth of population and economic conditions. Energy needs have raised concerns regarding fossil fuel depletion and global warming issues, this leads our societies to search for alternative energy sources. Recently, many Solar PV based small home systems (SHSs) have been installed, especially in rural villages in developing countries. However, observations have reported these systems could not make significant improvement in economic growth in villagers. One main problem on these SHSs is its too small power generation to promote economic activities. Therefore, sharing the individual power between neighborhood system, so-called micro-grid, could be better scheme. An innovative micro-grid which rely on renewable energy sources as an alternative for rural electrification should be developed. To design a micro-grid system for rural village in Cambodia data acquisition on the available resources and consumption behavior have to be monitored. A model of LV micro-grids for a rural household has been developed to challenge the current issues of rural electrification under this project.

2. Methodology

This project aims at designing the LV micro-grid for rural electrification with the following objectives; 1) to design a radial topology with conductor use minimizing by shortest-path algorithm and 2) to size distributed generations and battery storage by iterative technique. Figure 1 presents the several steps of method to achieve the purpose of project.



Figure 1: Stages of method under project design

A radial LV micro-grid system consists in feeders going from a main source to several electrical poles. Each household is connected to the pole. This part is to build the LV micro-grid topology of a non-electrified area, ensuring the minimization of the conductor usage. For this purpose, the shortest path algorithm is applied. The shortest path problem consists in finding a path between poles and households so that the sum of line's length is minimized.

A battery storage is proposed to install at distributed generations (DGs) placement. This battery is to charge the energy during the moments where reverse power flows to main source (i.e. DGs), and to discharge when the main source must supply the households. For each hour of the year, the power of charge and discharge of the battery is computed so as to remove the reverse power floes at the main source.

3. Test system and Simulation results

3.1. Test system and Hypothesis

An example of test system has been developed to be a case study which is located in rural village. The households are supplied by a 230 V main source from the 1st bus to 61th buses. The total active power is 13 kW with PF of 0.95 which are taken from normal distribution with a mean of 0.4 kW and a standard deviation of 0.05 kW. A classical conductor size is 50mm² from main line and 2.5mm² from pole to households. Some inputs parameters as hypothesis testing are required in order to validate the proposed method. With this hypothesis, six 1 kWp-PV units with random location have been assumed, load curve is taken from local measurement and is used as normalized curve, NASA source is used for PV curve.

3.2. Simulation results

The radial LV micro-grid topology is performed by using the shortest path algorithm. Figure 2 presents the optimal



topology with distributed generations and battery storage.

The histogram of power at man source and battery storage which

Figure 2: Optimal radial topology of micro-grid

are obtained by iterative technique, is shown in figure 3. Figure 3 (left) shows a histogram of annual power at main source in case of non-connected PV-battery storage; the active power at that bus is about 15 kW. But there is some negative value at main source due to connection of PVs as depicted in figure 3 (middle). To eliminate that negative value, that means the reverse energy flow to main source, the battery storage is investigated and integrated at main source placement. As shown in figure 3 (right), the negative amounts have been stored in battery storage by applying the iterative technique. The active power at main source has thus been reduced to 11 kW.



Figure 3: Histogram of active power at main source (DGs) placement

4. Conclusion

The LV micro-grid with distributed generations and battery storage have been developed with test system as rural village in this project. The radial topology is realized by using shortest path algorithm and selected conductor process which aim at searching for conductor usage minimizing while respecting to voltage and current constraints. Moreover, the sizing of distributed generations and battery storage have been developed to avoid the reverse flow to main source and to increase also the autonomous operation time of system. Additionally, this proposed method will be useful for distribution system operators and designers before making a project on micro-grid design.

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¹,山口芳明¹,吉岡聰¹,松村晶¹,藪内聖皓²,木村晃彦²

¹九州大学工学研究院 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

材料中に入射した高速重イオンは、殆どの運動エネルギーを電子励起により失い、高密度電子励起 損傷に起因する柱状照射欠陥(イオントラック)をイオン飛跡に沿って形成する。核燃料や核変換処 理材料として重要な UO₂、立方晶安定化ジルコニア(YSZ)および CeO₂等の蛍石型酸化物は、高密度電 子励起損傷に対して優れた耐性を有するが、イオントラック形成に要する電子的阻止能の閾値は材料 によって異なることが報告されている。本研究では、セリアおよび YSZ 中のイオントラックの構造と 蓄積過程を透過電子顕微鏡法により観察し、トラック形成効率や蓄積過程の電子的阻止能依存性の検 討からイオントラック形成を支配する材料学的因子について検討することを目的とした。

2. 実験方法

CeO₂焼結体、8 mol%Y₂O₃-ZrO₂焼結体および 9.8 mol%Y₂O₃-ZrO₂単結晶試料に日本原子力研究開発機 構のタンデム加速器を用いて 100 MeV Kr, 200 MeV Xe および 340 MeV Au イオンを 3×10¹¹~1×10¹⁵ cm⁻² の範囲で室温にて照射した。これらのイオン照射に伴う電子的阻止能は、観察を行った試料表面近傍 において 17 keV/nm (100 MeV Kr)、27 keV/nm (200 MeV Xe)、および 37 keV/nm (340 MeV Au)である。 照射試料を電子顕微鏡観察に適する薄膜試料に加工し、九州大学超顕微解析研究センターの電子顕微 鏡 (ARM-200F および JEM-2100HC)を用いて観察した。

3. 結果および考察

CeO₂および YSZ のいずれの試料においても、イオントラック中心領域はデフォーカス条件によって コントラストが反転するフレネルコントラストとして観察されるが、蛍石構造は保持されていた。こ のことはいずれの試料でもイオントラック中心領域の原子密度が低下していること(すなわち、空孔 に富んだ領域であること)を示している。一方、フレネルコントラストのサイズを 200 MeV Xe イオン 照射の場合で比較すると、YSZ 中のトラックサイズ(直径 1.5 nm)は CeO₂(直径 2.2 nm)よりも小 さかった。イオントラック密度の蓄積過程を照射量に対してプロットすると、いずれも照射量に伴っ て増大し、高照射量で飽和した。この蓄積過程をイオントラック形成効率と電子励起損傷の重畳に伴 う回復を考慮したモデルによりフィッティング解析を行った。図 1 は、高密度電子励起損傷からトラ ックが直接形成されると仮定したモデルでフィッティング解析を行った結果である。概ね実験結果を 再現できているが、YSZ の電子的阻止能が低い場合には直接形成精度良く再現ができていない。YSZ では電子励起損傷による直接形成項に加えて、電子励起損傷の重畳に伴うトラック形成項を加えるこ とで再現することができた。フィッティングから得られたトラック形成効率および回復を誘起する断 面積は、いずれの試料でも電子的阻止能値と共に増大したが、両者を比較すると YSZ は CeO₂よりも 著しく小さい値を示した。以上の結果は、YSZ の方が CeO₂よりも電子励起損傷からの回復が起こり易 いことを示している。このような回復過程の違いは、YSZ 中の酸素イオン副格子の空位が関与してい る可能性が高いと考えられる。



Fig. 1. Fluence dependence of the areal density of ion-tracks in CeO_2 and yttria-stabilized cubic zirconia irradiated with various kinds of swift heavy ions.

[口頭発表リスト]

- (1) 吉岡聰、山口芳明,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 起された複酸化物中の不規則配列の XAFS 解析"、ゼロエミッションエネルギー拠点研究会(ZE 研究会)副題:原子力材料と寿命評価、平成30年11月27日~28日、京都大学
- (2) *Y. Yamaguchi, T. Yamamoto, S. Yoshioka, K. Yasuda, S. Matsumura, S. Takaki and N. Ishikawa, "Structure and Accumulation of Ion Tracks in YSZ Induced by High Density Electronic Excitation",第28回日本MRS年次 大会シンポジウム"Innovative Materials Technologies using Ion Beams" (国際シンポジウム)、平成30年12月 18~20日、北九州国際会議場

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¹,原田敦史²,中田栄司³

¹岡山大学・大学院ヘルスシステム統合科学研究科 ²大阪府立大学・大学院工学研究科 ³京都大学・エネルギー理工学研究所

1. 緒言

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 (J. Control. Release 2011, 149, 190) もあるが、有機色素類も含まれている (Ultrasonics 2012, 52, 490)。 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。

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、外部刺激に応答して ROS 生成を引き起こす物質をエンドソーム内に内包される方法が挙げられる。この方法では、エンド ソーム膜の不安定化に必要な最小限の ROS 生成を引き起こすことにより、細胞に大きなダメージを与 えることなくエンドソームからの目的物質の脱出だけを誘導することができる。そこで、本研究では、 超音波と音増感剤とエンドソーム局在性分子の組み合わせでエンドソーム破壊(そして細胞質内への 物質導入)を起こす方法について検討する。この方法では、目的分子がエンドソーム内局在後に超音 波照射するとエンドソーム脱出(細胞質内拡散)する機構を想定している。本年度はドラッグデリバ リーのキャリアになりうるミセル複合体を題材として、この方法を確立することを目的とする。

ミセル複合体の細胞質内導入の誘導は可視光あるいは紫外光で行うことも可能であるが、in vivo に応用する場合に、光の到達深度に問題があり生体組織の深部への適用が難しい。本研究のように超音波で細胞質内分子導入を誘導することができれば、深部における治療が可能となる。

2. 実験

1) 超音波依存的な音増感剤搭載ミセルの細胞内導入

生分解性・両親媒性のポリマーからなるミセルに細胞膜透過性ペプチド(CPP)と音増感剤を融合させたものを調製した。ミセルの疎水コアに融合可能なように、疎水性の音増感剤(rose Bengal; RB)と、 疎水性配列部分をもつ CPP(L7EB1)を用いた。このミセル複合体を HeLa 細胞に投与し、3時間のインキュベーション後に15分間超音波照射(1 MHz, duty cycle 30%, 0.3W/cm²)を行い、その細胞質内への 拡がりを蛍光顕微鏡により観察した。

2) 超音波依存的な細胞内への薬剤輸送

上記のミセル複合体にドキソルビシンやクルクミン等の薬剤を搭載し、搭載の度合を蛍光や吸光度 により確認した。この複合体を HeLa 細胞に投与し、3時間のインキュベーション後に超音波照射を行 った。超音波照射の48時間後に Cell Counting Kit-8 (Dojindo)を用いて細胞増殖抑制効果を調べた。

3. 結果と考察

1) 超音波依存的な音増感剤搭載ミセル複合体の細胞内導入

音増感剤搭載ミセル複合体の音増感剤部分を数種類変えて、超音波依存的な細胞内導入を蛍光顕微 鏡により観察したところ、RB 搭載ミセル複合体がその目的に適していることが分かった。図1に RB 搭載ミセルの超音波依存的な細胞内導入の結果を示す。図1では、超音波照射に伴い、主に細胞質内に RB が拡がっていることがみられる。 ZE30B-1



図1. 超音波依存的な音増感剤搭載ミセルの細胞内導入

2) 超音波依存的な細胞内への薬剤輸送

音増感剤搭載ミセル複合体にドキソルビシン(DOX)やクルクミン(CUR)などの薬剤をさらに搭載したものを作り、HeLa細胞に投与し、超音波照射を行った。超音波照射の48時間後に細胞数を調べてみると、薬剤および超音波依存的な増殖抑制効果がみられた。ミセル複合体を含まないControl条件をみると、超音波そのものによる増殖抑制効果もでてしまっているが、DOXやCURを搭載したミセルと非搭載ミセルとを比べると、薬剤依存的な効果が見られる(図2)。



図2. 超音波依存的な薬剤輸送に基づく細胞生存度の比較

以上により、本年度の研究では、音増感剤を用いて超音波依存的に高分子ミセルを細胞質内に届け、 ミセルに搭載した薬剤に届ける方法の基盤ができた。今後、この方法を最適化し、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を目指す。

[発表リスト] (ポスター発表)

- (1) Mizuki Kitamatsu and Takashi Ohtsuki, "Cytoplasmic delivery of a peptide modified with a sonosensitizer by using ultrasound." 35th European Peptide Symposium, 26-31 August 2018, Ireland.
- Atsushi Harada, Eiji Nakata and Takashi Ohtsuki, "Confirmation of the process of internalization by using ultrasound-enhanced cell-internalization" The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 3-5 September 2018, Kyoto.
- (3) 長弘翔太・渡邉和則・松浦英次・大槻高史、超音波依存的な細胞質内への薬剤輸送法の開発、第 12回バイオ関連化学シンポジウム、大阪、2018年9月9~11日
- (4) Mizuki Kitamatsu and Takashi Ohtsuki, "Development of Apoptosis-Inducing Peptides Activated by External Stimuli" 10th International Peptide Symposium, 2-7 December 2018, Kyoto.

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

佐藤慎一¹, 八塚研治¹, Pe Kathleen¹, 中田栄司², 森井孝² ¹京都大学化学研究所 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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。



RNA 蛍光標識法

これまでに申請者は、種々の蛍光波長で標的 RNA を検出可能な小分子蛍光プローブの開発を行って きた [*Chem. Commun.* 2011]。このアプローチでは、まず、蛍光クエンチャーBHQ1 分子に親和性を有 する RNA アプタマーを選出する。この RNA アプタマーは、BHQ1 により消光されている「蛍光基– BHQ1 プローブ」の BHQ1 部分に結合し、BHQ1 のクエンチャーとしての機能を無効化することで、 プローブの蛍光を回復させる。BHQ1 は幅広い波長領域の蛍光を消光する性質を持つため、様々な「色」

の蛍光で標的 RNA アプタマーを蛍光標識するこ とが可能となった(図1)。また申請者は、この RNA 標識法を哺乳動物細胞内で任意の mRNA を 観察可能な方法へと改良した[*ACIE* 2015, *Chem. Commun.* 2018] (図2)。本研究では、BHQ1 認識 RNA アプタマーにタンパク質認識能を付与するこ とで、生細胞内における内在性タンパク質検出法 の開発を目指した。



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

ZE30B-2

2. 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。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(図3)。

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。In vitro selection において、 β ア クチンタンパク質に結合する RNA アプタマーの溶 出は、抗 β アクチン抗体を利用した。 β アクチンタ ンパク質の N 末端側と C 末端側を認識する 2 種類



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

の抗体を利用した In vitro selection により、それぞれ異なった配列を持つ RNA アプタマーを取得する ことができた。得られた 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。

: 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、<u>共同利用機器 MALDI-TOF マ</u> <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。また、N 末端側と C 末端側 を認識する抗体を利用した In vitro selection により得られた RNA アプタマーは、それぞれ βアクチン タンパク質の異なった領域を認識することが確認され、本方法により標的タンパク質を部位選択的に 蛍光標識できることが確認できた。

液体金属中の垂直円柱バンドル発熱体の 自然対流熱伝達に及ぼすワイヤスペーサの影響

畑幸一1, 劉秋生1, 中嶋隆2

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

液体金属中のワイヤスペーサを付加した N_x×N_y本組垂直円柱バンドル発熱体における自然対流熱伝 達に及ぼすワイヤスペーサの影響の正確な理解は、液体金属冷却高速炉の正常運転時及び強制循環ポ ンプ停止時の崩壊熱除去過程時において、炉心及び垂直円管構造を持つ熱交換器の受動安全評価や設 計等に重要である。ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体の自然対流熱伝達を記述し得るこ とを確かめた理論モデルを用いて、広い発熱率の範囲で自然対流熱伝達に及ぼすワイヤスペーサ、燃 料ピンとワイヤスペーサの隙間、ワイヤスペーサの巻きピッチ、直径の影響を計算機実験により解明 し、ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を導出する⁽¹⁾。

2. ワイヤスペーサを付加しない単一垂直円柱発熱体における自然対流熱伝達表示式

著者等は、これまでに求めたワイヤスペーサを付加しない単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱 伝達表示式を先ず示す。これらの表示式は、実験結果及び理論解析結果を 20%以内の誤差で表示可能 である。

·局所自然対流熱伝達表示式⁽²⁾

$$Nu_{z} = \left[1 + \frac{C}{\left(Ra_{z}^{*}\right)^{0.2}} \left(\frac{z}{D}\right)^{0.86}\right] Ra_{f}^{0.2}(1), C = 0.85 \left(\frac{Pr}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr}\right)^{-0.2}(2), Ra_{z}^{*} = Gr_{z}^{*}Pr(3), Gr_{z}^{*} = \frac{g\beta qz^{4}}{\lambda v^{2}}(4), Ra_{f} = \frac{Gr_{z}^{*}Pr^{2}}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr}$$
(5)

·平均自然対流熱伝達表示式⁽²⁾

٦

$$Nu_{av} = \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86 \left(Ra_{L}^{*}\right)^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] Ra_{f,L}^{0.2}(6), \quad C = 0.85 \left(\frac{Pr}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr}\right)^{-0.2}(7), \\ Ra_{L}^{*} = Gr_{L}^{*}Pr(8), \\ Gr_{L}^{*} = \frac{g\beta qL^{4}}{\lambda v^{2}}(9), \\ Ra_{f,L} = \frac{Gr_{L}^{*}Pr^{2}}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr} (10)$$

3. 理論解析

Г

理論解析体系螺旋ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体の配置図を Fig. 1 に示す。発熱体 直径 D=7.6 mm、加熱部長さ L=200 mm、L/D=26.32、ワイヤスペーサギャップ (0~1 mm)、ピッチ (100~200 mm)、直径 ($d=1\sim2$ mm)において、熱流束 $q=1\times10^4\sim7\times10^6$ W/m²の等熱流束条件で、層流自然対流理論モ デルを用いて理論解析を行った⁽¹⁻⁵⁾。発熱体に接する第1セル巾(Δr)_{out}には 0.4 mm を与えた⁽¹⁻⁵⁾。

4. ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体における局所発熱体表面温度

代表例として、ワイヤスペーサ(d=1.2 mm, gap=0.2 mm and pitch=165 mm)を付加した単一垂直円柱発 熱体について、熱流束 $q=2\times10^5$, 1×10^6 , $2\times10^6 \text{ W/m}^2$ の理論解析結果を局所発熱体表面温度の液温から上 昇分{(T_s) $_{\theta,z}$ }_{ws}- T_L と加熱長さ z の面上に q、加熱部周角度 θ をパラメータとして Fig. 2 に示す。ワイヤス ペーサを付加しない単一垂直円柱発熱体の理論解析結果も比較の為に•付黒実線で示す。q を固定する と、 θ =5°(ix=1)の局所発熱体表面温度—は、z が長く成る程大きく成り、上昇割合は加熱開始点から 30 mm までは急峻であるがそれ以後は緩やかである。この表面温度分布は、ワイヤスペーサを付加しない 分布とほぼ一致している。z が 83mm に至ると発熱体表面近傍にワイヤスペーサが現れる為に突如再び 急上昇し(狭隘流路による熱伝達)、z=89mm で最大値を取り急減少し z=112mm において最小値と成り その後 z が長く成る程緩やかに大きく成る。ワイヤスペーサを通過後の表面温度分布は、ワイヤスペ ーサを付加しないものと比較すると浮力駆動流れの乱れにより多少小さく成る。 θ が 10°大きく成る毎 に、表面温度分布の突如再び急上昇し始め位置zは4.58mm 毎長く成る。再び急上昇する温度巾は、qが大きく成る程大きい。 $q=1\times10^6 \text{ W/m}^2$ の理論解析結果でz=25, 99, 199 mm の $r-\theta$ 面の液温コンター図を Fig. 3 に示す。垂直円柱発熱体周りの液温は、発熱体から離れる程低く、z が長く成る程高く成る事が 観察される。

5. ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体における平均ヌッセルト数(Nuay)ws

ワイヤスペーサ(d=1.2 mm, gap=0.2 mm and pitch=165 mm)を付加した単一垂直円柱発熱体について、 修正レーリー数($Ra_{f,L}$)_{w-s}[=(Gr_L^*)_{w-s} $Pr^2/(4+9Pr^{1/2}+10Pr$)]=3.06×10⁴~3.15×10⁷($q=1\times10^4$ ~7×10⁶ W/m²)で理論解 析を行い、平均ヌッセルト数(Nu_{av})_{w-s}を($Ra_{f,L}$)_{w-s}に対して Fig. 4 の面上に×印で示す。ワイヤスペーサを

ZE30B-3

付加しない単一垂直円柱発熱体の理論解析結果 Nuav を〇印、(6)式から求まる値を〇付赤破線で示す。 ワイヤスペーサを付加した理論解析結果(Nuav)wsは、ワイヤスペーサを付加しない単一垂直円柱発熱体 表示式(6)式から求まる値より大凡 6.67%低く、理論解析結果〇印とほぼ一致している。ワイヤスペ サを付加した単一垂直円柱発熱体の理論解析結果は次式で表示出来る。

$$\left(Nu_{av}\right)_{w-s} = C_{I} \times \left(Ra_{f,L}\right)_{w-s}^{n} \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86\left\{\left(Ra_{L}^{*}\right)_{w-s}\right\}^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] \left(Ra_{f,L}\right)_{w-s}^{0.2} \quad (11), \text{ where } C_{I} = 0.8704 \quad (12), n = 0.003095 \quad (13)$$

この表示式(11)は、ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体の理論解析結果(Nuay)ws を広い範囲 の(RafL)ws=3.06×104~3.15×107において、-2.74~1.63%以内の誤差で表示する。

6. (Nu_{av})_{w-s}に及ぼすワイヤスペーサのギャップ、ピッチ、直径の影響

ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体について、q=1×10⁶ W/m²の等熱流束条件で、ワイヤ スペーサギャップ (0~1 mm)、ピッチ (100~200 mm)、直径 (d=1~2 mm)において理論解析を行った。Figs. 5~7 に示す様に、ワイヤスペーサを付加した理論解析結果(Nuav)wsは、ワイヤスペーサを付加しない単 -垂直円柱発熱体の理論解析結果 Nu_{av}よりも 0.88~4.59%小さい。

7. 結言

E

120

ワイヤスペーサを付加した単一垂直円柱発熱体、直径 D=7.6 mm、加熱部長さ L=200 mm、L/D=26.32 で、ワイヤスペーサギャップ (0~1 mm)、ピッチ (100~200 mm)、直径 (d=1~2 mm)において、熱流束 $q=1\times10^4~7\times10^6$ W/m²の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデル⁽¹⁻⁵⁾を用いて理論解析を行い、ワイヤ スペーサを付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を導出した(1)。



参考文献

[1] Hata, K., et al., Nuclear Engineering and Design, **341**, pp. 73-90, 2019. [2] Hata, K., et al., Mechanical Engineering Journal, 1, (1), pp. 1-12, 2014. [3] Hata, K., et al., Mechanical Engineering Journal, 3, (3), pp. 1-16, 2016. [4] Hata, K., et al., Journal of Heat Transfer, 139, pp. 032502-1-11, 2017. [5] Hata, K., et al., Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science, DOI: 10.1115/1.4042356, pp. 1-15, 2018.



Fig. 1 Schematic diagram of a test vessel with a 7.6mm diameter heated cylinder with helical wire spacer.

Fig. 3 Contour of liquid temperature of the r- θ plane on z=25, 99 and 199 mm from the leading edge of the heated section for a vertical single cylinder with helical wire spacer (d=1.2 mm, gap=0.2 mm and pitch=165 mm) at $q=1\times10^6$ W/m²



Fig. 4Theoretical solutions of $(Nu_{av})_{w-s}$ for a vertical single cylinder with helical wire spacer (d=1.2 mm, gap=0.2 mm and pitch=165 mm) with Eq. (11) and those of Nu_{av} for vertical single cylinder without helical wire spacer with authors' correlation, Eq. (6).



Fig. 2 $\{(T_s)_{\theta,z}\}_{W-s}$ - T_L for a vertical single cvlinder with helical wire spacer (d=1.2mm, gap=0.2 mm and pitch=165 mm) versus z at θ =5°-175° and q=0.2-2 MW/m².

single cylinder with helical wire spacer (d=1.2 mm and pitch=165 mm) vs. gap at $(Ra_{f,L})_{w-s}=3.248\times10^{6}$.

single cylinder with helical single cylinder with helical wire spacer (d=1.2 mm and gap=0.2 mm) vs. pitch at $(Ra_{f,L})_{w-s}=3.248\times10^{6}$

Fig. 5 $(Nu_{av})_{W-s}$ for a vertical Fig. 6 $(Nu_{av})_{W-s}$ for a vertical Fig. 7 $(Nu_{av})_{W-s}$ for a vertical wire spacer (gap=0.2 mm and pitch=165 mm) vs. d at $(Ra_{f,L})_{w-s}=3.248\times10^6$.

RNA に結合する機能性ペプチドの開発

渡邊なつき¹, Colin A. Smith², 永田崇³,

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

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

1. 背景

近年、RNA が多くの遺伝子の発現を制御していることが明らかとなると、RNA が創薬のターゲット として注目されている。そこで、RNA の働きをコントロールすることができれば、植物や微生物の遺 伝子発現をコントロールできることが期待される。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、RNA に結合する人工ペプチドにより遺伝子発現 をコントロールする基盤技術を確立することを目的としている。

HIV-1 のゲノム RNA は、宿主細胞の核内で転写された後、Rev タンパク質がゲノム RNA の Rev Responsive Element (RRE) とよばれる領域に結合することによって、核外に輸送されることが知られて いる。この RRE の RNA 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おり、タンパク質と RNA の相互作用の代表的な例であり、様々な研究がおこな われている。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一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できると 考えている。

(a)

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)を大量 発現した。さらに、NMR 測定のため に¹⁵NH₄Cl を含む最小培地を用いて

WT	MATRQ			RQRAAAA
R35G	MATGQ			RQRAAAA
N40V	MATRQ 35			RQRAAAA
GV	MATGQ	ARRVRI 40	RRWRE 45	RQRAAAA
	WT R35G N40V GV	WT MATRQ 35 R35G MATGQ 35 N40V MATRQ 35 GV MATGQ 35	WT MATRQARRNRH 35 R35G MATGQARRNRH 35 N40V MATRQARRVRH 35 GV MATGQARRVRH 35 40	WT MATRQARRNRRRRWRE R35G MATGQARRNRRRRWRE 35 40 45 N40V MATRQARRVRRRWRE 35 40 45 GV MATGQARRVRRRRWRE 35 40 45

図 1 RRE とペプチド(a)RRE RNA の二次構造(b) Rev ペプチドと 人エペプチド

Ubi GV の大量調製をおこなった。得られた Ubi GV と RRE34 の相互作用について、等温滴定型カロ

ZE30B-4

リメトリ (ITC) MicroCal iTC200 (マルバーン社製) によって確認した。さらに、NMR 分光光度計(日 本ブルカー社製)により¹H-¹⁵N SOC スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Ubi GV を発現させた大腸菌を破砕し、Ni²⁺アフィニティカラムクロマトグラフィーおよび陽イオン 交換カラムクロマトグラフィーにより精製した。SDS-PAGE により、高純度の Ubi GV を精製できた ことを確認した後、Ubi GV と RRE34 との相互作用を ITC により確認したところ、解離定数 Kd は 52.3 nM であった。化学合成した GV ペプチドと RRE34 の Kaは 39.5 nM であることから、Ubi GV のユビ

キチン部分は、GV ペプチドと RRE34 の相互作用に大きな影響を 及ぼさないことが明らかとなった。 さらに、¹⁵N 標識した Ubi_GV の ¹H-¹⁵N SQC スペクトルを測定したとこ ろ、非常に分離の良い NMR シグナ ルが観測された(図2)。得られた スペクトルには、ユビキチンに特徴 的なシグナルと GV ペプチドと考え られるシグナルが観測されたこと から、調製したタンパク質は Ubi GV であることが確認された。 今後は、¹⁵NH4Cl および¹³C グルコー スを含む最小培地を用いて Ubi GV を大量調製した後、RRE34と複合体 を形成させる予定である。さらに、 三重共鳴測定を行った後、GV ペプ チドと RRE34 の複合体の立体構造 を明らかにする計画である。



図 2 Ubi_GV の ¹H-¹⁵N SQC スペクトル

- 4. 口頭発表リスト
- (1) 坂本泰一,核酸アプタマーの医療への応用~核酸医薬品から機能性材料まで~,招待講演(100名) Active aging を支援するバイオメディカル工学の研究拠点,2018年6月,郡山
- (2) 鈴木拓也,万里,関川湧斗,田中陽一郎,神庭圭介,片平正人,永田崇,坂本泰一,Vif-CBFβ-CUL5 - ELOB - ELOC 複合体に対するアプタマーの取得と解析,平成 30 年度日本生化学会関東支 部例会, 2018年6月, 埼玉, ポスター
- (3) 野村祐介, 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,第20回日本 RNA 学会年会,2018年7月,大阪,ポ スター
- (4) Natsuki Watanabe, Tomoaki Kinase, Yusuke Nomura, Takashi Nagata, Masato Katahira, Kazuo Harada, Taiichi Sakamoto, Development of functional peptides that bind to RNA, The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 2018 年 9 月, 京都, ポスター
- (5) 鈴木拓也,万里,関川湧斗,田中陽一郎,神庭圭介,片平正人,永田崇,坂本泰一,Vif-CBFβ-CUL5 - ELOB - ELOC 複合体に対するアプタマーの取得と解析,第 41 回日本分子生物学会年会, 2018年11月, 横浜, ポスター
- (6) 関川湧斗,水澤果那,神庭圭介,鈴木拓也,万里,片平正人,永田崇,坂本泰一,Vif-CBFβ-CUL5 - ELOB - ELOC 複合体に結合する 2'F 化した aptamer の取得,第41回日本分子生物学会年会, 2018年11月, 横浜, ポスター

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: DNA ナノ構造上への展開

小野田晃¹,中田栄司²,森井孝²,林高史¹ 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

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タンパク 質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タンパク質 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タンパク質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に成功している。

集合化の起点となるFtsZタンパク質をDNA ナノ構造 体への固定化すれば、タンパク質集合体の構造変化をよ り詳細な観察が可能になる。DNA 構造体は、サイズと 位置を正確に限定した固定点を与えることが可能にな る技術であるので、この正確な起点を活用したタンパク 質集合体の制御と観察をめざしている。そのための準備 段階として、用いているFtsZタンパク質を精密にDNA やDNA に修飾した分子と連結する手法を確立するが必 要となる。これまでに、FtsZ にランダムな化学修飾を施 した結果、本来の集合体の機能が失われて、異なる集合 体構造を与えることが分かっている。そこで、DNA 構 造体への展開のために、タンパク質集合化に影響が少な いと予想されるFtsZタンパク質 N 末端への化学修飾に 着手した。



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.

ZE30B-5

我々のグループでは、これまでに位置選択的なタンパク質修飾手法開発に取り組んできており、タ ンパク質複合材料構築やラベル化あるいは抗体薬剤複合体作製に活用可能なタンパク質 N 末端への位 置選択的アジド基導入方法を見出している。 具体的には、N 末端の2つのアミノ酸残基とのイミダゾ リジノンリジン環形成を介して、アジト基を共有結合的に連結する化学修飾法である。この手法によ り、ターゲットのペプチドあるいはタンパク質へのアジド基導入、引き続く CuAAC 反応による機能性 分子(色素・ビオチン・ポリエチレングリコールなど)や Cu フリーでのヒュスゲン環化付加による修 飾も可能であることを実証している。そこで、この手法を用いて FtsZ の N 末端への蛍光色素修飾を検 討した。

E. coli 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグを融合した Strep-FtsZ を設計した。この FtsZ 遺伝子を導入したベクターで大腸菌 C41 を形質転換した。大量発現した Strep-FtsZ を Strep タグのアフィニティカラム

を通して精製し、SDS-PAGE により同定した。 精製後の標品と DMSO 溶液中に溶解した N 末端修飾試薬を 37℃で 16 時間反応後、過剰 試薬をサイズ排除カラムにて除去した。さら に、修飾後の Strep-FtsZ に対して、蛍光色素 を連結したジベンゾシクロオクチンアミン を室温で2時間反応することによって、N末 端に蛍光色素を導入後、サイズ排除カラムに よる精製をへて、目的標品を調製した。色素 導入後の Strep-FtsZ を GTP 存在下において共 焦点蛍光顕微鏡で観察したところ、FtsZ 集合 体構造と考えられるファイバー状の形態が 確認できた (Figure 2)。このように FtsZ が本 来有する集合構造形成能を保持した状態で、 化学修飾を施す手法が確立できており、DNA ナノ構造体への固定化のための修飾につい ての検討も進めている。



Figure 2. Confocal microscopic images of Strep-FtsZ assembly. Strep-FtsZ is labeled with AlexaFluore488.

核融合炉における過渡熱負荷での蒸気遮蔽効果による 損耗抑制作用

伊庭野健造¹, 笠田竜太^{2,3}, 小西哲之²

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

枯渇燃料に依存しないゼロエミッション電源として期待される核融合発電であるが、その実現には 未だ多くの課題が残されている。特に高温プラズマを用いる方式において、磁場による閉じ込めが破 れた際には蓄積されたプラズマエネルギーが瞬時に解放され、多大な熱負荷が壁材料を損耗すること が懸念されている。しかし、壁面から顕著な蒸気が発生した場合は、蒸気とプラズマの相互作用によ りプラズマが冷却され、その結果壁への熱負荷が大幅に軽減され、壁材料の損傷が軽微で済む可能性 が指摘されている。このような蒸気遮蔽効果を考慮し、局所高熱負荷による壁材料の損耗を予測する ためには、壁面-蒸気-プラズマといった重相間の複雑な相互作用を解明する必要がある。蒸気遮蔽効果 を粒子シミュレーション (PIC)を用いて総合的に理解し、将来の核融合炉における損耗量の予測を行 うことを目的とする。得られる知見から蒸気遮蔽効果を考慮した核融合壁材料の損耗モデルを構築し、 将来の核融合装置における運転シナリオ構築に貢献する。

2. 研究の成果

PIC コードを用いて、プラズマ対向壁にパルスプラズマが入射する際の蒸気遮蔽効果についてシミュレーションを実施した。パルス時間は 0.2 ms で熱負荷は 10 GW/m² とした。Be 壁と W 壁に入射した場合について計算を行った。それぞれの壁面から放出される蒸気の量は、材料の融点、沸点や蒸気圧を用いて伝熱計算を行うことで決定した。蒸気とプラズマの相互作用によって壁面に到達する熱負荷が減衰する様子が図 1 からわかる。特に顕著な蒸気放出が見込まれる Be 壁の場合に熱負荷の減衰が顕著になる。W 壁も入熱量が増加し、表面温度が高温になると十分な蒸気放出がおこり、熱負荷の減衰が見られる。



図1 10 GW/m², 0.2 ms のパルスプラズマ負荷において、(a)Be 壁(b)W 壁に入熱する熱負荷の PIC シミュレーション結果。蒸気遮蔽効果を考慮していないケース(■),蒸気遮蔽効果を考慮したケース(●) に加えて、蒸気遮蔽効果を考慮したケースにおける電子(○)、イオン(□) による熱負荷がプロットされている。


図2 PIC シミュレーションによって予測されるパルスプラズ マによる壁面損耗量。W 壁(■、□)とBe 壁(●、○)の損 耗量に加えて、蒸気遮蔽効果を考慮していないケースを白 抜き、考慮しているケースを塗りつぶし点でプロットしてい る。

蒸気遮蔽によって壁面に流入する熱負荷減 衰することで、壁面の損耗量の減少が見込まれ る。Be 壁、W 壁について、蒸気遮蔽効果を考 慮した場合と、考慮していない場合のパルスプ ラズマ入射による壁面損耗量を図2にまとめ た。蒸気放出量の多い Be 壁の場合は蒸気遮蔽 効果を考慮した場合のほうが損耗量が大きく 減少していることがわかる。しかし、W壁と比 較すると、最大熱負荷 10 GW/m²以下の範囲で は損耗量が大きくなっている。最大熱負荷 10 GW/m²以上となると、蒸気遮蔽を考慮した場合 において、W 壁の損耗量が Be 壁の損耗量を上 回ることが示された。また、1 µ m の Be 堆積層 がW壁上に形成されていれば、10GW/m²の熱 負荷に対して十分な遮蔽効果をもち、W 壁が保 護されることがわかる。

本研究により、将来の核融合炉において壁面 に顕著な入熱があった場合の損耗について、蒸 気遮蔽効果を含んだ損耗予測シミュレーショ

ンが PIC コードにより可能であることが示された。今後は様々なパルス時間、入射エネルギーについ てパラメータスキャンを行うことで、将来の核融合装置における運転シナリオ作成に必要な損耗量デ ータベースを構築したい。

[論文発表リスト]

 K. Ibano, Y. Kikuchi, A. Tanaka, S. Togo, H. T. Lee, Y. Ueda, T. Takizuka, "Simulation study on the vapour shielding at solid walls under transient heat loads using weighted particle model", Contributions to Plasma Physics, 58 (2018)594-601

[口頭発表リスト]

- K. Ibano, Y.Kikuchi, A.Tanaka, S.Togo, Y. Ueda, T. Takizuka, "Suppression of wall erosion by vapor shielding at low-Z and high-Z walls", 23nd International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices(PSI2018), Princeton, USA, 2018/6/18-22
- (2) K. Ibano, Y.Kikuchi, A.Tanaka, S.Togo, Y. Ueda, T. Takizuka, "Sheath dynamics during the vapor shielding at a plasma-facing wall", 60th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, Portland, USA, 2018/11/5-9
- (3) 伊庭野 健造、Lee Heun Tae、上田 良夫, "重相構造プラズマにおけるシース挙動の PIC シミュレーション", 第 35 回プラズマ・核融合学会年会, 吹田 大阪、2018/12/3-6

細胞のエネルギー産生制御を可能にする

RNA 変異導入技術の開発

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

1. 研究背景・目的

生体内では、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 てのプロセスは、細胞内で合成されるタンパク質が 担っている。また同時に、これら細胞内のタンパク 質の機能により、生物はクリーンかつ高効率なエネ ルギー産生・利用を行なっている。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 する方法論は、細胞内のエネルギー産生・利用シス テムの分子機構を理解し、生体のエネルギーシステ ムを実社会に応用するための重要な基盤技術となる。



近年、盛んに開発が進んでいるゲノム編集技術は、細胞内の DNA の塩基配列を書き換える、すなわ ち遺伝情報を改変する画期的な技術である。細胞内のタンパク質の情報は、ゲノム DNA 上に記載され ており、ゲノム編集は標的タンパク質の機能や発現量を思い通りに設計・制御できるという特徴から、 様々な分野での応用が開始されている。一方で、細胞内で行われているタンパク質合成は、DNA が写 し取られたメッセンジャーRNA (mRNA)分子の情報が直接使われる。従って、DNA だけではなく、 RNA レベルで塩基配列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可能で ある。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。一方で、細胞内の mRNA は一過的な情報分子である。 すなわち RNA 編集技術は、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できる という特徴を持つ、新たな遺伝子改変技術になると期待できる。

ヒトを含め高等生物には、RNA レベルで塩基配列情報を変換する RNA 編集機構が存在する。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、生体内で最も頻度が 高く生じる RNA 編集である。タンパク質翻訳の際、mRNA 上に生じた I はグアノシン(G)として認 識されるため、遺伝情報は A-to-I RNA 編集によって A-to-G 変異が生じたことと等価となる。本研究で はこれまでに、①RNA 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 上の任意の部位に A-to-I RNA 編集を誘導する基盤的方 法論を開発し、②標的遺伝子の機能発現制御が可能であることを明らかにしている。そこで本研究で は、細胞内エネルギー利用・産生に関わる遺伝子機能を制御できる RNA 編集技術の開発を目的とし、 これまで構築した AD-gRNA の詳細な機能評価及び高機能化を行なった。

2. 実験方法・結果

・AD-gRNA の A-to-I RNA 編集誘導選択制の評価

AD-gRNA は、相補的な配列で標的編集部位を設定するアンチセンス領域(ASR)と ADAR2 の編集 活性を目的部位に誘導する ADAR 誘導領域(ASR)で構成される。またこれまでに、編集誘導活性を 有する AD-gRNA として、ASR を 5'末端に配置した 5'AS 型(5'-AS ADg)と 3'末端に配置した 3'AS 型(3'-AS ADg)の 2 種類の基本骨格を得ている。本実験では、ASR と標的 RNA が形成する二本鎖領 域(図 2A)における、これら 2 種類の基本骨格の編集誘導選択制を *in vitro* 編集アッセイにより解析 した。まず、上記領域におけるオフターゲット編集を解析できるように、標的アデノシン(A₀)から 3 nt-12 nt 離れた位置にアデノシンを配置したモデル標的 RNA(A_n: A₃-A₁₂)を合成した(図 2B)。次い で、アニーリング反応により各種モデル標的 RNA:AD-gRNA 複合体を形成させ、組換え hADAR2 を用 いた *in vitro* 編集反応を行なった。編集反応終了後、A₀と A_nにおける編集割合の比から、二本鎖領域 における編集選択制を評価した(図 2C)。解析の結果、3'-AS ADg を用いた反応では、標的部位以外に おける高効率な RNA 編集が観測されたが、5'-AS ADg を用いた編集反応においては、それらの部位で の編集はほとんど見られなかった。以上のより、5'AS 型を基本骨格とすることで、標的部位選択的に RNA 編集を誘導できることを明らかにした。



図2 モデル標的 RNA を用いた AD-gRNA の編集誘導選択制の評価

(A) AD-gRNA と標的 RNA の複合体の模式図。(B) 各種標的 RNA の配列模式図。A0:標的アデノシン、An:オフタ ーゲットアデノシン。(C)3'-AS ADg と 5'-AS ADg の *in vitro* における編集誘導選択制の評価結果。(各オフターゲ ット部位における編集割合)/(A。における編集割合)を示す。

【本年度 発表リスト】

(ポスター発表)

 Nose K., Hoshino R., Fukuda M., Identification of optimal structure and nucleotide sequences of AD-gRNA for an efficient site-directed A-to-I RNA editing. ISNAC 2018, Nov. 18, 2018, Clock Tower Centennial Hall, Kyoto University, Japan

中赤外自由電子レーザーによるメラノーマの 照射効果に関する研究

川崎平康¹, 築山光一², 全炳俊^{1,3}

¹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 ²東京理科大学理学部第一部化学科 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

本研究の目的は、皮膚癌の一種であるメラノーマをモデル細胞として用い、中赤外自由電子レーザ ーをメラノーマに照射することにより、メラノーマの主成分であるメラニンを分解し、癌細胞を死滅 させる方法を確立することにある。現在の癌治療においては、放射線源や抗がん剤を用いる治療方法 が主流であるが、ゼロエミッションの観点から見れば、薬の副作用や放射線の人体への影響などの問 題が大きいため患者の QOL を考えた場合これら従来の方法は好ましいものではない。これに対してレ ーザーを用いる治療方法は、このような人体への余計な負担が比較的少ないため、無駄なエネルギー を排出しない効率的な治療方法と言える。前年度において、メラニンの強い赤外吸収波長(6 µm 近傍) で FEL を照射するとメラニンの構造変化が確認された。今年度は、正常細胞と区別してメラノーマに 選択的なレーザー照射条件を見つけることを目的とした。

2. 実験方法

東京理科大学において、メラノーマ細胞を培養し、照射試料として調整した。培養に必要な実験設備(クリーンベンチ、CO₂インキュベータ)については東京理科大学生命医科学研究所の実験設備を利用した。試料調整及び解析方法:メラノーマを培養した後、赤外顕微鏡を用いて細胞の赤外吸収スペクトルを測定した。赤外顕微鏡については東京理科大学 FEL センターの設備品を使用した。京都大学に細胞を持参し、KU-FEL を利用してレーザー照射実験を実施した。細胞を塗布したスライド基板に対して、メラニンの特異吸収が起こる波長で FEL を 30 分間照射した。照射後、東京理科大学に持ち帰り、赤外顕微鏡解析に付した。

結果及び考察

波長 5.8 µm の FEL 照射によって、スライド基板上の細胞の膜が剥がれ、照射した領域内のメラノーマ細胞の数が減少した。照射位置の外側のメラノーマ細胞のサイズに比べ、照射円内の細胞のサイズ が小さくなっていた。さらに、細胞 1 個の赤外吸収スペクトルを測定した結果、照射円外の細胞に関 しては、タンパク質や糖類特有の赤外吸収バンドが明確に観測されたが、照射円内の細胞に関しては、 ほとんどスペクトルが得られなかった。従って、FEL 照射によって細胞が死滅したと考えられる。



図1 赤外顕微鏡測定結果(16倍カセグレンレンズを用いた反射モード測定)

[論文発表リスト]

 Takayasu Kawasaki, Aomi Sato, Yuki Tominaga, You Suzuki, Takahiro Oyama, Makoto Tadokoro, Koichi Tsukiyama, Kiyoshi Nokihara, Heishun Zen, "Photo-Modification of Melanin by a Mid-Infrared Free-Electron Laser" *Photochemistry and Photobiology* (2019) First published: 05 January 2019 https://doi.org/10.1111/php.13079

[口頭発表リスト]

- (1) 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 福岡国際会議場,2019/1/9-11 "IR-FEL ネットワークの構築に向けた取り組み"川崎平康、全炳俊、今井貴之、入澤明典、築山光一
- (2) 第 91 回日本生化学会大会,国立京都国際会館,2018/9/24-26"高強度赤外レーザーによるメラノー シスの治療技術開発に向けた基礎研究",ポスター発表,川崎平康、佐藤碧美、築山光一、全炳俊、 軒原清史
- (3) The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, 3-5 Sept, 2018, Uji, Kyoto, Japan, "Irradiation effect of mid-infrared free electron laser on melanoma", Takayasu Kawasaki, Koichi Tsukiyama, and Heishun Zen (Poster presentation)

光機能性原子層ヘテロ構造の開発

宫田耕充¹,小島佳奈¹,高口裕平¹,小林佑¹,清水宏¹,吉村真太郎¹,宫内雄平²,松田一成²

¹首都大学東京理工学研究科 ²京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、グラフェンや遷移 金属ダイカルコゲナイド(TMDC)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、層数や積層角などの自由度に依存した多様な電子構造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キャリア制御 技術、異なる原子層を複合化した構造(ヘテロ構造)の構造や作製法、またその基礎的物性ですら未 だ理解不十分な点が多い。

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、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。こ れまでの共同研究では、代表的な半導体 TMDC である、単層の二硫化タングステン(WS₂)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.]。一方で、原子層材料の特徴として、結晶を成長させる基 板表面の構造や不純物、ダングリングボンド、熱膨張による応力の影響を大きく受けることが知られ ている。この基板の効果をより正確に理解するには、成長した TMDC 結晶を基板から分離した状況で、 その性質を調べることが望ましい。このような背景の元、前年度までに励起子の発光強度や発光寿命 に対する基板等の外因的影響の解明を目指してきた。本年度は、これらの知見に加え、励起子の拡散 や積層型原子層へテロにおける架橋試料の作製と評価へと研究を展開してきた。

2. 実験方法

TMDC 原子層は、化学気相成長(CVD)法によって作製した。単層の二硫化モリブデン(MoS₂)試料に ついては、石英管内に原料となる酸化モリブデン粉末、臭化カリウム粉末、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。石英管内に、これらの原料を加熱し、不活性ガスである窒 素を利用して基板まで輸送することで、基板上で単層 TMDC の結晶を成長できる。架橋 TMDC 試料を 作製するため、基板に水滴を垂らし、水面に浮いた TMDC 薄膜を 2~5µm 程度の穴を持つ基板に転写し た。試料は、光学顕微鏡、顕微発光・ラマン分光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の発 光寿命や拡散長の評価を行った。励起子拡散長の評価では、532nm のレーザーを 100 倍の対物レンズ で 1µm 以下の領域に集光し、発光強度の空間プロファイルをイメージング分光器と冷却 CCD カメラ を用いて測定した。

3. 結果と考察

図 la にシリコン基板上に成長させた単層 MoS2の光学顕微鏡像を示す。発光・ラマンスペクトルの 測定より、三角形の青いコントラストを持つグレインが単層 MoS2の単結晶に対応することが確認でき る。図 lb,c にシリコン基板上および架橋試料の発光プロファイルを示す。得られた発光プロファイル は、どちらの試料においても空間分解能の指標である装置応答関数よりも半値幅が広がっている。こ の広がりは、光励起によって生成した電子ホール対(励起子)の平均的な拡散距離を反映している。 発光プロファイルの半値幅の比較より、架橋試料では、基板上試料の2倍程度拡散距離が伸びている ことがわかる。これは、架橋状態では励起子の再結合までの寿命が増加したために、より遠くまで励 起子の拡散が可能になったことを示している。換言すれば、シリコン基板上の試料では基板表面の欠 陥等に起因する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。実際に、これまでの測定において、架橋試料では励起子の発光寿命が増加することを時間分解 発光分光より確認している。これらの結果は、CVD 成長した TMDC の励起子拡散に対する基板の強い 影響を明らかにしており、励起子を利用したエネルギー変換素子やスイッチング素子等の実証に向け た基礎的知見となる。



図 1. (a)SiO2上に成長した単層 MoS2単結晶の光学顕微鏡像。(b)SiO2上および(c)架橋した単層 MoS2の発光強度 プロファイル。〇が測定値、点線が空間分解能を示す装置応答関数、実践はフィッティング結果。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1) 小島佳奈、Wenjin Zhang、宮内雄平、齊藤哲輝、小林佑、遠藤尚彦、松田一成、真庭豊、宮田耕充, "架橋した単層 MoS₂の作製と光学的性質", ナノカーボンワークショップ 2018, 2018/8/31, 東京理 科大学, 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9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2018/9/3-5, 京都大学, ポスター
- (3) Masafumi Shimasaki, Tetsuki Saito, Yasumitsu Miyata, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, "Optical properties of two-dimensional lateral hetero structure WS₂/MoS₂", 第 55 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, 2018/9/11-13, 東北大学, ポスター
- (4) 島崎 雅史,和田 尚樹,宮田 耕充,松田 一成,宮内 雄平,"単層 WS₂–WSe₂ 面内ヘテロ構造の発 光特性",第66回応用物理学会春季学術講演会,2019/3/9-12,東京工業大学

大気圧プラズマを用いた活性ラジカル生成と輸送の制御

松浦寛人^{1,2},松井良樹²,山本優矢²,トラントラングエン²,藤山貴友²,古田雅一^{1,2},

土戸哲明¹, 坂元仁¹, 武村祐一朗³, 門信一郎⁴

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

1. 本研究の目的

プラズマプロセスは20世紀後半の製造業の基盤技術として発展してきた。熱的に非平衡な大気圧プ ラズマ源の開発は、プラズマ応用の対象を、生体を含んだ医療、農業、環境保全の分野に広げること になった。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」 および「食品産業における大気圧プラズマジェットの応用」という研究課題で、液中の有害化学物質 の分解や大腸菌の不活化に大気圧プラズマジェットが生成する活性酸素ラジカルが有効な働きを示す ことを見出してきた。本申請課題では、プラズマ源を液中放電にも広げ、活性酸素ラジカルの生成機 構や輸送の挙動をさらに詳しく調べることを目的とする。プラズマ源が要する電力や放電ガスを最小 化し、低コスト実用規模のシステム設計のための知見を収集する。

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照射界面などのラジカル生成部と処理対象物質が 含まれる液相内部のラジカル量の相関を明らかにすることが重要になる。液中でのラジカルの生成輸 送の理解はこれまで不十分であり、効率よい大気圧プラズマの利用のために新たな計測法や理論モデ ルの開発が求められている。

2. ラジカル計測のための化学プローブの開発

放射線の化学線量計として最近提案されたポ リビニル(PVA)-KI 系ゲルインジケーターは感 度、作成の容易性、コスト等に優れていると報 告されている。活性酸素ラジカルの存在下での PVA-KI の発色メカニズムはすでに 1960 年代 に報告されているが、添加物や pH の呈色反応 への影響は十分には調べられていない。

PVA に添付する水の量を変えることにより、水 溶液状のサンプルやゲル状のサンプルを生成で きる。特に、液状サンプルにヘリウムプラズマ 照射を行うと、界面と液本体で異なる色を呈す る。(図1)これは、X線や陽子線の照射報告と は異なっている。大気圧プラズマ中でラジカル 反応に寄与する電子の平均エネルギーは数 eV にすぎず、液中にはほとんど進入せずに気液界



図1 水溶液状 PVA-KI へのヘリウムプラズマ照射

面でラジカル生成を行うことを反映していると考えられる。昨年、プラズマを用いた大腸菌の不活化 実験を行った長尺のビニールチューブは紫外線領域の光を遮蔽するため分光学的なラジカル計測が制 限を受けていた。本 PVA-KI サンプルを化学プローブとして使用し、不活化実験との比較検討を進めて いる。

3. 放電ガスへのアルコール添付効果

誘電体バリア放電を用いた先行研究で、放電ガスに適切 なアルコールを添付することにより、放電電圧の低下とラ ジカル生成の促進が報告されているが、その詳細は不明で ある。我々のプラズマジェット装置において、アルゴンガ スにアルコールを添付した効果を調べた。図2に示すよう にジェットの発光部の長さは、アルコール添付により短く なっている。ジェットの長さは、プラズマ中の電子の空間 分布を反映しており、アルコール分解や活性ラジカルの形 成に電子が消費されていることが見て取れる。しかしなが ら、初期的な測定ではラジカルの寄与する熱流束は逆に増 加しており、OH ラジカルの寄与する 309nm の発光線強度 はほぼ不変であった。今後、アルコール添付量の制御を精 密化し、その最適値を調べる予定である。



図 2 プラズマジェット長さへのアルコール 添付の効果

[論文発表リスト]

(1) Tran. T. Nguyen, H. Matsuura, Y. Matsui, Y. Takemura, "Effect of alcohol addition on properties of argon atmospheric nonthermal plasma jet", Plasma Research Express, 1, 015009, 2019/3, 印刷中(web 公開).

[口頭発表リスト]

- (1) H.Matsuura, Y.Matsui, T.Fujiyama, Y.Morita, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, Y.Takemura, "Quanitative visualisation of reactive oxygen radical in solution irradiated by atmospheric pressure plasma", 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 5, 2018, Meijo University, (ポスター).
- (2) H.Matsuura, Y.Matsui, Nguyen T.Tran, J.Chin, Y.Takemura, "Effect of alcohol addition on radical production of argon atmospheric plasma jet", 2nd International Workshop on Plasma Agriculture, March 9, 2018, Takayama, (ボスター).
- (3) 松浦 寛人, グエントラントラン, 松井良樹, 陳健, 武村祐一朗, 「アルゴン大気圧プラズマジェット熱流束に及ぼすアルコール添加の効果」, 第65回応用物理学会春季学術講演会,2018年3月20日、早稲田大学, (ポスター).
- (4) 松浦寛人、松井良樹、坂本仁、トラントラングエン、キエムドウドウイ、秋吉優史,「化学プロー ブ法を用いた高電圧クルックス管実験モニターの試み」,物理学会 2018 年秋季大会, 2018/9/9,同 志社大学.
- (5) 松浦寛人、トラングエントラン、松井良樹、武村祐一朗,「大気圧プラズマジェット特性に及ぼす 電源及びアルコール添加の効果」,第79回応用物理学会秋季学術講演会,平成30年9月18日、名 古屋国際会議場.
- (6) 松井良樹、Tran Trung Nguyen、坂元 仁、Do Duy Khiem、秋吉優史、松浦寛人,「プラズマ によっ て生成された活性酸素ラジカルの低エネルギーX線および化学プローブを用いた酸化力較正」,第 79 回応用物理学会秋季学術講演会,平成 30 年 9 月 20 日、名古屋国際会議場,(ポスター).
- (7) Y. Matsui, Tran Trung Nguyen, J.Sakamoto, Khiem Do Duy, M.Akiyoshi and H.Matsuura, "Measurement of oxidization power of plasma produced reactive oxygen radicals with chemical probes", 2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, November 13. 2018, Kanazawa, (ポスター).
- (8) Tran. T.Nguyen, H.Matsuura, Y.Matsui and Y.Takemura, "Effect of alcohol on heat flux, discharge power and the reactive oxygen radical production of argon atmospheric nonthermal plasma jet",, 40th Dry Process Symposium, Nov. 15, 2018, Nagoya University, (ポスター).

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¹, 大垣英明², 全炳俊²

¹産業技術総合研究所 計量標準総合センター分析計測標準研究部門 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

相対論的電子ビームを利得媒質としている自由電子レーザー(FEL)は、ミリ波から X 線に至る幅 広い波長領域にて開発されており、X 線領域における 2 光子吸収分光法の開発のような先端科学の発 展や、EUV リソグラフィ光源のような産業応用への展開が期待されている。FEL の発振には品質の高 い、即ち高い電子密度の電子ビームが不可欠である。FEL 相互作用によって電子ビームには縦方向に 集群化が生じるため、中でも縦方向の電子分布は FEL を設計するうえで重要であり、FEL 発振中の電 子バンチ長を計測することはビーム物理学において意義深い。自由電子レーザーに使用する電子ビー ムのバンチ長は、高い利得を実現するために通常1ps(0.3 mm)以下に設計されており、このような電子 ビームはテラヘル帯に強力なコヒーレント放射を発生している。特にコヒーレントエッジ放射(CER) は、FEL 相互作用を行った直後の電子ビームが発生することが可能であり、加えて FEL に回折損失を 与えることなく取り出して観測することが可能である。我々は既に KU-FEL を利用してコヒーレント 放射光および CER のテラヘルツ光源を開発するとともに、二台の狭帯域検波器により二つの帯域の強 度比から二乗平均平方根(RMS)バンチ長を評価する方法を開発し、電子ビームのミクロパルス毎の RMS バンチ長を測定できることを示した。しかしこれまでの実験では電子ビームエネルギーが28MeV と低くて大気中にて観測できる CER の強度が低く、観測できる CER スペクトルも 1THz 以下と比較的 低周波数であった。より高周波数領域でも本測定法が有効であることを示すため、今年度は電子ビー ムエネルギーを 40MeV に増大して CER のスペクトル測定を実施し、RMS バンチ長評価を行った。

2. 実験方法

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。 発生した CER は 0.6 m 下流に位置する有効領域 20 mm 角の矩形ミラーにて 90 度偏向され、結晶石英 窓から大気中に射出される。電子エネルギーの相違による CER の空間分布について計算した結果を図 1 に示す。CER 強度が極大となる放射角は電子エネルギーにほぼ逆比例するため、電子エネルギーを 増大することで矩形ミラー内に放出される CER の強度が増大していることがわかる。矩形ミラーは 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



図1 電子エネルギー28MeV(a)及び 40MeV(b)における矩形ミラー上(黒線内)の CER 強度分布。

できない。大気中に取り出した CER は焦 点距離1mの凹面鏡にて平行光束化され る。二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 が分割され、それぞれ 0.10 THz と 0.35 THz もしくは0.67 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。干渉計の ステップ間隔は20µm、移動距離は±3mm である。



3. 実験結果

今年度は電子ビームエネルギーを 40MeV に設定し、CER 特性の計測を実施した。クレスト付近の加速条件において干渉計のパイロ検出器出力を比較すると、電子エネルギーを 28 MeV から 40 MeV へ増大することによって CER 出力は約 2.3 倍に増大した。図 2 に電子エネルギーの相違によるスペクトルの変化を示す。この図が示すように、エネルギーが高くなることで CER の高周波成分が増加していることがわかる。CER スペクトルから評価される RMS バンチ長はそれぞれ 0.12 ps および 0.19 ps であり、電子エネルギーを増大した方が RMS バンチ長は短くなっていることが確かめられた。また、電子エネルギーが 40 MeV の時のスペクトル形状は 0.6 THz 付近にピークがあり、電子バンチが Poisson 分布から歪んでいることがわかった。

4. 今後の展開

電子ビームエネルギーを増大することで CER 出力が増大し、高周波成分が増大することがわかった。 測定したスペクトル形状から電子バンチ構造を計算し、ミクロパルス毎のバンチ形状に対する考察を 進めていく。また、スペクトル測定に利用している CER ビームは空間的に限定されているため、厳密 な評価を行うためには計測した CER 空間分布の周波数依存性を明らかにしなければならない。幾つか の周波数を選択して CER 空間分布測定を実施することを予定している。

5. 発表リスト

[論文発表リスト]

- (1) N. Sei, H. Zen, and H. Ohgaki, "Measurement of bunch length evolution in electron beam macropulse of S-band linac using coherent edge radiation", Phys. Lett. A, **383** (2018) 389.
- (2) N. Sei, H. Ogawa, T. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Sakai, K. Hayakawa, K. Nogami, H. Ohgaki, and H. Zen,, "Coherent Edge Radiation Sources in Linac-Based Infrared Free-Electron Laser Facilities", Proceedings of 29th Linear Accelerator Conference, in press.
 - [口頭発表リスト]
- (1)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テラヘルツ帯コヒーレントエッジ放射源の開発」、第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019/1/11、福岡市(ポスター発表).

Improvement of Mechanical Properties on the ODS Stainless Steels for Advanced Nuclear and Thermal Power System Components

Sanghoon Noh¹, Akihiko Kimura²

¹Korea Atomic Energy Research Institute ²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

The core structural materials for advanced nuclear systems are considered to operate under extreme environments with high temperatures and neutron irradiation dose rates. In these days, furthermore, heat-resistant structural materials have been issued for high temperature service applications in thermal power systems to reduce the huge carbon dioxide emission. Oxide dispersion strengthening (ODS) is one of the most promising ways to improve the mechanical property at elevated temperatures in many alloy systems. This is mainly attributed to uniformly distributed nano-oxide particles with a high density, which is extremely stable at the high temperature and acts as effective obstacles when the dislocations are moving. In this study, to develop the advanced structural materials for high temperature service applications, some ODS stainless steels were fabricated using commercial alloy powders by the mechanical alloying (MA) and uniaxial hot pressing (UHP) processes. Microstructures as well as mechanical properties were also investigated to determine the optimized condition of the mechanical properties and fabrication processes.

2. Experimental procedure

To fabricate ODS stainless steels in this study, a commercial stainless steel powder was employed and its chemical composition was Fe(bal.)-22Cr-4.5Al-3Mo-0.5Si-0.02C in wt%. Some additional minor elements were incorporated in raw material preparation. The chemical compositions of the ODS stainless steels were summarized in Table 1. The ODS steels were fabricated by mechanical alloying (MA) and uniaxial hot pressing (UHP) processes. The commercial alloy powders and some raw powders were mechanically alloyed by a planetary ball-mill apparatus. The atmosphere was the high purity argon (99.9999%) gas. The MA was performed with a ball-to-powder weight ratio of 10:1. The MA powder was then consolidated using UHP at 1150 °C for 2h at a heating rate of 10 °C/min. The process was carried out in a high vacuum ($<5 \times 10^{-4}$ Pa) under a hydrostatic

Table 1. Nominal compositions of the ODS steels (wt.%)

Elements	ODS1	ODS2
Fe	bal.	bal.
Cr	19.5	19.8
Al	3.95	3.85
Mo	2.40	2.39
Si	0.62	0.58
С	0.06	0.06
Ti	0.43	0.45
Zr	-	0.48
Y2O3	0.35	0.35

pressure of 80 MPa in uni-axial compressive loading mode. After the process, the pressure was relieved and the samples were cooled in the furnace. For microstructural observations, ODS steels were mechanically wet ground and a twin-jet polished to fabricate the thin foil specimens using a solution of 5% $HClO_4 + 95\%$ methanol in vol. % at 18 V with 0.5 mA at -40 °C. The grain morphology and precipitate distributions were observed by a transmission electron microscope. To evaluate the strength, tensile tests were carried out at room temperature and elevated temperatures. The miniaturized and sheet-typed tensile specimens, SS-J2 were machined with 5 mm of a gauge length, 1.2 mm of a width and 0.5 mm of a thickness. Tensile tests were performed at room temperature and 700 °C at a strain rate of $6.7 \times 10^{-3} s^{-1}$.

3. Result and discussion

Microstructural images of grain morphology on ODS stainless steels are shown in Fig. 1. All ODS steels showed typically equiaxed ferrite grains because of uniaxial hot pressing process. Both ODS steels with Ti (ODS1) and Zr (ODS2) had quite homogeneous grain distributions as shown in Fig. 1(a) and (b). However, the ODS steel with Zr

addition had extremely finer grains than ODS steel with Ti. Mean grain sizes of ODS steels with Ti and Zr were evaluated as 480 and 160 nm, respectively. In Fig.2, bright field TEM images showing the nano-oxide particle distributions in a micro-grain of the ODS stainless steels were presented. The ODS1 showed very fine and uniform distribution of oxide particles with a mean diameter of 5.2 nm. In contrast, ODS2 had slightly coarser oxide particles than ODS1. Mean diameters were evaluated as 6.7 nm. Analysis results of the chemical elements by the TEM-EDS revealed that fine oxide particles in the micro-grains of ODS1 were composed of Y-Ti-O and Y-Si-O complex oxides. ODS2 showed different oxide particles in the micro-grains. Y-Zr-O complex oxides were mainly observed. Interestingly, oxide particles in the ODS2 with higher number density were observed than those in ODS1 as shown in Fig. 2. It is estimated that Zr additions in the ODS stainless steel leads to the significant decrease of the grain size, but and higher number density of oxide particles. In Fig. 3, tensile properties of the ODS stainless steels was summarized. Slightly increase on the yield strength at room temperature and 700 °C was estimated by the Zr addition. It seemed that microstructural differences on the grain size and particle number density were not so critical to the tensile properties. More detailed estimation will be performed to investigate the mechanical properties on the ODS stainless steels.



Fig. 1 Grain morphology of the ODS stainless steels with (a)Ti and (b)Zr additions.



Fig. 1. Oxide particles in a micro-grain of the ODS stainless steels with (a)Ti and (b)Zr additions.

4. Summary

In this study, ODS stainless steels were fabricated using commercial stainless steel powder and their microstructures and mechanical properties were investigated. Morphology of micro-grains and oxide particles were significantly changed by the addition of minor alloying elements such as Ti, Zr. The ODS stainless steel with a Zr addition showed fine grains with uniform distributions of fine complex oxide particles which located in grains and on the grain boundaries.



Fig. 3 Tensile properties of ODS stainless steels at RT and 700 °C

重照射した鉄系複合材料の熱伝導特性変化

橋本直幸¹,後藤俊太²,井上晋太郎²,小野佑太,寅本雄大,唐一翔,

藪内聖皓³,橋冨興宣³,木村晃彦³

¹北海道大学大学院工学研究院,²北海道大学大学院工学院 ³京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、タングステンなどを添加して、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, SXES),内部組織観察(TEM)および付属分析機器(EDS, EPMA)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たが、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 複合材料の SEM 像を Fig.1 に 示す。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。F82H/W 複合材料について XRD による構造解析およ びオージェによる元素分析を行った(Fig.2)ところ、母相が Fe/W からは WC のピークが得られたが、母 F82H/W 複合材料では WC のピークが得られず、元素分析からほとんど炭素を検出できなかったこと から、F82H/W における反応層は金属間化合物である可能性が高い。また、F82H/W で観られた拡散層 に対して EBSD 測定を行った結果(Fig.3)、拡散層の反応物の生成は粒界拡散によるものと判明した。母 相/W 界面において著しい硬度差も観られたことから、今後、界面における反応物生成物抑制あるいは 界面強度の担保、照射による強度変化に関する精査が必要である。特に重照射効果については、引き 続き、さらに高照射量レベルのイオン照射実験が必要である。



Fig.1 SEM image of nano-indented F82H/W. Reaction layer and diffusion layer can be observed.



Fig.2 XRD results at reaction layer in SPSed F82H/W. Layer might be an intermetallic compound.



Fig.3 EBSD image of diffusion layer in SPSed F82H/W. Diffusion would occur along grain boundaries.

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 界面間において著しい硬度の ギャップが観られ、今後、界面近傍の反応層および拡散層における反応物生成の抑制と機械的特性の 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が必要である。

[論文発表リスト]

- Z. Chen, Y. Sawa, N. Hashimoto, "Development of F82H composite Materials with A High Thermal Conductivity", Nuclear Materials and Energy 16 (2018) 133-136.
 [口頭発表リスト]
- (1) 寅本雄大,橋本直幸,礒部繁人,"高熱伝導性鉄系複合材料の創製",日本金属学会・2018 年秋期(第 163 回)講演大会,2018.9.19-21,東北大学
- (2) 寅本雄大,橋本直幸,礒部繁人,"高熱伝導性鉄系複合材料の創製",日本金属学会・日本鉄鋼協会 両支部合同サマーセッション,2018.7.13,札幌

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¹,林慶知²,檜木達也²

¹名城大学理工学部 ²京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、重水素イオン照射された SiC 材料中の重水素の捕捉濃度 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 mm³、高密度(3.21 g/cm³)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 1.3×10⁵ 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 の重水素イオン(D₂⁺)を約 6.7×10¹⁶、5.4×10¹⁷、1.2×10¹⁸、3.0×10¹⁸ ions/cm² 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(¹⁶O⁴⁺)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 D 濃度を測定した。 3. 結果





図 1 (a) 未照射、(b) 5.4×10¹⁷、(c) 1.2×10¹⁸、(d) 3.0×10¹⁸ ions/cm²の各照射量まで D₂⁺イオン照射さ れた 6H-SiC の SEM および AFM 像。

室温および真空内において約 3.0×10^{18} ions/cm²の照射量まで $D_2^+ (14) \times 10^{18}$ 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/cm²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 以下の突起状が形成されることがわかった。He⁺ (14) × 100 km 以下の突起状が形成されることがわかった。He⁺ (14) × 100 km 以下の突起状が形成されることがわかった。 (15) × 100 km 以下の会社状が形成されることがわかった。 (15) × 100 km 以下の会社状態 (15) × 100 km 以下の会社状態 (15) × 100 km 以下の会社状態 (15) × 100 km 以下の会社が (15) × 100 km 以下の会社 (15) × 100 km undet (15) × 100 km und



図 2 3.0×10¹⁸ ions/cm²の各照射量まで D₂⁺イオン照射された 6H-SiC の XPS(C 1s および Si 2p)スペクトル。

室温において 10 keV D_2^+ 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^{4+} イオンとの弾性衝突によって前方に反跳さ



図 3 3.0×10¹⁸ ions/cm²の各照射量まで D₂⁺イオン照射された 6H-SiC の ERD スペ クトル。

射された D₂⁺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 D 濃度が飽和に達することは、D 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 D 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。 本年度発表リストについて

 B. Tsuchiya, Y. Hayashi, T. Hinoki, "Clarification on formation mechanism of ion radiation-induced defects for silicon carbide materials", 第9回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 平 成30年度9月3日, 京都大学, (ポスター)

レーザーパルスの最適制御による

光化学反応の高効率化

大槻幸義1, 中嶋隆2

¹東北大学大学院理学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

光化学反応を含むほとんど全ての化学反応において「分子の向き」は極めて重要である。したがっ て、光化学反応の高効率化には「分子の向き」の制御は重要なステップである。ゼロエミッション共同 研究であることを踏まえれば、原理の解明にとどまらず広範囲に適用できる基盤技術としての確立が 望まれる。このような研究動機に基づき、平成 30 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。本研究では、分子軸の1つを 整列させるだけではなく、3 軸ともに整列(3D 整列)させることを目指した。なお、整列制御の有効 性の評価には、非対称コマの標準分子として本研究分野でよく使われる SO₂ 分子を用いた。先行研究 を大まかに分類すると、互いに直交する2つの直線偏光レーザーパルスを用いるアプローチ、および 単一または2つの楕円偏光レーザーパルスを用いるアプローチに分けられる。異なる理論提案・実験 検証がいくつもの研究グループにより報告されているものの、現在に至るまで最適な制御法は知られ ていない[1, 2]。そこで我々が開発した非線形の最適制御シミュレーションを用い、SO₂を例に3D 整 列制御に最適なレーザーパルスを具体的に示す。これにより、長年の争点であった、最適な偏光条件や 複数レーザーパルスの有効性を明らかにする[3]。

一方、光化学反応においてはしばしば、電子と原子核のエネルギーが近接する非断熱領域でのダイ ナミクスが生成物の選択性や収率を決定する。したがって、非断熱遷移を直接制御する方法を提案で きれば光化学の分野に大きく貢献できる。非断熱遷移は典型的にはフェムト秒の時間スケールで起こ るため、レーザーパルスを用いた超高速の制御が期待できる。実際、超短高強度のレーザーパルスによ り分極相互作用(動的シュタルク効果)を誘起し、約100 cm⁻¹程度のエネルギーシフトをフェムト秒の 時間分解能で操作できれば、非断熱遷移を制御できるとのアイディアが提案されている[4]。しかし、 量子化学計算と組み合わせたシミュレーションが報告されてきたが、今のところ効果は極めて限定的 でありその原因もよく分かっていない(例えば Ref. [5, 6])。そこで、我々は非線形の最適制御シミュ レーションを用い、当初期待された高い効果と従来研究とのギャップの原因を明らかにするとともに、 効果的な動的シュタルク制御法を提案することを目指した[7]。なお、本研究の対象としては、従来か ら制御の有効性を評価するのによく用いられてきた IBr の光解離に着目する。

結果:非対称コマ分子の3次元整列制御 [3]

直線および対称コマ分子の整列制御では回転波束の周期運動に合わせたレーザーパルス列励起の有 効性が知られている。しかし、非対称コマ分子の3D 整列制御では、制御方向として3通りの可能性 があること、および回転波束の運動の周期性が部分的なものであることなどを考慮する必要がある。 そこでまず、準備評価を行い、約50ps程度の制御時間で分極率の大きな2分子軸をレーザーパルスの 偏光方向に揃えるのが有利であることを明らかにした。これを踏まえ、3D 整列の最適化シミュレー ションを行い、最適レーザーパルスは互いに直交した直線偏光サブパルスの組で与えられ、かつ3つ 以上のサブパルスが制御に適しているとの結果を導くことができた。各サブルスは回転運動と比較し て時間幅が十分に短く(インパルス励起)、各サブルスの照射タイミングが重要であり構造の詳細は重 要ではない。実際、最適解に基づき、サブパルスの数に拘束条件を課し、再最適化した結果を図1に示 す。挿入図は目的時刻付近での整列度合い(理想値1.0)の拡大図である。矢印の値0.67は



パルスフルエンスが 1.3 J/cm² でのダブルパルスにより実現できる最大 の平均整列度合いである。この値は飽和した値であり、2サブパルスに 限定する限りパルスエネルギーを増やしてもこれより高い整列度合い は達成できないことを見出していた[3]。3つ以上のサブパルスを導入 することで、これよりも高い整列度合いを例えば(a)では707 fs の間実現 できることを示している。この時間間隔は分子固定座標系で電子ダイナ ミクスを観測・操作(化学反応制御)するには十分に長い。

図1から最適パルスの特徴として、最後のサブパルスのフルエンスが 他のサブパルスのフルエンスよりも極端に大きいことが見て取れる。結 果だけを述べると、最後のサブパルスは分極率が小さな2軸を整列させ るために働いており、その2軸に大きなトルクを与えるためにフルエン スが大きくなっている。

図1 最適な(a)4, (b)3, (c)2ガウスサブパルスおよび平均整列度合いの 目的時刻付近での拡大図(挿入図)。色の違いはたがいに直交する偏光 方向の違いを表す。[3]



中心波長~500 nm の可視光励起により IBr は前期解離を示す。 スピン軌道相互作用に由来する非断熱交差により、光解離生成物 として基底状態の Br と電子励起状態の Br*が得られる。このダ イナミクスは3電子状態モデルで半定量的に再現できることが 知られており、本研究でもこのモデルを仮定した。電子励起後に 非断熱遷移が起こるように、ポンプパルスとして半全幅 30 fs の 固定したガウスパルスを仮定する。この固定したポンプパルスの 存在下で、高強度の非共鳴レーザーパルスを最適化し、分極相互

作用による解離比の制御を考える。なお、ポンプパルスの中心 波長としては図2に示す(a)7通り、または(b)6通りを仮定した。 目的の解離確率を非共鳴パルスを照射しない場合の解離確率で

割った比を図2に示す。結果はポンプパルスの中心波長に大き く依存しており、吸収ピークである 504 nm よりも長波長側でだけ制御の効果が顕著になる。これは、 非共鳴パルス誘起の動的シュタルクシフトにより電子遷移エネルギーが低下するため、504 nm よりも 短波長側では B 状態への励起確率が減少するからである。520 nm よりも長波長側では目的の解離生成 物が選択的に高い確率で得られている。図には示さないが、最適パルスは2または3つのサブパルス からなり、照射タイミングにより①電子励起状態での振動波束の運動エネルギーを増加させたり(Br* 生成に有利)、非断熱遷移を抑制(Br 生成に有利)したりすることが分かった[7]。したがって、動的 シュタルクシフトを効果的に利用するためには、十分に時間幅の短いレーザーパルスを用い、これら の過程を正しいタイミングで制御する必要がある。非共鳴パルスを用いる本制御法では光子の吸収を 伴わない(光子触媒)。したがって、ゼロエミッションに向けた有力な手法になると期待できる。

4. 参考文献

- (1) Y. Ohtsuki et al., Adv. Multiphoton and Spectroscopy, vol. 23, pp. 55-96 (2016)およびそこでの参考文献.
- (2) Y. Ohtsuki et al., in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV*, edited by K. Yamanouchi et al., *in press* (2019) およびそこでの参考文献.
- (3) M. Yoshida, N. Takemoto, and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 98, 053434 (8 pages) (2018).
- (4) B. Sussman, D. Townsend, M. Yu. Ivanov, and A. Stolow, Science 314, 278 (2006).
- (5) P. Marquetand, M. Richter, J. González-Vázquez, I. Sola, and L. González, *Faraday, Discuss.* **153**, 261 (2011).
- (6) G. W. Richings and G. A. Worth, J. Phys. Chem. A 116, 11228 (2012).
- (7) T. Tashiro, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, J. Chem. Phys. 149, 064302 (9 pages) (2018).



図2 ホンノハルス中心波長の関数 として表した最適な解離確率の比[7]

特殊なマイクロ空間内で形成された

階層性分子組織構造の構造評価

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

1. 研究目的

生体内では恒常的な物質・エネルギーの供給が生体 高分子の自己組織化挙動に決定的な役割を果たしてお り、必要な機能物質をテーラーメイドに創り出すことを 可能としている。一方で、熱力学平衡に支配された従来 の分子集積システムでは、生体の様に高分子間の相互作 用を時間・空間的に制御することは未だに困難である。 当研究室では細胞サイズのチャンネル径をもつマイク ロフロー空間を利用した新規分子集積システムの開発 を達成している。今回このシステムを利用し、自己組織 化の制御が一般に困難とされる多糖高分子から高次組 織構造の創製に挑戦した。

 β -1,3-グルカンの一種であるシゾフィラン(SPG)は水 溶液中で3重らせん構造(t-SPG)を形成し、DMSO中で はランダムコイル構造(s-SPG)をとる。s-SPGとt-SPG の構造変化は溶媒の組成比により可逆的であることが知 られている(図1)。

図2に示す十字型マイクロ流路に導入された s-SPG は 動的な水/DMSO 界面上で、t-SPG を起点として s-SPG が 3 方向に分岐した3重鎖構造を形成する。この分岐型3 重鎖構造を基本単位として、発散的で連続的な自己組織 化が起きることによりマイクロサイズのネットワーク構 造が形成されることを原子間力顕微鏡(AFM)により確認 した。さらに、導入する s-SPG の初期濃度、流速や水の 含有量を変化させることで、ネットワーク構造中の t-SPG



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形成される層流(水とDMSO の動的界面)を利用する多糖マイクロシートの創製: 直径 100µm のマイクロチャンネルの顕微鏡写真。

の量を制御することも可能となり、その結果、ネットワーク構造のメッシュサイズが制御できること も示されている。一方、AFM では局所的な構造情報は得られるが、シート構造の全体像がどのように なっているのかについて未だ明らかにされてこなかった。そこで、本研究では AFM により確認された マイクロシート構造の観察を走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。

2. 実験

マイクロ流路とは、微細加工技術を用いて作製された内径が約数百 µm のチャンネル構造をもつ微 小反応装置である。導入された流体は常に層流を形成し、溶液の混合は分子拡散のみで進行する。ま た、定常的に物質・エネルギーの流入/流出が繰り返される非平衡開放系の空間とみなせる。本実験で は直径 100 µm の十字型ガラス製マイクロ流路の中央から s-SPG/DMSO 溶液(10 mg/mL)を流速 10 µL/min で、側方から超純水を 20 µL/min で導入した。流出溶液をシリコン基板または HOPG 基板にキ ャストし、それぞれ白金コート(5nm)を行った後 SEM 測定に用いた。

3. 結果·考察

今回、基盤としてシリコン基盤 とグラファイト(HOPG)基盤を用 いた。HOPG は多糖と高い親和性 を示すことが期待される。

図3と図4に観察結果をまと めて示す。いずれの画像からも、 数十マイクロメートルのシート 構造が確認された。厚さは数十ナ ノメートルと見積もられ、AFM において観察されたシート構造 の高さプロファイルと一致する。 図3のSEM 像から、シリコン基 盤上ではシート構造が一部折り 畳まれていることが確認できる。 一方、HOPG 基盤上では一様に広 がったシート構造が確認された。 糖鎖とグラファイトとの間の相 互作用により、シート構造が基盤 にしっかりと密着した結果であ ると考察される。こうした HOPG 基盤との高い親和性は、観察され たマイクロシート構造が多糖か ら構成されていることを強く示







図4 HOPG 基盤上で観察された多糖のマイクロシート構造

以上のように、SEM による観察によって、これまで明らかとされてこなかったマイクロシートの全 容を確認することができた。今後さらに詳細な構造解析を行い、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行く予定である。

[論文発表リスト]

唆している。

- Molecular synchronization enhances molecular interactions: An explanatory note of pressure effects, Numata, M.; Kanzaki, C. *Crystals*, 8 (7), 300 (2018); doi.org/10.3390/cryst8070300.
- (2) Enhanced self-assembly abilities coupled with nano- and micro-scale non-equilibrium phenomena in flowing micro fields, Numata, M.; Nogami, R.; Kitamura, A. Chem Nano Mat. 4, 175-182 (2018).
 [口頭発表リスト]
- (1) マイクロフロー空間内の動的界面を利用した新規超分子形成システムの開発、兼吉輝・吉川佳広・沼田宗典、第12回バイオ関連化学シンポジウム、平成30年9月9日-11日、大阪大学吹田キャンパス

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^{1,2},大舘暁^{1,4},山本聡³,水内亨³,岡田浩之³,小林進二³,鈴木康浩^{1,2},坂東隆宏²

¹核融合科学研究所 自然科学研究機構 ²総合研究大学院大学 ³京都大学エネルギー理工学研究所 ⁴東京大学

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、プラズマの高性能化による高圧力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高速の電磁流体波(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、高温プラズマから放射される軟 X 線信号の二次 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 りに波数が低い 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. 大型ヘリカル装置における軟 X 線計測カメラの開発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装置(LHD)では、コア密度崩壊と呼ばれるプラズマ崩壊現象が観測されており、そ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]。前兆振動として現れる電子密度揺動の径方向分布は、弱磁場であるトーラス外側の揺動振幅の方が強磁場であるトーラス内側よりも大きく、非対称である。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、このような前兆振動のポロイダル方向とトロイダル方向の空間分布を詳細に計測するために、軟X線揺動の二次元イメージング手法の開発を行ってきた[Y. Takemura et al., Review of Scientific Instruments 85 (2014) 11E410]。約10kHz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 アレイを軟X線カメラの検出器とした。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。このピンホールカメラにより、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空間構造の観測に成功し、電子密度揺動の径方向分布の計測結果と矛盾がないことがわかった。

3. Heliotron J における軟 X 線計測カメラの開発

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、高速の短波長 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 で励起すると理論的に予想されている 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プラズマ周辺部に配 置する予定であるが、まずは、ヘリオトロンJで既に観測されている長波長 MHD 揺動を対象に軟 X 線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線カメラの検出器を取り付けるための真空容器を設計した。



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。赤線は軟 X 線カメラの視野を示してい 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)設計した真空容器(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 の矢印の始点より下の部分 である。真空容器はゲートバルブを介してヘリオト ロンJ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。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、200 eV 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 30 年度は平成 29 年度に引き続き、データ収 集系を含めた軟 X 線カメラの周辺機器についての検 討を進めた。軟 X 線カメラの検出信号は ADC (National Instruments model NI9220) & LabVIEW &使用して収集する。データはサーバまで LAN ケーブ ルで転送して保存される。ADC やサーバ、それらを 収めるラック等、データ収集に最低限必要な機器は 揃っている。LHD ではLHD のコイルから 10 m 以上 離れた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 を置くことも検討している。その場合、検出器 から ADC まで長距離伝送になるため、検出信号の SN 比が低下する可能性がある。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 るかを確認する予定である。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 回路の検討を進めている。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、必要な絶縁アンプの数を減らすことが できる。以上のように、ヘリオトロンJへの軟 X 線 カメラの移設に向けての準備は着実に進展しており、 完了しつつある。

架橋モード選択励起下における

プルシアンブルー類似化合物の相転移前駆現象の観測

北浦守¹,全炳俊²,石崎学¹,大西彰正¹

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

遷移金属フェロシアン錯体は遷移金属イオンがシアノ基で架橋されたジャングルジムの格子構造を 持つ[1]。この物質は温度や圧力、光などの外場の変化によってスピンクロスオーバー現象を示す[2]。 遷移金属を架橋するシアノ基の伸縮振動による吸収が中赤外領域に現れるので、中赤外光でシアノ基 が関わる特定の振動モードを励起すれば、遷移金属イオンに対する配位子場を直接変化させることが できる。その結果、スピンクロスオーバー現象を動的に制御できる可能性がある。まず、シアノ基の 振動励起による基礎データを取得するために、本研究では二価と三価の鉄イオンを持つ鉄フェロシア ン錯体 (プルシアンブルー; PB) 薄膜に自由電子レーザー (FEL) からの大強度中赤外 (MIR) 光を照射 し二価の鉄イオンから三価の鉄イオンへの原子価間電荷移動遷移 (IVCT) による 680nm 近傍の吸収帯 [3]のスペクトル変化を調べた。

2. 実験

PB 膜はスピンコートによってホウ珪酸ガラス基板とフッ化カルシウム基板に成膜した。IVCT 吸収 帯の光学密度から見積もられる PB 膜の膜厚は約 200nm であった。作製法から想定される PB の組成は Fe³⁺4[Fe²⁺(CN)₆]・0.35Na4[Fe²⁺(CN)₆]である。実験前には PB 膜を 100℃で乾燥させて吸着水を除去した。 PB 膜をコートした基板をクライオスタットに取り付けて真空排気した後、10K まで冷やした。実験で は、FEL-MIR 光パルスをポンプ光として、キセノンフラッシュランプからの可視光パルスをプローブ 光として用いた。FEL-MIR 光のパルスエネルギーは約 10mJ であった。PB 膜を透過したプローブ光を 光電子増倍管で検知してデジタルオシロスコープに取り込み、その信号出力を平均して FEL-MIR 光照 射によるスペクトル変化と時間応答を得た。

3. 結果と考察

図1にPB膜の可視吸収スペクトルを示す。赤外吸収 スペクトル(緑色)を示す。測定時の試料温度は10K であった。約2080 cm⁻¹に吸収ピークが観測され、これ はシアノ基の伸縮振動による。バックグランドの構造は 膜と基板の干渉による。FELは波長可変光源であるので、 シアノ基の吸収帯を励起した場合(OFF-resonance)と吸 収帯のない位置を励起した場合(OFF-resonance)でIVCT 吸収帯の変化を調べることができる。図2にはFEL-MIR 光励起による IVCT 吸収帯の変化を示す。測定温度は 10K であった。ON-resonance では明らかに IVCT 吸収帯 が減少する。この減少は OFF-resonance では見られない。 従って、IVCT 吸収帯の減少は、シアノ基の伸縮振動を 励起したためと考えられる。





FEL-MIR 光励起では高繰り返しでミクロパルスによる

励起が起こるため、0→1の伸縮振動モードのみならずより高次モードもまた励起される。PBにおいて、 負に帯電するシアノ基の窒素側が負に帯電するので、高次モードが励起されると三価の鉄イオンの配 位子場が強められる。その結果、PB中の三価鉄イオンの高スピン状態は低スピン状態へと移行し、そ

の影響が IVCT 吸収帯の変化として観測された可能性がある。実際に簡単なモデルを使ってシミュレーションを行った結果、PB 中三価鉄イオンのスピン転移は三倍振動が励起される時に起こることが判明した。大強度 FEL-MIR 光パルスの特徴を利用すれば高次モードを十分に励起できるので、三価鉄イオンのスピン転移は実際に起こりうると期待される。

4. まとめ

FEL-MIR 光パルスを用いて PB 膜中三価鉄イオンの スピン転移の可能性を実験とシミュレーションによっ て検証した。FEL-MIR 光照射により IVCT 吸収帯が減 少することを見出した。また、シアノ基の三倍振動が 励起される場合に三価鉄イオンの高スピン状態が低ス ピン状態へと転移する可能性があることをシミュレー ションから見出した。そのスピン転移の検証実験を次 年度の共同研究において実施する予定である。

参考文献

[1] H. J. Buser *et al.*, Inorg. Chem. 16, 2704 (1977).
[2] Y. Morimoto *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 148, 012028 (2009).

[3] M. Ishizaki et al., ChemNanoMat. 3, 288 (2017).



図 2: FEL-MIR 光を照射した PB 膜の IVCT 吸収帯 のスペクトル変化。

[口頭発表リスト]

(1) 北浦、全、石崎、大西、"架橋シアノ分子の伸縮振動を選択励起して観測したプルシアンブルー薄 膜の IVCT 吸収帯の変化",第 53 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2019 年 1 月 10 日,福岡国際会議場。

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¹,山口雄司²,藤井基晴²,吉田和人²,今村亮太²

大垣英明3, 紀井俊輝3, 全炳俊3

¹九州大学大学院工学研究院 ²九州大学大学院工学府 ³京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。通常では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き、加速管によってさらに 40 MeV まで加速する。前回までの実験では図中



図1 実験装置

の C の位置にシンチレータ等を置いて測定を行った。今回は 5 MeV よりも低い電子エネルギーでの実験を可能にするため加速管は使用せず、電子銃での最大加速エネルギーを下げると共に、B1 で運動量分析して D の位置に導いた。D の位置には LaBr₃(Ce)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。LaBr₃(Ce)シンチレータ は直径 38mm 長さ 38 mm、PWO シンチレータは 20×20×50[mm]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、鉛ブロックで作った遮へい体の中に置いた。

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 LaBr₃(Ce)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大 きな電子ノイズの後、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。使用した両 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 LaBr₃(Ce)シンチレータおよび PWO シンチレータ出力波高の結果を図 2 と 3 にそれぞれ示している。図中の■は今回得たデータであり、●は 2016 年度の実験で得た結果で ある。測定したエネルギーの範囲では概ね良い直線性が得られているが、PWO シンチレータはやや直 線性に劣る結果となっている。ビームエネルギー値の信頼性については検討する必要がある。



図 2 LaBr 波高値の電子エネルギー依存性

図3 PWO 波高値の電子エネルギー依存性

[論文発表リスト]

 Y. Uozumi, Y. Yamaguchi, M. Fujii, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki, Z. Tsamalaidze, P. Evtoukhovitch, 'Responses of PWO, LaBr₃:Ce, and LYSO:Ce Scintillators to Single-Electron Hits of 5-40 MeV at KU-FEL', Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A Vol.911, Pages 138-141 (2018)

SMBI 中の高密度中性粒子が周辺プラズマに及ぼす影響

西野信博¹, 永戸亜問¹, 吉井伸吾¹, 奥野俊¹, 柏俊輔¹, 春日井貴英¹, 川染勇人², 岡田浩之³, 小林進二³, 大島慎介³

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

1. 概要

Heliotron Jの実験で、燃料供給方法として効率が良い SMBI(Supersonic Molecular Beam Injection)であ るが、周辺に多量のガスを供給するため、周辺プラズマにどのような影響を与えるかを調べることが 本研究の目的である。但し、ハード的な問題もあり、本年度は SMBI の実験を行わなかったので、過 去のデータについて HIGP (High Intensive Gas Puss) と SMBI について調査した。HIGP は通常のガス パフ装置を使用するが、従前より大きなガス量を導入することで、一旦プラズマが低温になるものの、 NBI (Neutral Beam Injector)の加熱により、再度温度上昇が起こり、閉じ込め効率が上る現象が確認さ れている。この現象は SMBI においても確認されているが、SMBI では局所的に多量のガスを導入する ため、高速カメラの画像が明るすぎ、現在のところ解析が進んでいない。SMBI 時の測定方法と画像デ ータの処理方法を同時に考える必要があり、今後の課題となっている。

本報告では、HIGP時の周辺プラズマにおいて、Intermittentの様なフィラメント状揺動が発見されているので、その解析を画像データから行った結果を述べる。ガスパフ装置は#12.5の真空容器内側で、カメラの視野内にガスパフでの光量増加が確認できる。今回の解析は、真空磁気面の磁力線の位置情報(形状をふくむ)を下に、カメラに写るフィラメント状揺動が磁力線上にあるかどうかを判断し、その3次元の位置情報を再構成することである。本手法は人間によるマニュアル作業が多くを占め、時間がかかるため、解析したフィラメント状揺動の数は限られるが、以下のことが判明した。

フィラメント状揺動は数 m の比較的長い距離(HJ のトロイダル方向1 周は凡そ 12m 程度で、カメ ラ視野内には1/4 周が入る)に渡って、磁力線上にあり、磁場に垂直方向(周方向、径方向)に移動す る。発生地点は、磁気面上ではO-point に近く、X-point に向かって進み、消滅した。

2. Heliotron Jと主要測定装置

Fig. 1 は Heliotron J 装置の平面図である。本報告で使用したカメラ(SA-5)の視野は図の右下辺りに ある#10.5 に設置したファイバーの視野で、図中上方向、凡そ#14.5 にある ICRF アンテナを中心に真 空容器が見ている。



Heliotron Jにはモニター用 の中速カメラ(500FPS)が あるが、ほぼ同じ視野である。 今回、使用した画像は、 100000FPS で時間分解能は 10マイクロ秒である。

Fig. 1 Top view of Heliotron J

3. 解析方法と結果

最初に、対物レンズの実効的な位置を同定するために、画像から真空容器などの不動のものを選ぶ。 あらかじめ空間座標が分かっている異なる点が3点以上あれば、画像の位置関係からレンズの実効的 な位置とレンズの方向が判別できる。

次に、磁力線の位置情報から画像上に映るであろう磁力線の投影図を作成し、フィラメント状揺動 の画像と比較する。磁力線の位置を調整することにより、フィラメント状揺動と一致させることがで きれば、揺動が磁力線上にあることが分かり、その位置も同定できる。

Fig.2 に対物レンズの実効位置を確認するために、放電初期のプラズマと磁気軸の投影図を比較した 図を示す。肉眼での判断であるが、画像内のプラズマ形状と磁気軸の投影図が良く一致していること がわかる。次に、この得られた画像と磁力線の位置の投影図の関係を一定にして、フィラメント状揺 動と位置の候補となる磁力線の投影図と比較する。この際、HIGPの実験を選んだ理由は、概要で述べ たように比較的明るい画像でフィラメント状揺動がよく見えることと、ガスパフの位置がカメラの視 野内に近い(ガスパフそのものは真空容器の陰で、直接は見えないが、プラズマの端とガスパフの位 置関係が分かっている)という好条件が揃っているからである。

Fig.3に最終的に得られた解析結果の一部を示す。



Fig. 2 Projection drawing of the magnetic axis and plasma

#56703 100000FPS



Fig. 3 Positions of filamentary structure at #13.5 cross-section

4. 結言

HIGP でのフィラメント状揺動の位置を磁力線の位置情報を下に画像から解析した。その結果、フィ ラメント状揺動の位置と移動について従来より詳細な情報が得られた。

今後、本解析手法を Heliotron J の画像データの解析に生かしたい。

また、昨年度より、共同研究による SMBI の解析を中心としてきたが、ハード的に SMBI の実験が ほぼ無くなり、代わりにペレット入射実験などが精力的に行われつつある。従って、今後はテーマを 高速カメラの画像解析と周辺プラズマ測定に代えていく。

ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

中村卓1,小澤拓実2,中田栄司3,仲野瞬3,森井孝3

¹長浜バイオ大学バイオサイエンス学部 ²長浜バイオ大学バイオサイエンス研究科 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

ゼロエミッションエネルギーシステムの実現には、有害物質の排出を可能な限り抑制することが必要である。我々は、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物の分解研究のために、*Pseudomonas* sp. YL 由来のL-2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素(L-DEX YL)の反応機構解析を行っている。L-DEX YL は、2 位の炭素にハロゲンのついたカルボン酸(2-ハロ酸)を加水分解して、対応する 2-ヒドロキシ酸に変換する酵素で、2 位の炭素が不斉炭素の場合、L-体の 2-ハロ酸選択的に反応する(Scheme 1)。代表的な基質は、L-2-クロロプロピオン酸(L-2-CPA、R=CH₃、X=Cl)やモノクロロ酢酸(MCA、R=H、X=Cl)など塩素のついたハロ酸である。一方、フッ素のついたフルオロ酢酸(MFA、R=H、X=F)については、塩素のついたハロ酸の 1/100 から 1/1000 しか分解できないことが知られている。



Scheme 1. L-DEX YL が触媒する脱ハロゲン化反応の反応機構 B は酵素内の塩基性残基、R は水素又は アルキル基、X はハロゲンを表す。

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。 その過程で、D-2-CPA や MFA のような活性のない、あるいは非常に活性の低い化合物が L-DEX YL と 反応しない理由が、反応性だけでなく、酵素と化合物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。

その結果、2017年度の結果として、MFA との反応については、Single Injection Method (SIM)による 反応熱のグラフから、反応は進行するとみられるものの生成物阻害が起きていると見られ、既存の解

析ソフトでは、*K*_m、*k*_{cat}を決定できなかった。また、D-2-CPA については、最適な測定条件を決定する ことが出来なかったため、親和性が低そうだという知見しか得られず、結合定数を算出するに至らな かった。そこで、2018 年度はまず、代表的な基質である L-2-CPA や MCA で本当に再現よく *K*_m、*k*_{cat} を決定できるのか調べることにした。

2. 方法

ITC は Spectris 株式会社 Malvern 事業部の MicroCalTM iTC₂₀₀ System を使用した。L-DEX YL の精製や 基質溶液 (L-2-CPA や MCA)、バッファー (50 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。主に反応のエンタルピー変化を求めるための SIM と、 K_m 、 k_{cat} を算出するための Multi Injection Method (MIM)の 2 つの方法で測定した。30°C の条件 下で酵素を含む 25 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 25 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 から 100 nM までの酵素溶液と 1 または 2 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、500 sec で測定し、MIM の場合、60 sec で測定した。 滴定は SIM では 10 μ l を 3 回、MIM では 2 μ l を 19 回行った。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。

3. 結果・考察

100 nM L-DEX YL、1 mM 基質の条件において、SIM 測定で 3 回滴定した結果、昨年度測定した 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く、L-2-CPA、MCA が基質の場合 生成物阻害は起こらないことが確認できた(図 la)。次に、14 nM L-DEX YL、2 mM 基質の条件で MIM 測定を行い、得られたデータを解析して得られたフィッティングカーブ(図 lb)より K_{m} , k_{cat} を決定し たところ、L-2-CPA に対する K_{m} が 0.031±0.003 mM、 k_{cat} が 12±2 sec⁻¹となり(n=6)、MCA に対する K_{m} が 0.027±0.007 mM、 k_{cat} が 20±5 sec⁻¹ となった(n=8)。これらの値を比色定量法で得られた文献値 (L-2-CPA: K_{m} が 0.37 mM、 k_{cat} が 47 sec⁻¹、MCA: K_{m} が 1.1 mM、pH 9.5)と比較すると、 K_{m} 値の違

(L-2-CPA: K_m か 0.37 mM、 k_{cat} か 47 sec⁴、MCA: K_m か 1.1 mM、pH 9.5) ど比較すると、 K_m 値の遅 いが大きく見られた。フィッティングのグラフと、得られた K_m 値を比較すると、 K_m より低濃度での 測定結果が少ないため、再度最適な滴定条件と酵素濃度を探索して測定し直す必要がある。



図 1. ハロ酸脱ハロゲン化酵素 L-DEX YL とその代表的な基質である L-2-クロロプロピオン酸の反応の ITC 測定結果。 (a) single injection method による測定結果、(b) multi injection method による測定結果を付属の解析ソフトで解 析した結果

[口頭発表リスト]

(1) 小澤 拓実、中村 卓、森井 孝、中田 栄司、"等温滴定カロリメトリーによるハロ酸脱ハロゲン化 酵素の酵素反応機構解析"、日本化学会 第12回バイオ関連化学シンポジウム、2018年9月10日、 大阪大学、ポスター発表

原子層材料と窒化物半導体の融合による

革新的太陽電池の創製

毛利真一郎¹, 荒木努¹, 宮内雄平², 松田一成²

¹立命館大学理工学部 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

窒化物半導体 In_xGa_{1-x}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_xGa_{1-x}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_xGa_{1-x}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、グラフェン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。本年度は、上記 目的達成へ向けて、「メタルカバーファンデルワールスエピタキシーによるグラフェン上への窒化ガリ ウム成長」について研究を行った。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。

2. 実験方法と結果

本研究では、高いイオン化能力を有する成長法である ECR-MBE 法(電子サイクロトロン共鳴アシスト分子エピタキシー法)を用いて、グラフェン上での GaN 成長を行った。グラフェンは先ほどと同様の手法で用意した。まず、Ga を 15 秒供給した後に、1 時間 Ga と窒素プラズマを同時に供給する手法



図 1 (a)ECR-MBE 法によりグラフェン上に成長した GaN ナノ結晶の SEM 像。(b)ECR-MBE 法により グラフェン上に成長した GaN ナノ結晶の E₂high モードのラマンスペクトル(左)と成長前後のグラフェン 2D モードのピークの比較(右)。黒線は、成長前のグラフェン基板の見のスペクトル。青は Metal cover van der Waals epitaxy で成長した試料、赤は通常の同時供給法で成長した試料のラマンスペクトル。

で成長を行った。成長温度は 650℃である。図 1(a)に示すように、この方法を用いると、ランダムな配向を有する GaN ナノ結晶がグラフェン上に高密度に成長することがわかる。この試料に対しラマン分光を行ったところ、図 1(b)に示すように 568cm-1 付近に GaN の E2high モードのピークが観測されることから、このナノ結晶がウルツ型構造の GaN であることは確認できる。一方で、光学顕微鏡ではグラフェン膜が観測できるにもかかわらず、グラフェンに特徴的な 2D モードや G モードの信号が観測できなかった(図 1(b)右図)。ECR プラズマは窒素イオンを多数含んでおり、そのイオン衝撃により、グラフェンが部分的に破壊されるか、窒素ドープされてしまったためと考えられる。

そこで、我々は、Metal cover ban der Waals epitaxy という新規な成長方法を提案し、グラフェンを保護しながら窒化物半導体を MBE 成長することを試みた。この手法では、50 秒間の Ga 供給と 10 秒の 窒素プラズマ照射による窒化を交互に繰り返すことで、グラフェンへのプラズマダメージを抑制し、 同時に濡れ性の悪さを改善した薄膜成長が可能になる。図 2(a)(b)に、SiO₂/Si 基板上に担持したグラフ ェン上に成長した GaN の SEM 像と EBSD(電子線後方散乱回折法)イメージを示す。交互供給を 20 回 繰り返しており、成長時間は 20 分である。SEM 像からわかるように、最表面には変わらず多数の微結 晶が成長している。しかし、EBSD の結果からところどころ存在する平坦領域(例えば赤〇で囲った領域)では、すべての面で c 軸配向(面直方向)していることがわかる。この結果は、微結晶の下に薄 膜が生成していることを示している。一方で、面内には 2 種類の回転軸が存在することもわかった。 これは、CVD 法で成長したグラフェンが多ドメイン構造であることに起因すると考えらえる。一方、 図 1(c) 右図に示すように Metal cover ban der Waals epitaxy による成長後の試料では、成長時間が 1/3 で あることを反映し、GaN の E2^{high}モードのピーク強度は弱い。一方で、グラフェンの 2D ラマンピーク がはっきりと観測できる。このことから、グラフェンへのダメージが軽減されていることがわかる。 しかし、ピークが高波数側にシフトしていることから、グラフェンの炭素構造の一部が窒素置換され ている可能性もあることには注意が必要である。



図 2 (a) Metal cover van der Waals epitaxy で成長した GaN 薄膜の SEM 像と(b) EBSD 像。(c) Metal cover van der Waals epitaxy で GaN 基板上に担持したグラフェン上に成長した GaN 薄膜の SEM 像。挿入図に リモートホモエピタキシーの概念図を示す。

さらに、我々は、グラフェンの保持基板に GaN を用いた、リモートホモエピタキシー[2]と呼ばれる 結晶成長も試みた(図 2(c)挿入図にその概略図を示す)。GaN/サファイア基板(NTT アドバンスト製) に CVD 法で成長したグラフェンを転写したものを基板として用いている。このリモートエピタキシー では、グラフェンが基板のポテンシャルを完全に遮蔽しないことで基板の性質を反映したホモエピタ キシーが可能になるため、良質な薄膜が形成されると期待される[2]。実際にこの手法でグラフェン上 に成長した GaN の SEM 像を図 2(c)に示す。SiO₂上に担持したグラフェン上に成長した場合と異なり、 微結晶はほとんど観察されず、比較的きれいな薄膜が得られていることがわかる。

3. まとめと今後の展望

このように、グラフェン上に窒化物半導体を直接結晶成長する技術を確立し、窒化物半導体とグラフェンとのタンデム構造作製への道筋が見えてきた。今後は、Inを混ぜた混晶 In_xGa_{1-x}N を成長する条件を見出し、それと共に、タンデム型の太陽電池を実際に作成し、評価を進めていく予定である。

[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] Y. Kim *et.al.*, Nature **544**, 340 (2017).

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 HelCT 像の再構築手法の開発

川染勇人¹, 門信一郎², 西野信博³, 津野瀬妃甫¹

¹香川高等専門学校情報工学科 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. 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、分光学的解析が有効的 な手法の一つとして挙げられる。分光計測を行う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、Hel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 東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の進捗状況について報告する。

2. 多層ニューラルネットワークによる発光パターンの分類

本研究では、多層ニューラルネットワークを用いて、発光分布の再構築を行う。図1にニューラルネ ットワークを用いた発光分布パターン認識の原理を模式的に示す。図1の矢印の左側は、ヘリオトロ ンJのポロイダル断面と分光器視線を模式的に表したものである(実際の視線は実験での測定と同一 のものとなる)。同様に左側は、本研究で用いるニューラルネットワークのモデルである。入力は、マ



図1 ニューラルネットワークを用いた発光分布パターンの認識(模式図)

ルチチャンネル分光器の各視線における線積分された測定値である。これらの一連の入力値に対して、 学習済みのニューラルネットワークが数通りの発光分布パターンに分類することにより CT イメージ の再構築を行う。ニューラルネットワークの学習は、教師データ群を用いて行う。本研究では、その教 師データ群の作成をモンテカルロシミュレーションにより行う。

3. モンテカルロシミュレーションによる初期結果

開発したモンテカルロシミュレーションコードにより求められた HeIの発光分布の初期結果を示す。 図2にモデル化された電子温度・密度の空間分布を、図3、4に計算結果の一例を示す。ヘリウム原子



は、真空容器壁面全体から 300 K の熱速度で余弦分布則により放出した。最外殻磁気面における電子 温度と密度は、図3、4においてそれぞれ、30 eV、10¹² cm⁻³、35 eV、10¹³ cm⁻³である。図3と図4と の比較により電子温度、密度の上昇に伴いヘリウム原子の侵入長が減少し、発光のピークが壁面側に シフトしており、定性的に正しい計算結果であり計算コードに問題が無いといえる。

4. モンテカルロシミュレーションコードの改良とニューラルネットワーク学習用サーバーの構築

作成される教師データ群が適切なものでなければ、当然のことながら得られる結果も不適切なもの となる。モンテカルロシミュレーションの結果が物理的に妥当であるかどうかは、計算の際にモデル 化された周辺領域における電子温度・密度の空間分布に大きく影響される。前節で示された結果は、 電子温度・密度の簡易なモデルにより求められている。そこで、流体近似輸送方程式コードより求め た空間分布が適応できるようにコードの改良を行った。また、ニューラルネットワークの学習の為の 計算サーバーを新たに構築した。

5. まとめ

ヘリオトロンJ装置において、ニューラルネットワークを用いた Hel 発光分布の二次元画像復元シ ステムの開発を目的として、ヘリウム原子郵送のモンテカルロコードの開発と改良、及びニューラル ネットワーク学習用サーバーの構築を行った。今後は、改良されたコードのベンチマークとニューラ ルネットワークの学習を行う予定である。

[口頭発表リスト]

 H. Kawazome, T. Kaneko, R. Yano, S. Kado, R. Yano, K. Tsunose, T. Kanazawa, N. Nishino and T. Mizuuch, "Development of Monte Carlo simulation code for transport of helium atoms in Heliotron J edge plasma region" 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Kyoto, Japan, April 03-06, 2018, NF-01 (2018.4) (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

佐藤紘一¹,山下駿斗¹,駒崎慎一¹,徐虬²,藪内聖皓³,笠田竜太⁴,木村晃彦³

¹鹿児島大学大学院理工学研究科
 ²京都大学原子炉実験所
 ³京都大学エネルギー理工学研究所
 ⁴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、本研究ではタングステンの機械的特性の中で硬さに注目し、そ れに及ぼす水素の効果を調べることを目的とする。今年度は鉄イオンを照射したタングステン試料の 表面硬さをナノインデンテーションにより調べ、水素チャージ後に表面硬さがどの程度変化するのか を調べた。

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。その板から直径 3mm のディスク状の試料をレーザー放電加工により切り出した。試験片は再結晶温度以上の 1773K で 1 時間の熱処理を行い、ひずみ取り処理を行った。また、試験片表面を耐水研磨紙(#240-2000)とアルミナ粉末(1µm、0.1µm)を用いて機械研磨を行った後、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH: 2g, H2O: 100g)を使用して電解研磨により表面処理を施した。材料に欠陥を導入するする手法としてイオン加速器を用いた照射実験を実施した。イオン加速器は京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置(DuET)を用いた。6.4MeVのFe³⁺イオンを 6.59×10¹⁸/m²、1.98×10¹⁹/m²まで照射した(損傷量は損傷ピーク位置(表面から約1.2µm)でそれぞれ 0.5 dpa、1.5 dpa)。SRIMを用いて計算した、損傷量の深さ分布を図1に示す。損傷量の計算には、弾き出ししきいエネルギー建工学研究所が所有する NanoIndenter G200でバーコビッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法(CSM)を用いて、約 2µm までの硬さと深さのプロファイルを連続的に取得した。試験温度は 298K(室温)で、ひずみ速度は 0.05/s であった。

3. 結果及び考察

図 2 にナノインデンテーション試験で得られた試料表面からの深さに対する押し込み硬さの変化を示す。押し込み硬さは、深さが浅い(試料の極表面)時に顕著に高く、押し込み深さが深くなるにつれて減少する傾向にあった。この影響を取り除くために Nix-Gao モデルを適用して、横軸に押し込み深さの逆数(1/h)、縦軸にナノインデンテーション硬さの2乗(H²)を取り、図3を得た。非照射材では、1/hが 0.5µm⁻¹以上で H²が 1/h にほぼ比例して上昇している。イオン照射材では、1/h が 1.5µm⁻¹付近において、0.5 dpa 照射材でも 1.5 dpa 照射材でも傾きに変化がみられた。押し込み深さが深くなると、照射領域よりも深い、照射硬化していない柔らかい領域の硬さも合わせて評価することになるた
め、硬さが減少する。また、Nix-Gaoにより提案された押し込み深さと硬さの関係は次式で示される。

$$H^2 = H_0^2 + \frac{h^*}{h}$$

H は深さ h における硬さ、H₀は無限深さにおける硬さ(バルク相当硬さ)、h^{*}は圧子形状、せん断 剛性率、H₀に依存する特性長さである。図 3 において、1/h が 1.5µm⁻¹から 5µm⁻¹までの領域のデータ 点を最小二乗法を用いて直線近似し、その直線とH²軸の切片の値から、非照射材のバルク相当硬さと して 6.06 GPa、0.5 dpa 照射材と 1.5 dpa 照射材のバルク相当硬さとしてそれぞれ 7.06 GPa、7.24 GPa を 得た。バルク相当硬さが照射量が高くなるにつれて増加することから、照射欠陥の蓄積量が増加する ことによる照射硬化を捉えることができた。今後、本研究で用いたイオン照射材に水素チャージを行 い、照射欠陥に水素を捕獲させた後、硬さがどのように変化するのかを調べる予定である。



[論文発表リスト]

(1) K. Sato, H. Yamashita, A. Hirosako, S. Komazaki, Q. Xu, R. Kasada, K. Yabuuchi, A. Kimura, "Investigation of mechanical properties of stress-relieved and electron-irradiated tungsten after hydrogen charging", Nuclear Materials and Energy, 17 (2018) 29.

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¹, 合屋佑介¹, 木村晃彦² ¹九州大学,²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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。

2. 研究方法

試料はベルギーの試験炉である BR2 炉で中性子照射した Ni の含有量が異なる4種類(LA 材、 LB 材、LC 材、LD 材)と Cu の含有量が異なる3種類(LG 材、LH 材、LI 材)の RPV 鋼モデル合 金(表1)を用いた。照射条件は、照射温度が290℃、照射量が8.28×10²³ [n/m²](約0.16dpa)である。 これらの中性子照射済み試料(以下、BR2 試料)について九州大学病院地区 RI センター内に設置 されている収差補正機能付き電子顕微鏡(ARM)を用いて内部組織観察及び EDS 分析を行い、照射 欠陥について検討した。

BR2 試料の照射後焼鈍実験では、同一試料を用いて日本電子株式会社製の加熱ホルダーを使用し、 試料温度を 290℃から 600℃まで 50℃刻みで 30 分間、真空中(約 3.0×10⁻⁴[Pa])で熱処理し、それ ぞれの熱処理が終わった時点でビッカース硬さ試験機を用いて硬度測定を行った。

3. 実験結果

BR2 試料の7種について硬度を測定し、未照射材の硬度と比較したものを図1に示す。図1より、Cu、Ni含有量がより高い試料ほど、硬度上昇幅が大きくなっている。しかし、LA材とLB材の照射後硬度は同程度となっている。これは、LB材のNi濃度が0.18wt%と高くないことから、顕著な濃度依存性は示さないと考えられる。

BR2 試料のLA、LC、LD、LG 材についてARM を用いた内部組織観察を行った。それぞれの資料についてARM で撮影した明視野のTEM 像を用いて転位ループ数及び直径を測定し、その値から Orowan の硬化モデル⁽¹⁾を用いて転位ループが寄与する硬度増加量 ΔHV_{loop} を算出した。しかし、LD 材では転位ループを観察することができなかったため、LA、LC、LG 材について解析を行った。

Material	10	Cu	Ni	Mn	Mo	P	C	Si	S	Fe
	LA	0.4	0	1.37	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	Balance
A533B	LB	0.4	0.18	1.35	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	
	LC	0.41	0.86	1.44	0.55	0.005	0.14	0.23	<0.015	
	LD	0.38	1.25	1.38	0.55	0.005	0.19	0.23	<0.015	

表1 A533B 鋼の化学組成(wt%)





図2 イオン照射との比較

図 3 銅クラスターの分布(Fe-0.6Cu)

BR2 試料の脆化回復実験結果を図2に示す。図2①でNi濃度の低いLA 材は、加熱による硬度低下が鈍いが、LC、LD 材では急激な脆化回復が起きている。しかし、硬度低下のピークは、どの試料においても450~500℃程度であるため、特異なNi濃度依存性は見受けられない。また、図2②はCu濃度の低いLG 材の硬度は290℃から大きく低下しているのに対し、Cu濃度の高いLC 材は350℃まで硬度低下を示さない。硬度低下のピークは低Cu材で低温側であるのに対し、高Cu材は高温側にあるため、Cu濃度に依存して挙動が変わっている。

[論文発表リスト]

- Effects of an alloying element on a c-component loop formation and precipitate resolution in Zr alloys during ion irradiation, Journal of Nuclear Science and Technology, ISSN:0022-3131, Hideo Watanabe, Katsuhito Takahashi, Kazufumi Yasunaga, Yun Wang, Yasuhisa Aono, Yusaku Maruno, Kenichi Hashizume
- (2) 中性子照射された Fe-0.6Cu 合金のクラスター解析 まてりあ、第 57 巻 12 号(2018) 渡邉 英雄

[口頭発表リスト]

- (1) Analysis of radiation induced nano-cluster in Fe based structural alloys, H. Watanabe, Y. Goya, T. Turu, A. Kimura, 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 京都大学
- (2) Mn・Ni 添加モデル合金の中性子照射による引張特性の変化,入江 拓也、田中 智成、渡邉 英雄,日本原子力学会,岡山大学
- (3) 照射による原子炉圧力容器鋼の Cu,Ni 添加効果と熱処理による回復挙動, 合屋 佑介、都留 拓 也、渡邉 英雄、山本 琢也, 日本原子力学会, 岡山大学
- (4) 原子炉圧力容器鋼モデル合金における照射硬化と熱処理による回復挙動, 合屋佑介、都留拓 也、渡辺英雄、山本琢也, 日本原子力学会, 岡山大学

イオン照射による表面微細構造変化と残留弾性歪評価

武田陽佑¹,浅野佑弥¹,柴山環樹²,近藤創介^{3*},檜木達也³

1北海道大学大学院工学院量子理工学専攻

²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

3京都大学エネルギー理工学研究所

*現 東北大学金属材料研究所

1. はじめに

イオン照射は、照射欠陥形成や発達に関する基礎研究や原子炉の中性子照射ではカバー出来ない高 照射領域の加速器試験に用いられるだけでなく半導体産業分野では、微量元素のドープなど広く実際 のプロセスで用いられている。半導体プロセスにおけるイオン照射が、表面のトレンチ構造などの微 細構造部における弾性残留歪が、その後のプロセス中の微細配線のヒロックやデポ薄膜の剥離などの 原因となることが問題となっている。これまで、我々は北海道大学に設置してある 300keV と 400keV の線形イオン加速器を利用してシリコン単結晶表面に He や Ar イオン照射を行い、表面に形成したブ リスターやマイクログリッドを重ねて照射することによって表面に形成した微小な照射領域と非照射 領域間における表面の形態変化を FE-SEM と AFM を用いて観察するとともに FE-SEM に付属する EBSD を用いて後方散乱した電子回折図形を無歪の試料から得られる電子回折図形と比較して局所的 な領域の弾性残留歪を解析した。この手法は、英国の A. J. Wilkinson らによって最近開発された Cross Court 法と呼ばれ、圧縮あるいは引張であるかを含めて3次元的に解析することが可能である。イオン 照射により表面に誘起される弾性残留歪は、イオンの加速エネルギーやイオン種に依存することから、 北大のイオン加速器では注入深さや注入イオン種に制限がある。そこで、MeV オーダーシリコンウエ ハに対するセルフイオンである Si や Fe などの金属イオンを照射できる DuET を用いたイオン照射が是 非とも研究遂行上必要である。これらの系統的な研究により、イオン照射により誘起される表面の微 小な残留歪を非破壊で評価することが可能になり、現在のマイクロ、サブマイクロからナノ領域へ今 後の材料照射試験の更なる高度化や半導体プロセスへの改良指針が提案できると期待できる。

将来的には、中性子散乱や放射光のグループと相補的に同一試料での測定を行い、微小領域の残留 歪み解析について有限要素法によるシミュレーションと共に体系化して行く計画である。

2. 実験方法

Si(100)単結晶を片面鏡面仕上げし、ビューラー社製の低速切断機でダイヤモンドブレードを使用し 3×3mm (He⁺照射用)、8×8mm (Fe³⁺照射用)に切断した。試料表面に、市販の TEM グリッドを試料上に 密着させて被せることで、同一試料上にイオン照射部と非照射部を設定出来る様にした。北海道大学 の複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡の附属機器である 300keV イオン加速器を用いて加速電圧 100kV で He⁺イオンを、京都大学エネルギー理工学研究所のタンデム型イオン加速器 (DuET) で加速電圧 6.4MV で Fe³⁺イオンを照射した。TEM グリッドのメッシュサイズを変えると共にイオン種や加速電圧 により欠陥が形成する深さの依存性について検討した。He⁺イオンは、75 メッシュの TEM グリッドを 被せたものに 5.19×10¹⁶ ions/cm²、1.03×10¹⁷ ions/cm²、200 メッシュを被せたものには 1.03×10¹⁷ ions/cm² 照射した。Fe³⁺イオンは 75 メッシュのものに 1.0×10¹⁵ ions/cm²、1.03×10¹⁷ ions/cm²、1.0×10¹⁶ ions/cm²、200 メッシュでは 1.0×10¹⁵ ions/cm² まで試料の表面に垂直方向に照射した。SRIM コード 2011 によるシミュレーション結 果から注入したイオンと欠陥の試料中の分布を得た。イオン照射後、FE-SEM で表面観察と EBSD パ ターンを取得し Cross Court3 を用いて横、縦、垂直の三方向(E11、E22、E33)の歪み解析を行った。ま た、AFM で試料表面のスゥエリングによる盛り上がりと SRIM コード 2011 による注入イオンの深さ 分布から得たデータを用いてイオン注入領域全体が平均して膨れたと仮定しどれくらい格子定数が変 化したか求め比較した。更に、ラマン分光法を用いて Si のピークシフト量から歪みの計算を行った。

3. 実験結果

1.03×10¹⁷ ions/cm² まで He⁺イオンを照射した試料にはブリスターが発生していた。He⁺イオン照射の 場合、照射量を増加させ TEM グリッドのメッシュが小さい(照射面積を狭める)ほど歪みが大きくな った。また、TEM グリッドでカバーしほぼ正方形の照射領域の辺よりも角の方が歪みは大きくなった。 これは Si 単結晶内に He⁺イオンが注入されると共に非晶質化が進み、スウェリングが発生したためと 考えられる。また、照射面積が小さい場合、スウェリングによる隆起の表面積が小さいため歪みを緩 和しにくく、角は応力集中のため歪みが大きくなったと考えられる。一方、Fe³⁺イオンを照射したもの は照射面積や部位の依存性はHe⁺イオンと同様な傾向が表れたが、照射量依存性は照射量が少ないほど 歪みが大きく表れていた。Fe³⁺イオンによって、まず Si 原子間の結合が切断され、格子間に Fe 原子が 侵入あるいは置換することで、転位が発生したために歪みが生じたと思われる。しかし、照射量がさ らに増大したことにより、注入深さが深いことにより表面まで影響が少なかったか、非晶質化するこ とによって歪みが緩和されたと考えているが詳細については、今後の断面 TEM 観察が必要である。 SRIM コード 2011 の結果では He⁺イオンは 0.6µm、Fe³⁺イオンは 3.6µm 付近に最も注入された。AFM を用いて膨張した高さを測定し格子定数を計算すると He⁺イオン照射したものは 5.58~5.69Å、Fe³⁺イ オンを照射では 5.49~5.50Å となった。いずれのイオンを照射しても格子定数は大きくなり、He+イオ ンを照射した試料の方が条件により大きく変化した。これはHe⁺イオンの方が試料表面近傍に注入され たので条件を変えたことによる影響が試料表面に現れやすくなったと考えられる。また、ラマン分光 法による結果では、He⁺イオンを照射したものはピーク位置が 520.5cm⁻¹から 519.5cm⁻¹や 518.4cm⁻¹にシ フトしており、Fe³⁺イオンを照射したものは 519.5cm⁻¹から 518.4cm⁻¹にシフトしていた。測定した試料 の全てでピークシフトが低波数側、つまり引張の弾性残留歪みを示した。これは、Si 単結晶ではラマ ン散乱光が 500nm までの深さから情報を取得しており、極表面の構造を反映しているためと考えられ る。



図1 75メッシュの TEM グリッドを被せて Fe³⁺イオを1×10¹⁵ Fe ions/cm²まで照射した(100)Si 単結晶表面の SEM 像(左) と Cross Court3 による弾性残留歪みマッピング(E11)の辺部分の一例、黒点は参照点

[口頭発表リスト]

- (1) Yosuke Takeda, Ryo Sekiguchi, Ruixuan Yu, Junya Ishioka, Tamaki Shibayama, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Effects of micsrostructure evolution on the surface by ion irradiation and evaluation of residual elastic strain, The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 3-5, 2018, Kihada Hall, Kyoto University, Japan.
- (2) 武田陽佑 近藤創介 檜木達也 柴山環樹、イオン照射による Si 表面層の欠陥形成と EBSD による残 留歪み解析、日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)講演大会、仙台国際センター、平成 30 年 9 月 19 日

多機能性微粒子を利用したイオントロニクス素子

米藏誠哲¹, 中嶋隆²

¹琉球大学理学部,²京都大学エネルギー理工学研究所

本申請研究では、多機能性微粒子の荷電コロイドとその対イオンをキャリアとする新規のイオン トロニクス素子(溶液中のイオン電流を制御する素子、電子を制御する半導体素子と同様な機能を もつ) を作製し、その性能を評価しました。また半加算器の論理を実行できる単一素子やセルオ ートマトン演算へ応用を目指した単一微粒子素子も検討しました。

(1) 電圧記憶するコロイド・フォームメモリダイオード

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 (半固定電荷)、電流電圧履歴(ヒステリシス)としてその刺激が記録されるメモリとして利用可 能です。本研究では電解質水溶液を含むアニオン性メラミンフォーム(孔径数+µm)を支持体と し、アニオンコロイド(1µm)を半固定電荷とする新しいメモリダイオードを作製しました(図1)。 現在盛んに研究されている書き込み電圧によって半導体内部の物質分布が偏ることで機能を発現 するメモリスタについてはその物質分布を可視化できないが、本研究の着色されたコロイドによれ ば素子内の分布が観察可能です。書き込み電場を印加するとコロイドは電気移動してその分布が偏 り、それと相関して電流電圧曲線にヒステリシスが生じるので、メモリ機能を持もつことが実証さ れました。



図1 コロイド・フォームメモリダイオードの特性 左図:電流電圧曲線とコロイドの分布,右図:書き込み・消去電圧印加で生じたヒステリシス

(2) 磁気記憶する磁性コロイド・フォームメモリダイオード

上述の電圧記憶メモリダイオードの半固定電荷を磁性コロイドに変えれば、磁場によっても書き 込みができるメモリ素子になります。磁性コロイドとしてクエン酸修飾した磁性微粒子(Fe₂O₃, maghemite,50nm)を用い、ネオジム磁石による磁場書き込みを試験しました(図2)。磁石による 磁性コロイドの空間分布の変化によって電流電圧曲線にヒステリシスが生じており、磁気記憶可能 なメモリダイオードになることを確認しました。



(3) 少数のイオン交換樹脂粒子を利用したダイオード

単一粒子素子開発の予備的な試験として、少数のアニオン性イオン交換樹脂粒子を(直径~0.7mm) を電解質溶液の満たしたガラスキャピラリー(内径 1mm)に固定し、ダイオード特性を試験しまし た(図3)。整流比は高くありませんが、低い電圧の領域で電圧印加から2分間は非対称な電流電 圧特性を示すことがわかりました。この非対称性は粒子の数だけでなく、粒子と電極・キャピラリ ーとの接触の状態に依存しています。現在、高い整流比を得るためにより電荷密度の高い微粒子を 作製・利用することを検討しています。

(4) フォームを利用した半加算器の検討

現在の加算器は NAND 等の論理ゲート素子を数個組み合わせて構築されていますが、入力をベ クトル加法的に出力する方法によれば加算器は単一素子で構築できると考えられます。本研究では その方法を検討し半加算器を作製・試験しました。キャリアには可視化が容易で酸化還元電位が高い アニオン錯体(バソフェナントロリンスルホン酸ナトリウム鉄錯体)を用いました。錯体は二つの入力 電圧によって電気泳動され、その入力の組み合わせに対応する濃淡分布パターンを示します(図4)。 その錯体の濃淡に起因する出力電極の電位差は半加算器の論理([]の0,1)に対応しており(表I)、半 加算器が実現できることを確認しました。錯体では拡散により大きな電位差が得られないので、代わり に単一粒子を利用する方法を現在検討しています。





図4 メラミンフォーム半加算器 左図:半加算器の模式図 右図:実験結果(A 0V, B 36V, O 0.0V)

衣 干加昇奋の具理衣と実験結果(単位)	表 I	半加算器の真理	長と実験結果	(単位)	I)
-----------------------	-----	---------	--------	-------	----

Input				Output		
	А		В	Su	m	Carry
0	[0]	0	[0]	0.0	[0]	0.0 [0]
36	[1]	0	[0]	A 1.34	[1]	1.07 [0]
0	[0]	36	[1]	B 1.35	[1]	0.98 [0]
36	[1]	36	[1]	A 0.89 B 0.73	[0] [0]	0.93 [1]

爆発接合材(Cu/SS)の照射損傷に及ぼす外部応力の効果の研究

大貫惣明¹, 易暁鷗¹, **韩**文妥¹, 万発栄¹, 木村晃彦², ¹北京科技大学材料学院 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 諸言と目的

核融合炉ダイバーターは耐熱・高熱伝導性を必要とするために、その構造はタングステンと高熱伝 導性 Cu と基板のステンレス鋼の複合体が想定されている(図1)。この複合体の材料学的問題は、高 接合性と耐照射性と熱サイクル特性と考えられる。申請者らは、爆発接合により製造された複合体に 着目し、この照射特性を調査することを目的とする。特に、高熱・サイクル負荷時に生じる外部応力 が照射欠陥形成に及ぼす効果を検討する。研究のポイントは以下ようである。

- 非平衡欠陥、残留歪の効果:爆発接合は高速変形の一種であり、異種材料の接合界面付近には非 平衡な格子欠陥や転位が多量に含まれる。また、残留歪も大きいと考えられることから、これらの照射欠陥形成に及ぼす影響を検討する。
- 外部応力の効果:実使用環境では、急速加熱と冷却が繰り返されるため、圧縮応力と引張応力が 界面に加わることになり、外部応力が照射欠陥形成に影響することが予想されるため、この効果 を検討する。
- 3. 材料のマクロ的健全性:上記の 2 点は接合材料の健全性を評価する重要なポイントであり、これ らを通して爆発接合材料の健全性に対する指針を得る。
- 新規性:ダイバーターを目的とした接合材料の挙動に対する照射欠陥の影響という研究はまだお こなわれておらず、新しいポイントである。
- 2. 方法
- 試料:CuCrZr合金とステンレス鋼を爆発接合した材料から接合界面を含む部分を切り出し(図2)、 薄片化して試料とする。外部応力負荷は凸型および凹型のジグに固定して行う。弾性応力のレベ ルは降伏応力の70%を目標とする。照射は応力無し、引張応力、圧縮応力の3種(図3)である。
- 2. イオン照射:タンデム加速器で、1-2 MeVの Ni+ 又は Fe+ 又は Cu+イオンの何れか可能なイオ ンを照射する。照射量は深さ方向の平均で 3dpa を目標とし、温度は 500℃。一括照射が可能なら ば、タンデム加速の使用は1日程度と予測する。
- 3. 照射後に FIB で接合界面位置、Cu 部、SS 部から FIB によるサンプリングを行う (図 4)。3 照射試 料+1 非照射試料のため、計 12 か所の FIB サンプルを行う。FIB は計2 日程度と予想する。
- 4. TEM 観察とナノ硬度測定は北京科技大で実施する。
- 5. データ解析は北京科技大と京大の両者で行い、随時議論する。
- 6. 研究成果は学会や雑誌などに随時発表する。



図 1 試作ダイバーターモジュール。SS 基板、 Cu 層、W アーマー

-	CuCrZr 合金
Martin and	SS316LN
1 2 3 4 5	

図 2 切り出した Cu 層、SS 基板部



図3 照射時の3モード

図4 TEM 試料の pick-up 箇所

- 3. 期待される結果
- この爆発接合材の界面はミクロ的には入り組んだ構造で直線的ではないため、ミクロ的界面は特定 が難しい。しかし、ロングレンジの応力の分布の影響はこの実験で検討することが出来ると期待される。
- 爆発接合では大量の格子欠陥が瞬時に形成され、その後に急冷されるため、多量の変形転位のほか に高濃度の原子空孔が存在すると推定されるため、イオン照射による原子空孔クラスタ(ボイドな ど)が高密度に形成されると予測する。
- 3. 接合界面を挟んで外部応力を加えるため、照射による可動な欠陥の移動が結晶異方性を持つため、 圧縮場と引張場で異なる照射欠陥形成挙動になると予測する。
- 4. 何れの項目も照射下の接合材の挙動を考えるうえで重要な基礎資料となる。

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

德永和俊¹,松尾悟¹,栗下裕明²,徐虬³,長谷川真¹,中村一男¹, 木村晃彦⁴、近藤創介⁵,橋冨興宣⁴,大村高正⁴

1九州大学応用力学研究所
2高エネルギー加速器研究機構
3京都大学複合原子力科学研究所
4京都大学エネルギー理工学研究所
5京都大学エネルギー理工学研究所(現東北大学金属材料研究所)

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。昨 年度は、高エネルギーイオン照射前の再結晶化させた粉末焼結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。また、粉末焼結タングステンは圧延によりその組織に異方性があるこ とが知られており、本年度は圧延組織と強度の異方性について調べた。

2. 方法

粉末焼結タングステンの圧延材から圧延方向に平行(L-R 材)、及び垂直(T-R 材)な引張、曲げ、衝撃 及び圧縮試験片を切り出した。さらに、これらの試験片を1800℃、1hの真空中熱処理を行い、再結晶 処理材(RC 材)を作製した。これらの試験片に対して引張試験、曲げ試験、衝撃試験、及び圧縮試験を 行った。また、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、組織と強度試験結果の関連を調べた。

3. 結果

未熱処理材の試験温度が室温から 1600℃までの引張試験では、引張強度、及び降伏応力は、L-R 材 と T-R 材ではほぼ同じ傾向を示すが、最大の伸びは、室温、及び 1600℃以外は、L-R 材が、数十%大 きい。図1には、試験温度が室温の曲げ、衝撃、及び圧縮試験の結果を示した。RC L-R 材、及び RC T-R 材の再結晶材では、これらの値はほぼ等しいことがわかる。一方、未処理材では、曲げ、及び衝撃試 験では、破壊強度、及び吸収エネルギーは、L-R 材が 40%程度大きいことがわかる。しかし、圧縮試 験では降伏応力は T-R 材の方が 20%大きい。これらの違いは、圧延組織における方向性によるものと 考えられる。図 2 には、EBSD を用いて圧延材の ND-TD 面を観察した(a)IPF map、(b)IQ map、(c)KAM map、(d)PF map、及び(e)RA map を示した。圧延面に垂直で圧延方向に直角な面(ND-TD 面)では、上下 方向に圧縮され、その結果、IPF map にみられるような横に伸びた組織になっているものと考えられる。 また、IQ map では、粒内において明暗が見られ残留歪みがあることがわかる。また、KAM map が示 すように粒界近傍で大きな変形部が見られる。PF 図(極点図)には分布があり、結晶粒の方位分布には 偏りがあることがわかる。RA map(粒界方位差マップ)では、方位差が 15°から 180°の粒界に加え、方位 差が少ないものも多数存在することがわかる。一方、再結晶処理材の場合は、図 3 に示されたように 粒内の残留歪みは少なく、粒界近傍での変形部も少ない。また、粒界は方位差が 15°から 180°のものが 多く、低角のものは少ない。これらに加え、結晶粒の方位分布の偏りが少ないことがわかる。

では、組織の方向性が強度特性の方位による差として表れているものと思われる。一方、再結晶材で は再結晶により均一な分布の結晶粒が形成されており、圧延組織の影響はないものと考えられる。





図2 EBSD により観察された(a)IPF map、(b)IQ map、(c)KAM map、(d)PF map、及び(e)RA map: 圧延材、ND-TD 面

(a)	(b)	(c)
(d)	(e)	
		h comprises the second field matrices of the field matrix f of the field matrix f of the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f and f are compared on the field matrix f are compared on the field matrix f are compared on the field matrix on the field mat
		THE ROLLING THE PARTY
		Carl Print Ray 1914 Calm Lange Womentation

図3 EBSD により観察された(a)IPF map、(b)IQ map、(c)KAM map、(d)PF map、及び(e)RA map: 再結晶処理材

[口頭発表リスト]

- K. Tokunaga, Effects of helium irradiation on surface modification of tungsten due to tensile stress, 25th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 11-14 September 2018, Xi'an China
- (2) K. Tokunaga, S. Matsuo, M. Hasegawa, K. Nakamura, K. Suzuki, M. Yamazaki, T. Toyama, 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 9th International Symposium of Advanced Energy Science~ Interplay for Zero Emission Energy~, September 3 - 5, 2018, Uji Campus, Kyoto University

ポルフィリン含有核酸型酵素の創製

萩原正規¹,森井孝²

¹弘前大学理工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

生物が用いるクリーンで高効率なエネルギー利用は、現在我々が直面するエネルギーや環境問題の 改善に有効な手段となるものと期待される。生物はタンパク質や核酸などの生体高分子をもとにして、 クリーンで高効率な物質変換やエネルギー生産を行っている。特に、タンパク質内部に、金属錯体を 有する金属含有酵素は、その優れた物質変換能から人工機能性タンパク質開発のためのモデル分子と して利用されている。

多くの金属含有酵素は、タンパク質内に特異的な鉄ポルフィリン錯体、二核の鉄カルボキシレート 錯体などの金属錯体を含有する。金属配位子が引き起こす酸化還元反応が金属中心の幾何構造の変化 を誘起した結果、配位子周辺に存在するペプチド鎖の構造変化を誘起し、それらの協同的な作用によ り、高度な物質変換能を発揮する。

天然の酵素分子から、優れた機能を学び取り、新たな機能性分子を創成することは非常にチャレン ジングな研究であり、かつ重要な研究と認識されている。本研究では、優れた分子認識能、物質変換 能を有する核酸分子に着目し、生物型の高機能反応素子開発を目指した、「ポルフィリン含有核酸型 酵素」創成を目標とする。

グアニン塩基に富む核酸は、グアニン塩基間の特異的な Hoogsteen 型水素結合を介して特徴的な四重 鎖構造を形成することが知られている(図1)。



(図1)4つのグアニン塩基が形成する Hoogsteen 水素結合(左)とヘミン分子(右)

これまで、多くのグアニン四重鎖構造が鉄ポルフィリン錯体のヘミンと複合体を形成し、過酸化水 素存在下でペルオキシダーゼ活性を示すことが知られているが、その活性発現に必要な塩基配列、構 造情報について十分な情報は得られていない。そこで、安定な平行型のグアニン四重鎖を形成する DNA 配列 5'-d(GGGTGGGTGGGTGGG)-3'をモデル配列として利用し、様々な塩基修飾を施し、その構 造活性相関を評価することにより、人工核酸酵素の活性部位として本構造体を利用するための知見を 得ることを目的とした。

様々な塩基修飾を5',3'末端、リンカー領域に導入した配列を設計し、KCl存在条件下グアニン四 重鎖を形成させた。ヘミン、及びABTS (2,2'-Azinobis (3-ethylbenzothiazinoline-6-sulfonic acid)), 過酸化 水素を加えて、そのペルオキシダーゼ活性を評価した。興味深いことに、ヘミンと特異的結合する5'

-d(GGGTGGGTGGGTGGG)-3' において、ペルオキシダーゼ活性は確認されなかった。一方、5'ある いは3'末端にアデニン塩基を導入した配列において高いペルオキシダーゼ活性が認められた。さらに、 5'-d(GGGTGGGTGGGTGGG)-3'におけるペルオキシダーゼ活性増強効果は、5'末端、および3'末 端への修飾は相加的な効果であった。



(図2)様々なグアニン四重鎖形成配列のペルオキシダーゼ活性を調べたスクリーニング結果

今回用いた配列を RNA へと変換した 5'-r(GGGUGGGUGGGUGGG)-3'についても同様の塩基修飾がペルオキシダーゼ活性発現に有効な修飾法となりうるかを調べたところ、四重鎖形成配列への配列末端へのアデニン塩基の修飾が DNA 同様にペルオキシダーゼ活性発現に有効であった。

ポルフィリン含有酵素では、タンパク質中の特定のヒスチジン側鎖が配位することにより活性を制 御していることが知られている。本研究で用いたグアニン四重鎖型においても詳細は不明ながら、導 入したアデニン塩基が金属中心あるいは、活性化された酸素分子と相互作用することによりペルオキ シダーゼ活性発現に関わっていることが示唆された。また類似配列において、ペルオキシダーゼ活性 発現におけるアデニン塩基の様子を NMR による立体構造解析により明らかにした (Biochemistry, 2018)。現在、本研究で得られたグアニン四重鎖-ヘミン複合体を機能性ドメインとして利用し、特定 の分子に対するアプタマーを近接させることにより、核酸型酸化酵素創成へと展開している。さらに、 試験管内分子進化法などを利用して任意の基質に利用可能な、人工核酸型酵素創製へと展開していき たいと考えている。

[論文発表リスト]

- (1) Structures and Catalytic Activities of Complexes between Heme and All Parallel-Stranded Monomeric G Quadruplex DNAs.
- (2) Yasuhiko Yamamoto, Haruka Araki, Ryosuke Shinomiya, Kosuke Hayasaka, Yusaku Nakayama, Kentaro Ochi, Tomokazu Shibata, Atsuya Momotake, Takako Ohyama, Masaki Hagihara, and Hikaru Hemmi
- (3) Biochemistry. 2018 Oct 16;57(41):5938-5948.

[口頭発表リスト]

- (1) 第12回バイオ関連化学シンポジウム 2018年9月9日~11日,大阪大学・有機小分子による DNA 繰り返し配列短縮効果,齋藤薫・堂野主税・中谷和彦・萩原正規(ポスター)
- (2) 第 25 回クロマトグラフィーシンポジウム(弘前) 2018年6月13日~15日,弘前大学,依頼講演, 萩原正規,人工分子による核酸構造の制御-キャピラリー電気泳動法を利用した核酸構造のマッ ピング -

NADPH 再生系をともなったアゾレダクターゼによる アゾ色素連続分解過程のリアルタイム NMR 法を用いた解析

堀内正隆¹, 永田崇², 片平正人²

¹北海道医療大学薬学部 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

代表的な合成染料であるアゾ色素は、廃棄にあたり凝集沈殿や加温処理を必要とするため、生産コ ストは低くとも、廃棄まで考慮すると、高いエネルギーコストがかかる化学物質である。もし不要と なったアゾ色素を再利用可能な構造まで低エネルギーで分解できれば、ゼロエミッションエネルギー に近づく。低エネルギーでアゾ色素を分解する方法として、アゾレダクターゼによる酵素的分解法が 報告されているが、アゾレダクターゼによる酵素分解には、高価な補酵素であるNADPHを必要とする ため、上述の高エネルギーを要する従来の廃棄法と置き換えるまでには至っていない。そこで我々は、 アゾレダクターゼと解糖系の酵素によるNADPH再生系をアゾレダクターゼと組み合わせることによ り、低コストなアゾ色素分解システムを構築した。さらにこれらの酵素を、水に不溶なβ-1,3-グルカン をベースとしたカードランシート表面に固定化することで、安価な酵素シートとすることに成功した。 本研究では、これら複数のNADPH再生酵素とアゾレダクターゼからなるアゾ色素分解カスケードを、

リアルタイムNMR法により精密かつ効率的に解析 する技術を確立し、基質や補酵素の至適濃度や添加 タイミングを迅速に決定する方法の確立を目的と している。また、異なる酵素間での基質の受け渡し を効率化するために、2種類のソルターゼ Streptococcus pyogenes Sortase A (SrtA_{Strep}) および Staphylococcus aureus Sortase A (SrtA_{Strep}) および Staphylococcus aureus Sortase A (SrtA_{Strep}) および Staphylococcus aureus Sortase A (SrtA_{Strep}) および アーテインライゲーション法を用いて、NADPH再生 酵素であるグルコキナーゼ (GLK) およびグルコー ス-6リン酸脱水素酵素 (ZWF) をアゾレダクターゼ (AZR) と接続したハイブリッド酵素 AZR-ZWF-GLKの調製も行う(図1)。



ハイブリッド型アゾレダクターゼの概念図

2. 実験方法

NMR による酵素反応液中の各基質のスペクトル強度の測定は以下のとおり行なった。まず、GLK、 ZWF および AZR を、各酵素の基質である ATP、グルコース、NADPH およびメチルレッドの混合液中 に添加し、37 ℃ で反応を行い、0、15、30、45、60 min ごとに反応液を分取し、酵素反応を停止する ために、ただちに 90 ℃、5 min 加熱した。これらの反応液に重水を添加した後、京都大学エネルギ 一理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点の DRX600 または Avance III 分光器 (Bruker Biospin) NMR によって、各基質の¹H-¹³C HSQC スペクトルを取得した。

また、NADPH 再生系を内包するハイブリッド型アゾレダクターゼの作製は以下のとおり行なった。 まず、ハイブリッド型アゾレダクターゼ用の各酵素ユニットを大腸菌において発現させ、アフィニテ ィ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より精製した。次に、中央ドメイン (ZWF) と C 末ドメイン (GLK) を SrtA_{Strep}で結合したのち、N 末ドメイン (AZR) を SrtA_{Staph}で結合し た。プロテインライゲーション反応は、限外ろ過膜による濃縮法を用いた (Freiburger et al. 2015)。

3. 結果および考察

(1) NADPH 再生系をともなったアゾ色素分解過程の NMR による観測

0, 15, 30, 45, 60 min の反応液の¹H-¹³C HSQC スペクトルから、ATP、グルコース、6-ホスホグル コン酸、NADP⁺、アントラニル酸、および N,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミンそれぞれについて、 反応時間に対するシグナル強度の変化を解析した(図 2)。ATP のシグナル (ATP-1) とグルコースのシ グナル (Glucose-3) は GLK の反応により減衰し、 ZWF の反応により 6-ホスホグルコン酸のシグナル (6-Phosphogluconic acid-1) が増大した。また、メチルレッドは AZR によって分解され、アントラニル 酸のシグナル (2-aminobenzoic acid-5E) と N,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミンのシグナル (N,N-dimethyl-1,4-phenylenediamine-4F) が増大した。以上の結果から、NADPH 再生からメチルレッド 分解へ至る反応カスケードは、NMR を用いることで一斉に測定できることが確かめられた。今後は、 酵素および基質の混合比の最適化のために、本測定法を用いていく予定である。



図 2 (A) ATP および NADPH, グルコースおよび 6-ホスホグルコン酸, アントラニル酸および N,N-ジメチル 1,4-フェニ レンジアミンの ¹H-¹³C HSQC スペクトル.

(B) 各基質およびその反応生成物のシグナル強度の経時変化.

(2) NADPH 再生系を内包するハイブリッド型アゾレダクターゼの作製

酵素カスケードの反応効率を上げることを目指し、プロテインライゲーション法による AZR-ZWF-GLK ハイブリッド酵素の作製を試みた。 SrtA_{Strep}および SrtA_{Staph} によるシークエンシャルな反応により、133 kD の分子量をもつ AZR-ZWF-GLK の生成を確認できた(図3)。今後は2段階目のプロテインライゲーションの効率化をはかるとともに、ハイブリッド酵素内で起こる複合的な酵素活性を、リアルタイム NMR により測定していく予定である。



[口頭発表リスト]

図 3 AZRとZWF-GLKのプロテイ ンライゲーションの経時変化

 Horiuchi M., Nagata T., Katahira M., Kobashigawa Y., Suzuki Y., Ochiai M. Real-time NMR analysis of the continuous degradation process of azo dyes using azoreductase in cooperation with the NADPH regeneration system. The 9th International Symposium of Advanced Energy Science. September 4th, 2018, Kyoto, (poster)

二次元原子層物質複合構造の物性解明

岡田晋¹,松田一成²,丸山実那¹,高燕林¹,澤畑恒来¹

¹筑波大学数理物質系/数理物質科学研究科
²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 2次元原子層ヘテロ構造のエネルギー論

グラフェンや遷移金属カルコゲン物質を代表とする2次元原子層物 質は、その構造から原子ネットワーク面鉛直方向に互いに積層したフ ァンデルワールスヘテロ構造を構築することが知られている。他方、 格子定数ミスマッチの小さな2次元物質間では面内でのヘテロ構造を 形成することが知られている。例えば、グラフェンとトポロジカルに 等価な原子層物質である六方晶窒化硼素(h-BN)は、その格子定数がほ ぼグラフェンのそれと等しいことから面内でのヘテロ構造を構築する ことが実験的に示されている。さらに、詳細な構造解析の結果から、 グラフェンなの断片の端から成長した h-BN は炭素と硼素からなるへ テロ結合からなるジグザグ型の境界を選択的に形成することが示され ている。そこで我々は、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用い て、グラフェンと h-BN の面内ヘテロ構造のエネルギー論と電子状態 の解明を行った。計算の結果、グラフェン端への硼素吸着が窒素吸着 よりもエネルギー的に安定であること、さらにジグザグ端以外からの 成長が結合のフラストレーションの観点から許されないことを示し、 グラフェン端からの h-BN 成長において、ジグザグ型の B-C 境界が 形成される物理的機構の提示を行った。他方、すでに形成されたへ テロ境界についてのエネルギー論から、境界としては B-C 結合がリ ッチなカイラル境界角が安定であることを示した(図1)。

2. 六方晶窒化硼素ナノ断片の形状探索

CVD 法で合成される h-BN ナノ断片は、窒素端で囲まれた3角形 状を有することが知られている。ここでは、その形状の選択制の起 源を解明するために、密度汎関数理論を用いて、h-BN ナノ断片のエ ネルギー論と電子状態の解明を行った。計算の結果、エネルギー的 に h-BN は水素終端された窒素端を好むことが明らかになった。また、 現在 h-BN 合成に用いられている原料の下では必ず窒素端が選択的 に形成されることも明らかにした。一方、電子状態的には窒素終端 断片は、ナノサイズを有するにもかかわらず、価電子帯と伝導帯の ギャップがバルク h-BN と比べて極めて小さく、特に伝導帯端に真 空に拡がった得意な電子状態が発現することを明らかにした。ま た、価電子帯端は窒素原子に拡がった非結合性軌道からなり、正 孔の注入により断片にスピン分極を誘起することが可能であるこ とを示した(図2)。

3. グラフェン端からの電界電子放出

グラフェンは電子分布に関して面内方向の広がりと面鉛直方向 の広がりの高いアスペクト比から、端からの電界電子放出が期待 される。実際、グラフェンの端からの電界電子放出が報告されて いる。ここでは、グラフェン端からの電界電子放出現象について、 端の形状ならびに端に付加した官能基の影響を理論的に明らかに



図 1, グラフェン/hBN 境界の 境界エネルギーの境界角度 依存性



図 2, 正孔注入によりスピン分極 した h-BN 断片





した。端の形状に関しては、アームチェア型の端が最も高い電界放出電流を与え、ジグザグ型の端領 域の増加に伴い電流量が減少することを明らかにした。他方、端の官能基化については、極性を端に 付加する官能基にいて高い電流が得られることが明らかになった。

[論文発表リスト]

- (1) M. Maruyama and S. Okada, Geometric and electronic structures of a two-dimensional covalent network of sp2 and sp3 carbon atoms, Diam. Relat. mater. **81**, 103 (2018).
- (2) H. Sawahata, M. Maruyama, N. T. Cuong, H. Omachi, H. Shinohara, and S. Okada, Energetics and electronic properties of B3N3-doped graphene, ChemPhysChem 19, 237 (2018).
- (3) K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Mechanical properties of graphene nanoribbons under uniaxial tensile strain, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 035101 (2018).
- (4) Y. Fujii, M. Maruyama, K. Wakabayashi, K. Nakada, and S. Okada, Electronic structure of two-dimensional hydrocarbon networks of sp2 and sp3 C atoms, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 034704 (2018).
- (5) Y. Gao and S. Okada, Electrostatic Properties of Graphene Edges for Electron Emission under an External Electric Field, Appl. Phys. Lett. **112**, 163105 (2018).
- (6) M. Matsubara and S. Okada, Field-induced structural control of COx molecules adsorbed on graphene, J. Appl. Phys. 123, 174302 (2018).
- (7) D. Tan, X. Wang, W. Zhang, H. E. Lim, Y. Miyauchi, M. Maruyama, S. Okada, and K. Matsuda, Carrier transport and photoresponse in GeSe/MoS2 heterojunction p/n diodes, Small 14, 1704559 (2018).
- (8) S. Furutani and S. Okada, Energetics and electronic structures of chemically decorated C60 chains, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 06HB02 (2018).
- (9) A. Yasuma, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics of edge oxidization of graphene nanoribbons. Jpn. J. Appl. Phys. 57, 06HB03 (2018).
- (10) H. Sawahata, A. Yamanaka, M. Maruyama, and S. Okada, "Energetics and formation mechanism of borders between h-BN and graphene, Appl. Phys. Express 11, 065201 (2018).
- (11) Y. Nagasawa, T. Koyama, and S. Okada, Energetics and electronic structures of perylene confined in carbon nanotubes, Roy. Soc. Open Sci. 5, 180359 (2018).
- (12) K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics and electronic structure of corrugated graphene nanoribbons, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 085101 (2018).
- (13) S. Furutani and S. Okada, Electronic structure and cohesive energy of silyl-methyl-fullerene and methano-indene-fullerene solids, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 085102 (2018).
- (14) T. Yamaoka, H. E. Lim, S. Koirala, K. Shinokita, M. Maruyama, S. Okada, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Efficient Photocarrier Transfer and Effective Photoluminescence Enhancement in Type I Monolayer MoTe2/WSe2 Heterostructure, Adv. Funct. Mater. 35, 1801021 (2018).
- (15) Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of two-dimensionally polymerized triptycene: Covalent honeycomb networks comprising triptycene and polyphenyl, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 125203 (2018).
- (16) M. Maruyama and S. Okada, Energetics and electronic structure of triangular hexagonal boron nitride nanoflake, Sci. Rep. 8, 16657 (2018).
- (17) Y. Gao and S. Okada, Filed emission current from the functionalized graphene edges, Carbon 142, 190 (2019).
- (18) M. Mieda and S. Okada, Energetics and electronic structures of polymeric all-benzene hollow-cage and planar networks, Jpn. J. App. Phys. 58, 015002 (2019).
- [口頭発表リスト]
- (1) Y. Gao and S. Okada, Field Emission Properties of Graphene Edges: The Edge Shape and Functionalization, MNC2018, November 12 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
- (2) M. Maruyama and S. Okada, Energetics and Spin-State Tuning of Triangular h-BN Nanoflakes by an Electric Field, MNC2018, November 12 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
- (3) H. Sawahata, A. Yamanaka, M. Maruyama and S. Okada, Energetics and Formation Mechanisms of in-Plane Heterostructures of Graphene and h-BN, MNC2018, November 12 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
- (4) 岡田晋,算科学によるファンデルワールス積層ヘテロ構造の物性探索,第 79 回応用物理学会秋季学術講 演会,名古屋国際会議場,2018年9月18日-21日(招待講演)

核融合プラズマにおける可視・近赤外発光スペクトルの

デジタルイメージング分光計測

入江克^{1,2},入江美代子²,門信一郎³

¹電磁応用研究所 ²放送大学 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 京都大学のプラズマ実験装置ヘリオ トロン J における超音速分子ビーム入射 (SMBI)時の可視光領域の輻射現象に関して 2016年-2017年の広島大学西野信博教授、京 都大学の水内亨教授、放送大学の入江美代子 講師との共同研究でデジタルイメージング手 法を用いた情報抽出を行った。この段階では 取得画像に込められた物理的性質を抽出する ことは困難であった。今回の門信一郎准教授 との共同研究ではプラズマ閉じ込め、分光計 測シミュレーションを中心にした物理学的必 然性を踏まえて映像解析を行った。

2. 図1は高速度連続画像(下段)とそれに等輝度線を書き加えたもの(上段)である。肉眼では高輻射強度領域はプラズマ内へリカル磁力線に沿った右上から左下に縞状構造が見えるが、人工知能(AI)だけに頼った手法ではこの情報は顕著には認識できない。



図1,連続画像(下)と輝度等高線付画像(上)



図 2. 輻射強度を強調した抽出イメージ例

3. 図2は取得した画像の輝度を5段階にデジタル化し、輝度を位置の関数とした3次元像である。 このとき肉眼で「感じた」プラズマ輻射の様子を抽出できた。最上部の6つの図は、SMBI開始時にプ ラズマ最外層で励起される輻射で、表層で顕著な正イオンのドリフト方向に沿って上部から下部に縞 模様が移動している。2段目ではSMBIの注入量が増加し、少し内側からの輻射が強力になり、電子の ドリフト方向に従って逆方向つまり下部から上部へと構造は移動している。その後は再び表層に発光 領域が移動している。

4. h,wを縦縦方向のピクセル番号、tをフレーム番号とすると映像情報は3次元空間内の輝度関数 B(w,h,t)で表される。適切な時空周波数でフィルターをかけてBを連続関数として再構築した。 その例を図3に挙げる。この段階もAI手法だけでは物理的な側面は読み取れない。



図3. SMBI 時のプラズマ輻射強度の 3 次元表示 Thresh は等高面の値:任意スケール Yaw は時空の回転角(Yaw=0 で横軸は w、Yaw=90 で横軸は時刻)



図4 高輝度領域の抽出例

図4はヘリオトロンの外部閉じ込め磁場の勾配に沿った高輝度 領域があるものと想定した情報強調・抽出例である。左は取得画 像(上)と取得画像に閾値を考慮した発光想定縞を加えたもの(下) であり、右はそれらのフーリエ空間像である。フーリエ変換特有 の繰り返し境界条件を設定しているために右側の図では太い横線 の繰り返しが発生しているが、右下の図を考慮すると、単独では 見つけられなかった右上の像の性質が抽出できるようになる。 この手法を用いフーリエ空間で SMBI 時の高輝度縞の変化の様子 を抑えるのが今後の課題である。

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 Int. Conf. Quantum, Atomic, Molecular and Plasma Physics Inst. Phys. UK(2017)
- (2) Extraction of sub-micro second surface fluctuation form time integrated camera images in SMBI phase of Heliotron-J. Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE & Shinichiro KADO ZE30B-34 第9 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム平成 30 年 9 月 (ポスター)

SiC/SiC 複合材の高温酸化・腐食

下田一哉¹, 檜木達也²

¹国立研究開発法人物質・材料研究機構構造材料研究拠点 ²京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、加速試験として 800℃以 上の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 複合材の開発を主目的と し、前年度までに各種 SiC/SiC 複合材、耐環境性コーティング層・コーティング手法及び簡易的な水蒸 気による高温酸化・腐食挙動について調査してきた。今年度では、800-1200℃での高温水蒸気下での酸 化挙動をより詳細に調査し、1200℃での水蒸気耐性の新たな耐環境コーティング(EBCs:Environmental Barrier Coatings)の効果を組織学的に検証することを目的とした。

2. 実験

NITE 法で作製した SiC/SiC 複合材 (NITE-SiC/SiC) のマトリックス部相当のモノリシック SiC 材と 既存の燃料被覆管の材料であるジルコニウム合金 (Zircaloy) を相対湿度 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、800-1200℃まで 10K/min の昇温速度をもって保 持時間 8h 熱重量測定 (TGA: Thermo-gravity analysis) を行った。又、1200℃での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、供試材として炭素界面相 (500nm) を施した NITE-SiC/SiC 及び NITE-SiC/SiC 上にボンドコートとして 60μ m のシリコン (Si) を新たな トップコートとして 120 μ m のイッテルビウムモノシリケート (Yb₂SiO₅) を溶射した。上記 2 種類の SiC/SiC 複合材料の 1200℃8h での高温水蒸気試験後の微細組織を電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) に て観察した。

3. 結果と考察



図1に、モノリシック SiC 材とジルコニウム合金を室温から 800-1200℃まで 10K/min の昇温速度を もって保持時間 8h の TGA 結果を示す。



ジルコニウム合金が 800℃、1000℃では線型的に質量増加したのに対し、モノリシック SiC 材はほとん ど質量変化がなく、又 1200℃においても急速な酸化速度と4 時間程度で質量増加が飽和したジルコニ ウム合金に対し、モノリシック材では酸化速度は非常に小さく 1h 程度で質量増加は飽和していた。試 験後の FE-SEM を用いた表面近傍の組織解析から 800℃から表面に酸化被膜を形成し、1200℃では基 材内部まで完全に酸化していたジルコニウム合金に対し、モノリシック材は 1000℃まで組織的にほと んど変化がなく、1200℃では数+μm 程度の緻密な SiO2 膜が形成しており、形成した SiO2 膜が 1h 後 の更なる酸化を抑制したものと考えられる。

図2にはNITE-SiC/SiC、EBCsを施したNITE-SiC/SiC 複合材料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 結果及び8h後の高温水蒸気試験後のFE-SEM による微細組織観察を示す。NITE-SiCモノリス材は、上述の通り初期酸化のSiO₂ 膜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ていた。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 膜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ていた。特に、今年度(H30)実施したイイッテルビウムモノシリケート(Yb₂SiO₅)は、昇温時からの膨張、亀裂発生もなく1200℃試験中のほとんど質量変化がなかった。



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、及び 8h 後の FE-SEM による微細組織観察

4. 本年度 発表リストについて

[発表リスト]

- <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, "High Temperature Oxidation/Corrosion of SiC/SiC Composites," The 9th International Symposium to Advanced Energy Science ~Contribution to Zero-Emission Energy~, Uji, Kyoto, Japan, September 03-05, 2018.(poster)
- (2) <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, H. Murakami, "High Temperature Oxidation of SiC Fiber-Reinforced SiC Matrix with BN Particles Composites Using No Interphase in Water Vapor Environment," International Symposium of High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 (ISHOC-2018), Matsue, Japan, October 21-26, 2018.(oral)
- (3) <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, H. Murakami, "High Temperature Oxidation of SiC Fiber-Reinforced SiC Matrix with BN Particles Composites Using No Interphase in Water Vapor Environment," Proceedings of the International Symposium of High-temperature Oxidation and Corrosion 2018 (ISHOC-2018), (2018) 302-305.

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

四竈泰一¹, 門信一郎², 蓮尾昌裕¹, 松岡雷士³

「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

磁場閉じ込め核融合実験装置では、リサイクリング束を低減し、周辺部の圧力勾配を小さくするこ とによって閉じ込め性能を改善できる。近年、リチウムコーティングを用いた実験結果が複数報告さ れている:エネルギー閉じ込め時間の増大(Hモード比で2-3倍; CDX-U 2006)、タイプ I ELM の抑制 (NSTX 2009)、長時間 Hモード放電の達成(35秒; EAST 2013)。このような状況の中で、本研究では 従来困難だったリサイクリング束の空間分解計測法を開発することを試みた。

リサイクリング東は原子発光強度から評価できるが、単純な受動分光では視線積分強度しか得られ ない。空間分解するにはトモグラフィーやレーザー誘起蛍光等の付加的な手段が必要となるが、ポー ト制限が大きい核融合実験装置では、これらの手法の実装が簡単ではない。そこで、磁場中のゼーマ ン効果による発光線形状の空間変化を利用した、受動分光のみで空間分解計測が可能な方法(T. Shikama, *Plasma Phys. Control. Fusion* 48, 1125 (2006))を採用した。さらに、観測対象を近赤外発光線に することでゼーマン効果の計測精度を向上させた。

2. 方法

ヘリオトロンJ装置を利用して実験を行った。ECH およびNBI加 熱を加えた重水素放電にヘリウムガスを入射し、ヘリウム原子 2³S-2³P 発光線スペクトル(波長 1083 nm)を計測した。観測は 10.50 ポートの合成石英窓を通して中央平面上の視線を用いて行った(図 1)。視線直径は磁気軸付近で約 30 mm である。観測した発光は、光 ファイバで伝送し、自作の干渉分光器(S. Ogane, *Rev. Sci. Instrum* 86, 103507 (2015))を用いてスペクトルを計測した。波長分解能は約 40 pm (FWHM)に設定し、スペクトル相対波長ヘリウム放電管を用い て計測した 2³S-2³P 発光線スペクトルの微細構造を利用して校正し た。また、装置関数は線幅が十分に小さい FP 型半導体レーザー光 (Thorlabs L1060P200J; 波長 1060 nm)を用いて評価した。



図 1. 観測断面と視線 [1]

3. 結果

同条件の7回の放電(#70030-70036)のデータを積算平均して得たスペクトルを図2に示す。計測 に用いた視線は、内側・外側SOLを横切るため、これらの領域に由来する発光線スペクトルが重畳し ている。SOL内の発光は径方向に強度分布を持つが、簡単のためにこの分布を無視し、内側・外側SOL の発光を2点発光として近似して、重畳した発光線スペクトルを分離した。解析では、表1のパラメ ータを設定し、発光線スペクトルの計算値を実験値に対して最小二乗回帰することでパラメータの値

を決定した。なお、視線と磁場のなす角θは既知の値 90 度に固定し、波長の絶対値が校正できていないためドッ プラーシフトから求まる視線方向速度は相対値のみを評 価した。回帰結果を図 2 および表 1 に示す。また、表 1 の磁場強度と対応する視線上の位置を図 1 中にマーカー で示す。

分離したスペクトルのゼーマン効果から求まる発光位 置は内側・外側 SOL 付近になっており、相対速度および 温度は他の装置での測定値(M. Goto, Phys. Rev. E 65, 026401 (2002); T. Shikama, Plasma Phys. Control. Fusion 48, 1125 (2006); K. Mizushiri, Plasma Phys. Control. Fusion 53, 105012 (2011))と近い値になっていることから、得られ た結果は妥当であると考えられる。

表1の発光強度から、以下の式を用いてリサイクリング束 Γを求めた。ただし、発光強度は相対値しか得られていない ため、内側・外側からのリサイクリング束の比を評価した。

$$\Gamma ; \frac{4\pi I}{h\nu} \left(\frac{S_{CR}}{R_1 A}\right)_{a,B}$$

ここで、括弧内はリサイクリングされた原子が電離するまで に観測発光線の光子を放出する確率を表し、2点近似した発 光位置における電子温度・密度を用いて評価した。得られた

Γの比は誤差範囲内で1程度であり、中央平面上では内側・外側壁からのリサイクリング東に大きな差 が無いことが分かった。

[論文発表リスト]

(1) T. Shikama, S. Kado, H. Okada, *et al.*, "Near-infrared Zeeman spectroscopy for the spatially resolved measurement of helium emission spectra in Heliotron J" *Plasma Phys. Control. Fusion* **61**, 025001 (2019), 発行済.

[口頭発表リスト]

- (1) 四竈 泰一,門 信一郎,岡田 浩之,他,「近赤外原子発光線の高波長分解分光によるリサイクリング束局所 計測」第12回核融合エネルギー連合講演会,2018年6月29日,ピアザ淡海(ポスター).
- (2) T. Shikama, "Zeeman spectroscopy for the tomographic measurement of magnetically confined plasmas" 第9回エネ ルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2018年9月3日,京都大学宇治キャンパス (招待).
- (3) 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9回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2018年9月4日, 京都大学宇治キャンパス (ポスター).
- (4) T. Shikama, "Near-infrared Zeeman spectroscopy for the spatially resolved measurement of helium emission spectra" 第9回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2018年9月5日, 京都大学宇治キャンパス (招待).
- (5) 四竈 泰一,「近赤外原子発光線のゼーマン効果を利用した境界プラズマの原子放射率分布計測」核融合科学 研究所合同研究会, 2018 年 12 月 20 日,核融合科学研究所(口頭).



図 2. ヘリウム原子 2³S-2³P スペクトル [1]

表 1. パラメータ [1]. B:磁場強度, θ:視線と磁 場のなす角, I:発光強度, Δν₀: 視線方向の相 対速度, T₀:温度.

	Inboard	Outboard
B (T)	2.14 ± 0.03	1.00 ± 0.01
θ (°)	90 (f	ixed)
I (arb. units)	2.7 ± 0.5	1.9 ± 0.7
$\Delta v_0 \ (\text{km s}^{-1})$	2.1 :	± 0.6
T_0 (eV)	0.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1

真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

板倉隆二1, 遠藤友随1, 坪内雅明1, 赤木浩1, 乙部智仁1, 中嶋隆2

¹量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

近年、極短パルスレーザー技術の進展は著しく、最短パルス幅も1フェムト秒を下回るアト秒(10⁻¹⁸ 秒)の領域へと到達している。アト秒は電子ダイナミクスの時間スケールである。光触媒や太陽電池 などにおける光・エネルギー変換における反応素過程やレーザー非熱加工における電子励起から格子 への緩和にかかる初期過程について、アト秒パルスを使って超高速電子ダイナミクスの観点で解明す ることが期待されている。本研究は、極短パルスレーザーにより励起された電子を真空紫外領域の極 短パルス光源をプローブとして利用した時間分解測定を行い、高効率な制御法の開発を目指す。

昨年度までに、固体表面に励起されたレーザープラズマの超高速反射スペクトル変化を時間分解測 定し、周波数分解光ゲート法(Frequency Resolved Optical Gating: FROG)の解析を行うことにより真空 紫外パルス波形の計測ができることを示してきた [1, 2]。本年度は、(1)ターゲット試料を固体から 液膜ジェットに換えて、1kHz 以上の高繰り返し測定を可能とすること、そして(2)適用波長の短波 長化、(波長 160 nm から 132 nm)を進めることの2点を開発目標として研究を進めた。進捗の詳細 を以下に記す。

2. 液膜プラズマミラーを用いた紫外領域における周波数分解光ゲート計測

固体をターゲットとしたこれまでの測定では、強レーザーパルスの照射により固体表面がダメージ を受けるため、ショットごとにターゲットの移動が必要となり、測定可能な繰り返し周波数が制限(10 Hz)されていた。そこで、照射表面の更新に可動ステージでは

なく、流体のフロー、すなわち液膜ジェットに置き換えたシス テムの構築を行った。本年度は、まずは大気中において、紫外 波長領域のレーザーパルスを利用して液膜プラズマミラーに よる波形計測を行った。

Ti:Sapphire レーザー再生増幅器からの出力(795 nm, ~70 fs, 1 kHz) を β -BBO 結晶 (t = 100 um) に入射し、2 倍波を発生させた。多層膜ミラーにより2 倍波のみを反射し、透過した基本波の光学距離を電動ステージにより可変とした後、再び多層膜ミラーを用いて基本波と2 倍波を同軸に重ね合わせた。2 つのレーザーパルスを凹面鏡 (f = 150 mm) により、スリットノズルを用いて生成した液膜ジェット(H₂O, $t \sim 8$ um)の表面に集光した。液膜表面で反射された2 倍波を 4f 光学系で分光器へと導いた。基本波と2 倍波の遅延時間を変化させながら、反射スペクトルを計測した。

周波数および遅延時間の関数として測定された2次元スペク トログラムから、LSGPA 法 [2] を用いてパルス波形の再構築 計算をおこなった。図 1(a) に得られた二倍波の時間波形を示 した。二倍波パルスの半値全幅は52 fs であった。この結果は Self-diffraction FROG 法によるパルス幅計測の結果とよい一致 を示した。また、2 倍波の光路に合成石英を挿入し、群遅延分 散を測定した。得られた結果は文献値とよい一致を示した。以 上の結果から、本手法により高繰り返しレーザーのパルス波形





が位相を含めて計測できることが示された。図1(b) にプラズマミラーの2 倍波に対する反射率および 位相の時間変化を示した。プラズマミラーの反射率は、遅延時間の変化に伴い、一旦低下した後、飛 躍的な増大を示した。これは負の遅延時間では液膜の両界面でのフレネル反射 (*R*=0.021)のみが観測 されているのに対し、遅延時間が増加するとプラズマ密度の上昇により屈折率が減少し、反射率が変 化するためである。液膜表面の屈折率が空気の屈折率 (n_{air}~1)と等しくなるまでは反射率が低下し、 空気よりも小さくなると反射率が増大に転じる。この結果は、Drude モデルを仮定した数値計算[3]と も定性的に一致している。本研究の結果は、液膜をターゲットとしたプラズマミラーを用いて高繰り 返しレーザーのパルス波形計測が可能なことを示した。また、本手法によりプラズマミラーの複素反 射率の時間変化を測定することによって、プラズマ生成の初期過程を調べることも可能である。

3. 波形計測へ適用する真空紫外パルスの短波長化

真空紫外の波長を 160 nm (5 ω)から 132 nm (6 ω)へと短くし、固体表面上に生成するプラズマミ ラーを用いて、132 nm の波形計測を試みた。石英を用いた場合、表面に生成したプラズマによる反射 率の増大は、160 nm に比べ、132 nm では小さくなり、反射スペクトルを十分な signal-to-noise ratio (S/N 比)で測定することが困難であった。そこで、基底状態でも VUV 領域に高い反射率を持つシリコン をターゲットとした時間分解反射スペクトル測定を試みた。

フェムト秒 TiS レーザーの出力 (795 nm, 80 fs) を β -BBO 結晶を用いて2 倍波 (2 ω) とし、Xe ガスジェット中に集光することによって、高次高調波発生を行った。2 倍波の3 次高調波、つまり、計6 次高調波 (6 ω : λ ~132 nm)を、多層膜ミラーを用いて基本波 (ω)および他の次数の高調波と分離し、遅延をつけた後、再び ω と共軸に合流させ、シリコン表面へ集光し、ポンプ (ω)-プローブ (6 ω)反射分光を行った。ポンプパルスの強度は、アブレーション閾値を僅かに超えた程度に調整した。

シリコンの持つ VUV 領域での高い反射率が、ポンプ光照射 後、ピコ秒オーダーでゆっくりと減少する様子が、時間分解 反射スペクトルとともに S/N 比高く測定できた。観測された 反射率減少の時間スケールは、アブレーションと同程度の時 間スケールであることから、電子応答よりも表面の膨張など の原子の動きに起因する電子密度変化を反映しているものと 考えられる。得られた時間分解反射スペクトルを FROG 解析 [2] したところ、ピコ秒オーダーの反射率変化にも関わらず、 フーリエ限界に近い 16 fs のパルス幅を持つ 132-nm のパル ス波形を求めることができた(図 2)。



参考文献

- [1] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, Opt. Express 23, 10914 (2015).
- [2] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, High Power Laser Science and Engineering 4, e18 (2016).
- [3] T. Winkler et al., Appl. Surf. Sci. 374, 235 (2016).

[口頭発表リスト]

- R. Itakura, "VUV waveform characterization by reflection of highly excited solids" (招待講演、参加者約 35 名) The 9th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (STAR9), 24-27 May 2018, Hotel Sunvalley Nasu, Nasu-machi, Tochigi, Japan
- (2) 遠藤友随, 坪内雅明, 板倉隆二, "液膜プラズマミラーを用いた紫外領域における周波数分解光ゲート計測", レーザー学会学術講演会第 39 回年次大会, 2019 年 1 月 12-14 日, 東海大高輪キャンパス
- (3) 板倉隆二,赤木浩,乙部智仁,"アブレーションによる反射率変化を用いた真空紫外パルス波形計 測",第66回応用物理学会春季学術講演会,2019年3月9-12日,東工大大岡山キャンパス
- (4) 遠藤友随, 坪内雅明, 板倉隆二, "液膜プラズマミラーを用いた周波数分解光ゲート計測法の開発", 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 9-12 日, 東工大大岡山キャンパス

材料照射相関法の開発に向けた計算機シミュレーション研究

渡辺淑之¹, 森下和功², 中筋俊樹³

¹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 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 目的

低放射化フェライト鋼である F82H 波賀値は核融合原型炉ブランケット構造材料の候補材として想 定されている。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)や核変換へリウム生成速度(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寿命評価 や安全性評価に効果的に活用するためには、互いに異なる照射場での材料挙動の相関"材料照射相関" を理論的に体系化しておく必要がある。本研究では F82H 鋼のミクロ組織を対象とし、照射場の影響を 機構論的に明らかにすることを目的とする。

2. 手法

本研究では反応速度論に基づいて平均場における欠陥濃度の経時変化を追跡した。対象とした主な 照射欠陥は転位ループ(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)であり、照射欠陥形成に対するヘリウム効果に着目した。反応速度論モデルの構築 にあたり、転位ループ及びヘリウムバブルの形成自由エネルギーを温度と構成欠陥(SIA、空孔、ヘリ ウム原子)の個数の関数として記述した。ここでは熱力学を線形弾性論に基づいた連続体近似式を採 用し、実験または理論解析より取得した材料物性値や欠陥エネルギーを用いた。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℃、10⁶~10³ dpa/s, 0~10⁴ appmHe/s の広範囲で変化させてキャビティ形成挙動を追跡した。

3. 結果·考察

計算においてキャビティスエリングは照射場固有のピーク温度を有しており、照射パラメータである dpa/s 及び appmHe/s の増加に伴いピーク温度は高温側にシフトする傾向を示した。これは、照射場 パラメータの上昇によって大量に生成した点欠陥がボイドに流入することで、ボイドの核生成が促進 されたためだと考えられる。また、キャビティの個数と平均径は互いにトレードオフの関係になって おり、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い た。図 1 (a)は、現存する原子炉 (HFIR/FFTF) 及びイオン加速器 (TIARA)の照射条件で計算した 10 dpa でのスエリングの温度依存性を示したものであり、照射量に若干の違いはあるものの、同様の 照射量で取得した実験結果 (図 1(b)) と良い一致を示した。



計算結果(a)及び実験結果(b)

4. まとめ

本研究では、フェライト系合金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決定できる反応速度論モデルを構築することで、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獲得した。今後は、カスケード損傷の影響や 転位ループを含めた照射欠陥形成挙動の照射場依存性を系統的に評価する必要がある。

[口頭発表リスト]

- Y. Watanabe, K. Morishita, M. Ando, D. Hamaguchi, H. Tanigawa, "Models for temperature-dependent swelling of fusion steels: Reaction rate theory analysis", EUROfusion WPMAT-IREMEV meeting, Jun 7, 2018, San Sebastián, Spain
- (2) Y. Watanabe, "Modeling and Simulation on Irradiation Effects of Blanket Structural Material in Nuclear Fusion Reactor", 9th International Symposium of Advanced Energy Science ~Frontiers of Zero Emission Energy~, Sep 4, 2018, Kyoto, Japan
- (3) Y. Watanabe, H. Iwakiri, D. Kato, H. Tanigawa, "Hydrogen behavior in primary precipitates of F82H steel: Atomistic calculation based on the density functional theory", 5th The Nuclear Materials Conference (NuMat-5), Oct 14-18, 2018, Seattle, US

[受賞]

(1) 平成 30 年度材料照射研究会優秀ポスター発表賞, 2018 年 11 月 28 日, 渡辺淑之、「低放射化フェライト鋼における主要析出物中の水素の挙動」

ディジタル ECE による微細温度構造の観測

稻垣滋¹, 永島芳彦¹, 佐々木真¹, 長崎百伸², 小林進二², 山本聡², 大島慎介², Gavin Weir³

門信一郎², 南貴司², 岡田浩之², 水内亨²

¹九州大学応用力学研究所 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³Max-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 30 年度の成果

平成 29 年度にヘリオトロン 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。ここではその後の実験データ解析の 進展について報告する。電子密度は 0.6-0.9x10¹⁹m⁻³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。この時に異なる ECE スペクトルの時間発展 を観測した。ECH turn-on 後に温度があまり上がらな い場合(図 1(a))と温度が急激に上昇する場合(図 1(b)) がある。ここでδT/T は ECH turn-on 後の電子温度上 昇の差分を turn-on 直前の温度で規格化したものであ り、ECE スペクトル強度 I からδI/I として評価した。 プラズマが光学的に厚い場合は $\delta I/I = \delta T/T$ となる。 図 1(b)から規格化小半径 p~0.25 近傍及び 0.35-0.4 で 急峻な勾配が形成されている。一方でp<0.2 では分布 が平坦化している。詳細は ECH turn-on 直前の温度分 布で ECE スペクトル強度を校正する必要があるが、 箱型の分布が形成されていると考えられる。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



図 1 ECE スペクトルの時間発展例.(a) 温度上昇 が小さい場合,(b) 温度上昇が大きい場合.

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。

温度分布の変化に加え、今年度は時間発展の解析に注力した。図2は図1(b)と同じショットでの空間5点の局所温度の時間変化を示している。ECH turn-on時をtonとしている。ECH turn-on直後から温度は上昇を始めるが、ton~1.5 msで突然p<0.4にて温度上昇の微係数が変化する。これは熱フラックスの突然の減少を意味している。その後、温度上昇に加え、p~0.4に大きな温度勾配が形成されている。これらの観測はp~0.35-0.4 で輸送が突然改善された事を示唆している。

また、ECH turn-on 直後の温度上昇から熱パルス伝搬の観測を試みた。熱パルス伝搬速度から熱輸送特性が評価できる。図3はECH turn-on 直後のp~0.45 近傍の温度の時間変化を示している。温度の時間変化からパルスの伝搬を評価すると、p~0.46 から 0.43 の方へ、即ち半径方向内側に 0.1 ms の時間遅れを伴って伝搬していることが観測された。これは通常の拡散速度よりも 10 倍以上速く、向きも異なる。何らかの構造遷移が生じた可能性が考えられる。今後観測を蓄積する。



図 2 ECH turn-on 後の半径方向 6 点における 温度の時間発展



図 3 ECH turn-on 直後のp~0.45 近傍における熱パルスの伝搬

ミトコンドリアのエネルギー産生システムの理解を目指した 細胞内温度センサーの開発

坂口怜子¹,森井孝²,森泰生^{1,3}

1京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点

2京都大学エネルギー理工学研究所

3京都大学大学院工学研究科

生体内においては、細胞内の小器官であるミトコンドリアが、生物が活動するために必須なエネル ギーの産生を一手に引き受けている。そして、外部環境の変化や体内におけるエネルギー需要に応じ て産生するエネルギーを調節している。その際、重要な役割を果たしているのが「温度」であり、生 物は効率の良いエネルギー産生・消費のために、状況に応じた温度制御を細胞小器官のレベルで能動 的に行っている。ミトコンドリアなどの細胞内小器官内の温度の経時変化や空間分布を測定する事が 出来れば、生物の用いている効率の良いエネルギーシステムに対する知見が得られ、応用に繋がると 考えられるが、細胞内の温度を直接的に計測する手法は限られている。また、哺乳類の熱産生に関し ては、特定の細胞内小器官からの熱産生が提唱されているが、これを直接的に評価する方法が不充分 であったことから、熱産生の定量的な議論や実際の体温変化への寄与はほとんど理解されていなかっ



図1 tsGFP1の作動模式図 (Kiyonaka S et al., Nat. Methods 10: 1232-1238 (2013))より改変

た。申請者らはこれまでに、エネルギー理 工学研究所の森井孝教授らと共同で、各細 胞内小器官に特異的に発現させることが可 能な蛍光性温度センサータンパク質 (thermosensor GFP, tsGFP)を開発している。 tsGFP は、サルモネラ菌由来の温度感知タン パク質である TlpA と GFP を融合した、細胞 内および細胞内小器官の温度計測を可能と する温度センサータンパク質である。tsGFP

は、コイルドコイルを形成する TlpA が温度依存的に2量体を形成することにより、GFP 発色団の環境 が変化し、これが励起スペクトルの2つのピーク強度の変化を引き起こすことによって、両者の比を レシオメトリックな変化として検出することができる(図1)。また、TlpA 領域の熱安定性を操作す ることで、鋭敏に感知できる温度領域を制御することが可能である。tsGFP はタンパク質ベースである ことから、遺伝子を導入するだけで非侵襲的に生細胞内・組織内で発現させることができ、さらに細 胞内小器官局在シグナル配列を付与することで、各小器官における特異的な観察が可能である。これ



図2 新規作製したtsGFP1L137P変 異体の温度依存的な蛍光レシオ値 変化。25°C付近の温度変化を鋭敏 に検出することが可能である。 らのセンサーを用いて、小胞体特異的な熱産生や、ミトコンドリア 内の不均一な温度分布の可視化にも成功している(Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013, Kiyonaka et al., Nature Methods, 2015)。そして、 これを用いて、HeLa 細胞のミトコンドリアの中では、「活発にエネ ルギー産生(ATP 産生)を行っている領域は温度が高い」という相 関関係が存在することを実証した。

同一細胞のミトコンドリア内における温度分布の存在は驚くべきことであったが、同様の観測結果が他のグループからも報告されており、議論の余地がありながらも認められつつある。これを元に本研究では、タンパク質工学の手法を駆使し、tsGFPを改良して、細胞内小器官内の温度を局所的に測定できるセンサーの開発を行うと共に、感度良く測定できる温度領域を変化させたtsGFPのバリエーションの作製を試みた。これらを用いることで、より精度の良

い細胞内の温度計測が可能になる。具体的には、ショウジョウバエなどのモデル生物での in vivo 利用 を想定した、25°C付近の温度変化を鋭敏に感知できる variant を開発した(図2)。さらに、25°C付近の 温度変化を感知する低温型 tsGFP に細胞局在シグナルを付加した variant の作製にも着手している。ま た、核移行シグナルを付加した tsGFP 変異体を用いて、細胞周期に依存した細胞核内温度の経時変化 や、RNA 転写や DNA 複製の活性化・阻害に伴う核内の熱産生の観測を行い、新たな生体機能と熱収 受の連関、ならびにそれに伴う細胞内温度変化を見出した。

有機溶媒を用いない・常温・常圧条件下で効率良くエネルギー産生を行う生体システムをより詳細 に可視化することは、その理解と応用につながる。本研究の成果は、熱収受を伴う生体のエネルギー 産生機構を理解することに役立つと考えられる。また、生体内温度センサーの素材として生分解可能 なタンパク質を用いる手法とその応用は、ゼロエミッション研究拠点構築に貢献すると期待される。

[論文発表リスト]

- (1) Kohki Okabe, Reiko Sakaguchi, Beini Shi, Shigeki Kiyonaka. Intracellular thermometry with fluorescent sensors for thermal biology. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology*, **470**, 717-731, 2018.
- [口頭発表リスト]
- (1) 坂口 怜子、清中 茂樹、森 泰生、"細胞内温度センサーが可視化したオルガネラ内温度動態"平成 30 年度 生理学研究所研究会:「生命のエネルギー獲得戦略における多様性と共通原理の理解にむ けて」2018 年 4 月 26 日~4 月 27 日 岡崎コンファレンスセンター
- (2) Nobuaki Takahashi, Takashi Yoshida, Shinichiro Yamamoto, Reiko Sakaguchi, Yuji Hara, Masayuki X Mori, Tetsushi Furukawa, Shunichi Shimizu, Ryuji Inoue, Yasuo Mori. "TRPC5 channel-Caveolin-1-eNOS signalplexes coordinate interplay between Ca²⁺ and NO signals in endothelial cells", 18th World Congress of Basic and Clinical Pharmacology. 2018 年 7 月 1 日~7 月 6 日 国立京都国際会館
- (3) Reiko Sakaguchi, Takashi Morii, Yasuo Mori. "Development of Intracellular Thermosensors for the Understanding of Energy Production in Mitochondria" The 9th International Symposium of Advanced Energy Science. 2018年9月3日~9月5日 京都大学 宇治キャンパス
- (4) 坂口 怜子、吉原 利忠、飛田 成史、森 泰生"二光子励起燐光寿命イメージングによる腫瘍深部酸 素濃度の非侵襲的な定量観察"第41回日本分子生物学会年会、2018年11月28日~11月30日 パ シフィコ横浜
- (5) 坂口 怜子 "蛍光性タンパク質温度センサーを用いた生体内温度分布の意義の解明" Biothermology Workshop 2018、2018 年 12 月 25 日~12 月 26 日 岡崎コンファレンスセンター(ポスター発表)

高効率・高機能エネルギー変換に向けた原子層材料の

基礎物性の解明

小鍋哲¹,松田一成²,宮内雄平²

¹法政大学環境応用化学科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

二次元原子層材料は、その低次元性と特異な格子構造により、バルクの材料には無い優れた特性を 示すため、基礎研究から応用研究に至るまで精力的に研究が進められている。光エネルギー有効利用 の観点から、本研究では、二次元原子層材料の中でも遷移金属ダイカルコゲナイドに注目し、その光特 性を実験と理論の両側面から明らかにし、新たな光エネルギー利用を見出すことを目的とした。

2. 背景

遷移金属ダイカルコゲナイド(図1)は、空間反転対称性の破れと大きなスピン軌道相互作用を有していることから、電子の有するスピン状態と電子の波数-エネルギー構造に由来するバレー状態が強く 結合する。その結果、偏向した光を利用してスピン状態やバレー状態を制御できることが示されてい

る。光励起により生成されたバレー状態の寿命を長く 保つことは、将来の省エネルギー・高速情報処理技術 への応用が期待されているバレー自由度を利用した (光)エレクトロニクス、即ち、バレートロニクスの観 点から非常に重要である。エレクトロニクス、スピン トロニクスに次ぐバレートロニクスの創成に向け、こ れまで多くの研究がなされ、特に、バレー状態の消失 緩和プロセスが精力的に調べられているが、未だその 微視的プロセスは明らかになっていない。

本研究では、単層遷移金属ダイカルコゲナイドにお けるバレー状態の緩和プロセスを明らかにすべく、理 論と実験による研究を行った。



遷移金属ダイカルコゲナイドのような低次元物質において は、電子や正孔間のクーロン相互作用の効果が大きくなる。そ こで、バレー緩和の微視的機構として、電子・正孔間のクーロ ン相互作用に起因した交換相互作用とその遮蔽効果に注目し た。図2には、理論解析から得られたバレー緩和時間の温度曲 線と発光測定による実験データをプロットしている。この図か ら明らかなように、理論計算と実験データは極めて良い一致を 示している。この結果より、バレー緩和の微視的な機構は、励 起子を構成する電子・正孔間の交換相互作用とその遮蔽が本質 的であることがわかる。特に、バレー緩和時間の温度依存性は、 2次元物質の遮蔽特性を示していることが明らかになり、2次 元物質である遷移金属ダイカルコゲナイドの特徴を強く反映 している。さらに、バレー緩和制御を行うことにも成功した。



図1 遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造



本研究で得られた結果は、バレー自由度を利用した新たなエレクトロニクスの創成の基盤となるものであり、光エネルギーの極めて有効な利用につながると考えられる。

[論文発表リスト]

 Yuhei Miyauchi, Satoru Konabe, Feijiu Wang, Wenjin Zhang, Alexander Hwang, Yusuke Hasegawa, Lizhong Zhou, Shinichiro Mouri, Minglin Toh, Goki Eda & Kazunari Matsuda, "Evidence for line width and carrier screening effects on excitonic valley relaxation in 2D semiconductors", Nature Communications, 9,2598, (2018), 発行済

[口頭発表リスト]

(1) 小鍋哲,"単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるバレー分極とバレー緩和",招待講演,第1回 新奇二次元デバイス・物質科学ワークショップ 2018 年9月 27日,名古屋大学

ナノポーラスカーボン電極への溶質濃縮現象に基づく

高速 CO2 還元

深見一弘¹,近藤創介^{2,3},檜木達也²,木下正弘²

¹京都大学大学院工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³東北大学金属材料研究所

1. 緒言

CO2 還元による炭化水素製造は化石燃料の枯渇を解決するための極めて重要な研究である。これまでに CO2 還元を高効率化する触媒などの開発が盛んに行われてきた。一方、その反応速度向上に関する研究は未だ端緒の段階にある。これは、溶存する CO2 濃度に限界があることに由来する。一方、表面近傍における溶存種に関する過去の研究から、溶存ガスが表面へ濃縮される事例が幾つか報告されている。申請者らはこれまで、本拠点共同研究によって、ナノポーラス電極では溶存するイオンがナ

ノ細孔へ高濃縮されることを明らかにしてき た。このメカニズムを溶存ガスへ適応できれば 劇的な CO2 還元速度の向上が期待される。しか し、申請者らが用いてきたポーラスシリコン電 極は水溶液中で容易に酸化されてしまい、電極 としての機能が徐々に失われることから実用に 供しない。そこで、本研究提案では、高耐久性 ポーラス電極を得る目的で化学的安定の高い SiC に着目する。Carbide-derived carbon (CDC)は シリコンカーバイド (SiC)等の炭化物から炭素 以外の元素を除去することで作製される炭素材 料である。CDC は作製時にミクロポアが形成さ れ、キャパシタンスの特異的な増大をもたらす ことから、電気二重層キャパシタへの応用が期 待されている[1]。しかしミクロポア中のイオン の拡散が性能のボトルネックとなっており、ミ クロポアに加えて拡散を補助するメソポアを複 合して有する材料の開発が求められている。SiC はその化学的安定性の高さ故に加工が極めて困 難な材料である。そのため、一般的な手法では メソポアを作製することが困難とされている が、著者らは SiC へのイオン照射により結晶格 子内へ点欠陥を生成させることで、SiC の電気化 学的な反応性が向上することを報告している [2]. このことからイオン照射を行った SiC を HF 溶液中で陽極酸化すれば電極のポーラス化が可 能であると予想し、検討を行った。

2. 実験方法

SiC 基板には n-type (窒素ドープ) 3C-SiC(111)



Figure 1. (a)HF 溶液中でのイオン照射の有無による 電流電位曲線の変化, (b)イオン照射 SiC において HF または Na₂SO₄を電解液に用いたときの LSV の比較.

on Si(111)基板を使用し、京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置(DuET)を用いて Si²⁺ イオンを SiC 基板へ 100 分間照射した。イオン照射は真空中、400 ℃ で行った。この試料に対し て以下に示す電気化学測定を試みた。電解液には 48 wt.% HF: Ethylene glycol = 1:3 (in volume)を用い [3]、3 電極式のセルで電気化学測定を行った。作用極には SiC、対極に Pt、参照極に Ag|AgCl sat. KCl を使用した。はじめにイオン照射が SiC の陽極酸化挙動にどのような影響を及ぼすかについて検討す るため、電流電位曲線の測定を掃引速度 10 mV s⁻¹で行った。この結果をもとに 2.0 V vs. RE で定電位 電解を 10 分間行った後、走査電子顕微鏡 (SEM)を用いて表面ならびに断面の観察を行った。必要に 応じて透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察も行なった。

3. 結果および考察

Figure 1(a)にイオン照射の有無による電流電 位曲線の違いを示す。イオン照射を行った SiC は 1.3 V vs. RE 付近から大きな電流の立ち上が りがあるのに対して、イオン照射を行っていな い SiC では電流の顕著な増加は見られない。次 にイオン照射を行った SiC に対して、電解液の HFを Na₂SO₄に置き換えて同様の実験を行った 結果を Figure 1(b)に示す。 電解液に HF を用いて いた場合と比較して、電解液に Na₂SO₄を用いた 場合には電流の立ち上がりが極めて小さい。以 上の結果からイオン照射によって SiC の酸化電 流が増加し、その酸化電流は SiC の溶解に関わ るものであるということが示唆された。この結 果はイオン照射 SiC では陽極酸化によるポーラ ス化が期待できることを示している。Figure 2 に イオン照射 SiC に対して 2.0 V vs. RE で 10 分間 定電位電解を行った際の SEM 画像を示す。SiC



Figure 2. 定電位電解(2.0 V vs. RE, 10 min)後の SiC 表面の SEM 像

表面は三角形状の孔と無数の黒点に覆われていることがわかる。これよりイオン照射を行った SiC は 陽極酸化によるポーラス化が可能であるということが確認された。

このポーラス SiC を塩素ガス中で処理し、脱ケイ素化を行うことにより、異なるサイズの孔を階層 的に有する Carbide-derived carbon の作製が可能であると期待される。

4. 研究成果

- [口頭発表リスト]
- (Poster) Yuki Maeda, Kazuhiro Fukami, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, "Corrosion behavior of 3C-SiC with irradiation-induced defects", 22nd Topical Meeting of International Society of Electrochemistry, 2018 年 4 月 15 日-18 日, 早稲田大学
- (2) (Poster) 前田有輝, 深見一弘, 近藤創介, 檜木達也, 北田敦, 豊田智史, 邑瀬邦明, "イオン照射を行なった SiC の陽極酸化挙動とその表面形態", 第35回 ARS 浜名湖コンファレンス, 2018 年10月25日-26日, 浜松市

参考文献

- [1] J. Chmiola et al., Science, **313**, 1760 (2006).
- [2] Y. Maeda et al., Electrochem. Commun., 91, 15 (2018).
- [3] V. P. Parkhutik et al., Thin Solid Films, 297, 229 (1997).

高温プラズマ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¹,大島慎介²,永島芳彦¹,佐々木真¹,長崎百伸²,小林進二²,山本聡²

1九州大学応用力学研究所

2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景・目的

プラズマ中の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手法が発展している。 例えば、プローブ・ECE・反射計測などを用いた多点計測は、プラズマ物理の理解の進展の原動力と もなっている。著者らは、トモグラフィー法を基礎とする、空間分解能の極めて高い、多波長(X線、 紫外光、可視光)超多点観測によるプラズマ全域の構造可視化を実現することで、プラズマ乱流におけ るマルチスケール相互作用の直接観測を目指している。この計測器は、最近同九州大学において建設 が開始された、プラズマ乱流研究用トカマク 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。これまでに、同大学の直線型装置 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・試験的運用し、乱 流揺動の構造可視化に成功している(図1)。

本研究では、核融合を指向した高温・高 密度プラズマに対し上記手法の適用を目指 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 ー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。



図1. 直線プラズマ装置 PANTA における乱流揺動計測の 例。トモグラフィの手法を用いて(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。それぞれ、 Ar I, Ar II を分離している [1]。

これ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。一方、揺動計測のための SN 比改善が必要とされており、構成の見直しを進めている。 コリメータ径や蛍光ガラスの径・材質、光学系、など、計測システムの再設計/製作・改良を進め、また新しくアパーチャや可視光フィルタの検討・導入を進めている。

2. 分光計測システムの再構築

プラズマからの発光は、赤外から可視、紫外、X線まで至り、その波長領域はプラズマのパラメー タおよび不純物に依存する。開発中の分光計測システムでは、ある空間領域の発光を選択的に検出し、 該当領域の揺らぎや構造変化を捉えることを狙っている。

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は、真空容器内部に設置されるコリメータ、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から構成される。 チャンネル数は、4x4 の 16 チャンネルである。蛍光ガラスによって変換された可視光を集光レンズに
ZE30B-43



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。8mm の Optical feed-through とし、レンズを通じてファイバーに集光する。(右) 直径 8mm に検出部のフィードスルー部を拡大 し、4x4 の 16 チャンネルに増設している。

よって、既存の2mmのファイバに集光する。コ リメータ径、および蛍光ガラス径を8mmとして、 数十倍程度光量が増える見込みである。

真空フランジに埋め込まれた蛍光ガラス(住田 光学ガラス製ルミラス R7, G9, Bを使用)は、プラ ズマからの紫外光を可視光へと変換する。変換 s あれた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



図 3. 導入した蛍光ガラスの蛍光・励起スペクトル。ルミラス R7,G9,B は、それぞれ紫外領域の発光を赤、緑、青の可 視光へと変換する。

の変換を行う。この為、実験装置や加熱機器に起因する電磁気的ノイズへの耐性に優れる。図3に示 すように、いずれの蛍光ガラスも紫外光によって励起されるが、励起スペクトルおよび蛍光スペクト ルが異なり、また発光の減衰時定数なども異なる値を有している。実用にあたっては今後特性の違い を評価する必要がある。

プラズマからの発光としては、一般的に Hα 信号(656.28 nm)が支配的であり、可視光領域の光は カットしなければ蛍光が可視光に埋もれて観測できない。このため、蛍光ガラス前面に紫外光のみ透 過するフィルタを挿入する。現在、まずは 300-420 nm の波長を透過するフィルタを候補として検討し ている。しかしながら、励起スペクトルにおいて 200-300nm に感度が存在するため、選定は継続して 進める。

3. まとめと今後の課題

現在、計測システムの再構築に取り組んでいる。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が、想定する視線外からの光を制限するため、 アパーチャを導入する必要がある。次年度以降では、アパーチャとフィルタを導入し、その後へリオ トロンJにおいて運用し、揺動計測を試みる。

[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)

先進ヘリカル配位における 高エネルギーイオン閉じ込め最適化研究

吉川正志¹,小林進二²,中嶋洋輔¹,飯島貴朗,小波蔵純子¹,Md.マイドゥルイスラム¹, Md.シャヒヌルイスラム¹,山下双太郎¹,吉本翼¹,原利樹¹,ジャンソウォン¹,水内享²、 岡田浩之²,福田大貴³,萬屋幹人³,長慎一郎³,西出拓矢³,山下裕登³,羅茂原³,三好正博⁴ ¹筑波大学プラズマ研究センター,²京都大学エネルギー理工学研究所 ³京都大学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

先進ヘリカル配位最適化研究は、近年のドイツ・Wendelstein7-X 装置の本格稼働、中国・西南交 通大学における新装置(CFQS)の設計活動の開始、米国・Wisconsin 大学における新装置の計画等、 世界的に見て非常に活発である。その背景として、今までの配位最適化研究では新古典輸送の改善

を第一の目的としていたため、実際の核融合炉心プ ラズマで重要となる高エネルギーイオンの閉じ込 め最適化が必ずしも優先されていなかった経緯が ある。先進ヘリカル配位を有するヘリカル軸ヘリオ トロン高温プラズマ実験装置(以下、ヘリオトロン 装置)にはイオン加熱・高速イオン生成のための中 性粒子ビーム入射装置(NBI)およびイオンサイクロ トロン波(ICRF)加熱装置が備え付けられており、高 エネルギーイオン閉じ込めの磁場配位依存性につ いて研究がなされてきた。

本研究課題では NBI で生成される高エネルギー イオンの高時間分解計測器の開発に基づき、計測機 器の高精度化を目指すことで、(1)高エネルギーイ オン輸送の磁場配位に対する最適化および(2)高エ ネルギーイオン励起 MHD 不安定性が高エネルギ ーイオン輸送に与える影響を調べる事を目的とす る。

2. 方法·結果

本研究では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)。今回、高エネルギーイオンの高時間分解 計測器として、Si 半導体検出器(Canberra 社製 PIPS 検出器)を設置した(図2参照)。本機器は24keV 以上の高速イオン、もしくは高速イオンの荷電交換



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、24-30keV の 高速イオンが生成される。



図 2. 設置した Si 半導体検出器

再結合反応により発生する高速中性粒子に感度を有する。本機器を荷電交換中性粒子分析器 (CX-NPA)の視線上に設置し、高速中性粒子の検出可能性について議論する。CX-NPA では高速 中性粒子の検出のため、中性粒子をストリッピングセルと呼ばれるガスセルを通すことで再電離さ せ、磁場と電場の力を用いて質量分析・エネルギー分析を行っている。このガスセルの効率は約2% である。一方でSi半導体検出器の場合、検出器に到達した粒子は100%電気信号に変換されるため、 約50倍の感度増加が見込まれる。この高感度を利用し従来(5kHz)より高速(100kHz以上)での観 測を目指す。

Si 検出器のパルス信号はプリアンプ・シェーピングアンプを通じて ADC で計測される。半導体 検出器には約 50V の逆バイアス電圧を印加しており、空乏層の拡大および電界強度の増加により検 出効率の改善が期待される。なお半導体は X 線にも感度を有するため不要な X 線を除去するため の Al フィルターを前面に設置した。Al フィルターは高速中性粒子を減衰させる効果を有する。そ のため適切な膜厚を決めるため、固体中の粒子飛程模擬コード(SRIM)を用い。SRIM は固体に対す るイオンの飛程をシミュレーションするソフトウェアである。基板に跳ね返されるイオンやスパッ タリング、欠陥生成についてもシミュレーションすることが可能である。図 3 に膜厚 1µm の Al フ ィルターにおける各エネルギーの粒子の到達深さをプロットする。この結果を基に Al フィルター の膜厚を 0.2µm とした。この場合 15keV の粒子は約 30%程度透過するが、25keV 以上では 8 割以上 の透過率を有する。

電子サイクロトロン波加熱(ECH)に NBI を重 畳したプラズマで Si 半導体検出器を用いた計測 を試みた。図4にシェーピングアンプ後の信号を 示す。スパイク状の信号は通電時のサイリスタノ イズである。BL2の入射と同時に信号強度が増加 しており、Si 検出器に感度のある NBI 高速粒子 を計測したことが考えられる。

3. まとめ

本研究課題で高速粒子の高時間分解計測を試 み、NBI入射に応答した信号の変化を観測した。 一方でプリアンプ信号の時間発展は軟 X 線検出 器信号とよく似ており、X 線による信号の汚染の 可能性も排除できない。今後はピッチ角を変えた 観測を行い、軟 X 線検出器の信号と比較するこ とで X 線の影響を調べる。

[口頭発表リスト]

- S. Kobayashi, M. Yoshikawa, et al., AAPPS-DPP 2018, Kanazawa, JAPAN, Nov 11-16, 2018, MF-I22 (Invited).
- M. Yasueda, S. Kobayashi, et al., Plasma Conference 2014, 2014/Nov/18-21, Tokimesse, Niigata. 19PB-062.



図 3. SRIM シミュレーションを用いた膜厚に対する 高速中性粒子の透過率。



図4. (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。

Rural Electrification by Renewable Energy in Sarawak, Malaysia

Nasrudin Abd Rahim¹, Hideaki Ohgaki², Che Hang Seng¹, Tan Chia Kwang¹,

¹UMPEDAC, University of Malaya ²Institute 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. Out of the 4 villages, Menangin and Tabong have recently (early 2018) been connected to the utility grid, while Jenggin and Kampung Sungai Merah were electrified through solar home systems (SHS) respectively. In particular, the SHS in Kampung Sungai Merah were installed by the project team back in the end of Feb 2017. A centralized fee collection system has been established to ensure the financial sustainability of the SHS installed. During the 2018 session, the project team continue to monitor the villages and conducting surveys and the quality of life after the electrification.

2. Research Progress

Since the start of the first project phase, the research procedure has been established as shown in Figure 2. So far, the project team has completed the implementation stage (at Kampung Sungai Merah) and is focusing on monitoring as well as analysis and Reporting. At the early stage of the project, the following 3 major hurdlers for the sustainability of SHS have been identified; A) Lack of ownership by the local community, B) Lack of technical knowledge among the community, and C)Lack of economic capability to sustain the system.



Figure 1: Locations of Iban villages in Sarawak included in this study.

In response to these issues, the implementation of SHS at Kampung Sungai Merah explicitly included the following elements:

- Instill sense of ownership among the community: To achieve this, the project team involved the villagers in the installation of the SHS, where they helped to carry the equipment and to erect their own solar panel mounting structure. Each SHS is also assigned to a single household, where the owners will be responsible for use, maintaining and even repairing (or replacing components) the SHS should there be any component failure.
- 2) Ensure basic know-how to operate and maintain the system: The project team conducted technical training for the villagers, for them to under the operating principles, the components as well as the wiring methods for the SHS.
- 3) Ensure financial means to replace any faulty component

ZE30B-45

A centralized fees collection system was introduced where each SHS owner had to pay RM30 per month to the village head for safe keeping. Any component replacement in the future can be made using the money collected from the specific SHS owner.

Throughout the project duration in 2018, the project team continued to monitor the SHS usage in Kampung Sungai Merah and conducted the survey at Menangkin.



Figure 2: Satisfaction levels before and after electrification at (a) Kampung Sungai Merah and (b) Menangkin.

Result

A) Kampung Sungai Merah

The QOL surveys conducted before and after the rural electrification at Kampung Sungai Merah were analyzed and summarized in Figure 2 (a). It was observed that there is an overall increase in the satisfaction levels, particularly in life satisfaction, psychological well-being, social relations, income and daily activities. While the villagers have to pay RM30 per month, they have reflected that there were still some cost savings compared to the cost for running diesel generators prior to the installation of the SHS.

B) Menangkin

Based on the site visit to Menangkin, it was found that most of the houses have already been connected to the power grid, with an energy meter installed for each household. As a results, there were observable change in lifestyle, where there were increased electrical appliances such as washing machines, TVs and fridges found in the village. The installation of energy meter and wirings were free, but restricted to two power points. Villagers had to pay extra cost to the contractors if they request for more wirings and power points. Furthermore, the villagers have to pay monthly electricity tariff (tiered from 18 cent to 31.5 cent per kWh). The QOL surveys conducted before and after the rural electrification at Menangkin were analyzed and summarized in Figure 2 (b). Compared to the findings from Kampung Sungai Merah, it was found that the satisfaction level at Menangkin only increased for the areas of daily activities and symptoms. For other aspects of QoL, there is a slight reduction in satisfaction.

3. Conclusion

The project is in its final phase of monitoring and evaluating the changes in QoL for the rural community before and after rural electrification project. Currently, the data collected from two different sites using different rural electrification schemes have demonstrated different changes in QoL prior and post-electrification. Further data needs to be collected to analyze and understand the factors that will ensure positive change of QoL with rural electrification.

SiC 高温高圧水腐食の照射誘起メカニズムの調査

近藤創介1, 藪内聖皓2

1東北大学金属材料研究科,2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉の事故耐性を飛躍的に高めるため、炭化ケイ素(SiC)でチャンネルボックスや被覆管を作る 試みがある。しかし、SiCが中性子照射に晒される環境では、高温高圧水腐食が顕著になることが課題 である。本グループでは照射による SiC の腐食加速について、その原因の学術的解明とそれに基づい た耐食表面の開発を行ってきた。より具体的には、照射によって導入された欠陥(空孔などの格子欠 陥)に由来する局在準位が表面電位を変化させ、バンド湾曲を腐食が加速する方向に変化させた、と これまでの研究結果から予測しており、これを証明することを最初の目的としている。まず、照射欠 陥の導入量と腐食速度の相関を得るため、京大エネ理工研が所有する DuET によって 5.1MeV の重イオ ンを材料(単結晶および多結晶 3C-SiC)に対し多様な線量で照射して欠陥導入量の異なる試料をこれ までに作製した。これらの試料に対し、電気化学試験(CV: cyclic voltammetry)を室温フッ酸中で実施 し溶解挙動を調べたところ、腐食電流が照射線量の増大に伴い増加する傾向を明確に捉えた。その傾 向は点欠陥の蓄積傾向と同様ではあるが、現段階では腐食電流と欠陥の材料中への蓄積量が1対1で 相関があるのかは不明であるなど、加速腐食のメカニズムについては不明な点が多い。

本研究では、DuET によってこれまでと同照射条件の試料を新たに作成し、続いてイオン照射ままの 試料表面に対して構造変化解析を実施し、照射による腐食加速のメカニズムを明らかにすることを目 的としている。

2. 実験方法

用いた試料は化学気相蒸着で作製した多結晶の立方晶 SiC である。これを 10 x 20 x 2 mm の板状に 加工し両面を鏡面状態になるまで研磨し、コロイダルシリカによって照射前の最終処理を施した。ま た、これらの試料に対し n 型および p 型の SiC 表面を形成するためイオンインプラ法(外部委託)に よって、N および Al を任意の 3 種類のドーパント

レベルに達するまでドーピングし、インプラ後の 熱処理によってほぼすべてのドーパントを電気的 に活性化させた。

上記の試料をおよそ半分の長さ(10mm 程度) に切断し DuET によってイオン照射(2019年1月 7日からの共同利用)を施した。これは試料の半 分は未照射のまま参照材として残すことを目的と した処理である。これらの試料に対して、5.1MeV のSiイオンを照射温度400℃を目標温度に設定し それぞれ 3nA/mm2 の電流密度で各種時間照射し た。照射温度は放射温度計により計測したが、温 度の制御にやや手間取ったため、照射の開始後 5 分間は最大で±80℃程度の温度誤差が生じてしま ったが、それ以降は±2℃程度で推移した。導入し た欠陥は図1でしました SRIM 計算の通りに分布 していると予測されるが、残存している欠陥種や 量については今後 ESR で測定する予定である。



図 1 SRIM2008 により計算した SiC 中の Si イ オンの飛程(1 点鎖線)と弾き出し損傷分布 (実践).

照射した試料はフッ化水素酸中でのCVによる電気化 学評価を行った(現在も継続して実施中)。電気化学手 法に関する詳細は参考文献[1]に詳述してある。

3. 結果と考察

照射した試料はいずれも表面近傍が黒色化し吸光量 が増加していることが確認された。これは、多数の格子 欠陥が結晶内に(あるいはその格子欠陥に局在する準位 がバンドギャップ内に)導入されたことを示している。 図2は最も長時間のイオン照射を行った試料(ドーピン グ無し)の CV 測定結果である。格子の損傷量を慣例的 に示す DPA(Displacement per Atom)という単位を使えば、 いずれの試料も表面でおよそ 0.04dpa のはじき出し損傷 が起こっており、イオン飛程から考えて 2.5um 深さ(図 1 参照)の試料内部まで平均すると 0.2dpa 程度の損傷が



図2 多結晶 3C-SiCの照射後 CV 測定結果.

入っている。ただし、これらの損傷量は残存欠陥量は反映しておらず、実際の試料中の欠陥量は照射 温度を反映した回復現象の頻度による(損傷速度は一定)。すなわち、より高い温度で照射した場合は 導入された欠陥が照射中に回復しており、照射後の欠陥量は著しく低いことが予想される。例えば、 欠陥量に良く反応する格子膨張の実際の測定によれば、この平均照射線量付近では 300℃では 1.5%程 度あるのに対し、800℃では 0.3%程度しか格子膨張はしていないことは既に確認してある。形成され る格子欠陥の種類の温度による相違を無視することはできないが、この温度範囲では空孔を中心とし た点欠陥が格子膨張の主因であり、この膨張差は点欠陥の人口差をよく反映したものであるといって よい。

図中の短破線で示した未照射試料においても、わずかのカソード電流と十分に観測できるアノード 電流が流れていることが分かる。単結晶試料では未照射条件では電流がほとんど観測できなかったこ とを考えれば、結晶粒界は未照射であっても優先的に腐食されることを示している。これは、以前に 実施したオートクレーブ腐食にういて多結晶の減肉が激しかった事実と一致している[2]。今回の CV 測定で特徴的なことは、アノード溶解反応は照射によってほとんど促進がみられず、一方のカソード 反応は照射によって顕著に促進されている点である。しかしながら、温度に対する依存性は明確でな く、300℃照射材ではカソード電流の増加はほとんど認められない。これが、例えば結晶粒サイズや電 気伝導など試料の初期状態に依存したものかどうかはまだはっきりしないが、試料表面へ施す電極位 置やサイズの最適化などの CV 測定手法の向上により解決できる問題であると考えている。

4. 結言

本研究では、照射による SiC の腐食加速について、その原因の学術的解明とそれに基づいた耐食表面の開発をめざし、多結晶 SiC の欠陥量を変化させるために複数の照射温度でイオン照射を実施し、 その後の電気化学測定を行った。電気化学測定結果から、照射によって SiC のカソード電流が顕著に 増加し、その増加量が残存する格子欠陥量に反応することが明らかになった。

5. 成果発表

- (1) S. Kondo et al, "Effect of Irradiation Defects on SiC Dissolution in Hot Water",招待講演(国際), CIMTEC2018(8th Forum on New Materials), Jun. 10-14, 2018, Perugia Italy
- (2) S. Kondo et al, "Irradiation induced hydrothermal corrosion of SiC and the surface passivation for ATF", NuMat2018: The Nuclear Materials Conference, 14–18 October 2018 | Seattle, WA, USA

6. 参考文献

- (1) Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, et. al., "Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: An origin of SiC corrosion," Electrochemistry Communications 91 15-18 (2018).
- S. Kondo et. al., "Role of irradiation-induced defects on SiC dissolution in hot water," Corrosion Sci. 112 402-407 (2016).

緊急炉心冷却時の温度分布が 原子炉圧力容器健全性に及ぼす影響

山本泰功¹,小野考祐²,森下和功³,中筋俊樹⁴,阮小勇⁴

¹北海道大学工学研究院,²北海道大学工学部, ³京都大学エネルギー理工学研究所,⁴京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 緒論

平成26年に閣議決定されたエネルギー基本計画には、原子力発電は「エネルギー需給構造の安定性 に寄与する重要なベースロード電源である。」と記載されており、今後もエネルギーの安定供給のため に重要な役割を果たしていくことが期待される。また、発電時に二酸化炭素を排出しない原子力発電 の活用は、ゼロエミッションエネルギーの実現のために不可欠である。一方で、福島第一原発事故を 経験し原子力発電の更なる安全性の向上が求められている。本研究では、安全評価手法の高度化を通 して原子力発電の安全性向上へ寄与することを目指す。

冷却材喪失事故(LOCA)のような緊急事態が生じた場合に、冷却水が一挙に炉内に注入され、急冷 されることで容器に熱応力が生じる。この現象は加圧熱衝撃と呼ばれ、圧力容器の健全性評価におい て最も重要な事象の1つである。現行の評価に用いられる荷重条件は1次元熱水力解析で導かれた温 度履歴に基づいているが、実際には PTS 時の荷重は炉内での冷却水の3次元的な流動などに依存して 場所ごとにばらつきを持つ。本研究では、簡易的な3次元体系において熱水力・構造解析を実施し、 確率論的手法と組み合わせた圧力容器健全性評価のための検討を行った。

2. 評価方法

解析には熱流体解析と構造解析を実施できるソフトウェア である ANSYS を用いた。熱流体解析に使用した解析体系を図 1 に示す。解析体系では圧力容器と炉心槽をそれぞれ平板とし て冷却材注入時の流路を模擬した。冷却材は平板に空けた穴か ら注入されるものとし、注入流量を 20kg/s~60kg/s、圧力容器 の初期温度を 510K~590K の間で変化させ 100 秒後までの応力 分布を評価した。また、算出した圧力容器の温度分布の時間履 歴の情報を用いて静的構造解析を実施し、応力分布と最大応力 を算出した。

さらに、解析結果をもとに冷却材注入流量と圧力容器初期温 度をパラメータとして最大熱応力の近似式を導出した。それぞ れのパラメータの不確かさを考慮するために正規分布を仮定 し、乱数を用いて入力条件のサンプリングを行った。サンプリ ングした変数を近似式に代入し、各入力条件における応力を求 める操作を繰り返し、最大熱応力の分布を導出した。



図 1 CFD 解析用のメッシュ

3. 結果·考察

ここでは、100秒間の応力分布の計算結果をもとにミーゼス応力の最大値に着目して結果を整理した。 図2に最大応力の流量依存性を示す。冷却材の注入流量が大きいほど圧力容器壁面が急激に冷却され て最大応力も大きくなる。図3に圧力容器壁面の初期温度と最大応力の関係を示す。圧力容器の初期 温度が高いほど冷却材との温度差が大きくなるため最大応力が大きくなる。本解析結果では、圧力容 器初期温度と最大応力の間にほぼ正比例の関係が見られたが、圧力容器全体を再現した詳細な解析で

ZE30B-47





表1 出力された分布の統計値

亚齿荷	 一 淮 佢 主	不由	小市
十均胆	际车厢左	正戊	大反
51 4	3 92	-0.0213	-0 1054
01.1	0.02	0.0210	0.1001

は、下部プレナムから上がる蒸気による圧力容器壁面の冷却など現象が複雑になり最大応力の発生位 置のばらつきが大きくなる可能性があり、非線形性が強くなると考えられる。

解析結果をもとに次式で最大応力を冷却材流量 m と初期温度 T の関数として近似した。

$\sigma = -0.0056m^2 + (0.00184T - 0.233)m + 0.173T - 65.7 (20 \le m < 40)$

$\sigma = -0.0056m^2 + (0.000915T + 0.276)m + 0.210T - 86.0 \ (40 \le m \le 60)$

冷却材流量と圧力容器初期温度の不確かさを考慮するために、それぞれに正規分布を仮定してラン ダムサンプリングによって入力変数を決定し、上記の近似式を用いて最大応力の出力値を算出した。 出力された最大応力の分布を図4に示す。また、出力された分布の統計値を表1に示す。歪度の絶対 値が小さいことから分布の歪みは小さくほぼ正規分布とみなすことができる。これは、最大応力と正 比例の関係を示した初期温度の影響が流量よりも大きかったためであると考えられる。

4. 結論

簡易的な体系での3次元の熱流体解析と構造解析を実施し、最大応力の流量依存性と初期温度依存 性を評価した。また、ランダムサンプリングによって入力変数の不確かさを考慮した最大応力の分布 を簡易的な手法で示した。本解析では、最大応力が圧力容器入口の周辺で発生したが、詳細な解析体 系では最大応力発生位置のばらつきが大きくなり入力変数と出力変数の非線形性がより強くなる可能 性が高いと考えられる。

外部刺激応答型タンパク質集合体のデザイン・構築

鈴木雄太¹,中田栄司²,森井孝²

¹京都大学白眉センター ²京都大学エネルギー理工学研究所

自然界において、多種多様に存在する生体分子は互いに作用し、ときに集合体を形成し高次元構造 体として必要な機能を発現している。その中でも、タンパク質は化学反応の触媒として機能する酵素 をはじめ、生体内における輸送、貯蔵、調節など多くの構造・機能を司る重要な役割を担っている。こ のように、タンパク質の生体における機能性および構造は多種多様であり、また複雑であることから、 現代の「化学の力」を持ってしてもゼロからそれらを構築することは到底叶わない。しかし、タンパク 質の機能や構造を「化学の力」で利用し、自在に制御することを可能とすれば、タンパク質の秘めてい る可能性を手に入れ、自然界の限界を超える、また自然界に存在しない有用な新規マテリアルの創出 も夢ではない。

このような理由から、近年、「新たな機能の獲得」・「高次元集合体形成の構築」を目指したタンパク質デザイン・エンジニアリングの研究が活発になってきている(Noble, Nat. Nanotechnol. (2011); Baker, Science (2015)など)。しかし、これらのデザインは、タンパク質構造の多様性・複雑性を人工的

に制御する高度な技術を要する上、成功確率が低く、 多くの Try & Error を必要としているのが現状であ る。

一方、申請者はこれまでタンパク質の特徴を無理 矢理制御するのではなく、逆に利用するという独自 の発想・デザインを取り入れ「タンパク質の特徴(構 造の対称性)」を利用した「独自のシンプルなデザイ ン・発想(正方形のタンパク質の四隅にシステイン を配置し、ジスルフィド結合によるタンパク質集合 体の形成を確立した極めてシンプルなデザイン)」に より、既存のデザインでは構築が困難であった欠陥 のない2次元タンパク質集合体の構築に成功した

(<u>Suzuki, Y.</u> et al, *Nature* 533, 369-373 (2016))。また、 この集合体は完全に相関する分子配列の変化を生じ る現象を見出し、コヒーレントに動的でオーセチッ クな格子であることも明らかとした(図1)。さら に、この分子配列の変化は基盤タンパク質へ更なる デザインを加えることにより、人工的に制御するこ とも可能としている(Alberstein, R., <u>Suzuki, Y.</u> et al, *Nat. Chem.* 10, 732 - 739 (2018))。

自然界に多く存在しているタンパク質を含む多く の生体分子は「機能」・「構造」双方の役割を担い共 存しているが、現在のタンパク質デザイン工学では、 主にどちらか一方のデザイン・構築に留まってい



図1. コヒーレントに動的でオーセチック構造を保有 するタンパク質2次元構造体の配座変化(A)透過型 顕微鏡による 2D 超分子集合体の観察(B) 2D 再構 成法と既存のタンパク質 X 線構造に基づく立体構造 モデル(枠:Unit cell)(C)格子のダイナミクスを表し た回転する正方形モデル.構造変化はデザインした ものではなく、サンプルの詳細な解析により発見され た。

ZE30B-48

る。上記に示した申請者がこれまでに作成したタンパク質マテリアルにおいても、二次元の集合体と しての「構造」構築のデザインから着手したものであり、作成したマテリアルの詳細な観察により「機 能」の発見・獲得・その後の機能制御デザインへと繋がっているが、「機能」・「構造」双方を人工的 にデザイン・プログラムしたタンパク質集合体の構築は、未だチャレンジングな課題である。

そこで、「機能」・「構造」双方を人工的に制御可能なタンパク質集合体の作成を、これまで取り組 んできた「シンプルかつ合理的なデザイン」を更に進化・発展させることで実現できると考え、本研

究の着想へと至った。本研究では、「天然タンパク質が保有する機能 性」を「人工的なタンパク質集合体デザイン」に取り入れることで、 人工的にそれらの機能制御を可能とするタンパク質デザインの構築 を目的とする。更に本研究構想は、タンパク質デザインの可能性を広 げるものであり、将来、申請者が作成を目指す「バイオナノロボット (図2)」作製へと繋がる研究の第一歩となる研究である。



申請者は、平成 30 年 10 月 1 日より京都大学白眉センター特定助 教に着任し、独自の研究を推進する立場となった。現在、研究の立ち 上げを行っており、本来計画していた研究を進めることができなか ったが、研究環境を今年度中に整える目処が出来たため、来年度より デザインしたタンパク質の合成・精製の後、予定していた本共同研究 において、作製した「機能性タンパク質集合体」の構造解析を Real Time AFM や透過型電子顕微鏡をはじめとする最先端構造解析装置 にて解析を本格的に行なっていく。

図2.将来的に開発を目指す生態 環境下で高度に機能するバイオ ナノロボット.イメージ図は生体内 で異常を感知し自動で修復を行 っているバイオナノロボット (FreeArt, Inc.).

[口頭発表リスト] (2018年10月以降)

- (1) Suzuki, Y., "タンパク質デザイン工学を基盤とした 2D バイオマテリアルの構築と解析",日本化学 学会第 99 春季年会「若い世代の特別講演会」,甲南大学,岡本キャンパス
 ① Scheduled on March 16, 2019 (招待講演)
- (2) Suzuki Y., "Toward Functional Biomaterial: Design and Construction of Coherently Dynamic, Auxetic Two-Dimensional Protein Crystals." 日本環境変異学会,京都大学 桂キャンパス, November 2018 (招待講演)
- (3) Suzuki, Y., "タンパク質デザインによるバイオナノロボットの創製に向けて"薬学部講演会,東京 大学,本郷キャンパス, October, 2018 (招待セミナー)

原子力材料における析出物の消失機構解明のための 析出物/マトリックス界面模擬材の作成

松川義孝^{1,2}, 鈴江瞭平¹, 安田和弘³, 牟田浩明⁴, 中森文博⁴, 藪内聖皓⁵, 森下和功⁵, 木村晃彦⁵

1 東北大学 金属材料研究所原子力材料工学研究部門

2熊本大学大学院先端科学研究部 物質生命工学研究部門

3九州大学超顕微解析研究センター

4大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻環境エネルギー材料工学領域

5京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

金属材料における析出物とは、組成や結晶構造がマトリックスのそれとは異なり、尚且つ体積分率 が全体に対して数%程度のマイナー相のことを指す。析出物は微量ではあるが、その粒子一つ一つの サイズを数ナノから数10ナノのオーダーまで微細化し、均一に分散させることによって、材料全体の 強度を析出なしの状態の数倍まで引き上げることが可能である。工業材料では多くの場合、この金属 材料特有の析出強化機構によって強度や、高温クリープ変形に対する耐性を向上させている。核融合 炉のブランケットモジュールに構造材料として使用される予定の低放射化フェライト/マルテンサイ ト鋼(日本の F82H 鋼や EU の Europer'97 鋼)には炭化物 Cr23C6 等が析出物として含まれる。鋼中の 炭化物は、通常の高温環境では1,000℃前後まで安定に存在するが、高エネルギー粒子線照射下では、 それより大幅に低い温度(500℃前後)でマトリックスに再固溶してしまう場合があることが知られて いる。同様の現象は、次世代材料である酸化物分散強化合金(ODS 合金)の酸化物についても起こる 場合があると指摘されている。照射下における析出物消失のメカニズムは未だ明らかではない。学術 的な理解の欠如は、これらの材料の工学的寿命の予測モデルの作成を困難にしているだけでなく、さ らなる材料開発に指針を確立できないという意味でも致命的である。消失のメカニズムを解明するた めには、まず、析出物/マトリックス界面における組成や構造の変化を電子顕微鏡(TEM-EDS や SEM-EPMA)で詳細に分析する必要があるが、これは技術的に容易ではない。析出物はナノサイズで あり、尚且つ界面が曲面であるためである。特に後者の形状幾何学的な制約は、たとえ電子顕微鏡の 分解能が大幅に向上したとしても根本的解決は見込めない課題である。そこで本研究では、"試料を 電子顕微鏡で分析できるように最適化する"という発想で、界面がフラットな析出物/マトリックス界 面模擬材を作成することを試みた。

2. 実験方法

フラット界面模擬材は、析出物のバルク材をまず作成し、その表面を平滑に研磨し、そこに純鉄を PVD で蒸着するという手順で作成した。界面観察用の TEM 試料は、収束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて作成した。発想自体はシンプルな実験だが、炭化物 Cr₂₃C₆の単相バルク材を作成した前例が ないため、これを作成すること自体が一つのチャレンジであった (Cr₂₃C₆の結晶構造を XRD で同定す る先行研究では単相の試料が用いられているが、この実験には化学的な手法で作成した粉末試料が用 いられてきたという歴史的経緯がある)。本研究では金属地金を合金化する手法として一般的なアー ク溶解法を用いて、Cr 地金と黒鉛棒から Cr₂₃C₆バルク材の作成を試みた。溶解時に黒鉛が昇華するの を最小限に抑えるため、黒鉛棒を Cr 地金で覆って溶解した。

3. 実験結果

アーク溶解で合金を作成する際には通常、均一化を期してインゴットを表側から3回、裏側から3 回程度溶解するが、Cr₂₃C₆の場合は表側で2回までが限度であった。3回目のアークを当てた際、イン

ゴットが往々にして、サーマルショックで粉砕してしまったためである。これは Cr₂₃C₆ が脆性化合物 であるため避けられない現象であるが、逆に言うと、粉砕してしまうことはインゴットの均一化があ る程度まで進行した目安であるといえる。このようにして作成したインゴットは Cr₂₃C₆単相ではなく、 常に Cr₇C₃ が数%程度含まれていることが、XRD による結晶構造解析と EPMA による組成分析により 明らかとなった。但し、Cr₇C₃ はマクロスケールで局在していたため、その領域を避けて FIB で TEM 試料を Cr₂₃C₆ 単相領域から抽出することは可能であった。Cr₂₃C₆ の結晶粒径は数 10 ミクロンのオーダ ーであったため、作成した TEM 試料に含まれる Cr₂₃C₆ は多くの場合、単結晶であった。

研究を開始した当初は、析出物のバルク材を作成することが一番の難関であると予想していたが、 実際に難しかったのはむしろ、蒸着した鉄の組織制御であった。TEM で分析するためには、蒸着層の 厚さは最低でも2μm 程度あるのが理想であるが、そのために蒸着速度を0.2 nm/s まで上げると、鉄が 粒径 100 nm 程度の微細な多結晶になった。この試料に対して TEM 内でその場加熱実験を行った結果、 約 550℃で鉄の結晶粒の粗大化が起こり(図1)、それに伴って界面が剥離してしまう場合があること が明らかとなった。蒸着速度を半分の 0.1 nm/s まで下げても状況は改善されなかったが、最初に 400℃ まで加熱した状態で 200 nm 程度蒸着してから、室温で 1 μm まで蒸着すると、鉄の初期粒径が 300 nm 程度になり、剥離が起こり難くなることが明らかとなった。



図 1 鋼中の析出物/マトリックス界面を 模擬した試料の TEM 内その場加熱実 験。PVD 蒸着した鉄の結晶粒は微細で あり、約 550℃で粗大化が起こる。それ に伴って界面が剥離する場合があるこ とが明らかとなった。

4. 本年度 発表リスト

[学会発表リスト]

- (1) 松川義孝、"鋼に析出した G 相及び Cr₂₃C₆の析出物/マトリックス界面を模擬したモデル試料の作成"、 日本鉄鋼協会春期大会、2018.3.20-21 千葉 (口頭)
- (2) Y. Matsukawa, "The theory of precipitation hardening revisited: the effect of crystal structure on the obstacle strength." 8th Forum on New Materials, 2018.6.4-14, Perugia (Italy). (招待講演)
- (3) 松川義孝、山口正剛、本間佳哉、中森文博、牟田浩明、井藤大智、大石佑治、小林能直、"G 相 (Ni₁₆Si₇Mn₆) の物性測定と結晶構造解析:軽水炉圧力容器の脆化寿命予測の高精度化に資する基礎研究"、日本原子 力学会秋の大会、2018.9.5-7 岡山 (口頭)(昨年度の課題)
- (4) 松川義孝、大熊一平、阿部弘亨、"冷間強加工中の析出物のオストワルド成長:動く転位を介した超高 速パイプ拡散の可能性について"、日本金属学会秋期大会、2018.9.20-21 仙台(ロ頭)(一昨年度の課題)

[その他]

- (1) [Book chapter] Y. Matsukawa, Crystallography of precipitates in metals and alloys: (1) Analysis of crystallography. in: M. Ali (Eds), Crystallography, IntechOpen, in press.
- (2) [Book chapter] Y. Matsukawa, Crystallography of precipitates in metals and alloys: (2) Impact of crystallography on precipitation hardening. in: M. Ali (Eds), Crystallography, IntechOpen, in press.

アキシコンミラーを用いた高効率超短パルスリングビーム

変換器の開発

宫地悟代^{1,2},下地裕也²,松田一成³

¹東京農工大学大学院工学研究院 ²東京農工大学大学院工学府 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

近年、レーザー光の時間・空間的な偏光・位相分布の制御技術の進展によって種々のビームモード を生成できるようになり、それらを用いた応用展開が活発となっている。その中でも、伝搬してもビ ームが広がらない非回折ビームが、レーザー加工や粒子加速などの分野で注目され、応用研究が行わ れている。しかし、群速度分散が抑制されたモード変換器が無いことから、超短パルスレーザーへの 応用に制限があることが課題である。そこで本研究では、透過素子の使用を抑えた変換器を開発した。 具体的には、レーザー発振器から出力されるガウスビームを、ドーナツ状の強度分布のビーム(環状 ビームとよぶ)へと高効率で変換する変換器を作製し、変換効率とビームの伝搬特性を測定した。

2. 実験方法

図1に示すような、凹アキシコンミラー、1/4 波長板、偏光ビームスプリッターから構成される環状 ビーム変換器を設計・製作した。凹アキシコンミラーは反射面が円錐状にへこんでおり、このミラー にガウシアンビームを反射させると、ドーナツ状の強度分布になる。変換効率とビームパターンを測 定するため、CW半導体レーザー(波長 531.9 nm、出力 4.7mW)を用いた。変換器直後の強度分布(近 視野像)と、平凸レンズ(焦点距離 100 mm)による焦点近傍の強度分布(遠視野像)を CCD カメラ で測定し、変換器前のガウスビームと比較した。また変換器前後のビームの出力をパワーメーターで 測定し、変換効率を求めた。



図1 環状ビーム変換器の光学配置の概要図。CCAM: 凹アキシコンミラー、QWP:1/4 波長板、PBS, 偏光 ビームスプリッター。ビーム伝搬のようすが分かるように色分けした。

3. 実験結果と考察

図 2(a)は変換器前のガウシアンビームの近視野像を、(b)は変換器通過直後のビームの近視野像を示す。図 2(b)より、強度分布にムラがあるもののガウシアンビームから環状ビームに変換されていることが分かる。このムラはアキシコンミラーの波面精度に由来するものと考えられる。また、パワーメ

ーターを用いて、変換効率を測定したところ、65%であった。これは偏光子や波長板の透過率による ものと考えられる。

図 2(c)は環状ビームとガウシアンビームの遠視野像を示す。ガウシアンビームは、焦点から 0.5 mm 異なるだけでもビームは大きく広がり、1.0 mm 異なると、ほとんど拡散してしまっている。一方、環 状ビームでは焦点から 1.0 mm 異なる位置でも、中心部の直径はほとんど変化せず、ビームの強度分布 はベッセル関数に近いことが分かる。以上の結果から今回開発した新しい変換器は焦点近傍でベッセ ル様ビームを生成できることを示している。



図 2 ガウスビーム(a)と環状ビーム(b)の近視野強度分布。(c) ガウスビームと環状ビームの焦点近傍での強度分布。ここで、強度は焦点でのガウスビームの最大強度で規格化した。

[口頭発表リスト]

- (1) 下地裕也, 宮地悟代, "超短パルスレーザーのための高効率リングビーム変換器", 第65回応用物理 学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018年3月18日, 東京, ポスター.
- (2) Y. Shimoji and G. Miyaji, "A high-efficiency ring beam converter with axicon mirror", The 7th Advanced Lasers and Photon Sources 2018(ALPS2018), パシフィコ横浜, 2018 年 4 月 26 日, 横浜, ポスター.
- (3) G. Miyaji, Y. Shimoji, and K. Matsuda, "Development of high-efficiency ultrashort-pulse ring beam converter with axicon mirrors", The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 2018 年 9 月 4 日, 京都, ポスター.
- (4) 下地裕也, 宮地悟代, "アキシコンミラーを用いた非回折ビームの発生", レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会年次大会, 2019 年 1 月 12 日, 東海大学 高輪キャンパス, 東京, 口頭.

赤外半導体検出器の飽和現象と光源のパルス構造

池本夕佳1, 全炳俊2

¹高輝度光科学研究センター ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

中赤外領域の分光測定では、半導体である HgCdTe(MCT)を素子とした検出器が最も一般的に利用される。広帯域をカバーし、高感度かつ応答速度が早いというよい特性を持つ検出器だが、飽和しやすく、線型性が悪いことが難点である。MCT 検出器が飽和した際には、スペクトルの歪みのほか、信号 雑音比(S/N比)の低下ももたらし、測定に重大な支障を来す。本研究では、光源のパルス構造と強度 が MCT 検出器の飽和現象にどのような効果をもたらすか検証を行なった。

実験結果と考察

研究代表者である池本は、大型放射光施設 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR において、多数のユーザー 実験をサポートしている。BL43IR では、中赤外領域の 検出器として MCT 検出器を利用しているが、放射光を 利用した測定を行うと、MCT 検出器の飽和が観測され ることがある。まず、光源の強度に対して、MCT 検出 器の飽和がどのように起こるか検証するため、大強度赤 外光源である FEL を利用して次の実験を行なった。 図 1は実験配置の模式図である。FELから放射される赤外 光を分光器を通してビームスプリッターで2つに分離 した。性能が同じ MCT 検出器(光伝導型)を2台用意 し、2つに分けた赤外光をそれぞれの検出器で検出した。 この際、MCT-2 には強度を十分落とした赤外光を入射 し、MCT-1 には様々な強度に調整した赤外光を入射し た。出力に影響するパラメータは、MCT 検出器に入射 する光の強度と、検出器のプリアンプのゲインである。 プリアンプのゲインは、この検出器では、low、mid、 high の3段階で可変である。オシロスコープで MCT-1 および-2 からの出力波形を確認すると、波形のピーク 強度が 120mV 程度で検出器のプリアンプが飽和するこ とがわかった。MCT-2 に入射する赤外光の強度は、出 力の線型性が保たれるよう120mVよりも十分弱くして 入射した。FEL から放射される赤外光の強度がパルスご とに揺らぐことを利用して、MCT-2の出力に対する MCT-1 の出力を図2にプロットした。MCT-2 に入射す る強度はスペクトルごとに変えており、図2に示した測 定条件を表1に示す。スペクトル番号004~006は、検 出器プリアンプのゲイン high の状態でも飽和しない mild な状態の光を入射し、ゲインを変えた。007~009 ではゲインが high で飽和する光量、010~012 ではゲイ ンが mid で飽和する光量、014 ではゲインが low で飽和







図2 MCT 検出器の出力のプロット。入射強度が 十分弱い場合の出力に対して、様々な条件で測定 した MCT 検出器の出力をプロットした。

Data number	Infrared intensity	Gain
004	Mild	Mid
005	Mild	Low
006	Mild	High
007	High gain で飽和	High
008	High gain で飽和	Mid
009	High gain で飽和	Low
010	Mid gain で飽和	Mid
011	Mid gain で飽和	High
012	Mid gain で飽和	Low
014	Low gain で飽和	Low

表1 図2MCT-1の測定条件

する光量である。図2をみるとプロット004、005、 006、008、009、012 においては線形性を示して おり、検出器の飽和現象は起こっていないことが わかる。一方、プロット007、010、011 において は、強度が高い領域で横軸に対して水平になる領 域があり、検出器が飽和していることがわかる。 これらのデータの測定条件は、オシロスコープの 波形からも飽和が示されている領域でるため、図 2の結果に矛盾はない。図2から、007 と010 を 比較して、入射強度が強いほど、強度が水平にな る領域が拡大することもわかる。一方、さらに入 射強度を増やしたプロット014 では、横軸に対し て MCT-2 の出力が水平になる領域は観測されて いない。この測定条件は、非常に強い光を入射し ているにもかかわらず、あたかも入射強度の増大

に対して MCT の出力も増大する結果となっており、飽和傾向が一見して分かりにくいことがわかった。 このような現象は注意が必要である。ただし、増大の仕方を詳細にみると、線形からは外れており、 検出器が線形応答範囲にないことを示している。実験ではこのほか、光起電力型の MCT 検出器を用い た同様の実験や、FEL のシングルショットを利用して、検出器の時間応答を調べる測定も行なった。 これらの実験についても、入射強度とプリアンプゲインを変えながら測定を行い、飽和状態で時間応 答が通常とは異なることを見出した。

我々は別途、SPring-8の放射光を利用した検証も行なっている。SPring-8は7種類の運転モードでパルス構造の異なる放射光を利用実験に提供しているが、それぞれのモードでスペクトル測定を行い、飽和の程度やスペクトル形状に対する影響を調べている。今後、FELを利用した結果と、放射光を利用した結果を総合的に理解し、MCT検出器の飽和現象を詳細に解析する予定である。

ー電子入射によるシンチレーション発光過程の理解

黒澤俊介^{1,2},全炳俊³,大垣英明³ ¹東北大学未来科学技術共同研究センター ²山形大学理学部 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検 出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されており、高発光量・優れたガンマ線エネル ギー分解能(ΔE/E)を持つシンチレータ材料が多くの応用で求められている。A₂B₂O₇(A,Bは元素で A³⁺/B⁴⁺またはA²⁺/B⁵⁺の価数関係が一般的)で表現されるパイロクロア型酸化物では、Ce:Lu₂Si₂O₇

(Ce:LPS)[1]および Ce:Gd₂Si₂O₇(Ce:GPS)[2]といった材料で、高い発光量や優れた $\Delta E/E$ が報告されてい るが、母材の GPS は<u>非</u>調和融液組成で量産化が困難である。研究代表者は相図やイオン半径などを考 慮し、GPS の Gd の一部を La に置換した(La,Gd)₂Si₂O₇(以下、La-GPS)において調和融液組成化に成 功し、発光賦活剤である Ce を添加した Ce:La-GPS 結晶が、既存の酸化物シンチレータより高い発光量、 優れた $\Delta E/E$ を持ち、潮解性がある結晶の性能に匹敵することを示した(表1)。

材料名	発光量 [光 子/MeV]	ΔΕ/Ε (662 keV,FWHM) [%]	検出効率 (注1)	E _{gap} [eV]	備考
Tl:NaI	40,000	7	1	5.9	潮解性有
Ce:LaBr ₃	60,000	3	1.1	6.4	激しい潮解性有
Ce:(Lu,Y) ₂ SiO ₅	27,000	10	5.2	6.2	自己放射能有
Ce:La-GPS	41,000±1,000	4.4±0.2	2.0	7.2	我々が開発した結晶

表1 各種シンチレータの性能 (Ce:La-GPS 以外は典型値)

(注 1) Z_{eff}⁴ fで TI:NaI の値を1とした(ただし、Z_{eff}、 dはそれぞれ有効原子番号、密度)。

無機物シンチレータでの発光機構は、図1のようにバンド構造で説明でき、(a)放射線によって生じた電離電子が さらに多くの電子を電離させ、(b)それらが価電子帯から 電子を励起させ、伝導帯を輸送されて発光中心に到達し、 (c)脱励起(ホールとの再結合)で発光が生じる。各シン チレータのバンドギャップエネルギーEgap と発光量の関 係は、図3のようにプロットでき、Erad、SおよびQを それぞれ入射ガンマ線のエネルギー、電子正孔対が発光 中心に輸送される効率および発光中心での発光効率(量 子収率)とすると、

(発光量)= $\{E_{rad} / (\boldsymbol{\theta} \times E_{gap})\} \times S \times Q$ <1>

と書ける。ただし、0≤*S×Q*≤1、6 は現象論的に 2.3~2.5 程度で、6 は *E*_{gap} に対する電子・ホール生成エネルギー



(w)との比(*B*=w/E_{gap})と解釈でき、図2の曲線(実線)は S=Q=1 と理想的な場合の関係を示しており(ただし *B*=2.5)、今までに <u>Ce:La-GPS は S が他の酸化物よりも 1.5</u> <u>から2 倍程度高い</u>ことが分かったが、その原因は不明で ある。

S が高いことを、より直接的に調べるために、言いか えれば、前述の(b)の過程、すなわち電子輸送、の効率 S を測定するために、一電子入射による発光の応答を見る ことにした。そこで、シンチレータへ1電子ごとに照射 できる施設として、京都大学エネルギー理工学研究所の 自由電子レーザー施設(KU-FEL)にて、実験をすること



し、今年度は12月に、第一段階としてシンチレータへ電子を入射したときの応答などを観測することとした。

2. 実験手法

チョクラルスキー法により育成した Ce:La-GPS 結晶について図3のように、切断・研磨したサンプ ルを光電子増倍管(浜松ホトニクス、H6610MOD) にマウントして、KU-FELにて、2,3,...,6 MeV ぼ 電子を入射させて、オシロスコープ(Techtronix, DPO4104)で記録した。

3. 結果と展望

得られた波形情報を図4のように示す。蛍光寿命 の値は、ガンマ線入射時と矛盾しない結果となって いる。現在この波形情報から、ノイズイベントを除

去する解析法の確立を行いながら、光電吸収したイベントの発光量を入射電子エネルギーごとに解析 するなどの定量的な解析を行っている。

来年度には、Ce:La-GPS 以外の結晶についても、同様の試験を行うことで、Ce:La-GPS とその他の結晶の特徴の差を明らかにしてゆく。そのうえで、光電子増倍管自体の立ち上がり時間が数 ns あるため、 電子輸送にかかる材料ごとの時間差が見えづらくなる可能性があるため、立ち上がり時間の正確性を あげるための新しい光検出器の導入も検討している。



[参考文献]

[1] Pidol, et al. IEEE TNS **51**, 1084(2004), [2] Kawamura, et al. NIMA**583**,356(2007) [3] P. Dorenbos, NIMA**486**,208(2002)



図3 (a)Ce:La-GPS の写真 (サイズ: 10 mm x 10 mm x 10 mm x 10 mm) および(b)光電子増倍管にマウントした時の様子

赤外自由電子レーザーを用いた炭素系材料 および光生物反応の研究

早川恭史¹,境武志¹, 宍倉文夫¹,住友洋介¹,河野哲朗²,寒河江登志朗², 紀井俊輝³,大垣英明³,全炳俊³

> ¹日本大学量子科学研究所 ²日本大学松戸歯学部 ³京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、 波長 400 nm~6 mm(波長可変)までの自由電子レーザ(FEL)を発振している。一方、京都大学エネ ルギー理工学研究所では、波長 3.4 µm~24 µm(波長可変)までの FEL を発振している。両 FEL 施設 を共同利用することにより、中赤外線領域(3 µm~30 µm)の主要な波長の照射実験に対応できる。短 波長側の中赤外線領域は両 FEL 施設の重複波長になるので、実験の追試ならび検証に貴重な波長にな る。そこで、私たちは中赤外線領域の FEL が生物の生理作用にどのような影響をもたらすか、両施設 の FEL を「貝類の殻」と「ザリガニの複眼」に照射して、貝類の炭酸ガス固定の増進とザリガニ複眼 からの電気シグナルの発火を指標に光生物反応を研究する。

2. 貝類や有孔虫の生活活動(炭酸塩殻形成)を利用した大気中からの炭酸固定(課題1)

貝類の生活活動(炭酸塩殻形成)を利用した大気中からの炭酸固定についても、ゼロエミッションに対して興味深い課題の一つである。炭酸塩の貝殻をもつ巻貝類は生活能力が高く、生息状況の激変にも耐えうる。この巻貝類の高い生活力を利用して、大気中の炭酸ガス固定促進を図る。巻貝類の生育環境と生育期間などを文献的に調査した。その結果、ここで目的とする光刺激に対する炭酸塩沈着の効果について、短期間で統計処理による有意な差を導き出すには、成長の早いヒメタニシを用いることが有効であると判明した。ヒメタニシを市販の水槽(約 60 x 30 x 40 c m) 2 つに 10 匹ずつ入れて、1 つの水槽は屋外の日当たりのよい場所に設置し、もうひとつは同所で黒いビニール袋で覆った。実験期間が冬季ということもあり、1 週間では目視できる大きな差異は生じなかった。

ただ、多くの飼育例を参照すると、条件が合致すれば旺盛な繁殖力を見せることが記されており、 今後は実験計画を再考して行う。また、光依存性を確かめるために、日本大学量子化学研究所電子線 利用研究施設(LEBRA)および京都大学エネルギー理工学研究所(IAE)のレーザー発振装置を用いて、 さまざまな波長領域での繁殖能力の多寡を調べる予定である。

3. アメリカザリガニ複眼への中赤外線 FEL の照射実験(課題2)

赤外線を生物が視覚できるかについては、興味深い課題の一つである。近年、ヒトの網膜が近赤外 線に応答する報告があるものの中赤外線に反応する例はなく、中赤外線応答は2,3の動物で知られて いるのみである。私たちは、京都大学のFEL(KU-FEL)と日本大学のFEL(LEBRA-FEL)を共用し て、中赤外線がアメリカザリガニ複眼に電気シグナルを発火することを発見した。この事実を確認す るため、種々のFilter挿入実験(IR cutoff, NBk7 glass, Silicon, Long-pass などの有無)と光量減衰実験(偏 光素子の挿入による)を追加することにより、ザリガニの複眼角膜は中赤外線照射に応答することを 検証した(表1)。今回、二種類の測定方法(従来のPowerLab-LabChart 法と Tektronix OSC 法)を導入 し

てより精緻なデータ解析が可能になった。その結果、光に反応する2相の反応系が示唆された:速い反応(第1相)は、光刺激に応じて比較的振幅の小さい電気シグナル(単波からなる電位波形)を発 火する。遅い反応(第2相)は、これに遅れて(50-60 ms後)強い負の振幅(眼科では a 波)が発生

Filter のタイプ	結果1	事由2
IR cutoff+NBk7+Silicon	Negative	No HGs, No IR
IR cutoff+Silicon	Negative	No MGs, No IR
NBk7+Silicon	Negative	No MGs, No IR
IR cutoff+NBk7	Positive	HGs
IR cutoff	Positive	HGs
NBk7	Positive	HGs
Silicon	Positive	IR
No filters	Positive	IR

表1 LEBRA-FEL 3 ·m 照射結果に影響する 各種 Filter

¹電位波形を確認できる場合を Positive と評価した。 ²電位波形を観察できるときに含まれる波長: HGs は FEL 3 µm に含まれる高調波(Harmonic Generations)、IR はこの 照射実験で使用した赤外線の FEL 波長 3 µm。



し、引き続きプラス側に振幅(同 b波)が増大する(a 波と b 波からなる電位波形)。その後、刺激の 強さにより第2相の繰り返し(第3相、第4相は希)が発生したうえで静止電位(刺激のない状態) に回帰する(図1)。この複相からなる反応系の第1相は生化学的反応(化学物質の動態については不 詳)と推定される;この反応に誘起されて、第2相および第3相(正と負の強いインパルスの発火を 伴う生物物理的反応と推定)が発生するものの複眼中の反応に関与する部位、例えば網膜細胞の種類 などは不詳。また、可視光刺激による既知のロドプシン(光受容化学物質)のシス・トランス変異に 誘引される電気シグナル(中枢へ、または中枢から末梢へ)の発生と同様なメカニズムが示唆されて いる。これは仮説に過ぎないが、アメリカザリガニ複眼がもたらす興味ある生化学的-生物物理学的現 象と考えられる。これらの複雑な反応(速い反応と遅い反応)の生物学的意義と分子メカニズムを解 明したい。今後の研究課題である。

[論文発表リスト]

 Shishikura, F., Zen, H., Hayakawa, K., Komatsuzaki, Y., Hayakawa, Y., Sakai, T. Kii, T., and Ohgaki, H., Mid-Infrared Free-Electron Laser-Evoked Discharge of Crayfish Compound Eye, J. Nihon Univ. Med. Ass., 77.(3), 159-164, 2018 (June 1), (発行済)

[口頭発表リスト]

 Shishikura, F., Zen, H., Hayakawa, Y., Sakai, T., Sakae, T., Kono, T., Kii, T., and Ohgaki H., Study of carbon-based materials and bio photoreaction using infrared free electron laser, 京都大学 第9回エネル ギー理工学研究所国際シンポジウム 2018 年9月 5-7日, 京都府宇治市(ポスター)

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 |||

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2.0 x 10²⁰ m⁻³ で、電子温度1.6 keV,蓄積 エネルギー 6.0 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¹⁾。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







図2 z = 3mm の位置でのイオン温度 T_iと電子温度 T_e、

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。イオン温度 T_iは電流比 I_{long/Ishort}の測定値で求まり、ADP-HJ では L₁/L₂=12/6,a=1.5 mm で、L/a=8, L/a=4 の場合であるので、測定値は I_{long/Ishort}=1.01-1.21 が得られており、T_i= 120 -270 eV が評価できた(図1)。これは 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、磁場は、B_i= 1.1 T であ

る。プラズマ密度は n_e=3 x 10¹⁷ m⁻³であった。(E:電子温度 T_e, D:イオン温度 T_i) (図2)

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。ADP-HJ は球状電極と碁石型電極のプローブである(図3)。



図3 磁場対応型ダブルプローブ(FDP-HJ)設計図(案)

[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,京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッショオンエネ 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) p. 196
- (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 9th Proc. International Symp. Advanced Energy Science, p.241, 2018.
- (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)

トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦¹,大島慎介²,稲垣滋¹,藤澤彰英¹

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

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]、 本共同研究では、その解析手法を踏まえた上で、プラズマ乱流のより普遍的な知見を得るために解析 手法の開拓を行っている。これまでの研究では、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。また、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]、その手法をヘリオトロンJプ ラズマでも適用した。さらに、乱流のモデルに従い、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f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]。本研究課題でも、昨年度の研究において、その経験的2次関数的関係性かつその係数の ECH の有無による相違を観測した[6]。

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。一方、同時に揺動計測に乱流揺動とコヒーレントな磁気流体不安定性 (MHD 揺動)が混在し得ることを示している。乱流の統計的性質を明らかにする上で、解析に当たり 乱流揺動データから MHD 揺動の影響を除去することが重要である。共同研究者との議論を踏まえ、 本年度は、浮遊電位の振る舞いが ECH の変調に同期して変調を繰り返している時に、MHD 揺動をデ ータから除去(周波数空間で数値フィルターを施す)した上で昨年度と同様の解析を行い、MHD 揺動 の解析への影響について調べた。Fig.1は昨年度と同様に横軸歪度、縦軸尖度の関係性を示した図であ り、(a, c)は ECH が入射された状態、(b, d)は入射されていない状態である。また、(a, b)は MHD 揺動を 除去する数値フィルターを入れていない場合、及び(c,d)は数値フィルターを入れた場合を示している。 この図を見ると、まずヘリオトロン J の当該放電における周辺浮遊電位揺動の経験的 2 次関数的関係 性は、MHD 揺動の有無に係らず観測されることが判明し、この関係性が乱流揺動起源であることが確 かめられた。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-d)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)は $K = (-0.62 \pm 0.02) + (-0.12 \pm 0.067)S + (1.48 \pm 0.09)S^2$, (b) $k = (-0.59 \pm 0.03) + (-0.03 \pm 0.087)S + (1.98 \pm 0.09)S^2 O_{\chi}$, (c) は K=(-0.80±0.03)+(-0.03±0.06)S+(1.49±0.09)S²、(d)は K=(-0.77±0.04)+(-0.10±0.07)S+(1.59±0.07)S²の値が 得られた。特に、ECH が入射されていない場合に、歪度の依存性が MHD 揺動を取り除いた場合に弱 くなったことが特徴である。しかし、その差は現時点では顕著ではないように見える。フィルターの 生むのいずれにせよ、経験的2次関数の関連性が明らかに観測された。本解析によって、ヘリオトロ ンJの周辺乱流でも経験的2次関数の関連性が確かめられたことは、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 の周辺乱流に対し、乱流と乱流以外のコヒーレントな 揺動が混在する場合に適切に数値フィルターを実施することで、乱流の統計的性質を抽出する研究手 法の有効性がある程度確かめられた。今後は、得られた結果が乱流モデル 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、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

[6] Y. Nagashima, et al., 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

[6] Y. Nagashima, et al., 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2018年9月3-5日



Fig. 1 周辺浮遊電位揺動の歪度(横軸)と尖度(縦軸)間の経験的 2 次関数的関係性。(a, b) 高周波の MHD 揺動 をフィルターで除去しない場合(昨年の結果)、及び(c, d) 高周波の MHD 揺動をフィルターで除去した場合とを比較 している。(a, c) ECH 追加熱が入射されたタイミングにおける関係性、(b, d) 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。

コヒーレント THz アンジュレータ放射の

偏光制御に関する基礎研究

柏木茂¹, 齊藤寛峻¹, 二宮慎吾¹, 全炳俊², Siriwan Krainara²

¹東北大学電子光理学研究センター ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究では、コヒーレントアンジュレータ放射の可干渉性を利用してテラヘルツ波の偏光制御を実 現するための基礎研究を行なう。現在、テラヘルツ波を用いた半導体や太陽電池材料の評価法の開発 が行なわれており、太陽電池デバイス内部の診断にもテラヘルツ波が利用されている例がある。現在、 こうした太陽電池材料の評価で使用されているテラヘルツ波の偏光は制御されておらず、反射率や吸 収率を測定することにより評価を行なっている。本研究により任意の偏光状態のコヒーレントテラヘ ルツ波源が実現されれば、偏光特性を活かした材料評価システムを確立することができ、太陽電池材 料などの研究開発のスピードを飛躍的に向上させられる可能性がある。

近年、レーザーベースや電子加速器を用いた様々なテラヘルツ光源の開発が国内外で盛んに行なわれているが、偏光操作が可能なテラヘルツ光源はレーザーベースのものが数例あるだけで、それらは 非線形結晶や複数のレーザーを用いるなど、極めて複雑な系を構築して行なわれる。我々は、アンジュ レータからの直線偏光したコヒーレント放射の可干渉性を利用し、ビームスプリッターと光学遅延回 路のみを使い偏光を操作する。

2. コヒーレントアンジュレータ放射の偏光操作

紫外から赤外域の光の偏光操作はλ/4 波長板などを使うことで比較的容易に行なうことができる。本 研究では、加速器駆動のテラヘルツ光源の一つであるコヒーレントアンジュレータ放射(CUR)の偏光状態を位相制御システム(図1)により操作する。本研究では、図1に示す偏光制御システムを用いるこ

とで、直線偏光のCURを円偏光、楕円偏光、 直線偏光など、任意の偏光状態へと変換する。 位相制御システムは、ワイヤーグリッド偏光 子をビームスプリッターとして使い、90 度電 場振動方向の異なる放射へと 2 分割する。次 に、Roof-top ミラーを使い反射すると同時に直 線偏光の光の電場振動方向を 90 度回転させ る。その時に、一方の、Roof-top ミラーを可動 ステージに搭載し、最初に分割した 2 つの放 射の一方のみの位相を変化させ、最後に合成 することによって偏光操作を実現する。この とき、可動ステージを 1/8 波長だけ高速に変化 させるだけで、左右円偏光をスイッチングさ せることが可能である。

3. ビーム実験

偏光操作の実証実験を京都大学エネルギー 理工学研究所 FEL 施設の THz-CUR 光源[1]を 用いて実施した。エネルギー約 4.6MeV の電子



図 1:マーチンパプレット型偏光制御システム

ビームを 10 周期の平面型アンジュレータに入射 し、コヒーレントアンジュレータ放射を発生し、 その偏光状態を図1に示した偏光制御システムを 用いて操作した。測定の最初に、マーチンパプレ ット型干渉計を使いコヒーレントアンジュレー タ放射のスペクトル計測を行なった。図2に測定 された干渉パターンを示す。これより、放射周波 数は 0.16 THz (波長 :約 1.9 mm) であった。また、 この干渉パターンから放射がコヒーレント放射 であることは明確である。次に、スプリッターで 2 分割した放射の相対位相を可動ステージを用い て調整することで偏光操作を行なった。放射の偏 光特性は回転ステージにマウントしたワイヤー グリッド偏光子を回転させ、その透過強度を測定 することから求めた。本来ならば、1/4 波長板と偏 光子を用いて、4 つのストークスパラメータを測 定するのであるが、このときの放射波長に合った 1/4 波長板がなかったため、 $P_L^2 + P_C^2 = 1$ の条件のもと直線偏光度 (P_L) と円偏光度 (P_C) を導出した。測定結果を図3に示す。直線偏光度 がほぼ1になると予想される位相(図3(上)) L-1 \geq L-2 \forall t, $P_L = 0.89$, $P_C = 0.45 \geq P_L = 0.76$, $P_{C} = 0.65$ であった。一方、円偏光度がほぼ1にな ると予想される位相(図3(下)) C-1 と C-2 では $P_L = 0.09, P_C = 0.996 \geq P_L = 0.13, P_C = 0.992$ であった。円偏光に関しては、偏光度がほぼ1の 高い偏光度が得られた。

4. まとめと課題

マーチンパプレット型の偏光制御システムを 構築し、コヒーレントアンジュレータ放射の偏光



(上)直線偏光、(下)円偏光付近に光移相器を設定

操作を行ない、放射の偏光度を測定した。直線偏光のアンジュレータ放射から、円偏光へと偏光を操作 できることを確認することができた。今回、1/4 波長板を用いたストークスパラメータ測定ができなか ったため、円偏光の右巻き、左巻きの区別ができないなど、偏光度測定には課題が残った。今後、適切 な 1/4 波長板と偏光子を用いた偏光度測定を行ない、本偏光操作システムの評価を行なう。また、テラ ヘルツ帯の円二色性分光の測定も実施したいと考えている。

[1] S. Suphakul, et al., Inter. Jour. of Magnetics and Electromagnetism, 3, IJME-3-008 (2017).

5. 発表リスト

- [口頭発表リスト]
- (1) 柏木茂,他 14名"テラヘルツコヒーレントアンジュレータ放射の偏光制御に関する研究",日本物 理学会第 74回年次大会,2019年3月14日~17日,九州大学(伊都キャンパス)17aG107-2(予 定)

AI ドープα-Fe₂O₃ 負極材料の容量回復機構

高井茂臣¹, 薮塚武史¹, 陳恒¹, 森井孝², 八尾健³, 岡野寛⁴, 山本雅史⁴ ¹京都大学大学院エネルギー科学研究科,²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学,⁴香川高等専門学校

1. はじめに

Fe₂O₃は α 型および γ 型ともに有望なリチウムイオン電池電極材料であり、様々な研究が行われている。 γ -Fe₂O₃は Fe が欠損したスピネル型構造を示し、その構造中にリチウムが挿入・脱離して充放電を行う。我々は挿入・脱離過程における Fe と Li の占有サイトの変化に着目し、X線および中性子構造解析、磁化率測定ならびに NMR 等によって充放電挙動を明らかにしてきた。一方 α -Fe₂O₃は Fig. 1 のようなコランダム型構造を示し、6Li⁺ + Fe₂O₃ + 6e⁻ → 2Fe + 3Li₂O のようなコンバージョン反応によって充放電するため、充放電サイクルを重ねると Fe が凝集して可逆容量が低下するという欠点を示す。我々のグループではコランダム型の固溶体を形成することにより、Fe がそのサイト付近で反応すれば高い可逆容量を維持できると考え、固溶体合成を検討した.Fe₂O₃および Al₂O₃ はいずれも代表的なコランダム型構造を示す酸化物であるが、Fe₂O₃の格子定数が 5.8 %程度大きく、平衡状態図ではいずれの側でも両端から 10%程度しか固溶しないことが知られている[1]。近年申請者のグループでは、Fe₂O₃-Al₂O₃系の全率固溶体をメカノケミカルな手法により合成できることを見いだした[2]。これらの充放電サイクルは(Fe₂O₃)_L(Al₂O₃)_xの組成に依存して特徴的な挙動を示し、とくに x = 0.33~0.45 の領域では充放電容量はいったん低下したあと、100 サイクル以降で回復する傾向を示した (Fig. 2)。本研究ではこの領域の挙動に関して構造および電気化学的観点から回復機構について調べることにした。



Fig. 1 *α*-Fe₂O₃の結晶構造.



Fig. 2 (Fe₂O₃)_{1-x}(Al₂O₃)_x 固溶体(x = 0.40)を試験極と して構成したハーフセルのサイクル特性. [2]

2. 実験

(Fe₂O₃)_{Lx}(Al₂O₃)_x, x = 0.40の固溶体は γ -Fe₂O₃ (Sigma Aldrich, 99+%)および γ -Al₂O₃ (Strem Chem., 96%) を化学量論比に混合し、窒化ケイ素製のポットにボールとともに入れ、遊星型ボールミル(Fretch, PL-7) で4時間ミリングして合成した。得られた試料は粉末X線回折実験によって結晶相の同定を行った. 固溶相形成の根拠となっているX線回折ピークのシフトは、固溶限の組成でのピークの合成とは異な ることは既に示しているが[2]、本研究では原子レベルで均一に混合されているかどうか調べるために、 EXAFS 測定および Mössbauer 測定も行った。

試料は導電材(AB)および結着剤(PTFE)とともに混練し、Cu メッシュに圧着して試験極を作製した. 電解液に 1M LiPF₆ / EC: EMC (3:7 v/v)、対極には金属リチウムを用いて試験セルを構成し、充放電実験 を行った。カットオフ電位はそれぞれ 0.1 V と 3.5 V とし、電流密度は 0.1 A g⁻¹ とした。

3. 結果

X線回折の結果、合成した固溶体が単一相であることを確認し、組成比から Vegard 則により求めた 格子定数と一致し、以前の報告と整合性を示した。あいちシンクロトロンの放射光を用いた EXAFS 解 析では、動径分布関数が Fe-O の距離での強度が組成に対してほとんど変化しないのに対し、Fe-Fe 間 距離では Al の組成に伴って変化したことから、均一な固溶体であると判断した。また, Mössbauer ス ペクトルも組成に対して連続的に変化した。

Fig. 3 に(Fe₂O₃)_{1-x}(Al₂O₃)_x, x = 0.40 を試験極としたセルの放電(リチウム挿入)曲線を示す。先行研 究[2]では1MLiClO₄/EC: DMC (1:1 v/v) 溶液を電解液としたが、本研究でも基本的に同様の曲線が得 られた.後半のサイクルの放電曲線の拡大図(Fig. 4)に着目すると、初期に存在した1.5 V 付近のプラト ーが 50~100 サイクルの間に消失し、100 サイクルから 200 サイクルの間で全体的に電位が上昇すると ともに、前述のプラトーより僅かに低い電位から傾きが緩やかになった。もともと 1.5 V 付近のプラト ーは Fe₂O₃ のナノ粒子を用いたときに出現すると報告されており[3]、100 サイクル以降で Fe の分散状 況が変化した可能性がある。サイクルを経た試料で局所構造解析あるいは CV や EIS などの電気化学 測定を行う必要がある。



4. まとめ

(Fe₂O₃)_{Lx}(Al₂O₃)_x固溶体のFeリッチな領域で見られる容量回復機構はFeの分散状態が長期間のサイクルによって変化するためと考えられた。また合成した固溶体ではFeとAlが原子スケールで混合していることも確かめられた。

- 1. A. Muan et al., J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956) 207-214.
- 2. S. Takai et al., Solid State Ionics, 313 (2017) 1-6.
- 3. D. Larcher et al., J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A133-A139.

KU-FEL を用いた固体の非線形効果の探索

入澤明典1, 全炳俊2, 大垣英明2

¹大阪大学産業科学研究所 ²京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るドップラー効果から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様々 な固体物質の非線形応答について実験を行い、波長の長いコヒーレントな電磁波が固体とどのような 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。試料はこれまでの Si、アルミ ニウム、銅に加え、有機物も用い、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、様々な物質で MIR-FEL による 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 感熱紙表面上に出来た模様の写真 である。今回は手元にあったレシ ートを用いたが、感熱紙は一般に 50-60℃程度で発色するといわれ ている。焦点位置に持ってくると アブレーションが起こり、発色体 の消失と表面のアブレーションが 見られる。オフフォーカスの条件 では表面は発色するのみであるが、 見て分かるとおり縞状模様が発生 する。これは原因として2通り考 えられ、MIR-FEL 自体のビームプ ロファイルが投影された場合と、 集光条件下で何らかの干渉効果が 表面で発生し、そのパターンが刻



印された場合である。LIPSS の生 成には表面での干渉効果が重要で あるとも示唆されており、今回の 結果は大変興味深く、KU-FEL の ビームプロファイルを直接観測す るなど今後慎重に検討する必要が ある。図2にも他のパターンを示 す。左側の下方、方形パターンは レシートの印字部 (文字)の一部 であるので気にしない。興味深い のは発色部の濃淡で、中央部(縞 模様有)よりも外縁部の方が黒化 している点である。この様な現象 は右側、アブレーションの起こっ た中央の照射痕でも見られ、中央 よりも外縁部の方が深く掘れてい る、すなわちアブレーションが激 しいととれる。一般にレーザーで は共振器が基本横モード(TEM00



図2 同じく集光した KU-FEL による感熱紙表面の照射痕

モード)で発振している場合、光軸垂直面内の光強度分布はガウス分布であることから、KU-FEL光学 系特有の光分布なのか、もしくは LIPSS 形成直前に起こる特殊な干渉パターンなのか調べる必要があ る。他にもいくつか試料を変えて実験を行ったが、照射の際の物質表面の過渡現象を迅速にとらえら れる試料を適切に選択するとともに、基本の光強度分布を調べる必要が明らかになった。今後の実験 につなげたい。

4. 今後の展開

今回は様々な物質における非線形応答現象の探索を目的とし、KU-FELの本質的もしくは LIPSS 特 有の干渉現象の存在を示す興味深い結果が得られた。今後 KU-FEL の光プロファイルを調べるととも にアブレーション、もしくは LIPSS 生成に至るまでの可逆的非線形応答の有無や干渉現象の有無に関 して詳細に検討し、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) Nonlinear Phenomena on Solids by Using THz-FEL Irizawa, Invited talk; 6th ICSM2018, Antalya, Turkey, 1 May 2018.
- (2) Nonlinear phenomena on semiconductors by THz-FEL irradiation Irizawa, Invited talk; International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES 2018), Ancona, Italy, 28 June 2018.

新物質に関する A3(日本・韓国・中国)シンポジウム: エレクトロニクス・エネルギー・環境応用に資するナノ材料

吾郷浩樹¹, 宮内雄平², 齋藤理一郎³, 松田一成²

¹九州大学グローバルイノベーションセンター ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³東北大学理学研究科

1. はじめに

今年で第9回目となる新物質に関するA3(日本・韓国・中国)シンポジウム:エレクトロニクス・ エネルギー・環境応用に資するナノ材料(The 9th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment)を京都大学宇治キャンパスで開催した。日中韓の3か国で第一線 で活躍しているナノカーボン・原子層物質の研究者が集まり、毎年1回、各国が持ち回りで開催して いる。日中韓の3か国の幹事が各国13名程度の研究者に呼びかけ、所属する学生と一緒に参加するこ とで、レベルの高い研究発表を行いかつ国際ネットワークの構築や国際友好を進めている。取り上げ る対象は、エレクトロニクスや次世代エネルギーへの応用が期待されている新規ナノ材料、特にグラ フェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料、及び金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる原 子層物質であり、その合成、物性、応用に関する研究をテーマとしている。

2. 第9回新物質に関する A3 (日本・韓国・中国) シンポジウム

本年度は、第9回目として京都大学エネルギー理工学研究所の松田教授が実行委員長として、平成 30年10月29日(月)から10月31日(水)の日程で、京都大学宇治キャンパス化学研究所総合研究 実験棟セミナー室にて開催した(図1)。参加者人数は、日本(招待講演者:13名)、韓国(招待講演 者:13名)、中国(招待講演者:11名)を含み、総計102名であった。日本からの参加者として、カー ボンナノチューブの発見で著名な飯島終身教授(名城大学)、韓国からInstitute for Basic Science の主任 研究者である Prof. Y. H. Lee (Sungkyunkwan University)、中国からカーボンナノチューブ化学工学の Prof. F. Wei (Tsinghua University)など、各国を代表する著名な研究者が参加した。

開催初日(10月29日(月))、実行委員長の松田教授(京都大学)から、会議に先立ちオープニングならびに京都大学の紹介を行った(図2)。その後、飯島終身教授(名城大学)から、カーボンナノチューブを最初に報告した最初の論文が今なお数多く引用されその引用回数が大幅に延びている事、ならびに自身が行っている垂直に成長したカーボンナノチューブに関する報告があった。それに続き、Prof. J. Zhang (Peking University)から、発見から25年を経て今なお困難とされているカーボンナノチュ



図1 シンポジウム会場の様子



図 2 シンポジウムのオープニング

ZE30D-1

ーブの構造を制御した合成研究の進展と最近の研究成果について発表があった。さらに、Prof. T. Kim (Sungkyunkwan University)より、グラフェンとメタ構造を組み合わせ特異な光応答に利用したデバイス 応用などに関する報告がなされた。引き続き、日本、韓国、中国の研究者から、グラフェンや遷移金属 ダイカルコゲナイドに代表される二次元物質に関する報告がなされた。夕方から、一般で参加してい る若手研究者を中心に、ポスター発表がなされた。各国の発表者ともに積極的にシニア(教授等)な研 究者に研究の意義や結果について発表する様子が随所で見られ、活発な議論が行われた(図 3)。その 後、18:30 よりウエルカムレセプションが行われ、初日は終了した。

開催二日目(10月30日(火)は、A3(日本・中国・韓国)の研究者と綿密な共同研究を推進しているフィンランドのProf. E. I. Kauppinan (Alto University of Science and Technology:韓国の共同参加者として出席)による、浮揚触媒堆積成長を利用したカーボンナノチューブの精密成長の報告を皮切りに、カーボンナノチューブ、グラフェン、二次元物質の合成や成長やエネルギー応用に密接に結びついていた研究(バッテリー応用)などに関する研究報告がなされた。途中、会場前(宇治キャンパス総合研究実験棟)で集合写真を撮影した(図4)。さらに、初日同様に夕方よりポスターセッションが行われ、若手を中心とした発表や活発な議論が行われた。

開催最終日(10月31日(水)は、グラフェン、二次元物質の物性などに関する研究報告がなされた。 近年の研究の進展とともに、多くの興味深い物性が報告され講演に対して、多くの質問がなされていた。午後は、研究の議論や相互交流を目的として、エクスカージョンおよびバンケットが開催され、無 事に全日程を終えることができた。

本シンポジウムでのメイントピックスであるカーボンナノチューブ、グラフェン、二次元物質は、エ ネルギー材料として高いポテンシャルを持っており、工業化を見据え大量合成やバッテリー応用など が進められている。それと同時に、エネルギー変換プロセスとして基礎的な研究も活発に行われてお り、基礎・応用の両面から今後ますます研究が展開してゆくと思われる。同時に本シンポジウムを通し て、シニアな研究者だけでなく若手研究者や学生など、将来の研究分野を担う研究者間の交流が積極 的に進められており、ゼロエミッションエネルギーを含む幅広いエネルギー分野への橋渡しになるも のと期待される。



図3 ポスターセッションの様子



図4 集合写真

高エネルギー粒子線照射場を活用した ゼロエミッションエネルギー基盤材料研究の将来展望 (ゼロエミッションエネルギー研究会)

笠田竜太¹,永井康介¹,外山健¹,近藤創介¹,吉田健太¹,松川義孝¹,長谷川晃¹,鵜飼重治², 長坂琢也³,渡辺英雄⁴,大澤一人⁴,海老原健一⁵,高見澤悠⁵,笠原茂樹⁵,鈴土知明⁵,秋吉優史⁶, 藤井克彦⁷,三浦照光⁷,福谷耕司⁷,福元謙一⁸,義家敏正⁹, 木村晃彦⁹,森下和功⁹,檜木達也⁹,藪内聖皓⁹

¹東北大学,²北海道大学,³核融合科学研究所,⁴九州大学,⁵日本原子力研究開発機構, ⁶大阪府立大学,⁷原子力安全システム研究所,⁸福井大学,⁹京都大学

1. 開催の背景

「高エネルギー粒子線照射場を活用したゼロエミッションエネルギー基盤材料研究の将来展望」の 議論を深めるべく、「平成 30 年度材料照射研究会:原子力材料と寿命評価」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。ゼロエミッションエネルギー社会が、核融合炉や先進原子力システ ムと再生可能エネルギーとが高度に調和して共存するような究極のエネルギー・ユートピアであるな らば、そこに至るまでの過渡的な段階におけるゼロミッション性の追究もまた重要な研究開発対象で あろう。すなわち、既存の軽水炉(もちろん、火力発電所等も)のようなレガシーのエネルギーシス テムの高効率安全利用に貢献する研究開発に対して、関連コミュニティの幅広く深い考察を醸成する 場を提供して頂くこともゼロエミッションエネルギー研究開発拠点に期待されているところである。 実際、原子炉あるいは核融合炉材料に関連する様々な国内あるいは国際会議が開催され、その多くは 最新の研究やトピックスなどのその時期に応じた研究成果の発表の場として位置づけられているが、 それらにおいて世界をリードするような研究アクティビティを今後も維持するためには、その学術基 盤を確保するとともに新展開を醸成するコミュニティのプラットフォームが必須である。そのために、 本研究会は、高エネルギー粒子線照射環境で使用される材料の研究開発に携わってきた研究者が抱い ている材料の損傷、腐食、脆化などについて、基本的かつ根本的な疑問、懸念および問題点などを学 術的に十分議論するための場として定義され、若手研究者を含めたコミュニティの中心的な研究会を として機能することを目的とする。特に、今回の研究会では、原子力材料の寿命評価において重要な 照射効果について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、また照射損傷 ·過程に及ぼす環境因子(雰囲気、温度、磁場、電場など)の影響について、より基礎的な視点から検 討する研究とともに、将来に向けた萌芽的・学際的な関連研究の状況についても積極的に発表を募っ た。

2. 実施内容

上記の背景を鑑み、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や、産業 界の研究者を含めた研究会を11月27-28日に開催した。今回の参加者数は59名であった。研究会のプ ログラム(ロ頭発表)を以下に示す。28件のロ頭発表と、19件のポスター発表があった。

エネルギー理工学研究所の DuET/MUSTER 設備を駆使した材料照射研究をはじめ、原子力の安全や 将来の核融合炉の実現に関わる材料科学に関する発表と議論を通して、当該研究コミュニティの一層 の連携強化に貢できたと言える。特に最近の先進的なイメージング技術や超微小試験技術を駆使した 研究では、これまでに見えなかったあるいは評価不可能だった特性が明らかになりつつあり、当該分 野を起点とした新しい展開について、将来性が感じられる研究会となった。

					HSO材料原創研究会 回頭発表リスト		
					11月27日 (火)		
	9:30	9:40			開会		
	9:40	10:05	藤井 克彦	INSS	中性子照射ステンレス鋼の照射欠陥および溶頻原子クラスタの形成と機械的特性変化との関係		
S1 座反 森下	10:05	10:30	三浦 照光	INSS	中性子照射ステンレス側の粒界部の引張破壊挙動(2)一粒界ミクロ組織との関係ー		
	10:30	10:55	福谷 耕司	INSS	軽水炉原動によるオーステナイト系ステンレス綱の機械的性質の変化		
	10:55	11:10	Coffee Break				
	11:10	11:35	Valentin TSISAR	NIFS, KIT	EXPERIMENTAL ACTIVITY IN KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY TOWARDS CORROSION PERFORMANCE OF STEELS IN Pb-BI EUTECTIC		
S2 座長	11:35	12:00	笠际:茂樹	JAEA	オーステナイト系ステンレス鍋の高温水中における電製進展速度の中性子照射量依存性傾向式の検討		
鈴士	12:00	12:25	近藤創介	東北大	SIC表面への耐食性付与の可能性を探る		
	12:25	12:50	樯木 達也	京大	SIC複合材料の照射効果~アプリケーションと課題~		
	12:50	13:50	Lunch				
	13:50	14:15	孫飛	静大	Modeling and simulation of hydrogen isotopes behaviors in PFMs		
S3 座長 松川	14:15	14:40	Jeong-waa Heo	Ait.	Ion-trradiation hardening of TI/Ta-added RAFM steel evaluated with a new fabrication technique for the nanopillar compression test.		
44/11	14:40	15:05	鈴士 知明	JAEA	Fe-Or合金の熱時効硬化に関するモデリング研究		
	15:05	15:20		Coffee Break			
	15:20	15:45	長谷川 晃	東北大	タングステン材料の中性子照射効果に関する研究 ー これまでの結果と残された課題		
S4	15:45	16:10	仲田 萌子	静大	鉄イオン照射タングステン中の水素同位体滞留挙動に及ぼす照射損傷分布の影響		
座長	16:10	16:35	大澤一人	九大	タンダステンニ原子空孔中の水素の安定構造の同位体による違い		
	16:35	17:00	秋吉 優史	大阪府立大	熱中性子抑制照射を行ったタングステン材料の熟拡散率評価		
	17:00	17:10	永井康介 他	東北大	大洗センターの共同利用・米国との共同研究(海外照射)について		
	17:10	18:00	1		ポスター		
	19:00	21:00			想到会		
			-		11月28日 (水)		
	9:00	9:25	福元、統一	福井大	常腸炉MARICO-II照射による高速炉重照射環境の照射温度層能効果(速報)		
S5	9:25	950	義家敏正	京人	損傷構造発達に及ぼすバルス照例の影響のシミュレーション		
1075							

S5 座長坂	9:00	9:25	福元 統一	福井大	常腸炉MARICO-II照射による高速炉重照射環境の照射温度履歴効果(連報)
	9:25	950	魏家 敏正	京人	損傷構造発達に及ぼすバルス照射の影響のシミュレーション
	9:50	10:15	笠田 竜太	東北大	照射材料寿命評価に超微小試験技術は貢献しうるか
	10:15	1040	森下和功	京大	(未定)
	10:40	10:55			Gotfee Break
5	10:55	11:20	当岡 聰	九大	高速重イオン照射に誘起された複酸化物中の不規則配列のXAFS解析
S6 座長	11:20	11:45	松川 義孝	東北大	原子力材料の統化有命予測に必要な"転位論の新展開"
100 J fr	11:45	12:10	吉田 健太	東北大	高分解能透過電子動微鏡法による模擬燃料中の酸素空孔秩序の可視化
	12:10	13:15			Lundh
1521	13:15	13/10	高見澤 悠	JAEA	国内原子炉圧力容器調の照射能化データの統計解析一能化への影響因子の評価ー
S7 座長	13:40	14:05	外山 健	東北大	陽電子消滅の温度依存性で調べた中性子照射されたRPV調中の微小転位ループ
TT D	14:05	14:30	海者原 健	JAEA	トラップ・テトラップ過程を考慮した原子レベル計算に基づくレート理論モデルによる照射認起効界リン偏析のシミュレーション
-	14:30	14:45	Coffee Break		
	14:45	15:10	鶏飼 重治	北大	圧延・再結晶を利用したODS-Cuの開発 一核融合炉ダイバータへの適用を目指して
S8 座長 楢木	15:10	15:35	OH Sun-Ryuns	東大	Microstructure Evolutions in Ferrite ODS Steel during Electron Irradiation at Elevated Temperature
	15:35	16:00	長坂 奪也	NIFS	核融合原で使用後10年以内に再利用可能な低放射化パナシウム合金の開発
	16:00	16:15	1	-	閉会・役賞式
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30年度 共同利用・共同研究 【活動実績】

2018年3月

- 3月14日 第9回国際シンポジウムに係る合同委員会
 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室(N-571E)
- 3月20日 第9回国際シンポジウムのための助成金受領(野平 俊之 教授) 公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究進行財団(KRF)

2018年4月

- 4月2日 第1回共同利用運営委員会(メール会議) 「共同利用運営委員会委員交代についてのメール審議について」
- 4月30日 共同利用・共同研究公募要項 英語版完成

2018年5月

- 5月19日 「エネルギー理工学研究所 第23回公開講演会」 場所: 京都大学宇治キャンパス きはだホール
- 5月21日 ゼロエミッション研究拠点ホームページ 英語版完成 http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission_e/

2018年6月

6月1日 第9回国際シンポジウムのための助成金受領 公益財団法人京都文化交流コンベンションビューロー 「京都府MICE開催支援助成金」

2018年7月

- 7月4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31日 第2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」

2018年8月

8月30日 Workshop on CSR and Free Electron Lasers from Ultra Short Bunch Electron Beam (参加者数:18名)
 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館セミナー室1(W-503E)

2018年9月

9月3日-5日 「第9回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム」

The 9th International Symposium of Advanced Energy Science

- Interplay for Zero-Emission Energy -

- 場所: 京都大学宇治キャンパス きはだホール、ハイブリッドスペース 京都大学エネルギー理工学研究所 N-273E、N-571E、北4号棟大会議室
- 内容: 8月30日:サテライトミーティング
 9月3日-9月4日:全体会議 講演者18名(順不同)
 【基調講演】
 - 植田 憲一(電気通信大学)

【招待講演】

- 白神 孝一(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)
- Zhiguang Wang (Chinese Academy of Sciences, China)
- 山本 琢也(University of California Santa Barbara, USA)
- 渡辺 淑之(量子科学技術研究開発機構)
- George R. McKee (University of Wisconsin-Madison, USA)
- 高倉 啓((株) 東芝 電力・社会システム技術開発センター)
- 四竈 泰一(京都大学大学院工学研究科)
- Shirley Meng (University of California, San Diego, USA)
- 雨澤 浩史(東北大学多元物質科学研究所)
- 道見 康弘(鳥取大学大学院工学研究科)
- Yalin Lu (University of Science and Technology of China, China)
- 若宮 淳志(京都大学化学研究所)
- 毛利 真一郎 (立命館大学理工学部)
- Paul Walton (University of York, UK)
- 千田 俊哉(高エネルギー加速器研究機構 物質 構造科学研究所 構造生物学研究センター)
- 坂口 怜子 (京都大学大学院工学研究科)
- 坂口 浩司 (京都大学エネルギー理工学研究所)
- 9月5日:パラレルセミナーI~Ⅲ

(参加者数:402名)



- 9月5日 Topical Seminar on Beam Emission and Advanced Spectrometries for Fusion Plasmas (参加者数:26名) 場所: 京都大学宇治キャンパス 北4号棟大会議室
- 9月5日 The Reaction Mechanism of the Copper Histidine Brace in LPMOs (参加者数:22名) 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館セミナー室3 (N-273E)
- 9月5日 Symposium on exploring novel principles for highly efficient utilization of solar energy 2018 (参加者数:37名) 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館会議室(N-571E)

2018年10月

1	0月24	日	第3回4	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:	平成2	9年度	ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動実績
		平成3	0年度	共同利用・共同研究公募申請採択結果
		平成3	0年度	第1回期間外申請審議結果
		平成3	0年度	ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動実績
		平成3	0年度	ゼロエミッションエネルギー研究拠点公募要項と申請書(英語版)
		平成3	0年度	ゼロエミッションエネルギー研究拠点公募要項(日本語版)
		中間評	価結果	(公表直前の案)

10月24日 報告会「環境微生物学研究分野における環境浄化の

基盤的研究成果について」(参加者数:7名)

- 場所: 京都大学宇治キャンパス 北1号棟203号室
- 10月26日 第2回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)
 「第2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31日 第3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29-30日 「9th A3 Symposium on Emerging Materials Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment」開催 新物質に関するA3(日本・韓国・中国 他)シンポジウム:

エレクトロニクス・エネルギー応用に資するナノ材料(ZE研究会) (参加者数:102名)

場所: 京都大学宇治キャンパス化学研究所共同研究棟

2018年11月

- 11月1日 第3回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)「平成31年度公募要項書類案(上限額の変更)の審議」
- 11月16日 「平成30年度成果報告書・ロ頭論文発表リスト・論文発表リスト」 提出依頼

11月19日 集中講義「進化医学と化学進化に基づく疾患の理解と治療 ~糖尿病、免疫疾患の場合~」

(参加者数:15名)

- 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館会議室 (N-571E)
- 11月19日 セミナー「免疫細胞を制御する分子ガジェットの開発」
 (参加者数:15名)
 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館会議室(N-571E)
- 11月 21日 第4共同利用運営委員会(メール会議)
 「平成31年度公募要項書類案(上限額の変更)の審議」
- 11月21日 技術講習会「顕微ラマン分光の原理と使い方」(東京インスツルメンツ)
 (参加者数:5名)
 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館W-310E室
- 11月27-28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」 (ZE研究会)副題:原子力材料と寿命評価

(参加者数:58名)

場所: 京都大学宇治キャンパス 北4号棟大会議室

11月30日 セミナー「Higher Order Structures and Molecular

Recognition with Helical Foldamers

(参加者数:32名)

- 場所: 京都大学宇治キャンパス 本館会議室(N-571E)
- 講師: Prof. Gilles GUICHARD, Institut Europeen de Chimie et BioLogie de Bordeaux, Universite de Bordeaux, France

2018年12月

12月7日 技術講習会「電子プローブマイクロアナライザ装着型軟 X 線発光分光器 による化学状態分析」

(参加者数:15名)

- 場所: 京都大学宇治キャンパス セミナー室1 (W-503E)、 北2号棟
- 講師: 笠田 竜太 東北大学金属材料研究所 教授
- 12月17日 平成31年度共同利用·共同研究公募開始
- 12月18日 技術講習会「小型一定量的PCR装置の使用法」
 硝子素材の微生物領域への応用に関する意見交換(参加者数:4名)
 場所: 京都大学宇治キャンパス 北1号棟203号室
- 12月21日 報告会「蛋白精製法に関する研究交流 i C e M S 膜濾過
 - (特殊限外ろ過)の技術紹介」(参加者数:5名)
 - 場所: 京都大学宇治キャンパス 北1号棟203号室
 - 講師: 牧野 圭祐 京都大学名誉教授 他
- 12月21日 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム
 「プロシーディングス」「パラレルセミナー」冊子発送

2019年1月

1月17日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼

- 1月17日 第4回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議) 「平成31年度公募申請書 審査方法の一部改訂について(分布図案)」
- 1月23日 第5回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議) 「平成31年度公募申請書 審査方法の一部改訂について(平均点の導入)」

2019年2月

- 2月6日 第6回共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)「平成31年度共同利用・共同研究公募申請書 審査依頼」
- 2月22日 第7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31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・共同研究の総括

2019年3月

3月6日 技術講習会「京大 DuET を用いた固体材料研究」
 場所: 京都大学宇治キャンパス セミナー室1 (W-503E)、

北2号棟

- 講師: 近藤 創介 東北大学金属材料研究所 准教授
- 3月7日 第5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31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. 中間評価の結果について
 - 3. 平成30年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
 - 4. 平成31年度活動計画
 - 5. 今後の拠点活動に関する意見交換
 - 6. 平成31-33年度運営委員について
 - 7. その他
- 3月7日 平成30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)
 - 楊 肖(東京大学大学院新領域創成科)
 - 萩原 正規(北海道大学大学院工学研究院)
 - 柴山 環樹(大阪大学大学院工学研究科)
 - 坂口 裕樹(鳥取大学大学院工学研究科)
 - 板倉 隆二(量子科学技術研究開発機構)※代理発表:遠藤 友随
 - 武田 穣(横浜国立大学大学院工学研究院)
 - 大槻 高史(岡山大学大学院ヘルスシステム統合 科学研究科)
 - 稲垣 滋(九州大学応用力学研究所)

佐々木 一哉(弘前大学大学院理工学研究科)
 ※代理発表: 笠田 竜太

(東北大学金属材料研究所)

- 渡邊 英雄(九州大学応用力学研究所)
- 毛利 真一郎(立命館大学理工学部)
- 坂口 怜子(京都大学高等研究院)
- 3月下旬 平成30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31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·共同研究
平成	30年度 成果報告
日時:3	盛31年3月7日(末)10:00-16:20
41所:コ	にネルキー理工学研究所 北4号線大会調3
-	
1000 - 1000 1000 - 1000	And is an grant student - students in
1007-1008	internationalia (notabanya tia) - noasionali net a lovary amoratio
28,365 28.98	15'-SYARACLERWARKERN EN #4 (#53.7 Simmath)
1944-1912	Terres of the contract of the
1515-1500	NOOF BY BE DONN - NOVEMBERS

第三部 その他

平成31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¹」に関するエネル ギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・ 情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。

この主旨に沿って、平成31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31年1月25日(金)正午 必着

採 否: 採否は、運営委員会の議を経て決定されます。

¹ 二酸化炭素、有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステム

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31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
- 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
- 保険等の加入:

大学院学生および学部学生等が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育 支援協会の学生教育研究災害傷害保険(付帯賠償責任保険を含む)またはこれと同等以上の保険 に加入していることが条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生(研究生を含 む)、所属を持たない名誉教授および国外からの研究者は「学生教育研究災害傷害保険」又は同 等の傷害保険に必ずご加入ください。

10. 施設等の利用:

研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、所内担当者の指示に 従ってください。

11. 放射性同位元素や放射線発生装置等の使用:

放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射 性同位元素等取扱者およびエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研 究所へ登録申請していただきます。ご不明な点は所内の教職員へお問い合わせください。

12. 保健および安全保持に関して:

保健および安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。 詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

- 13. 知的財産権の取扱について:
 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 京都府宇治市五ケ庄 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_shinsei31@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/zero_emission/summary/application.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、80万円を上限とします。
- 5.研究報告書: 研究代表者は、平成32年1月31日(金)までに共同研究実施成果報告書 (得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、平成32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)."

7. 旅費について: 遠隔地の方は平成32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31年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によって は未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(B)提案型共同利用·共同研究公募要項

- 1. 提案型共同利用・共同研究:申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究です。 申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。
- **2**. 研究期間: 1年以内

3.研究代表者: 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究 者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用 代表者として申請できるのは、(A)企画型共同研究、(B)提案型共同利 用・共同研究、(C)共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみ です。

- 4. 内容等の説明: 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、40万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 研究代表者は、平成32年1月31日(金)までに共同研究実施成果報告書 (得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、平成32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)."
- 7. 旅費について: 遠隔地の方は平成32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31年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によって は未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(C) 共同利用公募要項

- 1. 共 同 利 用: ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設 備・施設を利用する研究計画。申請に際しては、所内の教職員と十分協議して ください。
- 2.利用期間:1年以内
- 3.利用代表者: 所外の研究者。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A)企画型共同研究、(B)提案型共同利用・共同研究、(C)共

同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

- 4. 内容等の説明: 利用内容、利用期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で 説明していただくことがあります。申請書には、当該共同利用が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申 請における購入経費と旅費の合計額は、40万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 利用者は、平成32年1月31日(金)までに共同利用実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、平成32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)."
- 7. 旅費について: 遠隔地の方は平成32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31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31年度内に実施
- 3. 集 会 代 表 者: 所外の研究者。なお、同一人が集会代表者として申請できるのは1件のみです。
- 4. 内容等の説明: 研究集会の内容、期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会 で説明していただくことがあります。また研究集会は当拠点と共催の形をとっ ていただきます。申請書には、当該研究集会が「ゼロエミッションエネルギー」 とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における開催費と 旅費の合計額は、40万円を上限とします。
- 5. 成果報告書: 利用者は、平成32年1月31日(金)までに共同利用実施成果報告書(開催 概要A4:1枚)を所長へ提出していただきます。また、平成32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32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31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。

FY2019 Kyoto University Institute of Advanced Energy "Zero-Emission Energy Research Base" About the Public Offerings of Joint Usage/Joint Research

Purpose

Our research base provides relevant researchers nationwide with advanced and interdisciplinary knowledge/information and access to research facilities/installations possessed by the Kyoto University Institute of Advanced Energy in an effort to promote energy research on Zero-Emission Energy¹ with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2019. With regard to nuclear fusion research through joint usage/joint research at our research base, we are looking for research themes that are not included in the interactive collaborative research carried out by the National Institute for Fusion Science within National Institute of Natural Science.

Body

1. Description of Public Offerings:

We publicly invite applications for the following four research areas directed towards Zero-Emission Energy: (A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, (C) Joint usage of facilities, and (D) Research meetings. For (A)-(C), applicants may apply for one category as either a research representative or a user representative. Additionally, applicants may also apply as a meeting representative for (D).

NOTE: Beginning in 2018, applicants may apply to (D) in addition to one of (A)–(C).

(A) Planned joint research

The applicant proposes research based on the themes set by the Joint Usage Steering Committee of the Institute (hereinafter abbreviated as "Steering Committee") to promote integrated research among existing fields. Research in this category is conducted in collaboration with researchers of the Institute.

(B) Proposal-based joint usage/joint research

The applicant proposes a unique research theme, which is conducted jointly with researchers of the Institute.

(C) Joint usage of facilities

The applicant proposes a research plan that utilizes the facilities of the Institute.

(D) Research meetings

The applicant proposes a research meeting on Zero-Emission Energy research hosted jointly with the Institute.

2. Application qualifications:

Applicants must be researchers of a research institution (e.g., university or a national/public research institute) or persons approved by the Director of the Institute to possess an equivalent research capability.

¹ Energy system that reduces or eliminates carbon dioxide emissions and harmful substances.

3. Application submissions:

Applications must be submitted electronically during the application period.

4. Application period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon onFriday, January 25, 2019

5. Application Results:

The Steering Committee determines and accepts the applications. For themes that span multiple fiscal years, a new application must be submitted each year in accordance to the public offering procedure.

6. Notification of results:

Successful applicants are notified in late March 2019.

7. Research expenses:

The Institute provides support within its budget.

8. Travel expenses:

The Institute provides support within its budget and in accordance to Kyoto University's Travel Expense Regulations.

9. Insurance:

Graduate and undergraduate students, post-doctoral fellows, and industry researchers at the Institute for joint usage/joint research must apply for the Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research (including Incidental Liability Insurance) of the Japan Educational Exchanges and Services or its equivalent. Students (including research students), professors emeritus not belonging to a specific entity, and researchers from abroad whose applied research theme has been adopted, must apply for the "Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research" or its equivalent.

10. Facility usage:

When using the Institute's facilities, all rules of the Institute and the instructions of the personnel in change must be followed.

11. Radioactive isotopes and radiation generators:

A person, whose research requires the use of radioactive isotopes or radiation generators, must acquire the qualifications of the Persons Handling Radioactive Isotopes and the Persons Handling X-ray Equipment from his or her home entity prior to coming to the Institute. Additionally, he or she must register compliance with the Institute. Please direct all questions to our faculty or staff.

12. Health and safety:

All University rules for health and safety must be followed. For details, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

13. Handling of intellectual property rights:

Intellectual property rights are managed as per Kyoto University's Invention Regulations.

14. Accommodations:

Accommodations for researchers are not available. Please use neighboring hotels or the like.

15. Application submittals:

Please email: ze_shinsei31@iae.kyoto-u.ac.jp

16. Joint use equipment:

For joint usage facilities and equipment, see Attachments. Additionally, updated information is available on our website (http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/summary/application.html).

17. Applications submitted after the application deadline:

The Institute reserves the right to accept applications after the application deadline. Please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office (except for Planned joint research). Such applications are reviewed twice a year in July and October. It is possible that research and/or travel expenses will not be allocated. To secure funding, please apply during the normal application period. If applying outside the normal period, a justification of why the application cannot be submitted during the normal application period must be written in the "Miscellaneous" column.

18. Miscellaneous:

For other inquiries, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

(A) Planned joint research public offerings

 Planned joint research: The Steering Committee selects themes for research to be conducted jointly with the researchers of the Institute. For this fiscal year, the following two themes are selected. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

Theme 1Energy Systems Using Sunlight/Lasers/Biology

- A) Research on solar energy conversion systems, which are Zero-Emission Energy systems, with the aim of developing high-performance organic/inorganic/biological materials related to power generation, storage, and energy conservation, or innovative technologies.
- B) Research with the aim of developing precise analytical techniques, creating materials to generate energy, or investigating the environment and energy using ultrashort pulse lasers, mid-infrared lasers, or biotechnology.

Theme 2 Advanced Nuclear Power Systems and Plasma Uses

- A) Research with the aim of understanding the interactions between advanced energy materials and plasmas, creating metal/ceramic materials with the potential to realize new nuclear materials possessing a high passive safety, including nuclear fusion, or developing energy sources as social infrastructure.
- B) Research with the aim of creating innovations related to applications of plasma/microwave technologies or using thermal/particle energy for diverse applications of nuclear energy.

2. Research period:

Less than one year.

3. Research representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, or (C) Joint usage of facilities. Each applicant may submit one proposal.

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is eight hundred thousand (800,000) yen.

5. Research report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by Friday, **January 31**, **2020**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2020.

6. About acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: "This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zeroemission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Task No.)." or "This work is (was) supported by the 'ZE Research Program, IAE (Task No.)'."

7. Travel expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2019 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2020. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(B) Proposal-based joint usage/joint research public offerings

1. Proposal- based joint usage/joint research:

A research project proposed by the applicant and conducted jointly with researchers of the Institute. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute. 2. Research period:

Less than one year.

3. Research representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, or (C) Joint usage of facilities. Each applicant may submit one proposal.

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000)yen.

5. Research report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 31, 2020**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2020.

6. About acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: "This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Task No.)." or "This work is (was) supported by the 'ZE Research Program, IAE (Task No.)'."

7. Travel expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2019 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2020. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(C) Joint usage of facilities public offerings

1. Joint usage:

A research plan to utilize the facilities and/or equipment of the Institute in order to promote research oriented toward Zero-Emission Energy. Prior to submitting an

application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Use period:

Less than one year.

3. Use representatives:

Outside researchers. A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, or (C) Joint usage of facilities. Each applicant may submit one proposal.

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) yen.

5. Research report:

The user must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 31, 2020**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2020.

6. About acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: "This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Task No.)." or "This work is (was) supported by the 'ZE Research Program, IAE (Task No.)'."

7. Travel expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2019 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March2020. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(D) Research meetings public offerings

1. Research meeting:

A research meeting to promote information exchange and communications among researchers studying Zero-Emission Energy and to help establish a network for Zero-Emission Energy research. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. To be held:

Within FY2019.

3. Meeting representatives:

Outside researchers. Note that a person can only apply once as a meeting representative.

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research meeting outlines, meeting period, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. In addition, the research meeting must be organized jointly with this research base. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) yen.

5. Implementation result report:

Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday**, **31**, **2020**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2020.

6. Travel expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2019 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2020. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

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?

わかりやすい

69%

大体わかる

申請書類に対するご意見・ご要望

- エクセルは使いにくいです。
- シンプルで書きやすいです。継続の場合は進捗
 や前年度との違いを別欄で書ければアピールし
 やすいです。
- エクセルファイルだと PC 画面上では記入欄に きちんと入っていても、プリントすると切れて しまっていることもあるので注意が必要です。
- セルのリンクが張られており、入力の補助がな されており、便利である。
- フォントサイズはもう少し大きい方が見やすい。
- マックにて申請用のエクセルを開いているので すが、エクセルが通常通り動かずタイプしてい る際にタイムラグが大きく発生してしまってい ます。31 年度の申請書ではバグのような状態(い くつか入るべきでない部分に線が入っている) でした。

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?



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)

- 毎度丁寧にご対応いただいており安心できます。
 - ファイルがひとつにまとめられているので、手 続きがわかりやすい
- いつも丁寧にご対応いただき、助かっております。
- 事務室に伺ったとき不在な時がありますので、
 在室の時刻が分かれば助かります。

Q4.9月初旬に行われるエネルギー理工学研究所国際シンポジウムにて、中間報告として ポスター発表をお願いしていることはご存じでしたか? (はい 100%)



(国際シンポジウムおよびポスター発表に関する ご意見・ご要望)

- 自分の所属機関の業務や行事と重なることが多いので、最近は代理発表が多いです。
- 今年は台風で残念だったが、ぜひ来年も参加したい。
- 毎年新しい結果を国際シンポとして公にすることを求められるのは、昨今の厳しい競争(研究テーマの奪い合い)から考えるとユニークな(悪くいうと脇道にそれた)テーマでは難しい。
- スケジュール的に参加できない場合は所内の先 生にお願いしています。

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)

- MeVオーダーのイオンを安定して試料の温度も
 制御し材料照射できるほぼ国内唯一に近い
 DuET について引き続き当初の性能を十分発揮
 出来るように維持していただきたい。最近は、
 故障して利用できない期間が多くなりつつあるので、是非とも今後の維持についてご配慮いただけるようよろしくお願いいたします。
- 特徴のある設備のみがあっても周辺機器が充実していないため、利用者持ち込みで研究を行っている現状があります。
- 設備に対する要望はそのまま本研究課題に伴う 研究プロセスで実現すべき事項である。
- 制御室が簡易ブース内にあるとよいのですが (温調のため)。

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?

Q7. ホームページをご覧になった方に伺います。ゼロエミッションエネルギー研究拠点の ホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存じでしたか?

http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/document/



(ホームページへのご要望)特になし

Q8. 今年度より、物品購入の際の納品先を、写真検収のお手続きをいただくことで直接 ご所属先にすることが可能であることは、ご存じでしたか?



Q9. 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)

- 申請書類がエクセルのファイルとなっておりますが、長い文章を記入する場合にときどき不具合が生じるので、申請書類はワードファイルのほうが作成しやすいと感じました。
- 申請書と報告書を送付する窓口を統一してほしい。
- 世話人の変更に伴い、戸惑った
- 評価について、次回に向けて改善点を指摘されると助かります。

【その他のご意見・ご要望】

- 今後も引き続き、共同利用制度の継続をお願いします。
- 今後も DuET はじめ、原子力・核融合エネルギー材料研究関連分野の共同利用・共同研究の 推進に必要な施設の維持と益々の発展を期待しております。
- エネ研独自の装置を特定分野による一定の使用法のみでなく(それも大変重要ですが)、広い 分野で利用できるように市場開拓されるとさらによいと思います。
- ◆ 長期に続くと予算が減少していくことがあるが、このプログラムはとても効果的なのでぜひ 予算が増額になることを期待したい。
- 特にありませんが、今後も参加させていただけるように努力したいと考えております。
- 今後も継続を望みます。