ANNUAL REPORT 2016

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28年度



エネルギー理工学研究所の重要な活動のひとつ、文部科学大臣認定共同利用・共同研究 拠点「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」活動は、エネルギー理工学関連コミュニテ ィの皆様からの温かいご支援・ご協力のもと、第1期認定期間を経て、本平成28年度、第 2期認定期間に入りました。振り返りますと本拠点の開始は、奇しくも物心ともに日本に 甚大な被害をもたらした東日本大震災直後であり、科学・技術やそれらを扱う人間の在り 方が根本から問われるとともに、とりわけエネルギーに対しては今までと異なった次元で の取り組みが強く求められることとなった年でした。私たちが拠点認定の申請段階から構 想してまいりました、社会的受容を満たすと同時に地球環境問題の解決にも貢献できる次 世代を担うポテンシャルを持つエネルギー、「ゼロエミッションエネルギー」システムは、 正に、そのような社会の要請に対する答えの一つとなるものと考えております。すなわち、 有害物質を可能な限り排出しないエネルギー、エネルギーの損失や負荷を最小限に抑えた エネルギーあるいはそのようなエネルギーシステムの提案です。安心・安全かつ地球にや さしい新しいエネルギー源やその利用システムの創出に向け、本拠点の果たす役割と責務 が益々高くなってきています。「ゼロエミッションエネルギー」の考え方を基本理念に皆様 との密接な連携と協力を通して、次世代に相応しいエネルギーの学理ならびに応用技術を 追求するとともに、一層、深化・発展させていきたいと考えております。

さて、本冊子は平成28年度のゼロエミッションエネルギー研究拠点の活動をまとめたも のです。第一部では、拠点で実施された共同利用・共同研究の成果がまとめられています。 第2期認定期間最初の本年度は92件(研究集会1件も含む)の課題を採択させて頂き、 多くの優れた成果があがっております。それぞれの成果は紙面の都合上、頁数を限ってご 報告頂いていますが、ご興味を持たれた課題の詳細につきましては研究代表者、あるいは 推進室までお問い合わせください。第二部には拠点の活動実績をリストアップしています。 その中の拠点活動のもう一つの柱でもある国際シンポジウム(平成28年9月5-7日)で は、Frontiers of Zero Emission Energy と副題を付け、第1期認定期間の成果を引き継ぐとと もに、第2期認定期間へ向けゼロエミッションエネルギーの国際展開を視野にその最前線 の状況を認識し、さらなる展開を議論すべくパネル討論やパラレルセミナーも企画して活 発な議論を行いました。本シンポジウムの詳細につきましては推進室までお問い合わせく ださい。

本拠点活動第2期認定期間では、我が国はもとより世界の関連コミュニティの皆様との 連携と協力を一層深めていくとともに、関連研究機関との連携による活動強化も視野に、 ゼロエミッションエネルギーの考え方を共有するコミュニティの形成に向けた基盤作りの 強化を目指しております。引き続きご協力とご支援を頂きますよう、よろしくお願いいた します。

> 平成 29 年 3 月 京都大学エネルギー理工学研究所 所長 水内 亨

平成29年3月6日(月) 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28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 水内 亨 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 10:25 原田敦史(大阪府立大学 工学研究科: B-32) 「超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発」
- 10:25 10:50 渡辺隆司(京都大学 生存圏研究所: A-32) 「バイオリファイナリーのための超高感度 NMR による リグニン及びリグニンー糖複合体の構造解析」
- 10:50 11:10 松川義孝(東北大学 金属材料研究所: C-9) 「Zr-Nb 合金燃料被覆管の腐食における Nb 析出物の 酸化誘起アモルファス化の原子レベル解析」
- 11:10-11:30 休憩

セッション 2 座長:岡田浩之

- 11:30 11:55 秋山 毅(滋賀県立大学 工学部:A-14) 「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」
- 11:55 12:15 辻井敬亘(代理報告 榊原圭太)(京都大学 化学研究所: B-14) 「高分子分散剤を用いたセルロースナノファイバー強化樹脂 複合材料のナノインデンテーション評価」
- 12:15 13:15 昼食

セッション 3 座長:檜木達也

- 13:15 13:40 近田拓未(静岡大学 学術院理学領域: A-16) 「高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の水素同位体透過挙動」
- 13:40 14:00 勝田陽介(京都大学 物質-細胞統合システム拠点: B-2)
 「RNA G-quadruplex を標的とした小分子化合物の開発及び 生体内エネルギー関連タンパク質の発現調整」
- 14:00 14:20 西野信博(広島大学 工学研究科: B-20) 「SMBIのためのノズルからの流れの解析」
- 14:20-14:40 休憩

セッション 4 座長 : 増田 開

- 14:40 15:05 岡田晋(筑波大学 数理物質系: A-20) 「計算物質科学に基づく新規原子層物質の物質設計と物性解明」
- 15:05 15:25 吉田恭平(熊本大学大学院 自然科学研究科: C-1) 「二光子励起を用いた中赤外自由電子レーザーによる 選択的格子振動励起の直接的証明」
- 15:25 15:45 徳永和俊(九州大学 応用力学研究所: B-4) 「核融合炉プラズマ対向材料の特性に及ぼす照射効果」

閉会の辞

15:45-15:50 野平俊之 共同利用・共同研究計画委員会 委員長

目 次

第一部 公募型共同利用·共同研究

第一部 公募型共同利用·共同研究

(A)企画型共同研究

- 繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下におけるタングステンの 損傷形成機構に関する研究(その5)(ZE28A-1) ………12 江里幸一郎 量子科学技術研究開発機構
- 3. 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(ZE28A-3) ………16

- 山本琢也 University of California Santa Barbara
- 5. ODS フェライト鋼モデル合金粉末中における酸化物粒子の

動的析出挙動に関する研究(ZE28A-5) ……… 20

岩田憲幸 久留米工業高等専門学校材料工学科

6. ヘリカル軸逆磁場ピンチ配位への自己組織化ダイナミクスと

その制御によるプラズマ高性能化(ZE28A-6) ……… 22

- 政宗貞男 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
- 8. 中赤外自由電子レーザーによるペロブスカイト型エネルギー機能材料における

選択的格子振動励起(ZE28A-8) …… 26

蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科

9. 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(ZE27A-9) …… 28

長坂琢也 核融合科学研究所ヘリカル研究部

三澤 毅 京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門

12. 太陽電池級シリコン製造を目的とした揮発性金属フラックスを用いた

シリコンの精製法 (ZE28A-12) …………34

安田幸司 京都大学大学院エネルギー科学研究科

13. 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(ZE28A-13) …………36

米村弘明九州大学大学院工学研究院応用化学部門

14. 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(ZE28A-14) 38
 秋山 毅 滋賀県立大学工学部

 15. 光機能性原子層へテロ構造の開発(ZE28A-15)
 40

 宮田耕充
 首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻

16. 高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の水素同位体透過挙動(ZE28A-16) ----- 42
 近田拓未 静岡大学学術院理学領域

17. 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(ZE28A-17)
 44

 大矢恭久
 静岡大学学術院理学領域

 19. 核融合炉プラズマ・中性子照射環境下における

 タングステン中の水素同位体挙動(ZE28A-19)

 上田良夫

 大阪大学大学院工学研究科

21. 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(ZE28A-21) ………… 52
 坂口裕樹 鳥取大学大学院工学研究科

22. 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(ZE28A-22) ……54
 長谷川 晃 東北大学大学院工学研究科

23. マイクロメカニクスに基づく核融合炉炉内機器材料の

25. 核融合炉ブランケット用先進中性子増倍材における軽元素化学状態の解明(ZE28A-25)60 中道 勝 量子科学技術研究開発機構

26. 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、透過光動に及ぼす真温昭社の影響(7529)

27. 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(ZE28A-27) …… 64 福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所

30. バイオマスの高度利用に向けた細胞壁構造とリグニン構造との関係解析(ZE28A-30)…70 福島和彦 名古屋大学大学院生命農学研究科

- 32. バイオリファイナリーのための
 - 超高感度 NMR によるリグニン及びリグニンー糖複合体の構造解析(ZE28A-32)…74 渡辺隆司 京都大学生存圏研究所
- 33. EPMA-SXES による高機能性トリチウム増殖材料の

<u>(B)提案型共同利用・共同研究</u>

- 35. RNA G-quadruplex を標的とした小分子化合物の

 開発及び生体内エネルギー関連タンパク質の発現調整(ZE28B-2)

 勝田陽介
 京都大学物質-細胞統合システム拠点

- 38. Sarawak における再生可能エネルギーによる電力供給に関する研究(ZE28B-5) ………… 86 Hew Wooi Ping University of Malaya・UM Power Energy Dedicated Advanced Centre
- 40. 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御(ZE28B-7)90板倉隆二量子科学技術研究開発機構

42. 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(ZE28B-9)94 武村勇輝 核融合科学研究所ヘリカル研究部

- 44. ビーム放射分光計測を用いた

45. 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(ZE28B-12) …… 100 沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科

- 46. 希少金属および有害金属の回収システム構築を目指した
 金属結合性タンパク質集積プロテインチップの開発(ZE28B-13) …… 102
 坂口怜子 京都大学物質-細胞統合システム拠点
- 47. 高分子分散剤を用いたセルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の
ナノインデンテーション評価(ZE28B-14) …… 104

 <b
- - 深見一弘 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
- 49. 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(ZE28B-16) …… 108
 - 四竈泰一 京都大学大学院工学研究科機械理工学専攻
- 50. 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(ZE28B-17)110 藤澤彰英 九州大学応用力学研究所

 53. SMBIのためのノズルからの流れの解析(ZE28B-20)
 116

 西野信博
 広島大学大学院工学研究科

54. グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した、核酸アプタマーの創製研究(ZE28B-21)118 萩原正規 弘前大学大学院理工学研究科

55. ヘリオトロンJ装置における HeI 発光分布の
 トモグラフィー再構成法の開発(ZE28B-22) …………… 120
 川染勇人 香川高等専門学校情報工学科

56. 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(ZE28B-23) …………… 122
 清 紀弘 産業技術総合研究所分析計測標準研究部門

 57. タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果(ZE28B-24)
 124

 佐藤紘一
 鹿児島大学学術研究院理工学域工学系

58. ジルコニウム合金における添加元素と水素・酸素元素との

相互作用に関する理論的研究(ZE28B-25) ……… 126

金田保則 秋田工業高等専門学校一般教科(自然科学系)

59. セラミックスマトリックス複合材料のための疲労試験技術の
高度化タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果(ZE28B-26) ……… 128
野上修平東北大学大学院工学研究科

61. NMR を用いた遺伝子発現を制御する人工 RNA と人工ペプチドの開発(ZE28B-28)…132
 坂本泰一 千葉工業大学工学部

62. 高分解能光干渉計の設置とデジタルイメージング手法を用いた

ペデスタルプラズマ診断(ZE28B-29) ………134

入江 克 早稲田大学理工学術院

63. 核融合炉材料中水素同位体の透過・拡散・吸蔵挙動特性の

核融合炉システム設計への影響(ZE28B-30) ………………… 136

伊庭野健造 大阪大学大学院工学研究科

- - 小野田 晃 大阪大学大学院工学研究科
- 65. 超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発(ZE28B-32)
 140

 原田敦史
 大阪府立大学工学研究科

66. 食品産業における大気圧プラズマジェットの応用(ZE28B-33)142松浦寛人大阪府立大学地域連携研究機構放射線研究センター

 67. 高エネルギー中性粒子ビーム入射を用いた

 三次元磁場配位におけるプラズマ高性能化実験(ZE28B-34)

 中嶋洋輔
 筑波大学数理物質系

68. ミトコンドリア電子伝達系における新規タンパク質 PEP70 の分子的役割(ZE28B-35) 146 相澤康則 東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター

- 70. ゼロエミッションエネルギーを指向した腫瘍選択性と

 診断能を有する BNCT 薬剤の開発(ZE28B-37) ………… 150

 宇都義浩
 徳島大学大学院生物資源産業学研究部
- 72. GRP-tag アフィニティーシステムを利用した
 人工マルチドメイン型固定化酵素の低コスト生産(ZE28B-39) ……………… 154
 堀内正隆 北海道医療大学薬学部

- 74. イオン照射によるガラス基板の

- 78. 再生可能エネルギーおよび原子力発電についての

 社会的意思決定システムの構築(ZE28B-45)

 岩切宏友

 琉球大学大学院教育学研究科
- 79. 高熱伝導性を有する鉄系複合材料の重照射効果(ZE28B-46)
 168

 橋本直幸
 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

(C)共同利用

- 81. 二光子励起を用いた中赤外自由電子レーザーによる

 選択的格子振動励起の直接的証明(ZE28C-1)

 吉田恭平
 熊本大学大学院自然科学研究科
- 82. 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

上原和也 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所

- 85. 赤外自由電子レーザを用いた炭素系材料および光生物反応の研究(ZE28C-5) ………… 180早川恭史 日本大学量子科学研究所
- 87. 電析 Al-W 合金膜の機械的特性の評価(ZE28C-7)
 184

 三宅正男
 京都大学大学院エネルギー科学研究科
- 88. ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究(ZE28C-8) ……… 186 矢嶋美幸 核融合科学研究所ヘリカル研究部

89. Zr-Nb 合金燃料被覆管の腐食における Nb 析出物の酸化誘起アモルファス化の

原子レベル解析(ZE28C-9) ……… 188

- 松川義孝 東北大学金属材料研究所
- 90. 電気化学的に Li を挿入した γ -Fe2O3 の NMR による緩和測定(ZE28C-10) ……………… 190
 高井 茂臣 京都大学大学院エネルギー科学研究科

(D)研究集会

- 92. 核エネルギー材料開発に向けた高エネルギー粒子線照射場基礎研究の新展開 (ゼロエミッションエネルギー研究会)(ZE28D-1) …………… 194
 - 永井康介 東北大学金属材料研究所量子エネルギー材料科学国際センター

繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下における タングステンの損傷形成機構に関する研究(その5)

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

1. 緒言

核融合システムは二酸化炭素を排出しないエネルギーシステムである。核融合システムにおける重要な材料科学的課題の一つに、ダイバータシステム材料の開発があげられる。タングステン(W)は他材料と比較して損耗が少なく高温特性に優れていることから、核融合炉内ダイバータといったプラズマ対向機器の表面保護材(アーマ材)として有望な候補材料である。アーマ材表面は10MW/m²程度の繰り返し定常高熱負荷に加え、ディスラプションや ELM 時等にはパルス高熱負荷を受け、これによる材料表面の材料の劣化・損傷は機器の寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。本研究では、量研機構が実施した高熱負荷試験(繰り返し加熱およびパルス)後のタングステン表面の破壊挙動および強度特性を明らかにし、材料開発ならびにタングステンを用いたダイバータの設計指針を得ることを目的とする。

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

2. 繰り返し熱負荷試験後の試験体の損傷観察

2.1 繰り返し高熱負荷を受けた試験体

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



図1タングステン(W)ダイバータ試験体

(流動条件:室温、2MPa、10m/s)を供給し、強制冷却を行った。熱負荷条件は10MW/m²・5000 サイク ル 20MW/m2・1000 サイクルをそれぞれ 10 秒加熱、10 秒冷却の繰り返しを実施した。1000 サイクル 実施した。試験中の赤外カメラによる表面温度測定において、W モノブロック表面の温度がサイクル 毎に大きく上昇したり、ホットスポットの発生が生じたりする W タイル接合部の除熱性能の劣化は観 察されなかったものの、W タイル表面は再結晶を起こしたり、熱負荷端部領域で表面変質(粗面化)し たりしていたものの、巨視的な亀裂は観察されなかった。 ZE28A-1

2.1 試験体断面観察と結果

図2に試験体の切断時の写真と観察箇所を示す。観察 試料表面は、研磨紙にて機械研磨した後、バフ研磨 (0.25µm)を施し、腐食液(W:K3[Fe(CN)6]2g,NaOH 2g,H2O 20ml, Cu:H2O2(3%)5ml,NH4OH 25ml,H2O 25ml)を用いてエッチングを行い、走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察した。マイクロビッカース硬さ試験機

を用いて、荷重 200g、保持時間 15 秒で硬さを測定した。

SEM 観察箇所は図2に示すよう W モノブロック間 である。無酸素銅緩衝層において、再結晶粒および亀 裂が熱負荷面側の半円周に沿って発生しているのが観 察された(図2)。原因としては、高熱負荷印加時、W モノブロックは表面が膨張するとともに、冷却されて いる無酸素銅緩衝層との接合面では、無酸素銅緩衝層 に食い込むような変形が生じることが数値解析により 確認されている。このような変形が繰り返し生じたた め、このような亀裂が発生したものと考えられる。ま た、本亀裂が管軸方向の奥まで進展しているか、現在 確認中である。

Wモノブロックの熱負荷表面から銅管に向けた深さ 方向の硬さ分布測定結果を図3に示す。表面近傍が HV=400、その内部(2-4mm)がHV=370、さらに内部(6mm 以上)ではHV=440程度である。組織観察の結果、結 晶粒径は3段階に変化しており、熱負荷面に近く最も 粒径が大きい領域では約140µm、中間領域では約23µm、 冷却管に最も近い領域では約6µmとなった。加熱試験 中、表面温度は約2100oC以上となり、再結晶温度

(1300oC 程度)を大きく越える領域となって追い、結 晶が成長している。上記中間領域は、再結晶温度付近 に相当すると考えられ、粒径が成長途上である。冷却 管に近い部分では、受入材の結晶粒径及び硬さに近く、 繰り返し加熱試験の影響を受けていない。大きく再結 晶を起こしている最上部での硬さが中間部より硬くな っている原因としては、表面近傍は 20MW/m2 の繰り 返し加熱中は加熱時に圧縮応力により塑性変形し、冷 却時に引張応力に転じるという繰り返しの変形を受け るため、繰り返し(疲労)変形による加工硬化が生じ ているものと考えられる。

3. 結言

高熱負荷繰り返し加熱試験を実施したWダイバータ 長尺試験体に対する断面観察及びWモノブロック内の 硬さ測定を行った。熱負荷を受けたWモノブロックに

おいては、再結晶が硬度低下をもたらすものの、加熱表面では、繰り返し変形(疲労)による硬度回 復が生じている。これは、本試験体において繰り返し高熱負荷試験により、Wモノブロック表面に亀 裂が生じなかった一因であると考えられる。

- 13 -



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,小沢和巳¹,安堂正己¹,近藤創介²,檜木達也²,森貞好昭³,藤井英俊³

¹量子科学技術研究開発機構 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³大阪大学接合科学研究所

1. 背景と目的

核融合炉構造材料開発における最大の課題は核融合中性子照射場が現存しない点である。このため、 14MeV 核融合中性子照射効果を調べるには、2重イオン照射などの模擬照射実験の利用が主となる。 加速器を用いたイオン照射実験は、損傷速度が高く核融合炉環境に比べて加速照射となるが、照射条 件を制御しやすく、重照射が比較的簡単に達成できる点で有利である。本研究ではこの特徴を生かし つつ、核融合ブランケット第一壁のもっとも重照射を受ける領域について、照射効果の解明と抑制手 法の可能性の検討をすすめている。

最も重照射を受けるブランケット第一壁最表面は、構造材である低放射化フェライト鋼 F82H に対し てプラズマ真空溶射(VPS)タングステン(W)をプラズマ対向材として施工することが考えられてい る。VPS-W は空孔率が高く熱伝導率が低いという欠点を有するが、これは摩擦攪拌処理(FSP)によ り解消できることが示されてきた。一方、FSP 強化された W と基盤である F82H の界面については、 照射により極端に脆化等の望ましくない応答を示した場合には、接合性が劣化する可能性がある。今 年度は、この FSP 強化 VPS-W と基盤である F82H の界面に着目し、その照射応答について調べること を目的として、イオン照射実験及びミクロ組織観察による評価を実施した。

2. 実験方法

供試材として用いたのは、FSP 強化した 2mm 厚さの VPS-W の基盤として用いられた F82H 鋼 IEA ヒート (Fe8Cr2WVTa) である。FSP 条件は、600 rpm、50 mm /min、2 ton×2 回である。この材料より、 元の表面に対して垂直に 1.5 mm×7 mm×0.25 mm¹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。すなわち短冊試験片の長辺の一方が VPS-W との界面側となる。イオン照射実験は、エネ ルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を 利用して 6.4 MeV Fe³⁺イオン+1.0 MeV He⁺イオンにて行い、ヘリウムビームについてはエネルギーデ ィグレーダーを利用した。照射条件は、ボイドスウェリングの顕著な 470 ℃付近で、50dpa 6.86×10⁴ dpa/s、15 appmHe/dpa とした。照射後試験は、青森県六ヶ所村にある日本原子力機構国際核融合エネル ギー研究センター内原型炉 R&D 棟に設置された集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、 30 μ m×15 μ m 四方のミクロ組織観察用薄膜試験片を作成した後、低エネルギースパッタ装置 (GENTLE MILL) にて観察薄膜表面をクリーニングし、200 kV 透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) にて STEM モード でミクロ組織観察および EDS マッピングを行った。

3. 結果と考察

図1は、470 ℃、50 dpa デュアル照射材から得られた FSP 強化 VPS-W((a)右側の暗いコントラス ト側)と基盤である F82H((a)左側)の界面の STEM 明視野像である。同照射条件では、昨年度報告し たように F82H 基板部では細かいボイドが観察されるが、界面近傍の F82H 側では、照射領域に析出物 と類推されるコントラストが全面にわたって観察された。そこで、同界面について非照射および照射 後の元素分布、特に W の分布について変化の有無を調べるべく、同じく STEM モードにて EDS マッ ピングを実施した。図2(a)に示すように、非照射材については W と基盤(F82H)の中間に、淡いコ ントラストを示す中間層領域が観察され、この中間層領域では Fe、Cr 以外に、W の濃度が基盤部より 高くなっていることが明らかになった。一方、上記中間層に隣接した明るいコントラストを示す領域 では、明確な W の濃化は観察されなかった。デュアル照射材の界面においては(図2(b))上記の中間

ZE28A-2

層的なコントラストは観察されなかった。また、W 領域と隣接する F82H 側の照射領域において、有 意なW濃化は観察されなかった。なお、W 側での入射 Fe イオンの飛程は表面から約 1.2μm をピーク に持つ分布を示すが、W 側の該当領域で有意な Fe の濃化を示す結果は得られなかった。

以上より、界面領域では重照射によって誘起された明確なW濃化は確認されなかったものの、照射 誘起析出の可能性を示唆するコントラスタが、界面に隣接するF82H基盤側の照射領域で観察された。 今後は、これらの析出物と考えられるコントラストについて更に詳細な組織解析を実施するとともに、 該当領域に対するFIB 内超微小引張試験を試み、強度特性変化について評価を行う予定である。



図1 470 ℃、20/50 dpa デュアル照射された FSPed-VPS-W と F82H の界面の STEM 明視野像 (吸収コントラスト)。 (a) 全体像、(b) 照射領域、および (c) デュアル照射域 最深部



図2 (a) 非照射および(b) 470 °C50 dpa デュアル照射後の FSPed-VPS-W と F82H の界面の EDS マッピング

4. まとめ

FSP 強化された FSP-W と基盤である F82H との界面について 470℃ 50dpa の多重イオンビーム照射 実験を実施し、ミクロ組織観察および EDS マッピングによる元素分布解析を行った結果、界面におい て照射による顕著な W の濃化は観察されなかったものの、組織としては照射誘起析出を示唆するコン トラストが観察され、界面の硬化の可能性を示唆する結果が得られた。

5. 発表リスト

Kazumi Ozawa, Hiroyasu Tanigawa, et.al., "Ion irradiation effects on microstructure of VPS-W coated F82H modified by friction stir processing", presented at 29th SOFT conference, Praha, Chez republic, September 2016

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, 呉源¹, G. Robert Odette¹, 藪内聖皓², 近藤創介², 橋冨興宣², 木村晃彦²

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

1. 緒言

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

オン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにし、特に He/損傷量比と損傷速度へのスウェリング量依存性を明らかにすることが、本研究の目的である。

2. 実験方法

核融合炉構造材候補フェライト鋼 F82H の2種類の ヒート材について、DuET 装置を用いた Fe イオン (6.4MeV) - He イオン(1MeV) 同時照射実験を、500℃ にて実施した。 図1に SRIM2008 コードによる計算の 例を示すように、フェライト系材料中に、各イオンに より、約 1.5µm と 1.1µm のそれぞれにピークを持つ変 位損傷(dpa)分布と He 注入量分布が得られる。図には、 それらの比(He/dpa)を緑点線で示しているが、約 600nm 深さ付近から 1100nm 付近まで、この比がほぼ 一定になるように、エネルギーデグレーダを用いて He 分布が調節されているが、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 行った。その照射後の試料から、FIB 加工により、深 さ 0~2um 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型 電子顕微鏡観察を行い、 その深さ方向に 100nm 間隔 で区切った領域毎に、キャビティ組織のサイズと数密 度を求め、それキャビテイの体積分率をスウェリング 量とした。各 100nm 領域での損傷と He 量は、 SRIM2008による評価値の深さ範囲での平均とした。

3. 実験結果

図 2-a~d に、F82H 鋼の IEA ヒートと Mod.3 ヒート のそれぞれにおけるスウェリングの照射量依存性を、



図1(上)フェライト鋼中に形成、注 入される変位損傷とヘリウム量分布の 一例(下)各種照射実験におけるヘリ ウム注入量と損傷量条件の比較

ZE28A-3

2つの損傷率グループごとに示す。全体的傾向として、高損傷率(代表値 2x10⁻³ dpa/s)時の方が、低 損傷率(代表値 5~8x10⁻⁴dpa/s)の場合よりも、高いスウェリング量と曲線の早い立ち上がり(低い閾 線量)を示している。

それぞれにおけるバブル及びボイドの成長挙動の違いを理解するために、各損傷率グループ毎の キャビティのサイズ分布を比較的データの多い He/dpa のケースについて比較した。図3は、Mod.3 ヒ ートの He/dpa=50±5 の場合の例である。低損傷率の場合、分布は大抵1つの集団からなり、それが 徐々に大きなサイズに移動しているのに対して、高損傷率のケースは、2つの集団への分離がはっき りと見られることが多い。バブルーボイドの遷移となる臨界サイズは、理論によれば高損傷率ほど小 さくなる。一部バブルの早い遷移によって、ボイド集団の成長が促進されている可能性がある。

こうした現象を表現できる予測モデルの開発を進めている。



図2F82H 鋼のスウェリング量の He/dpa 比毎の損傷量依存性:a) Mod.3 ヒート低損傷率時、b) Mod.3 ヒート高損傷率時、c) IEA ヒート低損傷率時、d) IEA ヒート高損傷率時。



図 3 F82H 鋼 Mod3 ヒート中のキャビティサイズ分布の He/dpa=50±5 条件における損傷量依存性。各 分布中の数字は、dpa/He 量

活性汚泥常在性細菌由来のバイオマスの分析と活用

武田穰¹, 近藤敬子², 河崎雄太¹, 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

【背景と目的】

人体にとって有害な硫化水素を無害な硫酸イオン に酸化する硫黄酸化細菌は環境保全に欠かせない存 在で、身近な河川や活性汚泥などに広く生息している。 Thiothrix 属は菌糸状に増殖する硫黄酸化細菌で(図 1)、糸状の菌体が鉱物の表面などに絡みついて定着 することによってバイオフィルムを形成することが できる。Thiothrix 属のいくつかの種では、糸状菌体を 包み込むマイクロチューブ構造体を形成する。マイク ロチューブ形成能を持つ種の代表例が T. nivea と T. *fructosivorans* である。これらの種のマイクロチューブ は酸以外には安定で、例えばリゾチーム、プロテアー ゼ、界面活性剤、塩基を用いた処理を施しても形状を 維持し続けることができる。この安定性を利用して、 一連の処理により細胞を除去することによってマイ クロチューブを得ることができる精製することがで きる(図2)。その際の収量は総菌体重量の約10 wt% (乾燥重量) である。マイクロチューブはこれに内包

される各細胞から分泌された高分子の秩序だった凝 集によってもたらされている。したがって、高分子の 化学構造と凝集機構を明らかにすることができれば、 生物模倣による新しい 3D プリンティング技術の開発 につながると期待される。

本研究では、T. nivea とT. fructosivoransのマイクロ チューブの微細構造を観察するとともに、伸長パター ンの解明を目指した。

【方法と結果】

1. マイクロチューブの微細構造

図1に示すように、超薄切片試料の TEM 像ではマ イクロチューブの厚さは様々(20-200 nm)で、部位に よっては多層(図1c)や波打つような形状(図1a,c) を示した。観察に供した試料は、グルタルアルデヒド と四酸化オスミウムでの固定を経て樹脂包埋し、切片 化後に電子染色を行ったものである。一方、グルタル アルデヒドを用いない凍結置換固定を行った試料の マイクロチューブの厚さは約10 nm で一定で、細胞壁 にほぼ密着していた(図3)。このことから、グルタ ルアルデヒドでマイクロチューブの変形がもたらさ れていたことが示唆された。そして、マイクロチュー ブの本来の微細構造は緻密な不織布状と考えられた。



図1 *T. nivea*の TEM 像 a,縦断面と横断面(<,薄いマイクロチューブ) b,厚膜単層のマイクロチューブ c,多層のマイクロチューブ



図2 マイクロチューブの位相差像



図3 凍結置換固定した T. nivea の TEM 像

2. マイクロチューブの N-アセチル化度

T. nivea のマイクロチューブ形成多糖は図4に示すよう に主鎖にアミノ基を有する。類似構造の T. fructosivorans の多糖のアミノ基の約 50%がアセチル化されていること がすでに分かっている。T. nivea の多糖の N-アセチル化度 をNMR 測定および HPLC 分析で調べたところ、ほとんど アセチル化されていないことが判明した。すなわち、 Thiothrix 属のマイクロチューブには遊離のアミノ基が豊 富に存在するとの結論に至った。

3. マイクロチューブの伸長パターン

マイクロチューブの伸長部位を図4に示す方法(生体抗体染色)で確 認した。まず、増殖中の菌体にアミノ基ビオチン化試薬を反応させ、マ イクロチューブをビオチン化した。培養を経た後、蛍光標識化抗ビオチ ン抗体を作用させた。蛍光顕微鏡観察に供すれば、ビオチン化後に伸長 したマイクロチューブには蛍光が発しないため識別可能である。生体抗 体染色を行った T. nivea の位相差(図5a)と落射蛍光(図5b)による 顕微鏡を比較すると、糸状の菌体全域にわたって弱い蛍光が認められた。 すなわち、T. nivea のマイクロチューブは全域で一様に伸長することが



図 5 抗体染色した T. nivea の位相差像 (a)と落射蛍光像(b)

示唆された。全域での伸長は T. fructosivorans においても、同 じ染色方法を適用することに よって示された。さらに、細胞 膜蛍光染色剤を用いた経時的 蛍光顕微鏡観察によって、両細 菌ともすべての細胞が一様に 増殖することが分かった。以上



図4 マイクロチューブ の抗体染色の手順

の結果より、マイクロチューブの伸長は増殖しつつある細胞 の周囲で細胞分裂と同期して、あたかも細胞分裂の副次現象 のように、進行すると予想された。

4. 分子動力学(MD)計算への展開

Had

マイクロチューブ形成多糖の立体構造・動き・会合などの 分子レベルでの挙動を明らかにするためには、MD シミュレ ーションが欠かせない。しかし多糖の場合、MD 計算の前提 となるパラメーターは整っておらず算出せざるを得ない。さ

らに、その手順は非常に煩雑であることから、汎用性の高いパラメーター算出支援ソフトを開発した。 成果発表

[口頭発表リスト]

- 園部, 矢部, 上田, 近藤, 片平, 武田, "糖質系高分子に対する分子動力学計算のためのパラメータ 1. 一設定支援プログラム",日本生物工学会,2016年9月,富山(ポスター)
- M. Yabe, K. Kondo, C. Sonobe, K. Ueda., M. Katahira, M. Takeda, "Molecular dynamics simulation and 2. NMR spectroscopic study of glucosaminoglucan", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, 2016 年 9 月, 京都 (ポスター)
- 3. M. Takeda, "Microtube-forming polymers of bacterial origin", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 2016, Kyoto [論文発表リスト]
- 1. Y. Kawasaki, T. Endo, A. Fujiwara, K. Kondo, M. Katahira, T. Nittami, M. Sato, M. Takeda, "Elongation pattern and fine structure of the sheaths formed by Thiothrix nivea and Thiothrix fructosivorans", International Journal of Biological Macromolecules, in press.

ODS フェライト鋼モデル合金粉末中における 酸化物粒子の動的析出挙動に関する研究

岩田憲幸¹,河侑成²,木村晃彦³

¹久留米工業高等専門学校材料工学科 ²日本原子力研究開発機構安全研究防災支援部門 ³京都大学エネルギー理工学研究所

背景と目的

酸化物分散強化フェライト(ODS)鋼は、高温での強度特性、耐食性および耐照射性に優れるため、 先進原子炉の燃料被覆管や核融合炉のブランケット構造材料としての有力候補材料として開発が進め られている。ODSフェライト鋼は、通常の鉄鋼材料に直径が数 nm の微細な酸化物粒子を高密度かつ 均一に分散させた鋼であり、各種金属粉末および酸化物粉末を出発原料とし、メカニカルアロイング

(MA)を組み入れた粉末冶金技術によって製造される。ODS フェライト鋼が優れた材料性能を示す 主要因子は、鋼中に分散させた酸化物粒子のサイズと数密度であり、その分散状態は MA 処理や熱間 押出などの材料プロセス条件に依存する。一方で、従来、その二次原料である MA 粉末に所定温度で 熱処理を施した後、合金粉末中あるいは鋼中の酸化物粒子の同定に関する研究が行われてきたが、MA 粉末の加熱過程で酸化物粒子が析出する現象については十分な理解が得られていない。本研究では、 高効率な実験的評価が可能となる ODS フェライト鋼モデル合金粉末の合金成分を検討するとともに、 プレミックス法で製造した MA 粉末を Ar ガス雰囲気中にて加熱し、合金粉末中における酸化物粒子の 析出挙動を調査することを目的とした。

2. 実験方法

Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y₂O₃(wt%)を基本組成として、Ti と Y₂O₃の添加量を単独、またはこれらの重量 比を固定し、かつ複合的に一定量増大させた合金成分、さらに後者にWを一定量添加した合金成分の 計5種類のMA粉末を製造した。先ず、高純度Arガスを雰囲気としたグローブボックス内で所定量の 各種原料粉末を秤量し、遊星型ボールミルを利用してMA処理を施した。その処理条件は、雰囲気を 高純度Arガス、ミリング時間を48h、回転速度を180rpm、粉砕ボールと粉末の重量比を15:1とした。 また、プレミックス法で製造したMA粉末は、所定温度までの昇温速度を10°C/min、流量を200ml/min として、Arガス雰囲気中にて熱処理を行った。

MA 粉末サイズは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。電界放出走査型電子顕微鏡/エネ ルギー分散型X線分光分析装置(FE-SEM/EDS)により MA 粉末中の元素分布を調査した。粉末断面 試料は、MA 粉末を熱間埋込樹脂に埋設した後、鏡面研磨を施して作製した。さらに、熱重量-示差熱

(TG-DTA)測定を実施して MA 粉末の加熱変化を調査するとともに、熱処理後の結晶相を Co-Kαを 線源とした粉末X線回折(XRD)測定を行って評価した。

3. 結果と考察

プレミックス法で製造した MA 粉末の SEM 観察を行った。基本組成に対して Ti と Y₂O₃ の添加量を 複合的に一定量増大させた合金成分の MA 粉末は、基本組成の MA 粉末に比べ、粉末サイズが顕著に 微細化し、平均粒径も 49.0µm から 8.3µm まで減少した。この原因を明確にするため、Ti と Y₂O₃ の添 加量をそれぞれ単独で、かつ上記と同量まで増大させた合金成分の MA 粉末を製造し、そのサイズや 粒度分布を評価したところ、Y₂O₃ 添加量を単独で増大させた MA 粉末は、Ti 添加量を単独で増大させ た MA 粉末よりも格段に微細化が促進され易く、粒度分布も狭くなることが分かった。これは、MA 処理による加工硬化の導入に起因していると考えられるが、MA 粉末サイズの破砕・微細化には Y₂O₃ 添加量の増大効果がより支配的であることを確認した。



図1 MA 粉末断面の FE-SEM/EDS 分析結果: (a) 基本組成に対して Ti と Y₂O₃の添加量を複合的 に一定量増大させた合金成分、(b) (a)に対して W を一定量添加した合金成分

基本組成をベースに、Ti と Y_2O_3 の添加量を複合的に一定量増大させた合金成分の MA 粉末断面を FE-SEM/EDS で分析した。その結果を図 1 (a)に示す。 各合金成分元素のマッピング像からは、Cr や Ti が 部分的に偏析していることが分かる。その不均質性 を改善するため、この合金成分に対してさらに W を一定量添加した合金成分の MA 粉末を製造し、同 様に分析した結果、すべての合金成分元素が均一に 分布していることが確認された(図 1 (b))。

以上の結果から、Ti と Y_2O_3 の添加量を複合的に 一定量増大させ、さらに W を一定量添加した合金 成分を最終的な調査対象合金成分に選定した。この MA 粉末の TG-DTA 測定を行ったところ、700°C~ 1000°Cの範囲において、ブロードかつ段階的な発熱 変化が観測された。その MA 粉末を Ar ガス雰囲気 中で加熱した合金粉末の結晶相変化を図 2 に示す。 DTA 曲線の基線変動と XRD 測定結果との対応から、 700°C以上で Cr_2O_3 、1000°Cよりも高温で $Y_2Ti_2O_7$ の 結晶相の生成が認められた。



図2 加熱に伴う合金粉末の結晶相変化

4. まとめ

Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y₂O₃(wt%)を基本組成として、Ti と Y₂O₃の添加量を複合的に一定量増大させ、 さらに W を一定量添加した合金成分の MA 粉末は、1000℃よりも高温で合金粉末中に Y₂Ti₂O₇が析出 することが明らかとなった。また、その動的析出挙動の可視化が可能であることを実験的に示した。

発表リスト

- 1) N.Y. Iwata, Y.S. Ha, W. Han, A. Kimura, "Study on dynamic precipitation behavior of oxide particles in model alloy powders of ODS ferritic steels", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science Frontiers of Zero Emission Energy -, 京都大学吉田キャンパス, 2016.9.5-6 (ポスター)
- 2) 井上朋美,中島美徳,岩田憲幸,鈴木茂和,木村晃彦,"先進原子力システム用 ODS 鋼の開発基礎 研究:(1)原料粉混合時における MA 粉末性状の変化",平成 28 年度原子力人材育成事業フォーラム, 日本教育会館,2016.12.10 (ポスター)
- 3) 井上朋美,中島美徳,岩田憲幸,鈴木茂和,木村晃彦,"先進原子力システム用 ODS 鋼の開発基礎 研究:(2)MA 粉末の性状に及ぼす合金成分の影響",平成28年度原子力人材育成事業フォーラム, 日本教育会館,2016.12.10(ポスター)

ヘリカル軸逆磁場ピンチ配位への自己組織化ダイナミクスと その制御によるプラズマ高性能化

政宗貞男¹, 三瓶明希夫¹, 中ノ坊俊¹, 坪井涼介¹, 会森信¹, 國田智士¹, 牧澤遼¹, 比村治彦¹, 岡田浩之², 水内亨²

> ¹京都工芸繊維大学工芸科学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

高ベータ内部電流系トーラスプラズマとしての逆磁場ピンチ(RFP)では、従来の「Taylor 緩和」の 枠組みを越えた、軸対称性を有する磁気境界条件の下での「ヘリカル軸 RFP 配位への遷移現象」が観 測されている。同時に「電子輸送障壁」の形成も観測されている。この自己組織化過程においては電 流駆動型の抵抗性不安定性が重要な役割を果たしていることが実験的に確かめられているが、最近の 申請者らのグループと核融合科学研究所シミュレーショングループとの共同研究により、低アスペク ト比 RFP 配位の場合、磁気島を伴わない内部非共鳴キンク不安定性の成長を通してヘリカル軸 RFP 配 位に自己組織化するルートがあり得ることがわかった。(Masamune et al., IAEA FEC25, 2014) このルー トでは、磁気リコネクションを伴わないプラズマの変形だけでヘリカル軸配位に到達できるので、自 己組織化の過程におけるエネルギー損失を抑制することができると予想される。これは、自己組織化 のダイナミクスがその結果形成されるヘリカル軸 RFP 配位のプラズマ性能に直接影響を与える可能性 を示すもので、自己組織化のダイナミクスを実験において詳細に調べ、その過程を能動的に制御する 方法を探ることが本研究の目的である。大域的ヘリカル構造への遷移において電流駆動不安定性が主 要な役割を果たす内部電流系 (RFP) 高温プラズマにおける自己組織化と、圧力駆動不安定性が本質的 な役割を果たす外部電流系(H-J)高温プラズマにおける遷移現象(局所的分布変化を含む)の比較研 究を進め、トーラス系高温プラズマにおける遷移現象の理解に対する学術的貢献が可能となる。回転 変換と磁気シアの空間分布において互いに相補的な配位である RFP と H-J において、遷移現象として の構造形成における MHD 不安定性の役割の解明、構造形成過程とその性質に関する詳細な比較をエ ネルギー理工学研究所 H-J グループと共同研究として進めることにより、ヘリカル軸高温プラズマに 対する相互の理解を深めることが可能となる。

2. 方法

本共同研究では、内部電流系トーラス高温プラズマとして京都工芸繊維大学の低アスペクト比 RFP 実験装置 RELAX を用い、外部電流系ヘリカル軸高温プラズマとして H-J を利用する。

低アスペクト比高温 RFP プラズマ装置 RELAX においては、H27 年度までの成果としてサドルコイ ルアレイを用いたフィードバック制御系の整備が進み、MHD 不安定性の制御が可能となった(Tanaka et al., PFR, 2014)こと、トムソン散乱による中心電子温度測定(Ueba et al., PFR, 2014)および軟X線(SXR) 放射計測も可能となったことがあげられる。このフィードバック制御系の改良を進め、サイドバンド 効果の抑制を図った結果、低アスペクト比 RFP プラズマの性能改善がさらに進展し、高密度領域放電 を達成することが重要であることが明らかにされた。超音速ガスパフの初期実験も行われ、初期実験 では、RFP プラズマの密度を2倍程度増加させることができた。

ヘリカル軸 RFP 配位の研究では、従来浅い反転領域で観測されていたヘリカル平衡への遷移現象(自 己組織化)が深い反転領域でも起り、プラズマ性能改善に繋がりうることを示唆する実験結果が得ら れている。一方で、ヘリカル軸の構造が最内側共鳴モードのヘリシティーに一致する傾向があり、深 い反転領域では m=1/n=5,6,…のヘリカル構造に遷移する確率が高くなるという観測結果もある(Oki et al., Fusion Science and Technology, 2013)。これらの実験データや MHD シミュレーション結果を統一的

ZE28A-6

に説明できるモデルはまだ確立されていない。

ヘリカル平衡 RFP 配位への自己組織化ダイナミクスの研究のためには SXR 測定、特に2次元分布の時間発展測定が必要不可欠であり、20ch AXUV フォトダイオードアレイを用いたマルチチャンネル測定の開発を進めている。Computed Tomography(CT)の手法を適用して SXR 放射強度分布 2次元計測の準備を進めた。CT 手法については、RFX コンソーシアムとの共同研究により信頼性の高いアルゴリズムを開発して CT 解析プログラムを確立した。RFX-mod 装置で測定された SXR 放射測定の結果にRELAX で開発された CT 再構成プログラムを適用し、再構成を行った。この再構成結果を RFX-mod の解析プログラムで得られる再構成結果と比較して、RELAX で開発されたプログラムの妥当性と、SXUV 検出器の配置の妥当性が評価され、RELAX で今後使用する解析ツールが確立された。

3. 結果

RELAX で開発した CT 再構成プ ログラムをRFX-modの実験データ に適用した例を図1および図2に 示す。SXR 放射強度分布はフーリ エ・ベッセル級数で表現されてい る。ポロイダル角方向の周期は m=1 までとし、k-1 が、中心から端 までの間のベッセル関数のゼロ点 の数を表す。図1はヘリカル軸 RFP 平衡の場合、図2は軸対称時 期軸とヘリカル軸(磁気島の 0point)が混在する平衡の場合の、 SXR 放射強度の再構成結果である。 これらをRFX-modの結果と比較し て、いずれの場合も両者がよく一 致することを確認している。した がって、k=5 または k=6 で解析を 行えばよいことがわかった。

RFX-mod の SXR 計測の視線数 は 60-100 程度であり、RELAX で は視線数が<40 である。再構成の 精度をあげるために、RELAX の視 線数を 60 程度に増やすことが重要 であることもわかった。



図1: RFX-mod のヘリカル軸 RFP 平衡の場合の SXR 実験デー タから CT 再構成した SXR 放射強度分布。 左: k=5; 右: k=6.



図2:ヘリカル軸(磁気島のO-ポイント)と軸対称軸が混在 する平衡の場合のSXR 放射強度分布。左:k=5;右:k=6.

[会議発表リスト]

政宗他、"Improved Low-Aspect-Ratio RFP Performance with Active MHD Control and Associated Change in Magnetic Topology in RELAX", IAEA-FEC26, Oct.17-22, 2016, Kyoto (ポスター)

三瓶他、"Two-dimensional imaging studies for correlation analysis between phase locking and impurity release in a low-aspect-ratio RFP", 18th ICPP, Jun, 27-Jul. 1, 2016, Kaohsiung (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

基への分子内電何移動によることかわかっている。したかって、電子求 引基であるアルコキシカルボニル基に改変を加えることにより、発光色 を変えることができると推測される。そこで、本研究では電子求引基と してスルファニルカルボニル基を有するビス(ジフェニルアミノ)テレ フタル酸ジチオエステル 1 を合成し、その構造および光物性について明 らかにしたので、以下概要を報告する。



ジアミノテレフタル酸 ジチオエステルの合成 と構造

ジチオエステル1は、対 応するジアミノテレフタ ル酸ジメチルの加水分解 につづくチオフェノール との縮合反応により収率 85%で合成した。熱分解温 度は、約250 ℃ であった。 ジクロロメタン/ヘキサン 混合溶液からの再結晶で 得た1の単結晶の構造を図 1に示す。結晶の空間群は、 中央ベンゼン環の重心に 対称心を有する正方晶形 *I*4₁/a であった。図1bに示 すように、カルボニル基は 中央ベンゼン環に対して 45° 捩れた配向をとって いた。また、アミノ基上の





図1 ジチオエステル1の単結晶構造

図2 ジチオエステル1のパッキング

ZE28A-7

ベンゼン環二つは、中央ベンゼン環に対して、それぞれ 51°、45° 捩れたコンホーメーションをとっていた。これらの捩れた分子配座が誘起する立体障害により、結晶のパッキングは、図2に示すように各分子が離れており、電子的相互作用が起こりにくいようになっていた。

3. ジアミノテレフタル酸ジチオエステルの光 物性

ジチオエステル 1 と対応するテレフタル酸ジ フェニルのトルエン溶液の紫外可視吸収スペク トルを図3に示す。 π- π* 遷移に帰属される 350 nm 付近の吸収極大は、チオエステルのほうがエ ステルよりも若干長波長シフトしていた。それに 対し、分子内電荷移動に帰属できる 450 nm 付近 の吸収極大および吸収端はいずれもほぼ同じで あった。すなわち、各分子が孤立している状況で は、ジチオエステルとジエステルの電子構造には 顕著な差異はないと考えられる。



図4 粉末状態のジチオエステル(実線)とジエステ ル(点線)の蛍光スペクトル



図3 ジチオエステル(実線)とジエステル(点線) の紫外可視吸収スペクトル

図4に、粉末状態のジチオエステル1と対応 するテレフタル酸ジフェニルの蛍光スペクトル を示す。紫外可視吸収スペクトルのときとは挙 動が大きく異なり、ジチオエステルのスペクト ルは、発光極大を611 nm に持ち、対応するジフ ェニルエステル(573 nm)よりも、大きく長波 長シフトしていた。また、発光量子収率はジフ ェニルエステルが0.17であるのに対し、ジチオ エステルのそれは0.47であった。すなわち、カ ルボニル基に連結するカルコゲン元素を酸素か ら硫黄に代えるだけで、ジアミノテレフタル酸 ジエステルを蛍光団とする分子の、固体状態に おける発光色が大きくレッドシフトすること、 発光効率が大きく上昇することを明らかにした。

これらの知見は、これまで電子求引基としてはほとんど利用されてこなかったスルファニルカルボ ニル基を電子受容基として活用することは、新規発光材料の分子設計方針の一つとして有効であるこ とを示している。

[口頭発表リスト]

Masaki Shimizu and Hiroshi Sakaguchi, "Aggregation-Induced Orange to Red Fluorescence of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero Emission Energy -, 2016.09.05–06, Kyoto University, (Poster presentation)

[論文発表リスト]

Masaki Shimizu, Hiroki Fukui, Masaki Natakani, and Hiroshi Sakaguchi, "Aggregation-Induced Orange-to-Red Fluorescence of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters", European Journal of Organic Chemistry, Vol. 2016, 5959–5956, 2016(発行済):本成果は、掲載号のカバーピクチャーとして採用された。

中赤外自由電子レーザーによるペロブスカイト型 エネルギー機能材料における選択的格子振動励起

蜂谷寬¹, 大垣英明², 佐川尚¹, 全炳俊², 吉田恭平³, 竹本亮太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熊本大学大学院自然科学研究科

1. 研究背景

固体における振動モードはフォノンとして励起される。キャリア伝導においては固体中のフォノン による散乱が電気抵抗を生み、遷移過程をともなう光エネルギー利用においてはフォノン生成による 非輻射再結合が効率を低下させる。フォノン特性の改善による半導体素子の高効率化は、太陽電池の 変換効率や電力用半導体素子の効率の向上のみならず、比較的電力消費の小さいながら大きな数を占 める素子における効率向上を通しても、エネルギー問題を左右する。

通常の励起法では、同時に多数のフォノン・モードが励起されるが、選択的格子振動励起では、ねらったフォノンのみを選択的に励起する。われわれは、中赤外領域の光がフォノンの吸収領域に対応することに着目し、コヒーレントな光を波長可変・高強度で発振可能な中赤外の自由電子レーザー KU-FEL を用い、ターゲットとなるフォノン・モードと同じ周波数の光を照射することによる光学的 (非熱的) フォノン励起を行った。これまでに、SiC、GaN において、特定のフォノン・モードの選択 的格子振動励起に成功している。

本研究においては、立方晶ペロブスカイト型構造の SrTiO3 (STO)、正方晶(および斜方晶)の有機無 機ペロブスカイト CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)を試料として用い、太陽電池材料として非常に高いエネル ギー機能を持つ半導体における、フォノンの媒介により発現される物性の解明への展開を目指した。

2. 実験手法

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

3. 実験結果

立方晶の STO においては、対称性の高さに起因する観測に適したフォノン・モードの少なさが、 MAPbI3 においては、環境による試料劣化が、これらのペロブスカイト機能材料における選択的格子 振動励起のアンチストークス (AS) ラマン散乱信号の観測を阻害している。STO におけるラマン散乱 バンドは、三価または五価カチオンの Sr または Ti サイトの置換、イオン照射による欠陥生成を通じ た電子ドープや、多結晶試料を用いることによる選択律の緩和が起こることが知られている。本研究 では Nb ドープ STO に対する FEL 照射による選択的格子振動励起を試みた。

赤外活性なモードのうち、多結晶やドープ時のみに弱いラマン活性を示すものがあることが知られている。0.2 および 0.5 wt% (0.4 および 1.0 at%) Nb ドープ試料を用い、FEL 照射時の信号増加を高い S/N 比で観測することを目指している。また、STO の吸収端においては、特定のフォノン吸収とフォノン放出の PL が生じることが知られているため、この発光を用いた格子振動励起の検証にも着手している。

ZE28A-8

[口頭発表]

R. Takemoto, K. Yoshida, H. Zen, K. Hachiya, T. Sagawa, H. Ohgaki, "Selective phonon-mode excitation in perovskite functional materials for energy conversion by mid-infrared free-electron laser", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frotiers of Zero Emission Energy -, Sept. 5-7, 2016, 百周年記念館, 京都大学吉田キャンパス, 京都市 (ポスター)

Tsubasa Katsurayama, Tomoya Murata, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takeshi Nogi, Sikharin Suphakul, Konstantin Torgasin, Toshiteru Kii, Kai Masuda, Hideaki Ohgaki, "Observation of mode-selective phonon excitation of 6H-SiC by MIR-FEL Pump and Pico-second Probe Laser", IRMMW-THZ 2016, 41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 25-30 SEPTEMBER 2016, COPENHAGEN, DENMARK ($\vec{\pi} \land \not{\beta} -$)

桂山翼,村田智哉,吉田恭平,全炳俊,田伐俊介,蜂谷寛,紀井俊輝,増田開,大垣英明"中赤外自由電子 レーザーを用いた 6H-SiC の選択的格子振動励起の観測",第26回(平成28年度)日本赤外線学会研究 発表会,2016年11月17日,自然科学研究機構国立天文台,東京都三鷹市(ポスター)

竹本亮太,吉田恭平,全炳俊,蜂谷寛,佐川尚,大垣英明, "中赤外自由電子レーザーによる機能材料における 選択的格子振動励起", 2017 年 応用物理学会春季講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜,横浜市(ポ スター)

[論文発表]

Muneyuki Kagaya, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki, "Mode-selective phonon excitation in gallium nitride using mid-infrared free-electron laser", Japanese Journal of Applied Physics, Volume 56, Number 2, 022701 (2017) (発行済)

[受賞、プレス発表等] JJAP "Spotlights"論文,対象論文:上記発表論文
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, 付海英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。バナジウム合金は侵入型不純物、すなわち炭素、窒素、酸素が固溶すると延 性が低下するため、バナジウム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チタンが合金元素として添加されている。一方チタンは、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-42となることで、バナジウム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。従来の研究では炭素、窒素、酸素の不純物合計が 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バナジウム合金 NIFS-HEAT 中の炭素、窒素、酸 素濃度合計は 300 mass%以下と低いために、従来よりも低チタン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、本研究ではチタン濃度を系統的に変化させたバナジウム合金を試作し、 低温延性に及ぼす影響を明らかにする。さらに、チタン濃度減少に伴う強度の低下をクロムの増量で 補うことも検討する。本研究の目的は、これまで不純物の多い合金で求められた合金元素濃度を見直 し、強度と延性を保ちつつ、高純度かつ低放射化特性に優れた合金を見出すことである。

2. 実験方法及び研究計画

平成 28 年度は、核融合科学研究所において、高精製金属バナジウムの試作開発を行った。低放射化 バナジウム合金共通試料(V-4Cr-4Ti 合金 166 kg 溶解試料)NIFS-HEAT 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:略称 AT-2-NH₄VO₃)を出発材料とした。これをアルカ リ溶解、ろ過、アンモニウム化沈殿により精製した。精製を1回(P-1-NH₄VO₃)または2回(P-2-NH₄VO₃) 行った。このうち、P-1-NH₄VO₃を煆焼し五酸化バナジウム(P-1-V₂O₅)とした。五酸化バナジウムを アルミテルミット還元した後、真空中電子ビーム溶解で最終的に2kgの高精製金属バナジウム(P-1-V) を得た。

この P-1-V を用い、クロム、チタン濃度をそれぞれ 4, 6, 8 mass%、0, 0.1, 1, 2, 3, 4 mass%で系統的に 変化させた V-Cr-Ti 合金を合計 18 種類作製した。真空封入後に熱間プレス、冷間圧延を経て微小引張 試験片、硬さ測定用試験片、及び微細組織観察用試験片を採取した。まず最適な最終熱処理温度を探 るため、真空中で 600-1100℃×1 h の熱処理を行い、再結晶挙動と硬さの回復の調査を開始した。今後 は、硬さの再結晶と回復挙動にもとづいて、いくつかの特徴的な条件を選定し、その条件で引張試験 片の熱処理を行う。低温引張試験にてクロム濃度、チタン濃度がバナジウム合金の機械特性に及ぼす 影響を明らかにする。

平成 28 年度は比較すべき標準材料である V-4Cr-4i 合金(共通材料 NIFS-HEAT-2)の 1000℃×2 h 熱 処理材と上記の新合金のうちチタン濃度が 1 mass%の合金において低温引張試験を行う。平成 29 年度 は残りの合金について低温引張試験を継続する。

ブランケットの動作温度(700℃)での高温強度と、構造材料として破壊に耐えるために必要な室温 以下の低温延性が両立し、既存のバナジウム合金と同等かそれ以上の合金組成と熱処理条件を探索す る。

3. 結果と考察

放射化で長半減期の放射性核種を生成する不純物元素の濃度を表に示す。()内は化合物中の V の重量に対する不純物の重量比(V 中等量)である。これは、その化合物から金属バナジウムを作製した場合の不純物濃度の予測値にあたる。最下段は NIFS-HEAT に使用された金属バナジウム V-LI 中の不純物濃度である。P-1-V と V-LI の比較から、Al, Mo で濃度が低下している。このうち、Al 減少は電子ビーム溶解中の蒸発によるもので、よく知られた挙動である。一方、Mo については本研究で新たに試みた追加精製により、15 mass ppm から 3.6 mass ppm まで、すなわち 1/4 に低減できた。さらに、P-2-NH₄VO₃ や P-1-V₂O₅の Mo 濃度の V 中等量は 0.46 mass ppm 及び< 0.2 mass ppm であることから、さらなる低減の可能性も示された。

P-1-V を用いて作製した一連の合金のうち、加工ままでは、V-4Cr-4Ti 合金と同じ硬さが V-8Cr-1Ti 合金で得られた。一方、1000℃、1hの熱処理後の V-8Cr-1Ti 合金の硬さは V-4Cr-4Ti 合金よりも小さかった。これは 1 mass%のチタンでも 4 mass%の場合と同様にスカベンジング効果が得られることを期待させるデータである。一方で、これは高温強度が低下する可能性も示しており、今後は低温延性が V-4Cr-4Ti 合金より落ちないことを確認しつつ、さらに高クロム濃度で高強度の合金の作製も検討していく。

	11				
	Al	Co	Mo	Nb	Ni
AT-2-NH ₄ VO ₃			21 (48)		
P-1-NH ₄ VO ₃	1.7 (3.9)	0.12 (0.28)	2.7 (6.2)	0.22 (0.51)	0.15 (0.34)
P-2-NH ₄ VO ₃	0.95 (2.2)	0.08 (0.18)	0.20 (0.46)	0.28 (0.64)	0.20 (0.46)
P-1-V ₂ O ₅	3.5 (12)	< 0.05 (< 0.2)	< 0.05 (<0.2)	0.30 (1.1)	< 0.1 (< 0.4)
P-1-V	1.5	0.39	3.6	0.90	3.7
V-LI	270	< 1	15	1.9	1

表 不純物濃度(wppm、()内は化合物中のVの重量に対する濃度:V中等量を表す)

4. 本年度 発表リスト

[1] Takuya Nagasaka, Haiying Fu, Akihiko Kimura, Sosuke Kondo, KiyohiroYabuuchi, Okinobu Hashitomi and Takamasa Ohmura, "Effects of chromium and titanium concentration on low-temperature ductility of high-purity low-activation vanadium alloys," 7th International Symposium of Advanced Energy Science Kyoto University, Kyoto, Japan, September 5-6, 2016, ポスター発表.

微生物による微細粒子態有機物の変質・溶存化過程の解明

日下部武敏¹, 橋本宗樹¹, 山内渚¹, 沈尚¹, 片平正人², 清水芳久¹

¹京都大学大学院工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

我が国の主要な湖沼において、微生物に分解されにくい難分解性有機物が増加・蓄積しているとの報告が あり、様々な悪影響が懸念されている。琵琶湖では、難分解性有機物の多くが湖内で生産された藻類バイオ マスに起因すると考えられている。湖内の溶存有機物の起源と生成過程を解明するためには、有機物の起源 である光合成(産物)にまで遡ってその質と量、加えて水環境中における変質過程を追跡する必要がある。本 研究は、粗大粒子態有機物(CPOM、>1.0 mm)の多くが沈降粒子として水柱から除去されることに鑑みて、 琵琶湖水中の微細粒子態有機物(FPOM、0.45 μm~1.0 mm)に着目し、微生物による FPOM の変質・溶存化 過程およびその最終産物の化学的究明を目指す。本研究では、自生性 FPOM として微細藻類を中心とした生 物粒子を、他生性 FPOM として流入河川を経由して琵琶湖に供給される森林系土壌粒子を研究対象とした。

2. 実験方法

2.1 琵琶湖 FPOM および河川 FPOM の抽出

本研究では、琵琶湖・今津沖中央(17B)の表層水 235 L および安曇川(中流域)の河川水 200 L をステンレ スバケツで採取した。採取した水試料は、現場でナイロンメッシュ(目開き 1 mm)を用いて CPOM を取り除いた 後に HDPE 製ポリボトル(10 L)に入れて、氷冷しながら研究室に持ち帰った。持ち帰った水試料は、限外ろ過 (UF)膜(Merck-Millipore 製 Pellicon 2 カセット、0.45 µm、0.5 m²)を用いて速やかに FPOM を抽出した。

2.2 藻類株の培養

本研究では琵琶湖に棲息している藻類のうち緑藻およびラン藻各1種を選定し、実験室内で培養したものを 分解実験に供した。選定した藻類株は、緑藻 Staurastrum dorsidentiferum (NIES-665)およびラン藻 Microcystis aeruginosa (NIES-843)であった。藻類株は、国立環境研究所微生物系統保存施設の推奨条件に 基づき、AF-6 培地および MA 培地で培養した。十分量の藻類バイオマスが得られた時点で培養を止め、遠心 分離で藻体を回収した後、リン酸緩衝液で洗浄することで藻類バイオマスを得た。

2.3 分解実験

本研究では、PC 製クリアボーイ(20 L)に無機塩培地(BOD 希釈水)を入れ、空気曝気により溶存酸素(DO) を飽和させた。つぎに、2.1 および 2.2 で得られた各種 FPOM を投入した後、Pseudomonas fluorescens(NBRC 14160)を植種した。P. fluorescensはGammaproteobacteria綱に属するグラム陰性桿菌で、多様な代謝系を有し ており幅広い有機基質を利用する特性がある。本研究における分解実験の条件は、28 日間、好気条件、暗条 件とした。

2.4 分析方法

採水した水試料に対して、懸濁物質(SS)、粒子態有機炭素(POC)、クロロフィル a(Chl.a)等の水質分析を 実施した。分解実験中の粒子態有機物の変化については POC および誘導体化熱分解 GC/MS で評価した。 誘導体化試薬には、tetramethylammonium hydroxide (TMAH)水溶液を用いた。一方、微生物により溶存化さ れ生成された有機物については、分解実験 28 日目に得られた溶存有機物 (DOM)に対して3次元励起蛍光 分光(EEM)法、¹H NMR、Orbitrap MS および GPC-TC を適用することで構造特性を調べた。¹H NMR および Orbitrap MS 分析には、Agilent 製 Bond Elut PPL を用いて固相抽出したものを供試した。比較対象として、 2016 年 10 月に今津沖中央・水深 60 m にて採取した琵琶湖 DOM も同様の前処理を実施した。

¹H NMR 測定には JEOL JNM-ECA600を用い、試料調製用の溶媒には methanol-*d*₄(99.96atom%D)を使用 した。主な NMR 測定条件は、観測周波数:600.17 MHz、フリップ角:45 度、待ち時間:3 秒、積算回数:1,024 回、温度:25 °Cであった。なお、本研究における粒子態および溶存態の実験操作上の定義には、細菌のサイ ズを考慮して、親水性ポリカーボネート・メンブレンフィルター (Merck-Millipore 製、0.22 μm)を用いた。

3. 実験結果と考察

琵琶湖・今津沖中央(17B)の水深 60 m で採取した琵琶湖 DOM と、琵琶湖 FPOM、河川 FPOM、M. aeruginosa から微生物によって生成された DOM の 1 H NMR スペクトルを図1にまとめて示す。



図1より、琵琶湖 FPOM および M. aeruginosa の微生物分解の結果、芳香族プロトンが生成しているが、琵琶湖 DOM の芳香族プロトンとは化学シフトが異なっており、異なる成分であることが分かった。芳香族性の高い 土壌有機物 (SOM) に由来していると考えられる河川 FPOM はほとんど芳香族プロトンを生成しないことも明ら かとなった。一方、琵琶湖 DOM は温度躍層下で採取されたものであり、藻類バイオマス(一次生産)の直接的 な寄与は少なく難分解性溶存有機物 (R-DOM) が多くを占めていると考えられる。ところが、琵琶湖 DOM の¹H NMR スペクトルは高磁場側の脂肪族プロトンが非常に多いことを示している。したがって、琵琶湖の R-DOM は、これまで考えられてきたような芳香族性に富んだフミン物質 (フルボ酸、フミン酸) というよりは脂肪族性に富 んだ構造をしているものと考えられる。本研究で採用された起源の異なる FPOM のうち、脂肪族性プロトンを比 較的多く生産したのは、M. aeruginosa と琵琶湖 FPOM であった。このことより、藻類バイオマスから微生物分解 によって生産された脂肪族有機物が長期間湖水中に残留することで、琵琶湖 R-DOM を構成するようになった のではないかと考えられた。

4. まとめ

本研究では、琵琶湖R-DOMの起源を解明するため、起源の異なるFPOMの微生物分解産物の構造を調べた。その結果、藻類バイオマスから微生物分解によって生産された脂肪族有機物が長期間湖水中に残留することで、琵琶湖 R-DOM を構成するようになったのではないかと考えられた。

[口頭発表リスト]

Hashimoto, H., Yamagata, S., Shin, S., Kusakabe, T., Shimizu. Y., Katahira, M., "Microbial Transformation and Dissolution Processes of Fine Particulate Organic Matter (FPOM) in Lake Biwa", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy -, 5-6 Sep., 2016, Kyoto University, poster.

重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)を用いた 危険物探知のための放射線計測技術の開発

三澤毅¹,高橋佳之¹,北村康則¹,志賀大史¹,増田開²

1京都大学原子炉実験所,2京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ている。IEC を用いた中性子とγ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、地雷探知システムの開発、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γ 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も行っている。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、爆薬探知に適すると考えられる高効率・高エネルギー分解能γ線検出器などが開発されている。 しかしながら、IEC 装置パルス運転による爆薬探知や核物質探知といった危険物探知のための数値解 析は進められてきたが、これら実験的には十分に実証できていないのが現状である。

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、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 γ 線の特性を明らかにし、定常運転やパルス運転における危険物探知のための技術開 発を行うことを目的とする。

2. 核物質探査のための基礎実験

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 は闌エネルギー中性子解析法(Threshold Energy Neutron Analysis 法、 TENA 法)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を検出するというものである。

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。 Fission chambers DD-IEC





実験ではDD中性子源から発生する単色の2.45MeVの中性子を高濃縮ウラン(合計約 10g)を含む核分裂計数管(FC)に照射し(実験体系:図1)、 放出された中性子を反応閾値を 2.45MeV 以上に調整した TMFD 検出器(図 2)をFCの周囲に3台配置して測定した。実験では中性子の遮蔽のためにポ リエチレンと鉛シートで検出器等を囲み、ポリエチレンは中性子の減速材と しても働く。中性子発生量は約 3×10⁵(n/s)であり、約1時間の計測を行った。

3. 実験結果

図3に時間経過に伴う TMFD 検出器の積算計数を示す。使用した高濃縮ウランの量が少ないこと(開発中の装置は1kgのウランを検出することを目標

としている)、さらに中性子発生量も低いこと(開発中の装置は 5×10⁷(n/s)なので今回はその 0.6%の発 生量)のため TMFD の計数は少ないが、高濃縮ウランが有る場合の TMFD 検出器の計数(図の右側)は

無い場合(図の左側)に比べて有意に増加して いることが判る。この実験により、TENA 法 を用いた核物質探知法が有効であることを実 験的に示すことができた。

本実験結果を用いて、開発中の核物質探知 システムの性能評価を行ったところ、スーツ ケースに隠匿された 1kg の高濃縮ウランを数 分間で探知する性能を有することを確認する ことができた。



図3 実験結果(左:FC 無し、右:FC 有り)

4. 地雷探査のための実験準備

本研究では危険物として核物質のみではなく、爆発物である地雷を IEC-DD 中性子源を用いて探知 する手法を開発することも目指している。本年度はこのための準備段階として、IEC-DD 中性子源の性 能確認、地雷模擬物質の準備、及び爆発物に中性子を照射したときに発生するガンマ線を測定するた めの LaBr3 シンチレーション検出器の準備を実施した。中性子源の性能確認は核物質探知実験と合わ せて実施し、地雷探知実験を行うために十分な中性子発生量をもっていること(最大 1×10⁶(n/s))を確 認することができた。地雷模擬物質としては、エネルギー理工学研究所が所有している TNT または RDX 火薬を爆発しないような特殊処理した地雷形状のサンプルを熊取に輸送し、熊取の地雷探知実験 容器(砂場を模擬した実験容器)で利用できることを確かめた。さらに LaBr3 シンチレーション検出 器の形状を選定し、簡易計算により本実験に用いるための十分な性能を有することを確認した。これ らの評価結果を元に、来年度から地雷探知のための基礎実験を開始する予定である。

5. まとめと今後の課題

IEC 中性子源と新しい TMFD 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 実験として、高濃縮ウランの探知実験を行い TENA 法の検証を行うことができた。TMFD 検出器につ いては TENA 法を用いる上で非常に有望な検出器であることが判ったが、まだ開発段階の検出器であ るため検出器の特性についてより詳細に調べる実験を継続し、今後は高濃縮ウラン量と中性子発生量 を増加させた実験を実施する予定である。また IEC 中性子源と LaBr3 シンチレーション検出器を組み 合わせた地雷探知実験も本格的に実施する予定である。



太陽電池級シリコン製造を目的とした 揮発性金属フラックスを用いたシリコンの精製法

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。しかし、Zn合金に関しては、Znの蒸気圧が高いために測定が難し く、液体Si-Zn合金と固体Siとの間における不純物挙動に関する報告は無い。

筆者らは近年の研究において、溶融塩中へ浸漬させることにより、蒸気圧の高いZnであっても高温 における蒸発が大幅に抑えられ、液相として反応フラックスに用いることが可能であることを見出し ている。そこで、本研究では、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た。今年度は、液体Si-Zn 合金からのSi析出時における、不純物の分配係数の熱力学計算、ならびに液体Si-Zn合金からのSi 析出実験を行ったので報告する。

2. 液体 Zn/固体 Si 相間の不純物分配係数の熱力学計算

液体 Si-Zn 合金から固体 Si が析出する際の不純物偏析挙動を調べるために、B、P、O、C、Al、Ca および Fe の各元素について、液体 Zn 相と固体 Si 相中の不純物濃度比を表す分配係数を、報告のある 熱力学データから計算した。計算条件として、析出工程の温度を 923 K とし、不純物濃度は十分小さく、不純物は平衡状態にある液体 Zn 相と固体 Si 相に分配されるとした。このとき、二相間での活量 a は等しくなり、また不純物濃度が十分小さいことから Henry 則を適用すると、各相中の不純物元素 A の活量 a_Aは、濃度 x_Aと無限希釈活量係数 y^oA の積で表される。そして、分配係数 k^oA は、各相中の不純物の無限希釈活量係数 y^oA の比で表される。

$$k_A^{\circ} = \frac{x_{A(Si(s))}}{x_{A(Zn(l))}} = \frac{\gamma^{\circ}_{A(Zn(l))}}{\gamma^{\circ}_{A(Si(s))}}$$
(1)

固体 Si 相中の Fe を例にとると、Fe が飽和した固体 Si 相と状態図上で隣り合う相は、固体 FeSi₂相である。 これら二相の平衡を考えると、923 K における固体 Si 相中の Fe の溶解度と、FeSi₂の標準生成ギブズエネル ギーから、Fe の $\gamma^{\circ}_{(Si(s))}$ が計算できる。同様に各元素の γ° を液体 Zn 相と固体 Si 相に対して求め、(1)式より分 配係数を計算した結果を表 1 に示す。この結果より、 O はほぼ全量が Si 相中へ混入し、B および P は多くが Zn 相中へ分離され、C、Al、Ca および Fe はほぼ全量

表1 923 K における固体 Si 中と液体 Zn 中における各不純物の無限希釈活量係数、ならびに析出時における分配係数

不纯物元素	無限希釈	八副板粉	
小阳初几余,	固体 Si 中,	液体 Zn 中,	刀印尔奴,
A	$\gamma^{\circ}_{A(Si(s))}$	$\gamma^{\circ}_{A(Zn(l))}$	κA
В	1.4×10^{4}	2.1×10^{3}	1.5×10^{-1}
Р	1.7	4.4×10^{-1}	2.6×10^{-1}
0	7.8×10^{-16}	9.2×10^{-12}	1.2×10^{4}
С	8.6×10^{6}	4.4×10^{4}	5.1×10^{-3}
Al	3.3×10^4	2.6	7.9×10^{-5}
Ca	1.5×10^{-2}	3.4×10 ⁻⁵	2.3×10^{-3}
Fe	3.3×10^{8}	1.2×10	3.6×10 ⁻⁸

が Zn 相中へ分離されると考えられる。すなわち、多くの不純物が液体 Si-Zn 合金から固体 Si が析出 する際に除去されると予想される。

3. 液体 Si-Zn 合金からの Si 析出実験による不純物分配の解析

上述の結果を踏まえ、実際に液体 Si-Zn 合金から固体 Si を析出させた。まず、グラファイトるつぼ 内で事前に真空乾燥させた CaCl₂を 1123 Kの Ar 雰囲気下で溶融させた。次に、Zn を投入して溶融さ せた後、カーボン管を浴に挿入し、そこから金属級 Si (純度 2N)を投入して、液体の 4.5at%Si-Zn 合金を生成させた。その後、20時間かけて 1123 K から 723 K まで炉冷し、そこで 5 時間保持した後、 さらに 20 時間かけて室温まで炉冷することで、Zn マトリックス中に固体 Si 粒が析出した合金塊を得

た。続いて合金塊を切断し、一部について断面 SEM 観察および EDX 分析を行った後、硝酸で Zn を溶解させて析出 Si を回収した。得られた合 金塊の写真と断面 SEM 像を図1に示す。析出 Si は超純水で洗浄した後、GD-MS による不純物濃 度分析を行った。表2に、B、P、O、C、Al、Ca、 Fe、Ti および Zn の各元素について、投入した 金属級 Si および実験で得られた析出 Si 中の不純 物濃度を示す。Al、Ca、Fe、Ti といった金属元 素は、99%以上の高い効率で効果的に除去される

ことが分かった。また、凝固精製の難しいBについて も除去率は90%を超え、単体Siや他のSi合金系と比 較して、Si-Zn合金の凝固精製はBの除去に有効であ ることが示された。一方で、析出Si中には310 ppmw のZnが残留していた。断面のSEM観察およびEDX 分析により、Siに囲まれたZnが確認されたため(図 1(c))、析出Si中の空隙にZnが閉じ込められていた と考えられる。残留Znについては、後続工程で高温 での揮発精製を行うことで、十分に除去されるものと 考えられる。



図1 4.5at% Si-Zn 合金の冷却により得られた金属塊の (a)上面写真、(b)断面写真、(c)断面 SEM 像.

表2 金属級 Si と析出 Si 中に含まれる不純物濃度、ならびに各元素の除去率

不純物元素,	不純物濃度	, $x_{\rm A}$ (ppmw)	除去率,
А	金属級 Si	析出 Si	$r_{\rm A}(\%)$
В	11	0.6	94.9
Р	96	32	66.7
0	400	77	80.8
С	2300	87	96.2
Al	770	< 0.5	> 99.9
Ca	210	< 0.5	> 99.8
Fe	1900	13	99.3
Ti	150	< 0.1	> 99.9
Zn	< 1	310	_

4. 発表リスト

[口頭発表]4報

- (1) Kouji Yasuda, Akifumi Ido, Takeyuki Shimao, Xiao Yang, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara and Takayuki Homma, "Electrolytic Production of High-purity Si Utilizing Zn Alloy in Molten CaCl₂", 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 22-25 May, 2016, Seattle, USA.
- (2) 安田幸司、井戸彬文、島尾武征、楊肖、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「溶融塩中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時の不純物偏析挙動」、資源・素材学会平成 28 年度秋季大会、平成 28 年 9 月 13 日~15 日、岩手大学.
- (3)安田幸司、井戸彬文、島尾武征、楊肖、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「溶融 CaCl₂中における液体 Si-Zn 合金の電解生成ならびに合金からの Si 析出」、第 40 回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-、平成 28 年 11 月 17 日~18 日、アクトシティ浜松.

(4) 井戸彬文、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「溶融 CaCl₂ 中における液体 Zn 陰極上 での SiO₂ 電解還元による Si 生成」、第 48 回溶融塩化学討論会、平成 28 年 11 月 24 日~25 日、 新潟大学.

[受賞、プレス発表等] なし

[[]論文発表] なし

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, 中裕二², 西野光彦², 山田淳¹, 坂口浩司³

¹九州大学大学院工学研究院応用化学部門 ²九州大学大学院工学府材料物性工学専攻 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。さらに、ポルフィリン-ビオローゲン連結化合物 (ZnP(6)V)-金属ナノ粒子(AuNP 及び AgNP)複合膜において、分子内電子移動と LSPR の共同効果 によって、ポルフィリン膜よりも大きな光電流が観測できることも報告している。本研究では昨年度 において layer-by-layer 静電吸着法と Langmuir-Blodgett 法を組み合わせて ZnP(6)V-AgNP 複合膜を作製 し、アノード光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子(AgNP等)の効果を報告した。

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

2. 実験

Sensitizer として Platinum octaethylporphyrin (PtOEP) (図1)、Emitter として 9,10- diphenylanthracene (DPA) (図1)、溶媒にトルエンを用いた。PtOEP の濃度を 150 µM、DPA の濃度を 1、50 mM とした PtOEP/DPA トルエ ン溶液をそれぞれ Freeze-pump-thaw-cycle で脱気後、Ar 置換して PUC 溶液を調製し、蛍光測定を行った。次に、 サンプル溶液を電磁石中に置き、温度 298K で外部磁場 を変化させながら、CW DPSS レーザー(532 nm)を用いて PUC 発光の測定を行った。磁場効果は式(1)で表される Q 値によって評価した。

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



図1 用いた化合物の化学構造式

3. 結果と考察

PtOEP/DPA トルエン溶液の蛍光スペクトルから PUC 発光が観測できた。PUC 発光強度に及ぼすレ ーザー強度依存性を測定すると、レーザー強度の増加に伴い、低強度領域では2次の依存性、高強度 領域では1次の依存性が観測できた(図2)。この結果は、低強度領域ではTTA 過程が PUC 発光を 支配していることを示し、一方高強度領域ではDPA の励起3重項(³DPA*)の失活過程が支配してい ることを示している。

次に、低レーザー強度領域(13.6 mW cm⁻²)において磁場効果を測定すると、DPA 低濃度(1 mM) では PUC 発光は外部磁場強度の増加に伴って減少した(負の磁場効果)(図3)。この結果は既報の 結果と一致し、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。さらに、高レーザー強度領域(1136 mW cm⁻²)では、磁場効果の大きさが低 レーザー強度領域での結果に比較して、小さくなった。この結果は、高レーザー強度領域では PUC 発 光を支配する律速過程が TTA 過程から ³DPA*の失活過程に変化し、磁場の影響が観測されにくくなっ たためだと考えられる。

これに対して、DPA 高濃度(50 mM)において、PUC 発光が外部磁場強度の増加に伴って増加した (正の磁場効果)挙動を初めて観測した(図3)。これは DPA の $T_2 \ge S_1$ の準位がほぼ等しく、TTA 過程から T_2 から S_1 への逆項間項差を経て PUC 発光を放出したため、高濃度では通常とは異なる磁場 効果が観測されたと考えられる。

結論として、PUC 発光強度が励起光強度に2次に比例する領域では磁場効果が大きく、1次に比例 する領域では磁場効果小さくなった。また、ゼーマン効果で TTA が促進されることによる PUC-TTA に対する正の磁場効果を初めて観測した。この様に、磁場によって PUC 発光をスイッチングできる現 象を初めて見出した。

今後は、以前に行った色素-金属ナノ粒子複合膜と今回行ったPUC-TTAと組み合わせた系において、 光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果に関する研究に展開するつもりである。



[論文発表リスト]

1) H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, "Switch of the magnetic field effect on photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation", Photochem. Photobiol. Sci., 15, 64–70, 2016 (1 Dec).

有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した 有機-無機ハイブリッド膜の開発

秋山毅¹,坂口浩司²

1滋賀県立大学工学部材料科学科

2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は軽く、フレキシブルな太陽電池となり得、比較的安価かつ高速に製造できる可 能性が高いことから従来の太陽電池とは異なる用途の開拓が進んでいる。加えて、有機薄膜太陽電池 のさらなる高効率化が実現されればより広範な応用用途の開拓にもつながる。光電変換効率の高効率 化のためには、主要な部材である有機半導体材料の開発、太陽電池構造の最適化が重要であり活発に 研究が展開されている。これら以外の高効率化のアプローチとして、金や銀などの貴金属ナノ粒子が 光を吸収すると、粒子周囲のナノ空間に局所的に生じる増強電場(局在表面プラズモン共鳴)の利用 が注目されている。この背景から、本研究では有機薄膜太陽電池の高効率化に寄与する複合材料・複 合膜の開発を目的とした検討を進めてきた。昨年度までに逆型有機薄膜太陽電池のホール輸送層への 金・銀ナノ粒子の導入による高効率化、電子輸送材料である酸化チタンに金ナノ粒子を内包した複合 材料の開発、酸化チタン-金ナノ粒子複合材料の作成と評価について検討を進め、報告を行ってきた(図 1)。



図1 (a)ホール輸送層にナノ粒子を組み込んだ有機薄膜太陽電池、(b)電子輸送層にナノ粒子を組み 込んだ系の模式図

本年度は、図1bに示す電子輸送層に金ナノ粒子を組み込んだ有機薄膜太陽電池について検討を行った。特に、金ナノ粒子の有無による光電変換効率・光電変換特性への影響について詳細に検討を行った。

2. 実験

まず、太陽電池の構成部位としての酸化チタン-金ナノ粒子薄膜を、以下の手順で作製した。チタン アルコキシド、塩化金酸を混合した溶液を調製した。この溶液に室温で、紫外発光ダイオードによっ て近紫外光を照射して、金ナノ粒子が分散したチタン酸化物溶液を得た。この溶液をインジウム-スズ 酸化物(ITO)透明電極表面にスピンコート法によって製膜し、大気中でアニール処理して酸化チタン-金ナノ粒子複合体薄膜を得た。この複合体薄膜表面にチオフェン誘導体(P3HT)とフラーレン誘導体 (PCBM)の混合膜、続いてホール輸送材料であるポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT:PSS)膜を スピンコート法で製膜した。最後に銀を真空蒸着して対向電極を形成して太陽電池を構築した。同様 な手順によって、金ナノ粒子を含まない参照系の太陽電池も作製して比較対象として用いた。 以上、得られた太陽電池や修飾基板の構造と諸特性は、電子顕微鏡、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、光電流-電圧測定などの手法を用いて評価した。

結果と考察





図2 酸化チタン-金ナノ粒子複合膜を用いた 有機薄膜太陽電池の外部量子収率

図3 酸化チタン-金ナノ粒子複合膜を用いた有機 薄膜太陽電池の光電変換特性(AM1.5, 100mW/cm²)

図2の光電変換の外部量子収率から、測定した全波長領域において電子輸送層である酸化チタンに 金ナノ粒子を複合化させると光電変換効率が向上することが明らかとなった。特に、金ナノ粒子のプ ラズモン共鳴吸収帯である 500nm 付近の波長領域では光電変換効率が、参照系である酸化チタンのみ のみを用いた太陽電池に比較して顕著に高くなっており、局在表面プラズモン共鳴によるキャリア生 成の効率向上が生じている可能性が示唆される。また、図3の光電変換の電流電圧特性から、開放電 圧については金ナノ粒子の有無による差異はなく、光電流密度が金ナノ粒子の複合化によって増大し ていることが示された。このことは、金ナノ粒子の複合化によって酸化チタンのホールブロック特性 に望ましくない影響が生じず、キャリア生成効率のみが高まったことを示唆するものである。

[学会発表リスト]

1) Tsuyoshi Akiyama, Hiroki Sakata, Shota Mitsukawa, Taisuke Matsumoto, and Takeo Oku, "Incorporation effect of gold nanoparticles into electron transfer layer of inverted organic-thin film solar cells", *The* 2nd *International Conference on Polyol Mediated Synthesis*, 2016.7.11-13, The University of Shiga Prefecture, Hikone, Japan. (口頭)

2) Tsuyoshi Akiyama, Hiroki Sakata, Shota Mitsukawa, Taisuke Matsumoto and Takeo Oku, "Incorporation Effect of Gold Nanoparticles into Titanium Oxide Layer of Organic Thin-Film Solar Cells", *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016*, 2018.9.4-7, ACROS Fukuoka, Fukuoka, Japan. ($\# \land \not \land \neg$)

[論文発表リスト]

1) Taisuke Matsumoto, Tsuyoshi Akiyama, Shoto Banya, Daisuke Izumoto, Hiroshi Sakaguchi and Takeo Oku, "Low-temperature synthesis of titanium oxide/gold nanoparticle composite powders using a combination of the sol-gel process and ultraviolet light irradiation", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **78** (2016. 3) 692-697. (発行済)

2) Tsuyoshi Akiyama, Hiroki Sakata, Taisuke Matsumoto, Shota Mitsukawa, Hiroshi Sakaguchi and Takeo Oku, "Effect of Gold Nanoparticles in Titanium Oxide Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells", (投稿中)

光機能性原子層ヘテロ構造の開発

宫田耕充^{1,2},小林佑¹,斉藤哲輝¹,佐々木将悟¹,森勝平¹,小川峻¹,

宮内雄平³,毛利真一郎³,松田一成³

¹首都大学東京理工学研究科 ²JST さきがけ ³京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、潜在的に高いポテンシャルを有するナノマテリアルが注目を集めている。特に、グラフェ ン、窒化ホウ素そして遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される原子層材料は、極めて高い電子移動 度、構造・組成に依存した多様な電子構造、そしてユニークなスピン・バレー物性などの特徴を持つ。 このような特性より、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、その物質の結晶性・積層構造・欠陥等と光・電子物性などの相関関係については未だ理 解不十分であり、現在でもその本質的な特性を引き出せていない。

この課題を解決するため、当研究グループでは、特に、高品質原子層、および複数の異なる原子層 物質を接合・積層させたヘテロ構造ついて、独自の高品質かつ構造制御された試料の作製技術を確立 してきた。前年度までの研究では、代表的な半導体 TMDC である、二硫化タングステン(WS₂)の単層 試料に着目し、様々な基板上で直接成長させた WS₂、また WS₂/MoS₂ 積層型のヘテロ構造の光学特性 についての研究を進めてきた。特に、グラファイトおよび窒化ホウ素を基板として用いて TMDC を化 学気相成長(CVD)させたときに、非常に線幅の狭い均一な TMDC の光学スペクトルを得られることを 解明してきた。また、WS₂/MoS₂積層型のヘテロ構造では、層間励起子に由来する発光ピークを見出し た。本年度は、これまで得られた高品質 TMDC 系の光機能のさらなる開拓を目指し、不純物がドープ された単層 WS₂を合成しその光学特性の解明を進めてきた。

2. 実験方法

TMDC 試料については、CVD 法によって結晶成長を行った。WS₂の場合には、石英管内に原料とな る酸化タングステン粉末、塩化ナトリウム粉末、硫黄のフレーク、そして TMDC 成長用の基板を導入 した。管内をアルゴンで置換した後に、電気炉を用いて基板と原料について適切な温度まで上昇させ た。反応温度まで電気炉が上昇した時に、上流に設置した硫黄をもう一つの電気炉で加熱を始め、ア ルゴンと共に硫黄の蒸気を基板に供給した。このような状況で、酸化タングステンと硫黄の供給レー トが、結晶成長にとって最適になるよう温度条件を合わせることで、単層 WS₂の結晶成長を確認した。 また、Nb ドープ試料は、酸化タングステン、ニオブおよび塩化ナトリウムの粉末、硫黄を原料とし、 同様の条件で作製した。得られた試料については、光学顕微鏡、顕微発光分光、原子間力顕微鏡(AFM)、 そして京都大学エネルギー理工学研究所に設置されている顕微分光システムを使用した時間分解発光 分光測定より評価を行った。

3. 結果と考察

光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、およびラマン分光・イメージングより、10~50µm 程度の三 角形の単層 Nb ドープ WS₂結晶の成長を確認した。単層の WS₂および Nb ドープ WS₂の発光スペクト ルを図1(a)に示す。発光スペクトルより、WS₂で観測される自由励起子(X)からの発光に加え、室温で 1.4-1.6 eV に新たな発光ピーク(L)が Nb ドープ試料に観察された。発光の励起光強度依存性を図1(b),(c) に示す。図より、L ピークの発光強度は、励起光強度の増加に伴い飽和していく振る舞いを示すこと がわかる。また、L ピークの飽和に伴い、X ピークの強度が非線形に増加していった。レート方程式 を利用した解析より、この傾向は自由励起子と局在励起子の準位を含む3準位モデルで再現できるこ とが分かった。さらに、時間分解発光分光を用いて X ピークをL ピークの発光寿命測定を行った。発 光強度の緩和曲線から見積もった寿命は、3準位モデルにおけるフィッティングパラメータと矛盾し ない。これらの結果は、解析で用いたモデルの妥当性を示しており、単層 TMDC の励起子ダイナミク スにおいて不純物の寄与を明確にした初めての例である。本研究成果は、WS₂への Nb ドープをモデル ケースとして、試料作製技術の開発と光学特性における不純物ドープ効果を観察したものであり、今 後、TMDC の機能開拓に向けた基盤を提供すると期待される。



図1 (a)Nb ドープ WS₂および未ドープ WS₂の発光スペクトル。 (b)X ピークで規格化した Nb ドープ WS₂の発光スペクトルの励起光強度依存性。(c)L, X ピークにおける発光強度の励起光強度依存性。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- 1. 佐々木將吾、小林佑、劉崢、末永和知、真庭豊、宮内雄平、宮田耕充,"単層 Nb ドープ WS₂の成長と光学的性質",第63回応用物理学会春季学術講演会,2016/9/13-16,新潟,(ポスター)
- 2. Shogo Sasaki, Yu Kobayashi, Zheng Liu, Kazutomo Suenaga, Yutaka Maniwa, Yuhei Miyauchi, Yasumitsu Miyata, "Growth and optical properties of Nb-doped WS2 monolayers", 第 51 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, 2016/9/7-9, 北海道, (ポスター)

[論文発表リスト]

1. S. Sasaki, Y. Kobayashi, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyauchi, Y. Miyata, "Growth and optical properties of Nb-doped WS₂ monolayers", Appl. Phys. Express, 9, 071201-1-4 (2016),発行済

高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の 水素同位体透過挙動

近田拓未¹, 植村有希², 桜田翔大², 藤田啓恵², 東奎介², 堀越清良², 望月惇平², 周啓来³, 大矢恭久¹, 藪内聖皓⁴

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

1. 研究背景·目的

実用化に向けて研究が進められている DT 核融合炉の運転温度範囲において、構造材料中の水素同 位体の透過が他の元素と比較して速いことが知られており、トリチウムの透過漏洩による燃料サイク ルへの影響および放射性物質の環境中への放出が懸念されている。これを低減するために、トリチウ ム透過性の低い材料を被覆する技術が検討され、これまで研究代表者らによって酸化エルビウム(Er₂O₃) をはじめとしたセラミックス被覆について詳細な水素透過挙動が明らかにされつつある。これまでの 研究によって、被覆中に存在する格子欠陥や粒界がトリチウム透過に多大な影響を及ぼすことが明ら かにされているが、被覆中に生じた照射欠陥のトリチウム透過への影響については検討されておらず、 また報告例もない。さらに、被覆の成膜後に熱処理を施すことによって粒成長が起こり、透過挙動が 変化することも明らかになっていることから、温度影響と照射影響を弁別することは透過機構の解明 にきわめて重要である。

そこで本研究では、高温での重イオン照射が可能な DuET 装置を用いて、トリチウム透過低減被覆 試料に照射損傷を種々の温度で与えた後に水素同位体透過挙動を調べることで、核融合炉環境により 近い条件での被覆中のトリチウム透過挙動を明らかにすることを目的とする。本研究によって、加熱 による欠陥回復や粒成長を考慮しつつ種々の結晶構造を有するセラミックス被覆中の照射欠陥とトリ チウム透過との関係の解明を通して、核融合炉の設計指針に貢献するだけでなく、セラミックス一照 射欠陥-水素といった先進原子力材料分野において重要な知見がもたされることが期待される。

2. 実験

両面鏡面研磨した低放射化フェライト鋼 F82H 平板に、過去の研究で高いトリチウム透過低減性能が 得られている Er₂O₃を真空アーク蒸着法によって膜厚1µm 程度蒸着した。室温で成膜後、結晶構造が 立方晶になるように 700 ℃ で熱処理を行った。この被覆試料

立方晶になるよりに700℃で熱処理を行った。この被復試料 に対して、複合ビーム材料照射装置にて 600 ℃ で Fe³⁺を損傷 量が 0.01、0.1、1 dpa となるまで照射した。損傷量の計算に は TRIM コードを用いた。照射後試料を顕微鏡観察等の組織 分析した後に、ガス透過法による重水素透過試験に供した。 透過試験は、試験温度を 400~700 ℃、重水素圧力を 10~80 kPa の範囲で行った。さらに、透過試験後の結晶組織を透過 型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

図1にFe³⁺照射によって600 ℃ で0.01、0.1、1 dpa の損傷 量を与えた Er₂O₃ 被覆試料の重水素透過試験結果を示す。い ずれの損傷量においても、550 ℃ 以上の高温領域では非照射 試料と比較して50~80%低い重水素透過係数が得られた。一



方、500 ℃以下の領域では損傷量に応じて透過係数が2桁程度異なった。0.01 dpa まで照射した試料で は非照射と比較して1桁低い透過係数が得られたのに対し、0.1 dpa まで照射した試料では1桁高い、1 dpa まで照射した試料では非照射と同等の透過係数を示した。これらの挙動の違いは、損傷の導入と加 熱による回復のバランスにより引き起こされたものと考えられる。0.01 dpa の損傷導入での照射時間は 数分以内であることから、損傷の導入は結晶粒の成長を誘引する核形成に寄与したと考えられる。0.1 dpa では、結晶粒の成長を阻害する照射欠陥が導入され、高温まで粒成長が起こらなかったため、低温 領域で高い透過係数を示したと考えられる。1 dpa では、照射時に数時間加熱されることから、欠陥導 入より回復の寄与が大きく、低温領域において非照射試料と同等の透過係数を示したと考えられる。

各被覆試料における重水素透過試験前後の断面 TEM 像および制限視野回折像を図2に示す。非照射 で透過試験後の被覆試料では、表面近傍と基板近傍で明確なスポットを形成した制限視野電子線回折 パターンが見られた。一方、照射試料では、基板近傍にリング状のパターンや不明瞭なスポットが見 られ、これは被覆に元々存在していた、または照射によって導入された欠陥集合体であると考えられ

る。700 ℃ までの透過試験後 において、0.1 dpa の試料では 被覆-基板界面近傍に欠陥 集合体が残存していた。この ことから、照射によって高温 でも回復しない安定した欠 陥集合体が形成されること が明らかになった。これはま た、非照射試料と比較して低 い重水素透過係数を示した こととの関連性を示唆して いる。今後、温度条件を変え て照射した試料について同 様の検討を進めることによ り、欠陥導入と回復のより詳 細なメカニズムを調べる予 定である。



図 2 Er₂O₃ 被覆試料の断面 TEM 像および制限視野回折像 (a) 非照射、700 ℃ で透過試験後 (b) 0.01 dpa、透過試験前 (c) 0.01 dpa、透過試験後 (d) 0.1 dpa、透過試験後 (e) 1 dpa、透過試験前

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- 1. Takumi Chikada et al., "Deuterium diffusion and retention behaviors in erbium oxide single layer and ceramic-metal multilayer coatings," 11th International Conference on Tritium Science & Technology (TRITIUM2016), April 18-22, 2016, Charleston SC, U.S.A. (oral).
- 2. Takumi Chikada et al., "Experimental and computational approaches to the elucidation of hydrogen isotope permeation in erbium oxide coatings for tritium permeation barrier," Second International Workshop on Models and Data for Plasma-Material Interaction in Fusion Devices (MoD-PMI2016), June 22-24, 2016, Loughborough, United Kingdom (invited oral).
- 3. Takumi Chikada, "Irradiation effects on deuterium permeation through ceramic coatings," 2016 Korea-Japan Tritium Workshop, July 5-6, 2016, Seoul, Korea (oral).
- 4. Takumi Chikada et al., "Deuterium permeation behavior in iron-irradiated erbium oxide coating," 29th Symposium on Fusion Technology (SOFT2016), September 5-9, 2016, Prague, Czech (poster).
- Takumi Chikada, "Research and development of functional coatings for fusion reactor applications," The Energy, Materials, and Nanotechnology Meeting on Energy and Sustainability 2016, November 28-December 2, 2016, Osaka, Japan (invited oral).

[論文発表リスト]

1. Takumi Chikada et al., "Deuterium permeation behavior in iron-irradiated erbium oxide coating," Fusion Engineering and Design, accepted.

高温タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす He 及び重イオン同時照射重畳効果

大矢恭久¹, 桜田翔大², 藤田啓恵², 植村有希², 東奎介², 宮澤俊義³, 近藤創介⁴, 檜木達也⁴

¹静岡大学学術院理学領域 ²静岡大学大学院総合科学技術研究科 ³静岡大学技術部 ⁴京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 ブル等を形成する。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 ックスに動き、大きな He バブルに成長するため、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、W に対し、DuET 装置を用いて同時に Fe³⁺と He⁺を照射 し、重水素照射と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 成重畳効果について検討した。

2. 実験方法

試料として、アライドマテリアル社製歪取加工済 W (6 mm[®], 0.5mm^b)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 1173 K で 30 分間行った。これらの試料に対し、核変換 He と照射損傷生成の影響を考慮するため、DuET 装置を用いて 6.4 MeV の Fe³⁺を 0.1 - 0.3 dpa まで、201 keV - 1 MeV の He⁺をフルエンス 2.2 - 6.6×10¹⁸ He⁺ m⁻² (10 appm dpa⁻¹)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 1.0×10^{18} D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス 1.0×10^{22} D⁺ m⁻² まで室温で照射し、昇温速度 0.5 K s⁻¹で室温から 1173 K の範囲で昇温脱離実験(TDS)を行い、重水素滞留挙動を評価した。また、高崎量子応用研究所の TIARA を用いて、6 MeV の Fe²⁺を 0.3 dpa まで照射した試料に対して、核融合炉内のプラズマ壁相互作用(PWI)を想定した高フラックスの He の影響調 べるため、3 keV の He⁺をフラックス 5. 0×10¹⁷ He⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス 5.0×10²⁰ He⁺ m⁻² まで照射し、DuET で照射した試料と同様に重水素滞留挙動を評価した。

さらに Fe、He 同時照射試料における欠陥形成 状態と水素同位体の深さ分布を Fe 単独照射試料 と比較するために、透過型電子顕微鏡(TEM)によ る観察と、DT ガス曝露実験及びβ線誘起X線計 測(BIXS)を行った。

3. 結果·考察

図1にFe、He 照射及びFe 単独照射試料におけ 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。Fe、He 照射試料とFe 単独照射試料を比較 すると、He フルエンスの低い場合、Peak 1 はほと んど変化しなかったが、He フルエンスが増加する



図1 Fe、He 照射 W における D₂ TDS スペクトル

と Peak 1 における重水素滞留量は大きく増加 した。図2に Fe、He 同時照射試料と Fe 単独 照射試料における転位ループの TEM 写真を示 す。Fe、He 同時照射試料では、Fe 単独照射試 料に比べ、転位ループの密度が少し増加したが、 He バブルは観察されなかった。転位ループに よる重水素の捕捉は 3.0×10⁴ dpa で飽和するこ とが報告されており、He フルエンスが低く He バブルの密度が小さいため、Peak 1 がほとんど 変化しないことが示唆された。一方で、Fe、 He 分割照射試料では、He フルエンスが高く、 He バブルが形成したため、Peak 1 の重水素滞 留量が大きく増加したことが示唆された。Peak 3 における重水素滞留量は Fe 単独照射に比べ、 Fe、He 照射試料では大きく減少した。

図3にDTガス曝露したFe、He同時照射W及 びFe単独照射WにおけるBIXSスペクトルを示 す。ArのKa線の計数率は深さ50 nm までに分 布しているTの濃度に、WのMa線の計数率は1 µmまでに分布しているTの濃度をそれぞれ示し ている。Fe、He同時照射試料ではFe単独照射試 料に比べ、ArのKa線及びWのMa線の計数率 が大きく減少した。この結果から、Heバブルの 形成するような高Heフルエンスの場合だけでは なく、低HeフルエンスであってもHeが水素同 位体の拡散を抑制するため、ボイドに捕捉される 重水素量が減少し、Peak3における重水素滞留量 が減少することが示唆された。

これらの結果から、高 He フルエンスでは He バブルの形成により、低温における重水素脱離量



図 2 Fe、He 同時照射 W 及び Fe 単独照射 W における 転位ループの TEM 写真



図3 Fe、He 同時照射 W 及び Fe 単独照射 W における BIXS スペクトル

が増加するが、拡散が抑制されることにより、ボイドなどに捕捉される重水素量が減少するため、高温での重水素脱離量が減少することがわかった。また、He フルエンスが低い場合でも、He によって重水素の拡散が大きく抑制され、高He フルエンスの場合と同様に、高温での重水素脱離量が減少することがわかった。 今後、欠陥濃度やHe フルエンスを変え、He 滞留及び照射損傷生成重畳効果についてより詳細に検討していく予定である。

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1) Shodai Sakurada *et al.*,"Impact of Annealing on Deuterium Retention Behavior in Damaged W", TOFE-22, August 21-25, 2016, Philadelphia, USA

2) Keisuke Azuma *et al.*, "Effects of carbon and helium simultaneous implantation on deuterium retention behavior for damaged tungsten" 第48回日本原子力学会中部支部研究発表会, December 14-15, Nagoya, Japan

[論文発表リスト]

1) Yasuhisa Oya *et al.*, "Recent progress of hydrogen isotope behavior studies for neutron or heavy ion damaged W", Fusion Engineering and Design,113 (2016) 211-215.

2) S. Sakurada *et al.*, " Annealing effects on deuterium retention behavior in damaged tungsten", Nuclear Materials and Energy, 9 (2016) 141-144.

高ひずみ速度負荷下における核融合炉材料の強度特性評価

Mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten and reduced activation ferritic/martensitic steels (F82H), under high strain rate loading

H.T. Lee¹, R. Kasada²

¹大阪大学工学研究科 Graduate School of Engineering, Osaka University ²京都大学エネルギー理工学研究所 Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Purpose

It is well known that material response depends on the rate of deformation or strain rate (d ϵ /dt). Specifically, the yield stress of BCC metals tends to be more rate and temperature sensitive in comparison to other lattice type. In this study, we examine the mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten (W) and reduced ferritic/martensitic steel (F82H), following high strain-rate loading ($10^3 < d\epsilon/dt < 10^6 s^{-1}$) at 300 K. The strain rates in this study are higher than those expected in magnetic fusion devices. Our investigations are thus more basic in scope, and focused on characterizing high-strain rate behavior of W and F82H under previously unexamined strain-rates, since no general quantitative framework presently exists for predicting high-strain rate behavior in materials.

2. Experiments



Fig. 1: Microscope/laser setup at Osaka U.

The experimental plan was as follows: (1) mechanical loading is performed by pulsed ~10 ns laser at Osaka U., (2) strain rate is calculated from measurements of free surface wave velocity and controlled by varying the sample thickness, (3) after laser irradiation, the mechanically loaded spot is probed by nano-indentation technique at Kyoto U. *In order to realize such experiments, the mechanically loaded spot and the probed spot by nano-indentation must be the same.* This requires position accuracy at the micro-scale level using two different devices. In H28 we focused on establishing the experimental technique to allow us to probe the same location.

Figure 1 shows a schematic of the microscope setup at Osaka U. A pump Nd:Yag laser (1064 nm) and probe He-Ne laser (633.8 nm) is focused onto a sample on a X-Y-Z stage using a high power microscope objective optimized for 1064 nm. The sample can be imaged using a CCD camera connected to a PC. For clarity, the details of the optical pathways and components are excluded.

Figure 2 shows an optical image of a W surface probed by nano-indentation collected using the microscope setup in Fig. 1. The matrix and characteristic shape of the Berkovich type indentation tip can be clearly seen. The length of the embedded side is ~17 μ m. Using the same microscope setup, a Nd:YAG laser microscope objective is swiveled into place using the nosepiece (turret). Figure 3 shows the microscope objective focused Nd:YAG beam (~25 μ m) on an imaging film surface. Due to the high power, the film has been damaged (dark triangle area) but the circular beam spot is clearly visible (white). The imaging area and scale in Fig. 3 is the same as the image in Fig. 2.



Fig. 2: Matrix of indentation spots. (Berkovich type tip)



Fig. 3: Nd: YAG beam focused using a microscope objective.



Fig. 4: Surface displacement during Nd:YAG irradiation measured through microscope objective.



Fig. 5: Surface displacement during Nd: YAG irradiation when properly aligned (not measured through microscope objective)

Finally, the probe He-Ne beam is aligned and the surface displacement and velocity is measured using a He-Ne probe laser (Polytec Vibrometer). Figure 4 shows the surface displacement during Nd:YAG irradiation as measured through the microscope objective. Positive and minus displacement corresponds to movement towards and away from the objective lens, respectively. The secondary y-axis plots the photodiode signal corresponding to the arrival of the pump Nd:YAG laser. The measured surface displacement in Fig. 4 is initially negative then positive. This is a clear indication that the He-Ne laser is not focused on the same spot as the pump Nd:YAG laser. If the two laser beams were exactly coincident, then the initial displacement should be positive due to thermal expansion. Representative data is presented in Figure 5 for correctly aligned pump and probe beams as a function of incident Nd:YAG laser energy. The misalignment arises due to the slight difference in focusing by the high power microscope objective of the 1064 nm and 633.8 nm wavelengths. Presently, we are working to overcome such misalignment issues.

3. Status and Outlook

Due to delays arising from overcoming technical difficulties in setting up the experiments, the research objectives has not been fully realized at the time of this report's submission (Jan. 31st 2017). However, technical difficulties are being overcome and it is anticipated that the experiments can be performed according to plan at least for W samples before the end of March 2017.

[口頭発表リスト]

H.T. Lee and R. Kasada, "Mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten and reduced activation ferritic/martensitic steels (F82H), under high strain rate loading", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 5-6th 2016, Kyoto (Poster)

核融合炉プラズマ・中性子照射環境下における タングステン中の水素同位体挙動

上田良夫¹, H.T. Lee¹, 上畑和樹¹, 山根貴大¹, 木村晃彦²

¹大阪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. 研究目的

本年度の研究では、TFGR-W(TiCやTaCを添加した微結晶粒W)のリテンションについて詳細に検 討し、原型炉でのリテンションの評価、及びその照射損傷によるリテンションの変化について、純Wと の比較を行った。これまでの研究で、純Wに比べてTFGR-Wは機械的特性に優れるものの、微結晶粒化 により粒界面積が大きいこと、及び添加物が水素の捕獲サイトとなることからリテンションが大きい ことが分かっている。しかしながら原型炉を視野に入れた場合は、炉壁温度が高く、炉壁のリテンシ ョンが少なくなるため、原型炉でTFGR-Wが使用できる可能性がある。そこで、これまでのデータに 基づいて、TFGR-Wを原型炉第一壁に使用した場合のトリチウムリテンションの評価を行い、さらに イオン照射損傷が加わった場合の捕獲サイトの増加分について、6.4 MeVのFeイオン照射したTFGR-W を用いて調べた。

2. 研究方法

重水素の注入については、阪大のイオンビーム装置 HiFIT を用いて実験を行った。DuET 装置を用いて 6.4MeV の Fe イオンを 573 K で照射し、約 1.8 µm の深さまで損傷を与えた。重水素吸蔵量については、昇温脱離法を用いて測定を行った。昇温は 0.1 K/s で行った。トリチウムリテンションの評価は TMAP7 シミュレーションコードを用いて行った。

3. 研究結果

(1) 微結晶粒タングステン(TFGR-W)の核融合炉環境下でのトリチウムリテンションの評価 トリチウムリテンションの評価の準備として、TMAP7コードで重水素の昇温脱離スペクトルをシ ミュレーションし、TFGR-Wに含まれるトラップサイトのトラップエネルギーを推定した。実験結 果として、六ヶ所の高密度プラズマ装置で重水素プラズマ照射後の、TFGR-Wの昇温脱離スペクト ルを用いた。比較のため、純タングステン(pure W)についても同様の実験・シミュレーションを行 った。トラップエネルギーを見積もった後、ITERおよび原型炉内の照射環境下でのトリチウムリテ ンションの評価を TMAP7コードで行った。今回は炉壁として第一壁を仮定した。これは、ダイバー タよりも第一壁の方が表面積は大きいことや、ダイバータの高い表面温度を考慮に入れると、トリチ ウムリテンションは第一壁が支配的になると考えられるからである。炉壁温度は、ITERで 573 K、 原型炉で 773 K と仮定した。照射条件は、入射エネルギー76 eV、フラックス 1.4×10¹⁹/m²s、タング ステンの厚さは 1mm を仮定した。

この結果より、TFGR-Wをプラズマ対向材料として使用した場合、トリチウムリテンションが増大するが、ITERの炉内制限値700gよりも低いレベルで収まることが分かり、原型炉での使用可能性が示された。また、高温になる炉壁にはW-TaCを使用した方が優位である。

(2) 照射損傷を与えた微結晶粒タングステン(TFGR-W)のリテンション特性

核融合炉内の14MeV中性子照射によってタングステン材料内部に生成する損傷(照射損傷)は、 水素同位体のリテンションを増加させることが報告されている。今回は、TFGR-Wについて、照射 損傷の影響を調べる実験を行った。また、比較のために pure W も使用した。

照射損傷の形成は、エネルギー6.4 MeV の鉄イオンの照射で模擬した (DuET, 京大エネ研)後、重水素イオンの照射を行った (HiFIT, 阪大)。損傷量が 1.4 dpa となるように鉄イオンのフルエンスを調整した。重水素イオンの照射条件は、エネルギー1 keV、フラックス 1×10^{20} m⁻²s⁻¹、フルエンス 1×10^{24} m⁻²、照射時の試料温度は 573 K であった。比較のため、損傷を与えていない試料にも、重水素の照射を行っている。

図1に、それぞれの試料からの重水素の昇温脱離スペクトルを示す。pure W の場合(図1(a))、 損傷の無い試料に比べ、損傷を与えた試料(1.4dpa)はピークが全体的に高くなっている。これは、損 傷を与えることで、試料に空孔やボイドなどのトラップサイトが形成されていることを示唆している。 これに対し、TFGR-W の場合(図1(b))、損傷を与えた試料(1.4dpa)でもピークは大きく増加しなか った。その理由として、TFGR-W の微結晶性(高い粒界密度)が考えられる。結晶粒界は照射欠陥 のシンクとして働くため、そのようなトラップサイトの形成が抑制されたと考えられる。

このことから、TFGR-Wをプラズマ対向材料として使用した場合、14 MeV 中性子によるトリチウムリテンションの増大は抑制される可能性があることが示唆され、(1)の結果とあわせて考えると中性子照射下でも、原型炉での使用できる可能性がある。今後は、深さ分布などを考慮してさらに精密な評価を行う予定である。



国際学会発表:

- (1) M. Oya, H.T. Lee, A. Hara, K. Ibano, M. Oyaidzu, T. Hayashi, Y. Ueda 「Effect of irradiation cycle number on Deuterium retention and blistering in Tungsten」 [21st International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices], P1-100, Pontificia Universita Urbaniana, Rome, Italy, May 30th - June 3rd, 2016 (Poseter presention)
- (2) M. Oya, H.T. Lee, K. Ibano, H. Kurishita, M. Oyaidzu, T. Hayashi, T.W. Morgan, G. De Temmerman, J.W. Coenen, A. Kreter, Y. Ueda 「Deuterium retention and melting behavior in Toughened, Fine-Grained Recrystallized Tungsten」 『26th IAEA Fusion Energy Conference』, MPT/P5-27, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 17th – 22nd October 2016, 2016

計算物質科学に基づく新規原子層物質の 物質設計と物性解明

岡田晋¹,岸本健¹,反町純也¹,古地健人¹,松田一成²

¹筑波大学数理物質系 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究では、次世代半導体デバイス、バレートロニクスデバイスとして注目を集めている、グラフ エンや遷移金属カルコゲナイド物質等の原子層物質に対して、そのネットワーク改変、原子/分子吸 着を行うことによる原子ネットワークのトポロジーデザインを密度汎関数理論に基づく理論解析によ りおこない、新奇な電子/光物性を有する原子層物質ナノ構造体の物質設計をすることを目的とする。 特に、新規機能創出と機能制御方法の理論的指針の提示を行い、真に目指すべき次世代光電変換素子 の要素構造の提示を行い、既存および新規の機能要素構造と組み合わせることにより、高効率なゼロ エミッションエネルギーシステムのシステムインテグレーションの指針提示を目指す。

2. CNT 薄膜中におけるナノ空隙に電界により誘起される特異な電子物性

カーボンナノチューブ(CNT)はその形状と得意な電子物性から 半導体デバイス、特にフレキシブルデバイス材料として注目を集 めている。CNT は実デバイス中において、マット状構造(互いに 絡まったシート状構造)を有し、デバイス中では、互いに交差し た薄膜構造を形成している。一般にこのような薄膜の交点におい ては、物質間の相互作用により、電子状態の変調が誘起されるこ とが期待される。この電子状態の変調は、デバイス構造中の CNT へのキャリア注入に影響を及ぼすことが予想される。ここでは、 このような薄膜構造を有す CNT を FET 構造中に埋め込み、対向電 極から電子/正孔の注入を行い、注入電荷の空間分布、誘起される 電界、さらに薄膜の静電容量の解析をおこなった。その結果、あ る種の CNT の組み合わせの下、CNT の電子構造の違いを反映し、 印加した外部電界に対して逆向きの電界が、CNT 間のナノ空隙 に誘起されることを明らかにした(図1)。この結果は、CNT 薄膜を用いた半導体デバイスにおいて、その界面構造の制御の 重要性を示したものである。

3. 炭化水素分子を用いた新しい磁性ナノネットワーク物質の 理論設計

炭化水素分子をレゴのブロックのように組み合わせること により、グラフェンと同じような電子物性、さらに奇妙な電子 物性を有する炭化水素ネットワークの理論設計を第一原理電 子状態計算の方法を用いて行なった。ここでは、フェナレニル と呼ばれる3個のベンゼン環が3角形状に並んだ炭化水素を 蜂の巣格子状に配置し、その間をフェニル(ベンゼン環)でつ ないだ2次元のネットワークを考えた。この炭化水素ネットワ ークは、非常にフェルミ速度の小さなディラックコーンを有す るゼロギャップの半導体で、かつ、ディラックコーンの上下に



図1、ホール注入により、(11,0) と(10,0)CNT間のナノ空隙に誘 起された逆電界。



図2,フェナレニルとフェニルを 組み合わせた2次元炭化水素ネッ トワーク。フェナレニル青線の蜂 の巣ネットワーク、フェニルが赤 線のカゴメネットワークを形成し ている。 カゴメ平坦バンドを有す特異な電子構造をフェルミレベル近傍に有する。また、ディラックコーンの 傾きが小さいことから、シートはフェナレニルユニットに局在したスピンによる、種々の磁性状態を 有することが明らかになった。

4. 発表リスト

[論文発表リスト]

- (1). K. Kishimoto, S. Okada, "Influence of the Defects on the Electronic Structures of Bilayer Graphene", Surf. Sci. 644, 18 (2016).
- (2). A. Yamanaka, S. Okada, "Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric field", Carbon 96, 351 (2016).
- (3). M. Maruyama, S. Okada, "Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots Embedded in h-BN Sheet", J. Phys. Chem. C 120, 1293 (2016).
- (4). A. Yamanaka, S. Okada, "Influence of electric field on electronic states of graphene nanoribbons under a FET structure" Jpn. J. Appl. Phys. 55, 035101 (2016).
- (5). J. Sorimachi, S. Okada, "Influence of fullerene cages on energetics of dipole moment of encapsulated water molecule", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 04EP02 (2016).
- (6). U Ishiyama, N.-T. Cuong, S. Okada, "Anomalous electrostatic potential properties in CNT thin films under a weak external electric field", Appl. Phys. Express 9, 045101 (2016).
- (7). K. Narita, S. Okada, "Geometric and electronic structures of corannulene polymers: Ultra narrow graphene ribbons with corrugation and topological defects", Chem. Phys. Lett. 650, 76 (2016).
- (8). A. Hasegawa, S. Okada, "Effect of structural deformation on carrier accumulation in semiconducting carbon nanotubes under an external electric field", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 045101 (2016).
- (9). T. Kochi, S. Okada, "Energetics and electronic structure of tubular Si nanoscale vacancies filled by carbon nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 055101 (2016).
- (10). K. Narita, S. Okada, Geometric and electronic structures of one-dimenisonally polymerized coronene molecules", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 06GF02 (2016).
- (11). K. Kishimoto, S. Okada, Electron-state tuning of bilayer graphene by defects", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 06GF06 (2016).
- (12). J. Sorimachi, S. Okada, "Electrostatic properties of fullerenes under an external electric field: First-principles calculations of energetics for all IPR isomers from C60 to C78", Chem. Phys. Lett. 659, 1 (2016).
- (13). T. Kochi, S. Okada, "Effect of an intersection of carbon nanotubes on the carrier accumulation under an external electric field", Appl. Phys. Express 9, 085103 (2016).
- (14). A. Yamanaka, S. Okada, "Energetics and electronic structure of h-BN nanoribbons", Sci. Rep. 6, 30653 (2016).
- (15). Y. Gao, T. Yayama, S. Okada, "Polar properties of a hexagonally bonded GaN sheet under biaxial compression", Appl. Phys. Express 9, 095201 (2016).
- (16). M. Maruyama, N.-T. Cuong, S. Okada, "Coexsistence of Dirac cones and Kagome flat bands in two-dimensional network of hydrocarbon molecules", Carbon 109, 755 (2016).
- (17). R. Taira, A. Yamanaka, S. Okada, "Electronic structure modulation of graphene edges by chemical functionalization", Appl. Phys. Express 9, 115102 (2016).
- (18). S. Furutani, S. Okada, "Electronic properties of pentaorgano [60] fullerenes under an external electric field", Appl. Phys. Express 9, 115103 (2016).

高性能ナトリウム二次電池開発のための 自極-電解質界面の構築

坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 道見康弘¹, 野平俊之², 萩原理加³

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

1. はじめに

時間帯により発電量が大きく変動する太陽光や風力などの再生可能エネルギーを有効に利用するに は、高性能な定置用蓄電池が必須である。Li 資源とは対照的にNa の資源は海水中にほぼ無尽蔵に遍在 するため、Na イオン電池 (NIB) は大幅な低コスト化が可能であり、その定置用蓄電池への応用が期 待されている。NIB 負極の先行研究の多くはハードカーボンに代表される炭素系材料に関するもので ある。ただし、その可逆容量は 300 mAhg⁻¹程度であり不十分なものであるため、従来の炭素系材料に 代わる高容量負極材料の出現が切望される。われわれはこれまでに LIB 負極開発において、その電子 伝導性の低さと Li 貯蔵時の体積膨張率の大きさから単体では取扱いの難しいケイ素 (Si) を無電解め っき法等により他の物質とコンポジット化させることで、Si が潜在的に有する高容量を 1000 サイクル の長期にわたって維持させることに成功している(坂口ら、特許第 5755246 号)。一価のアルカリ金属 が電荷担体として負極・正極内の活物質に吸蔵されることで充電・放電を行うという意味では、NIB は LIB と全く同じシステムである。そこで、われわれは LIB の負極開発で培ってきた知見を NIB に適 用し、種々の負極活物質の創製を進めてきた¹⁻⁶。

Na 貯蔵性元素であるスズ(Sn、理論容量:850 mAhg⁻¹)やリン(P、2600 mAhg⁻¹)は有望な負極 活物質であるが、充電時にその体積が元の約5倍にまで膨張し、これが充放電サイクル寿命を非常に 乏しいものとしている。これに対し、われわれはSnとPの化合物を用いるとこれらの単体を用いた場 合よりも長いサイクル寿命が達成されることを確認してきた⁴⁾。他方、電解質の専門家である所内研究 者の野平らは NIB 用正極にイオン液体電解液を用いることで優れた性能を実現してきた。そこで、本 研究では、Sn₄P₃負極にイオン液体電解液を適用し、その NIB 負極特性を調査した。

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 時間の条件でメカニカルアロイング処理を施すことで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 1.1–1.3 mg cm⁻² とした。 これを試験極とし、対極に Na 金属、イオン液体電解液として Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%、 C₃C₁pyrr: *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。比較のため、[C₂C₁im][FSA] (C₂C₁im: 1-ethyl-3-methylimidazolium) および Propylene carbonate (PC)を電解質に使用した試験も行った。充放電試験は、電流密度 50 mA g⁻¹、電位幅 0.005–2.000 V vs. Na⁺/Na、測定温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig.1はイオン液体電解液中における Sn₄P₃電極の放電(Na 脱離)容量の推移を示す。有機電解液を 用いた場合では、20 サイクルの時点でその容量がほとんど失われてしまうことがわかった。また、

[C₂C₁im][FSA]を用いた場合でも継続的な容量衰退が見られた。これに対し、[C₃C₁pyrr][FSA]を用いた イオン液体電解液では150 サイクルにわたり、ハードカーボン負極の可逆容量の2.5 倍に相当する800 mA h g⁻¹ もの放電容量を安定に維持する極めて優れた性能が得られた。このイオン液体電解液では 83.5%の初回容量可逆率が得られ、4 サイクル目で99.0%に達した。一方、有機電解液では初回こそ同 等の可逆率が得られたが、10 サイクル目以降大きく減少した。[C₂C₁im][FSA]では、初回可逆率は76.4% であり、それ以降も[C₃C₁pyrr][FSA]が示すような高い値に達しなかった。

有機溶媒や $[C_2C_1im]$ 系イオン液体を電解液に用いた場合に容量衰退が見られたのは、充電時にこれら が還元分解し電極表面に不均一な厚さの被膜を形成することで、Na 吸蔵一放出が局所的に起こり Sn の凝集とこれによる活物質層の崩壊が促進したためと推察される。他方、電気化学的安定性に優れる $[C_3C_1pyrr]$ 系イオン液体を用いると、還元分解が抑制されるため Sn₄P₃ 負極が高い電極性能を長いサイ

クルにわたり発揮できたものと考えられる。 これに加え、低い電位において $Na_{15}Sn_4$ 相からNaが脱離することで単体のSnが生じる際に Na_3P 相がそのマトリックスとして機能しSnの凝集を抑制でき、より高い電位ではSnが導電助剤となり電子伝導性に乏しい Na_3P 相の電極反応を促進したことが推察される⁴。以上の結果より、それぞれ単体で使用すると乏しいサイクル性能しか示さないSnとPについて、これらを化合物化させイオン液体電解液を適用することで高性能NIB負極に相応しい性能を達成できることが示された。



Figure 1 Cycle performances (closed symbol) and Coulombic efficiencies (open symbol) of Sn_4P_3 electrodes in ionic liquid electrolytes and organic electrolyte.

References

- 1) M. Shimizu, H. Usui, H. Sakaguchi, J. Power Sources, 248 (2014) 378.
- 2) M. Shimizu, H. Usui, K. Yamane, H. Sakaguchi et al., Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 10132.
- 3) M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, H. Sakaguchi, J. Alloys Compd., 640 (2015) 440.
- 4) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, 83 (2015) 810.
- 5) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 6567.
- 6) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, ACS Sustainable Chem. Eng., 4 (2016) 6695.

4. 本年度 発表リスト

- [1] 萩原理加,野平俊之,坂口裕樹ら,京都大学,鳥取大学,ほか2社,特許出願2016-036420,平成28年2月26日(申請時期の都合上,前年度報告書に記載できなかったため本報告書に掲載)
- [2] M. Shimizu, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Development of Na-Storage Inorganic Compounds and their Anode Properties for Rechargeable Battery", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 28 年 9 月 5 日, 京都大学 吉田キャンパス (招待講演)
- [3] K. Fujiwara, H. Usui, M. Shimizu, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Charge-discharge property of Sn₄P₃ anode in ionic liquid electrolyte for Na-ion battery", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 28 年 9 月 6 日, 京都大学 吉田キャンパス (ポスター発表)
- [4] 藤原康平,薄井洋行,清水雅裕,道見康弘,山本貴之,野平俊之,萩原理加,坂口裕樹,"ナトリウム二次電池用 Sn-P 電極の負極特性",第 57 回電池討論会,1D16,平成 28 年 11 月 29 日,幕張メッセ 国際会議場(口頭発表)

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,野上修平¹,福田誠¹,黄泰現¹,大野悟史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。これまで、製造プロセスの最適化や、合金元素添加、第二相分散等の材 料学的手法の適用により、転位や粒界といった照射欠陥のシンクを導入することで照射欠陥集合体の 形成を抑制できることを明らかにしてきた。加えて、さらに微細な結晶粒組織を導入することで、粒 界の脆化を抑制出来る可能性が示唆される結果も得られている。

本研究では、これまでの我々の研究により約 1.5dpa までの中性子照射でボイドスエリングを抑制で きることが示されているレニウム (Re) を添加した合金や、加工と熱処理で微細な組織を導入したカリ ウム (K) ドープWなどを対象として、その照射欠陥集合体形成の抑制効果が、核融合実証炉(DEMO) のダイバータで想定されている 10 dpa 前後の重照射領域まで有効かどうかについて、重イオン照射に よる照射欠陥集合体の形成や成長の挙動を調べることで検証し、耐照射性機構の解明とその機構が作 用しうる有効範囲(温度、損傷量範囲等)を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材として、(株)アライドマテリアル製の、粉末焼結及び熱間圧延によって作製された純 W、 W-1Re、W-3Reを使用、今年度は Re 添加の影響について調査を実施した。これらの材料は、900 ℃で 1 時間の応力除去熱処理済みである。イオン照射条件は、照射温度を 500 及び 800℃、はじき出し損傷 量を最大 8 dpa とした。照射したイオンは 18 MeV の W⁶⁺である。はじき出し損傷量は、SRIM2008 を 用い、はじき出ししきいエネルギーを 90 eV として算出した。はじき出し損傷量は試料照射面からの 深さ方向に対して均一ではなく、分布を持つため、表面からの深さ 0.5 µm におけるはじき出し損傷量 を本研究では公称値とした。イオン照射後、照射による硬さの変化を調査するため、ナノインデンテ ーションによる微小硬さ測定を実施した。試験は押込み深さ制御で実施し、はじき出し損傷を受けて いない領域の影響が生じないよう、圧子の押込み深さを 0.3 µm とした。一つの試験片に対して 30 点 測定を行った。試験は室温、大気中で実施した。

3. 結果·考察

図1及び2に純W及びW-Reのイオン照射前後のナノインデンテーション硬さ及び、イオン照射に よる照射硬化量をそれぞれ示す。照射硬化量には照射温度依存性が認められ、800 ℃に比べ 500 ℃で 照射した場合に硬化量が大きくなる傾向が認められた。照射硬化は 0.2–1 dpa で一旦飽和する傾向が認 められた。これらの傾向は純WとW-Re どちらの材料においても認められた。材料間の比較をした場 合、純Wに比べW-1%Re及びW-3%Reの照射硬化量が高くなる傾向が認められた。これはW-Re にお いて、照射前に固溶していた Re が照射中にクラスターを形成したことが原因の一つとして考えられる。 照射温度が 500℃の場合、Re 濃度が高いほど硬化量が大きくなる傾向が認められた。800 ℃で照射を した場合では、W-1Re 及びW-3Re の硬化量に顕著な差は認められなかった。

照射温度が 500 ℃で損傷量が 1 dpa 以上の領域では、純 W と W-3Re の硬化量の飽和が明確には認め られず、先述の Re クラスターの形成、成長挙動や、その他に材料製造時に導入された加工組織の変化

が影響している可能性がある。今後 TEM 等による微細組織解析を行うことで、照射硬化挙動のメカニズムをより詳細に明らかにできると期待される。



図1 自己イオン照射した純 W 及び W-Re のナノインデンテーション硬さ (左: 照射温度 500 ℃、右: 照射温度 800 ℃)



(左:照射温度 500 ℃、右:照射温度 800 ℃)

[口頭発表リスト]

- 黄泰現,福田誠,大野悟史,田畠恒紀,長谷川晃,野上修平,小沢和巳,谷川博康,"重イオン照 射による純タングステン及びタングステン合金の照射影響評価",第11回核融合エネルギー連合講 演会,2016/7/14-15,九州大学伊都キャンパス椎木講堂(ポスター)
- Makoto Fukuda, Akira Hasegawa and Shuhei Nogami, "Development of Tungsten Alloys with Improved Resistance against Irradiation and Recrystallization Embrittlement for Fusion Application", 2016 MRS Fall meeting and exhibit, 2016/11/27-12/2, Boston, MA, USA

マイクロメカニクスに基づく核融合炉炉内機器材料の 照射脆化メカニズムに関する研究

福田誠¹,長谷川晃¹,野上修平¹,笠田竜太²,土田航平¹, 黄泰現¹,田畠恒紀¹,大野悟史¹,梶島侑馬¹

> 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

次世代のエネルギー基盤の一つとして期待される核融合システムの炉内機器材料は、核融合反応に より生じた中性子の照射を受けて材料特性が変化することが知られており、この変化は機器信頼性や 寿命にも影響を及ぼす。中性子照射による特性変化は、はじき出し損傷により形成する照射欠陥集合 体と、核変換反応による核変換元素の生成等によって引き起こされる。そのため、炉内機器材料の健 全性および寿命の高精度な評価のためには、照射欠陥集合体や核変換元素生成の影響とそのメカニズ ムを個別に明らかにした後、両者の影響の重畳を考慮して実機における特性変化を評価する必要があ る。

しかし、先述の通り中性子照射では、はじき出し損傷と核変換が同時に起こるため、それぞれの影響を個別に評価することができない。一方、加速器によるイオン照射では、はじき出し損傷によって 形成する照射欠陥集合体のみによる材料特性・組織の変化を調査することが可能である。また、イオ ン照射には、短時間で多くの損傷を材料に導入することができるというメリットがある。一方で、イ オン照射による損傷導入領域は材料のごく表面部分に限られ、従来の小型試験片等を用いた機械特性 評価は困難である。

そこで、本研究では、イオン照射で損傷導入が可能なマイクロメートルオーダーの領域における超 微小試験片の作製及びその試験片を用いた特性評価技術を確立することによって、炉内機器材料の照 射脆化メカニズムを解明することを目的とした。

2. 実験方法

今年度は核融合炉の炉内機器であるダイバータやブランケットのプラズマ対向材料として期待されるタングステン(W)を対象として研究を実施した。供試材として、事前に熱処理を施した二次再結晶純Wを使用した。イオン照射に関しては、18 MeVのWイオンを800 ℃にて1 dpaまで照射した。

イオン照射中、試験片表面の一部にマスクをすることで、 照射領域と非照射領域の両方を有する試料を作製した。 その後、FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) / EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) に よって試料の結晶方位を調査し、FIB (Focused Ion Beam) 装置を使用して直径 1 μ m の柱状試験片を作製した。そ の後、フラットパンチ圧子を装着したナノインデンター で圧縮試験を実施した。試験中に荷重-変位曲線を取得 するとともに、圧縮試験前後の試験片形状を FE-SEM に より観察し、変形挙動を調査した。

3. 結果·考察

図1に FIB 装置により作製した圧縮試験用試験片の SEM 像を示す。試験片は直径 1 µm、高さ 2 µm のピラ ーである。圧縮試験時にフラットパンチ圧子がピラー以



図1 FIB で作製したピラーの SEM 像

外の部分に接触しないよう、ピラー周囲(直径 30 µm)は試料最表面から 2 µm(ピラーの高さと一致) 掘り下げた。図2に非照射材の圧縮試験結果を示す。押込み深さが20-40 µmの時点において、荷重-変位曲線の傾きに変化が認められ、この時点で試料が塑性変形したものと考えられる。塑性変形開始 時の押込み荷重は約0.44-0.48 mN であり、この時の圧縮応力は約560-610 MPa であった。試験後の ピラーの SEM 観察結果を図3に示す。この SEM 像より、ピラーがすべり変形したため、図2に示し たような荷重-変位曲線の傾きの変化が生じたものと考えられる。純 W の圧縮による降伏応力は文献 では1 GPa 前後とされており、本研究の結果は文献値より低い値となった。文献値は多結晶かつある 程度の体積を有する試験片により得られたものであることから、本研究で行った単結晶で粒界が無く、 かつサイズの小さい試験片を対象とした場合とは、変形の機構が異なるためにこの様な値の差が生じ たものと考えられる。照射材の試験結果に関しては、非照射材で認められた荷重-変位曲線の傾きの変 化が認められず、変位の増加に対してほぼ直線的に荷重が増加した。試験後のピラーの SEM 観察結果 からは、図3に示した通り、斜め方向にすべり変形が生じている様子は認められず、照射材と非照射 材では変形挙動が異なることが示唆される結果が得られた。一方で、イオン照射による損傷導入領域 は、試料表面から約2umであることから、ピラー全体には照射損傷が導入されているものの、ピラー 直下の土台となる領域は照射損傷が導入されていない。イオン照射によって W の硬さは増加している ことから、ピラーとその土台では硬さが異なり、その硬さの違いがピラーの変形挙動に影響している 可能性も考えられる。したがって、イオン照射材の圧縮試験による変形挙動を正しく評価するために は、ピラーとその土台の硬さの違いの影響の検討や、変形機構に関する考察を深める必要があると考 えられる。







図3 圧縮試験後のピラーの SEM 観察結果(右:非照射材、左:照射材)

核融合原型炉用酸化物分散強化型低放射化フェライト鋼の キャラクタリゼーション (同時照射実験によるスウェリング挙動の評価)

安堂正己¹,谷川博康¹,木村晃彦²,近藤創介²,藪内聖皓²,橋冨興宣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

低放射化フェライト鋼 (RAFM) は、核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材であり、 量研機構 (QST) では幅広いアプローチ(BA)活動を中心とした開発を進めてきている。これまでに 米国 HFIR 炉で F82H 鋼等の中性子照射データの取得を進めてきているが、照射時にヘリウムの生 成がほとんど見込めないことから、ヘリウムの影響についてはデュアルイオン照射実験等で調べて いく必要がある。そこで本研究では、同時イオン照射実験を用いて、F82H IEA 鋼及び酸化物分散 強化型フェライト鋼に関するボイドスウェリング挙動について調べることを主な目的としている。

2. 実験方法

供試材は、酸化物分散強化型フェライト鋼 J1 (Fe8Cr2WVTa-Y₂O₃) および F82H 鋼 IEA ヒート (Fe8Cr2WVTa) である。イオン照射実験は、エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研 究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して行った。デュアル照射は 6.4MeV Fe³⁺ イオン+1.0MeV He⁺イオンにて行い、He ビームについてはエネルギーディグレーダーを利用して、 試験片の中央部に行った。照射条件は、ボイドスウェリングが顕著と考えられる 470℃付近を中心 として、20dpa、~10⁻⁴dpa/s とした。なおヘリウムの注入量は核融合炉環境を考慮し、15appmHe/dpa とした。照射後試験は、量研機構内原型炉 R&D 棟の集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30µm×15µm 四方のミクロ組織観察用薄膜試験片を作成後、低エネルギースパッタ装置にて 仕上げを行い、200kV 透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) にてミクロ組織観察を行った。

3. 結果と考察

これまでの研究から、図1a)、b)に示すように 470℃、20dpa で照射された J1 材では、比較的高 密度の数 nm 程度のヘリウムバブルと、10 数 nm 程度のボイドが少量観察され、スウェリング量は 0.05%程であった。一方、F82H IEA 材においては、数 nm のヘリウムバブルから 30nm 程度までの 大きさのボイドが形成しており、スウェリング量は 0.3%であった。他方、量研機構の TIARA 施設 では、損傷速度~10⁻³dpa/s での評価を進めており、スウェリングの温度依存性をプロットすると、 図 2 のようになる。F82H 鋼においても 20dpa 程度の場合、Fe イオン照射のみでは有意なスウェリ ングは見られないものの、ヘリウム同時照射材では、スウェリングが生じはじめることがわかる。 また TIARA での結果の方が、スウェリング量が高い傾向にあるが、計算機シミュレーションの結 果によれば、損傷速度が低くなると、スウェリングのピーク温度が低下する傾向となるため、その 影響が生じている可能性はあるが、この点については今後の課題と考えられる。このような点を考 慮しても、J1-ODS 鋼の耐スウェリング特性は非常に優れていることが分かる。

4. まとめ

J1-ODS 鋼、F82H IEA、BA07 鋼のスウェリング挙動の評価を進め、スウェリングの温度依存性について評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

照射温度 470℃の同時照射条件(15appmHe/dpa)では、いずれの材料においてもキャビティ組織が 観察された。耐スウェリング特性は、F82H IEA 鋼に比べて、J1-ODS 鋼の方が優れていた。今後も 異なる損傷速度での比較を可能な範囲で実施して、スウェリングの損傷速度効果を明らかにしてい きたいと考えている。



図1 a) F82H IEA 材, b) J1-ODS 材の ミクロ組織観察結果

図2 スウェリングの照射温度依存性

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

・安堂正己他, "多重イオン照射による F82H 改良鋼のボイドスウェリング", 日本原子力学会春の 大会, 平成 28 年 3 月 28 日, 仙台(口頭発表)

・M. Ando, et al., "Characterization of Oxide Dispersion Strengthened Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel for DEMO Fusion Reactor", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 28 年 9 月 5-7 日, 京都, (ポスター発表)

・M. Ando, et al., "Void swelling behavior of multi-ion irradiated F82H", NuMat2016, Nov. 2016, Montpellier, (ポスター発表)

[論文発表リスト] 次年度以降に予定。

EPMA-SXES による中性子増倍材ベリライド中の 各相における化学状態分析

金宰煥¹,中道勝¹,笠田竜太²,小西哲之² 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

1. 研究目的

最近京都大学エネルギー理工学研究所に導入された電子プローブマイクロアナライザ附設型軟 X 線 発光分光装置(EPMA-SXES、Electron Probe MicroAnalyzer-Soft X-Ray Emission Spectrometer)は、リチ ウムやホウ素からの微弱な軟 X 線発光を極めて高精度かつ高感度に分析可能であり、原子力・核融合 炉材料として重要な軽元素の化学状態マップをマイクロスケールで構築可能なことが笠田らによって 報告されている。そこで本研究では、電子顕微鏡に付設した SXES を用いてベリライドの軟 X 線発光 スペクトルを詳細に調べ、これまでに実験的に明らかにされていなかった価電子状態に関する知見を 得ることを目的とした。

2. 試料合成及び実験方法

量子科学研究開発機構(以下、量研機構という)の独自で確立した ベリライドの合成技術であるプラズマ焼結法を用い、Ti系、V系ベリ ライド及び参考材としてBe試料の合成試験を実施した。Be₁₂Ti, Be₁₂V の化学両論値であるBe-7.7at.%Ti、Be-7.7at.%Vの組成の混合粉末を 1000度でプラズマ焼結を行った。ベリライド試料合成に関する焼結条 件としては、多様な化合物の相観察を行うためにTi系は1000度で5 分、V系は1000度で20分の焼結を行った。一方、Be合成においては、 800度20分のプラズマ焼結を行った。各試料について、図1に示す京 大側の保有するSXESを用いて化学(電子)状態分析を試行した。 EPMAの加速電圧は5keV、電流値は5.5×10⁻⁸Aで測定を行い、SXES 分光格子の測定エネルギー範囲は0.054から0.220keVで分解能は 0.22eVである。



3. まとめ

軟X線発光分光スペクトルは、京大エネ理工研に設置された EPMA-SXESを用いて測定した。比較のために、量研機構六ヶ所 核融合研究所に設置されたFE-EPMAであるJXA-8530F(日本電子) に搭載された従来型波長分散X線発光分光器(WDS)である LDE3Hを用いた測定も行った。図2に従来型のWDS(LDE3H)と 新たに開発されたSXESによって得られた純ベリリウムからの Be-Ka発光スペクトルを示す。X線ハンドブックに記載されてい るBe-Ka(1s-2p)のピーク値は、109.21eVもしくは 108.5eVとなっ ているが、SXESでは後者の値を示した。WDSによってもBe-Ka 発光スペクトルの検出は可能であるが、半値幅は広く、また高エ ネルギー側のS/Bが高いため価電子状態の変化を議論することは 難しい。一方、SXESでは、Be-Ka発光スペクトルの微細構造が 明瞭であり、ベリライドの化学状態分析が可能となるエネルギー 分解能を有していることが示された。









次はプラズマ焼結ベリライド中の各相のスペクトルを調べた。Ti系ベリライド中のそれぞれのBe-Ka スペクトルを図3に示した。純Beと比較すると、ベリライド相(Be₁₂TiおよびBe₂Ti)では111eV付近の 発光が減少する。合金中のBe相では111eV付近の発光が同様に減少する。これらの結果は、ベリライド ではBeのフェルミ端近傍(すなわち価電子帯)の電子密度が著しく低下していることを示していると 考えられる。

また、V系ベリライド中の各相におけるBe-Kαスペクトルを図4に示した。Ti系ベリライドと同様に 111eV付近の発光が減少し、価電子帯の電子密度が低下していることを示していることが分かった。こ の低下について、Beの2p,2s軌道電子が、TiやVへ移動したためと考えられる。この結果は、実験値と しては世界で初めて特定されたものであり、Be₁₂TiにおいてBeの2pバンドとTiの3dバンドの混成につい て報告されている過去の計算結果[1]と一致していることが分かった。本研究でのベリライドのおける このBe価電子の密度の低下は、これらのベリライドにおける耐反応性の低下の原因のひとつになる可 能性もあることから、今後第一原理計算によってベリライドの電子状態の計算研究を進め、測定結果 と比較を行うことによってベリライドの耐反応性と電子状態の相関を明確にする更なる研究を進めて 行きたいと考えている。

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

- Chemical state analysis of light elements in advanced neutron multiplier for fusion reactor blanket, Jae-Hwan Kim, Masaru Nakamichi, Ryuta Kasada, Satoshi Konishi, The 7th International Symposium to Advanced Energy Science –Frontiers of Zero Emission Energy -,
- 電子顕微鏡付設型軟X線発光分光装置によるベリライドの化学状態分析 (Chemical state analysis of beryllide by EPMA-SXES), 笠田竜太¹、小西哲之¹、金宰煥²、中道勝、第33回プラズマ・核融合学会 年会、2016.11.29~12.2、東北大学青葉山キャンパス

5. 参考文献

[1] S.M. Peng, Theoretical investigations on the structural, elastic and electronic properties of binary beryllides under pressure, Journal of Nuclear Materials 464 (2015)230-235

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,アリモフ・ウラジミール¹,弓弦一哉¹,蟹谷駿¹,近藤創介²,檜木達也²

¹富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

タングステン(W)は核融合炉のプラズマ対向材料候補として有望視されている。核融合炉の燃料 であるトリチウム(T)は水素の放射性同位体であり、万一の事故時においても環境中への漏えいを防 がなければならい。そのためには、真空容器内のT蓄積量を最小限に抑える必要がある。一方で、W が核融合反応生成物である高エネルギー中性子の照射を受けると、内部に格子欠陥が形成され、欠陥 の水素同位体捕捉効果により水素同位体の蓄積量が著しく増大する[1,2]。そこで、照射欠陥による水 素同位体捕捉機構を詳細に明らかにするとともに、水素同位体の蓄積を抑制する技術を開発する必要 がある。また、Wが中性子照射を受けると核変換により Re や Os が生成されるが、これら核変換元素 の影響も明らかにしなければならない。

申請者らは昨年度までにWおよびW-5%Re 合金試料に、複合ビーム材料照射装置(DuET)を用いて 6.4 MeV のFe イオンを 250~1000℃で 0.5 dpa まで照射し、D の保持特性を調べた。その結果、800℃ 以上の照射温度領域では、Re が存在することにより水素同位体捕捉サイト密度が2桁減少することを 明らかにした。陽電子寿命測定の結果等から、このように水素同位体捕捉サイト密度が低下したのは、Re が照射により形成される空孔型欠陥の消滅を促進するためだと考えた。

そこで今年度は、Re が水素同位体捕捉サイト消滅に及ぼす影響をさらに詳細に明らかにするため、 まず、高温照射と、照射後焼鈍の効果の違いを調べた。後者においては 250℃で Fe イオンを照射した 試料を 800℃で真空焼鈍したのち重水素を添加し、高温照射後の蓄積量と比較した。また、1000℃にお いて 0.1~5 dpa までの照射を行い、照射量依存性を調べた。

2. 実験

試料には 10×10×1 mm の W 板材 (Goodfellow 社製)および 10×10×0.5 mm の W-5%Re 合金板材 (アラ イドマテリアル社製)を用いた。これらの試料を機械的に研磨し鏡面に仕上げたのち、950℃で1時間 真空中において焼鈍し、研磨時に導入された歪を除去した。DuETを用い、一部の試料は 250℃におい てはじき出し損傷量が最大値を取る深さにおいて 0.5 dpa となるよう 6.4 MeV の Fe イオンを照射し、 そののち 800℃において 1 時間真空中で焼鈍した。また、他の一部の試料は 1000℃において 0.1 dpa、 0.5 dpa、5 dpa まで同様に Fe イオンを照射した。照射後の試料を 0.1 MPa の D₂ ガスに 400℃で 10 時間 曝露し、D を導入した。D の深さ方向分布を核反応法 (NRA) で測定すると共に、その蓄積量を昇温 脱離測定で評価した。NRA 測定はマックス・プランクプラズマ物理研究所との共同研究として実施し た。試料中の損傷量分布は SRIM2008 プログラムで計算した。

3. 結果および考察

図1に損傷量が最大となる深さ(およそ1.2 µm)におけるDの濃度をNRAで測定した結果を示す。 250~1000℃で高温照射した場合と、250℃で照射したのち800℃で1時間真空焼鈍した場合を比較している。250℃で照射した場合にはWとW-5%Re合金でD濃度は同程度であるが、先述のように照射温度の上昇と共にW-5%Re合金中のD濃度は著しく減少し、800℃以上の温度領域ではW-5%Re合金中のD濃度はWと比べ二桁以上低い値となった。これは成果論文[1]で述べているように、Reが照射により形成される空孔型欠陥の消滅を促進するためである。一方で、250℃で照射したのち800℃で焼鈍した場合には、焼鈍前と比べるとD濃度はやや減少しているが、800℃で高温照射した場合と比べると

高い値であった。また、Reの添加効果もほとんど見られなかった。以上のことから、高温照射下で起こる動的な過程が空孔の消滅および Re による空孔消滅促進効果に支配的な役割を担っていることが明らかとなった。図2に昇温脱離法で測定したWおよびW-5%Re 合金中のD 蓄積量の照射量依存性を示す。W 試料では照射量の増大と共にD 蓄積量も増えているが、W-5%Re 合金では顕著な増大は見られない。このことから、Re による水素同位体捕捉サイト形成抑制効果は高照射量においても維持されることがわかった。



図1 DuET を用いて 0.5 dpa まで 6.4 MeV Fe イオンを照射した W 試料および W-5% Re 試料中 の D 濃度 (ブラッグピーク深さにおける値)。 250~1000℃で高温照射した場合と、250℃で照 射したのち800℃で1時間焼鈍した場合を比較し ている。



図 2 W および W-5% Re 合金中の D 蓄積量の 照射量依存性(昇温脱離法による測定)。

参考文献

- [1] Y. Hatano et al., Nucl. Fusion, 53 (2013) 073006.
- [2] Y. Hatano et al., J. Nucl. Mater., 438 (2013) S114–S119.

[論文発表リスト]

- Y. Hatano, K. Ami, V. Kh. Alimov, S. Kondo, T. Hinoki, T. Toyama, M. Fukuda, A. Hasegawa, K. Sugiyama, Y. Oya, M. Oyaidzu, T. Hayashi, "Deuterium retention in W and W-Re alloy irradiated with high energy Fe and W ions: effects of irradiation temperature", Nucl. Mater. Energy, 9 (2016) 93-97.
- (2) V. Kh. Alimov, Y. Hatano, K. Sugiyama, S. Kondo, T. Hinoki, "Influence of displacement damages on deuterium retention in reduced activation ferritic/martensitic steels F82H and Eurofer97", Fusion Eng. Design, 113 (2016) 336-339.
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, 下村修潤², 松原正典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. 緒言

原子力発電の重要度の増大や将来の CO₂ゼロエミッションエネルギー源としての核融合炉への期待 エネルギー供給を支える技術の要求などに答えるための重要な技術課題として、厳しい照射環境に耐 える材料の開発が進められつつある。現在、材料強度変化などの予測を行う上では、中性子照射に伴 う欠陥組織発達の定量化が必要であり、これらのデータの蓄積も充実しつつあるが、硬化量を算定す る上で各組織要素の硬化因子の導出には統計的な根拠のみによる場合が多く、直接的に測定されてい ない。各組織要素の直接的な硬化因子を測定することにより計算機シミュレーションによる損傷組織 発達に適正な硬化因子の重みを加えることにより、高精度の定量的な組織硬化量評価が可能となり、 照射硬化・脆化による材料健全性評価手法の構築が可能となる。

本研究では、高速炉被覆管や核融合炉ブランケット材料で使用される合金が BCC 合金であるため BCC 純金属を用いた基礎研究に主眼を置き、BCC 純金属である Mo に He イオン照射を行い、転位の挙 動および照射欠陥との相互作用を微視的スケールで動的に観察できる TEM 内引張「その場」観察法を 用いることによって機械的性質と照射材の挙動観察から動的なパラメータを取得した。微視的欠陥であ るヘリウムバブルと転位の相互作用に着目し、転位運動に対するバブルの障害物強度因子を定量的に求 めることを目的とした。また、イオン照射による適切な損傷組織を選択し、バブルの運動転位に対する 障害物因子を挙動解析から求め、硬化機構の定量解析手法について検討した。

2. 実験

試料には、純モリブデンを 0.2mm 厚圧延材から、 11.5mm×2.5mm の形状に機械加工して、1373K で 2時間の熱処理をした。Tenupol-5 で電解研磨を行うことにより不均一な試験片の表面を均一化した。He⁺イオンを照射温度 1073K、加速電圧 190keV の条件にて、照射量 0.2dpa で照射した。ヘリウムバブルのサイズを大きくするため 1373K で 20 時間の追加熱処理した。 追加熱処理後 Tenupol-5 での電解研磨法にて試料を作製した後、TEM 内引張ホルダーEM-Z01297T を用い、透過型電子顕微鏡 JEM-2100TM で 200keV の加速電圧で常温にて引張試験を行いながら、試料薄膜内の転位運動の動的「その場」観察を行い、デジタル動画記録した。弾性理論を用いた線張力モデルにおいて、障害物強度αは、運動転位が障害物にピン止めされた際の臨界張り出し角φを測定することでα=cos(φ/2)にて表し



ZE28A-27

障害物強度のサイズ依存性を調べた。

3. 結果および考察

イオン照射モリブデン材においてバブル位置で ピニングされた運動転位のデピニング挙動につい ての連続写真を図2に示す。試料を TEM 内で引っ 張ることにより転位が運動をはじめ、張り出し角が 徐々に大きくなりある程度の張り出しに達すると ピン止めが外れて運動を開始する様子を観察。運動 転位がバブルにピニングされた転位の臨界張り出 し角度測定より障害物強度 α の評価を行ったとこ ろ図1に示すようなバブル径に対する障害物強度 の依存性を示すことが分かった。純モリブデンでは バブル径の増加に従って α が減少していると分か った。Kumar らは計算機シミュレーションにて、キ ャビティのサイズの増加に伴い、臨界せん断応力が 増加すると報告しているが本実験の結果はこの計 算機シミュレーションとは逆の結果となった。これ には転位がキャビティを切る際に起こる硬化が関 係していると考えられる。界面の表面積の増加に伴 う応力の増加値を考えると

$$\tau = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sqrt{\frac{f}{b^2 r}} \frac{\left(2b \gamma_s\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\mu}} \qquad (1)$$



図2:照射材(照射温度1073K+追加熱処理 1373K×20hour)における運動転位の挙動

となり、ここで b:転位のバーガースベクトル r:キャビティ径の半径 μ:剛性率 γ_s:界面の単位面積 当たりのエネルギー f:キャビティの占める体積と全体積の比である。式(1)はキャビティ径が大き ければτが減少する。すなわち、降伏応力と臨界張出角の関係式

$$\tau_e = \frac{\mu b}{L_f} \cos\!\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \tag{2}$$

 $\alpha = \cos(\phi_c / 2)$

より、キャビティ径の増加に従って障害物強度 α が減少することが考えられる。

(3)

しかし、剛性率を考慮した場合、一般的に界面の表面積の増加に伴う応力の増加よりも剛性率の違いによる応力の増加の方が大きくなる。

この考察を深めるためにはより多くのデータの蓄積が必要である。また、転位の挙動は剛性率に依存することから、母体の剛性率の影響についても具体的な調査を行う必要がある。

[発表リスト]

- 1. 下村修潤, 福元謙一, 鬼塚貴志, 東郷広一, "TEM 内引張「その場」観察法による純 Mo 中のバブル転位相互作用の実験的研究", 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 平成 28 年 9 月, 豊中市, ポスター
- 2. 下村修潤, 福元謙一, 鬼塚貴志, 東郷広一, 石神龍哉, 藪内聖皓, 木村晃彦"純 Mo 中の引張変形中 の微細組織解析による障害物強度因子の測定", 金属学会北信越支部講演会, 平成 28 年 12 月, 金 沢市

DNAー有機色素複合体を利用した

光・エネルギー変換システム

山名一成¹,高田忠雄¹,森井孝² ¹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

機能性分子がナノスケールで組織化された構造体は、効率的かつ方向性を持った電荷輸送を可能に することから、光応答デバイスや分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。その中で、化学

修飾や組織化によって機能性分子の集積・配列 を可能とする DNA は、優れた分子材料として有 望視されている。DNA 構造を基盤として、光吸 収、電子輸送機能を担う機能性分子を組織化する ことで、高効率な光エネルギー変換システムや光 反応システムの構築が可能となると期待できる (図1)。これまで我々は、光により開始される 方向性を持った電子伝達を実現するため、光応答 性有機色素としてピレンを、電子受容体としてニ トロベンゼンやブロモウラシルを選択し RNA/DNA に固定化して、光誘起電子移動におよ ぼす両色素の空間配列(距離や配向)の影響を定 量的に調べ、核酸の電子・ホール輸送に関する研 究を行ってきた。¹⁻³また、DNA-有機色素複合体 を構築する新しい方法を確立し、ペリレンジイミ ド・核酸複合体やジケトピロロピロール・核酸複 合体の作成を行ない、それらの光応答機能や光エ ネルギー変換能に関する研究を行ってきた。47

本研究では、核酸・有機色素共役体を用いた光 電変換システムの構築を目的として、DNA 構造 を利用した機能性色素集積体の構築法の確立、お よび有機色素を π-stack 構造中に組み込んだ光機 能性 DNA を表面修飾した電極の光電変換応答に 関する研究を行った。



図1. DNA 構造を利用した機能性色素集積体の構築 と機能発現



図2. DNA 構造を利用した機能性色素ペリレンジイ ミド (PDI) 集積体の構築

2. 結果と考察

DNA の塩基配列と構造を基にして機能性色素であるペリレンジイミド(PDI)を DNA 内に導入する手法の開発を行った(図2)。dU を有する DNA に対し、dU を特異的に除去する酵素(UDG)で処理することで abasic site (AP)を発生させ、その後、アミノ基を有する PDI と反応させることで、PDI を位置特

ZE28A-28

異的に導入することを行った。HPLC 及び MALDI MS による分析から、目的通り PDI が導入された DNA が高効率に作製できることが分かった。吸収 スペクトルや融解温度測定等から PDI は DNA 内に スタックしていることが示された。次に、dU を連 続させた配列を持つ DNA を用いて同様に反応を行 ったところ、予想通り PDI の二量体、三量体を持つ DNA が高収率で得られ、dU の配列に基づいて PDI 分子を DNA 内に導入できることが示された(図3)。

次に、PDI/DNA を修飾した電極の光応答性について調べた(図4)。Au-S 結合を介して DNA の単 分子膜を金電極上に構築し、光を照射した時の電流 強度を計測し、光電流アクションスペクトルを得た (図4b,c)。PDI 単量体,二量体の吸収スペクトル 形状に一致すること示され、PDI の光励起によって 電流が発生することが分かった。また、PDI 単量体 に比べて二量体では光電流が増強されることが示 され、スタックした PDI が光電流発生収率を向上さ せることが明らかになった。また、PDI の対面の塩 基対に強度が依存していることから、塩基識別のた めのバイオセンサーとしての応用が可能であるこ とが示唆された。

3. 結論

DNA の π-スタッキング構造中に PDI を効率良く 導入する手法を確立し、PDI を有する DNA の単分 子膜が光電流を生じることを示した。光電流強度は、 PDI の数と核酸塩基配列に依存することが分かり、 光デバイスやバイオセンサーへの応用が可能であ ることが示唆された。

References

- (1) Maie, K.; Miyagi, K.; Takada, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 13188-13189.
- (2) Takada, T.; Kawano, Y.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Kawai, K.; Majima, T.; Yamana, K. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4796-4799.
- (3) Takada, T.; Otsuka, Y.; Nakamura, M.; Yamana, K. Bioorg. Med. Chem. 2011, 19, 6881-6884.
- (4) Tsuto, K.; Nakamura, M.; Takada, T.; Yamana, K. Chem. Asian J. 2014, 9, 1618-1622.
- (5) Nakamura, M.; Tsuto, K.; Jomura, A.; Takada, T.; Yamana, K. Chem. Eur. J. 2015, 21, 11788-11792.
- (6) Nakamura, M.; Suzuki, J.; Ota, F.; Takada, T.; Akagi, K.; Yamana, K. Chem. Eur. J. 2016.
- (7) Takada, T.; Ido, M.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Yamana, K. ChemBioChem 2016, 17, 2230-2233.



図3. (a) PDI 集積体を有する DNA の(a) 吸収スペクトル及び(b) CD スペクトル。(c) PDI を導入した DNA の分子モデル



図4.(a) 光電応答を示す DNA 単分子膜を修飾した 電極の模式図。(b) PDI 単量体、及び(c) PDI 二量体を 持つ DNA 修飾電極の光電流応答。

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

軽水炉などの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。 これが、例えば、冷却水喪失事故、さらには過酷事故の際には熱履歴を受けると考えられるが、この 結果特徴的な微細組織を形成する。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であろう。加えて,硬さなどを通じて、炉内機器 の残存強度推定の手がかりにもなろう。この手法の可能性及び問題について検討を加える。

2. 実験方法

2.1 試料

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

2.2 照射

原子力機構の高崎研究所 TIARA 施設にて、10MeV の3 価の鉄イオンと、1MeV のヘリウムイオン を照射した。照射温度は主に 300℃とした。照射量は、主に鉄イオンによる弾き出し損傷量を 1dpa と し、ヘリウムイオンの量は、弾き出し損傷速度との関係で約10appmHe/dpaとした。 2.3 焼鈍

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

2.4 透過電子顕微鏡観察

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

結果及び考察

3.1 微細組織の像

図1に照射したままの微細組織を図1に示す。数密度に して、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できない状態である (他の試料も同様である)。

図2に750℃で、300秒、1000秒及び1800秒保持した 試料の微細組織を示すが、明瞭に焼鈍時間に従って、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 ことが分かる。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、焼鈍時間 300 秒、1000 秒及び 1800 秒の場合に、それぞれ、1x10²³





図2 焼鈍温度 750℃で、(a)300s、(b)1000s 及び(c)1800s 保持した試料の微細組織

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



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

3.2 欠陥集合体の密度及び大きさの変化

図3などの結果をまとめると(ここでは図示しないが)、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。特筆すべき点は2つあり、1つは、数密度-大きさの関係が、この温度範囲内では焼鈍温度によらず同一の関係に従うことが指摘できる(言い換えると、焼鈍温度が異なっても、焼鈍時間によっては、同一の「数密度-大きさ」値をとる)。さらに、このことからも分かるが、転位ループには、焼鈍中に収縮するものもある、と同時に成長するものもあり、これは転位ループの大きさによると考えられることである。転位ループの変化は、単純に原子空孔を吸収し上昇運動を生じた結果によるものでは無いと考えられるのである。

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。

バイオマスの高度利用に向けた細胞壁構造と リグニン構造との関係解析

松下泰幸¹,野村健太¹,青木弹¹,寺島典二²,光田隼¹,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

バイオマスの主要成分のうち、セルロースなどの多糖成分は、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。その理由として、化学構造の複雑さや細胞壁中での存在形態(多糖成分とどのように結合してい るのか)や不均一性(組織による化学構造の差異)の未解明が挙げられる。

これまでの共同研究おいて、我々はリグニンの選択的¹³C標識法とNMR 測定を組み合わせることに より、リグニンの化学構造を解明する強力なツールになることを報告してきた。昨年度の研究では、 芳香核5位¹³C標識コニフェリンを投与したイチョウを固体NMR測定に供することにより、天然状態 のリグニン芳香核5位炭素の結合様式に関する情報を得ることに成功している。しかしながら、通常 の測定方法では、固体NMR測定から定量性のあるデータは得られないとされていることから、今年度 はこの測定方法を修正することにより定量分析を試みたので報告する。

2. 実験方法

イチョウリグニンの選択的¹³C標識法

既報 ¹⁾ に従って調製した。

エンザイムリグニンの調製

新生木部を 500~800 µm 程度の厚さになるようにそぎ取り,アセトンおよび熱水で抽出した後,室 温で風燥した。ウィレーミルを用いて抽出済み新生木部を 100 メッシュの大きさに粗粉砕した後, Fritsch 社製遊星型ミルを用いてボールミル磨砕処理を行った。摩砕木粉を 7% LiCl/DMAc 溶液 (w/w) に溶かした後,多糖分解酵素(メイセラーゼ)を入れた酢酸バッファー (pH 4.8) に滴下した。40°C, 3 日間振とうした後,遠心分離により沈殿を回収,洗浄し,その後凍結乾燥させた。 固体 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:10 kHz, コンタクトタイム: 3~7 ms

[ring 5-¹³C] コニフェリン投与サンプルのスペクトルから非標識コニフェリン投与サンプルのスペクトルを差し引くことで、示差スペクトルを作成した。

CP/MAS 法を用いた定量評価方法

CP/MAS 法におけるピーク面積(磁化)は以下の式によって表される。

 $M = M_0 [1 - \exp(-T_{\rm CT}/T_{\rm CH})] \exp(-T_{\rm CT}/T_{1\rho}^{\rm H})$ (1)

M: 実験的に得られる磁化 M_0 : 理論的な最大磁化 T_{CT} : コンタクトタイム T_{CH} : 交差緩和時間 T_{10}^{H} : 回転座標系における ¹H のスピン-格子緩和の時定数

ここで T_{CH} << T_{CT} での条件を満たす場合,以下の式へと展開できる。

ZE28A-30

 $\ln M = -1 / T_{1\rho}^{H} \bullet T_{CT} + \ln M_0$ (2)

この式は $\ln M$ と T_{CT} の一次関数となることから、 T_{CT} とピーク面積のプロットを作成し、外挿法により 定量性のあるピーク面積値 M_0 を導いた。

3. 結果および考察

表1に式(2)から導き出した各ピークにおける定量結果を示す。なお、過去に液体 NMR 測定から導き 出した結果も示す。



表1.NMR 測定から導き出したリグニンの結合 単位定量結果

		Solid-state	Liquid-state*
Uncondensed	ether	13%	41%
Uncondensed	OH	ጊ 15%	28%
β-5		 26%	11%
5-5	OH	20%	4%
5-5	ether	27%	7%
4-0-5	OH	5%	9%
	ether	14%	-

* 過去の測定結果²⁾

図 1. [ring-5-¹³C]コニフェリン投与イチョウエンザイ ムリグニンの¹³C NMR スペクトル(示差スペクトル)

今回測定した固体 NMR 測定結果は,前回測定した液体 NMR 測定結果と比較して,非縮合型の割合 が低く,約 30%という値を示した。その原因の一つとして,エンザイムリグニン調製時におけるボー ルミル摩砕による β-O-4 型結合の切断と引き続く他の結合様式への変換が考えられる。

4. 今後

植物細胞壁は細胞間層、一次壁、二次壁など複雑な構造を有しており、そこに存在しているリグニンの構造も異なっていると考えられているが、これまで明確に差異を示した研究例は少ない。細胞間層には *p*-ヒドロキシフェニル核をもつリグニンが多く存在しており、リグニンの縮合型構造に大きく関与していることが示唆されていることから、¹³C標識した *p*-グルコクマリルアルコール (*p*-ヒドロキシフェニル核の前駆物質)を合成し、上述した手法によりリグニンの構造解析を進めている。

(参考文献)

- 1) N. Terashima et al., Holzforschung, 57, 485-488 (2003)
- 2) 松下泰幸ら, 第80回紙パルプ研究発表会要旨, 紙パルプ技術協会, pp106-109 (2013)
- 5. 成果発表「口頭発表リスト]
- 1) 松下泰幸,寺島典二,今村良教,野村健太,青木弾,西村裕志,渡辺隆司,片平正人,福島和彦, "¹³C 標識法を用いた細胞壁リグニンの構造解析,第21回高分子分析討論会",2016年10月20日~ 10月21日,名古屋,名古屋国際会議場

 2)松下泰幸,野村健太,寺島典二,青木弾,光田隼,西村裕志,渡辺隆司,片平正人,福島和彦, "選 択的¹³C標識法と固体 NMR 測定によるリグニンの構造解析",第 61 回リグニン討論会,2016 年 10 月 27 日~10 月 28 日,京都,京都大学

慣性静電閉じ込め装置における陰極内電位分布の研究

内海倫明¹, 增田開², 笹沼雅史¹, 遠井晨二¹

¹東海大学工学部 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 初めに

慣性静電閉じ込め核融合(IECF)装置はグロー放電により生じた重水素イオンの核融合反応を利用した中性子発生装置である。接地した真空容器に重水素ガスを充填し中心に籠状の陰極を設け、高電圧(-30~-100kV)を印加すると、ほとんどのイオンは陰極を中心に往復運動し、やがて核融合反応を起こす。イオンは結果として、陰極中心部に収束し、自らの電荷によって陰極内部の電位分布を歪めてしまう。IECFにおいて中性子生成頻度(NPR)はこの電位分布の歪みに大きく依存するので、実際にどの様な空間電位分布が存在するのかを確認することが懸案であった。吉川らはシュタルク効果を利用したレーザー誘起蛍光法(LIF;Laser-induced Fluorescence)をIECFに適用して局所電解計測を行い、センタースポットモードと呼ばれる高パービアンスにおける電位の2重井戸構造を明らかにした[1,2]。しかし、核融合に最適のスターモードと呼ばれる低パービアンスにおいて観測された電位分布は誤差が大きく、2重井戸構造の確認には至っていない。我々は、重水素イオンの電荷交換衝突からの発光スペクトルのうち、バルマー系列の一つである*H*_α(656.3nm)のドップラーシフトを観測して、陰極内部の電位分布の測定を行ってきた。また、京都大学では、陰極内部に陰極(高電圧)と同電位のプローブを開発し、陰極内部電位を直接測定することに成功している。そこで、平成28年度、京都大学のIECF装置の陰極内部の電位分布の測定を行い、プローブによる測定結果との比較を行う目的で京都大学のIECF装置における陰極内部電位のドップラーシフトによる測定を実施した。

2. ドップラーシフトによる電位測定

 H_{α} のドップラーシフトから陰極内部電位を決定した。陽極付近で発生した重水素イオンの運動エネ ルギーはエネルギー保存の法則から空間電位と同じである。イオン自身は発光しないが電荷交換衝突 をして発光する。したがって、 H_{α} のドップラーシフトを観測することで、イオンの運動エネルギーす なわち空間電位を間接的に測定した。励起原子散乱角は一定ではない。図1に示すように、弾性散乱 を仮定した。衝突径数b、原子の半径をR、入射イオンの速度をv、散乱後の励起原子の速度と散乱角



をそれぞれ v', θ とすると、 $v'\cos\theta = \frac{b^2 v}{4R^2}$ となる。観測されるドップラーシフトは衝突径数ごとの

ZE28A-31

v'cosθの重ね合わせと考えられ、これらの畳み込み積分を最小二乗法でフィットした。実験は京都大 学の IECF 装置で重水素およびヘリウムで印加電圧を 15kV から 50kV で動作し、ビューポートからレ

ンズ系を介して光ファイバーケーブルに導 入して分光器(StellarNet)により分光測定を 行った。図3は測定結果を表している。陰 極内部電位は印加電圧に比例して増加し た。また、ヘリウムと重水素のガスによっ て測定された電位は約2倍になった。今年 度は、レンズの取り付けおよび位置調整に 大半の時間がかかり、陰極内部を望む方向 にレンズを固定し、陰極内部分布を測定す ることはできなかった。レンズから陰極ま で約700mm あり、レンズ陰極内部のどこ から来た光を観測しているのを決めること



ができなかった。レンズの位置決めが、今後の課題である。

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

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

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

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

西村裕志¹, 永田一真², 岸本崇生³, 中村正治⁴, Qu Chen¹, 片平正人², 渡辺隆司¹

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

1. はじめに

木質バイオマスは、石油等の化石燃料を代替するものの一つとして有力視されている。木質バイオ マスの3大主要成分はセルロース、ヘミセルロース及びリグニンである。前2者はバイオエネルギー の産生、そしてリグニンは化成品の産生に適している。我々は木質バイオマスの構造と、同分解酵素 による木質バイオマスの物質変換を溶液 NMR 法で解析すべく、方法論の開発とそれを用いた解析を進 行させている^{1),2)}。リグニンはカーボハイドレート、特にヘミセルロースと共有結合で結ばれて lignin-carbohydrate complex (LCC)を形成している。木質バイオマスの分離過程・物質変換過程を確立し て有効活用を図る為には、lignin-carbohydrate (LC)結合の様式に関する知見が不可欠であるが、これま で十分な知見は得られていない。NMR 法は、木質バイオマスの構造解析において、他の手法では得ら れない詳細な情報を与える。昨年度我々は、天然木材中にエーテル型の LC 結合が存在する事を、モデ ル化合物に関する情報に頼らず、実験情報のみによって証明する事に初めて成功した³⁾。今年度は、天 然木材中にエステル型の LC 結合が存在する事を、初めて見出したので報告する。

2. 実験手法

ブナ材を粗粉砕しトルエン - エタノール抽出により脱脂処理を行った。次に酢酸カリウム溶液を用いて脱ペクチン処理を行った。ボールミルによる微粉砕後に溶媒抽出を行い、酢酸緩衝液下で糖分解酵素反応を行った。切断された多糖を除去し、メタノール抽出後の上清をLCC 濃縮画分とした。得られたLCC 濃縮画分について NMR スペクトルの測定を行った。NMR スペクトルの測定では直接結合した¹H-¹³C 相関を観測できる HSQC (Hetero-nuclear Single Quantum Coherence)スペクトル、2-4 結合離れた¹H-¹³C 相関を観測できる HMBC (Hetero-nuclear Multiple Bond Coherence)スペクトル、3D TOCSY (TOtally Correlated SpectroscopY)-HSQC スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

HSQC スペクトルの測定の結果、先行研究により知られていたα-エステル型 LCC (図1) モデル化 合物の α 位の化学シフトとよく一致したシグナルが観測された (図2)。次に、HMBC スペクトルの 測定の結果、 α 位のHからリグニンの S1 (シリンギルリグニンの1位)、S2、S6、 β 位、 γ 位の各 C \sim のロングレンジ相関が観測された (図2)。さらに α 位の H から糖 6 位のカルボニル炭素(169.4 ppm) \sim のロングレンジ相関が観測されたことから (図2)、HSQC スペクトルの測定において観測された α 位は確かに α -エステル結合由来であることが示された。さらに HMBC スペクトル、3D TOCSY-HSQC スペクトルの測定結果から糖 6 位のカルボニル炭素から糖 5 位、糖 4 位の H \sim O C-H ロングレンジ相 関も観測され、糖 5 位、糖 4 位、糖 2 位について HSQC スペクトル上において特定することができた。

ZE28A-32

また、糖3位由来のシグナルについては HSQC スペクトル上において2点を推定することができた。 以上から本 LCC 画分にリグニンのα位からエステル結合を介してウロン酸と結合したα-エステル型 LCC が存在することを示せた。一方、α位の H からグアイアシルリグニンへのロングレンジ相関は観 測されず、シリンギルリグニンへの相関のみ観測されたことから、α-エステル型 LCC を作るリグニン は何らかの理由でシリンギルリグニンのみであることが分かった。



2) Okamura, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kigawa, T., Watanabe, T., and Katahira, M. (2016) Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse components in solution. *Sci. Rep.6*, 21742.

3) 西村裕志、永田一真、岸本崇生、中村正治、Qu Chen、片平正人、渡辺隆司、平成 27 年度ゼロエミ 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, 2016.

5. 成果発表

[口頭発表リスト]

1) 山置佑大、永田一真、清石彩華、西村裕志、加納ふみ、村田昌之、大田ゆかり、渡辺隆司、永田崇、 片平正人、木質バイオマスにおける超分子構造とステレオ選択的な酵素反応及び核酸の in-cell NMR、 第 55 回 NMR 討論会、2016 年 11 月 16 日、広島国際会議場、広島

2) H. Okamura, K. Kamba, H. Nishimura, T. Kigawa, T. Watanabe, T. Nagata, M. Katahira, Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse compounds, and real-time monitoring of enzymatic reaction, The XXVIIth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, 2016年8月25日-18日、京都国際会館、京都

EPMA-SXES による高機能性トリチウム増殖材料の Li 蒸発挙動に関する研究

(Study on Li vaporization property of high performance tritium breeding material by EPMA-SXES)

佐々木一哉¹,新村潔人²,大谷由宇²,本多駿資³,笹島悠亮³,石川諒介³,

吉永昌史^{2,3},星野毅⁴,笠田竜太(所内世話人)⁵

¹弘前大学大学院理工学研究科,²東海大学大学院工学研究科 ³東海大学工学部,⁴量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所 ⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

ゼロエミッションエネルギーの一つとして待望される核融合炉の燃料製造に必要な高機能性トリチウム増殖材料のリチウム蒸発特性を把握するため、EPMA-SXES にてトリチウム増殖材料中のリチウムの価電子のエネルギー状態と蒸発挙動を評価する手法を探索する。

核融合炉の実用化には、高いリチウム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 高機能性トリチウム増殖材料の開発が必要である。従来の候補材料はメタチタン酸リチウム(Li₂TiO₃) であるが、よりリチウム原子密度を高くすることが期待できる材料の一つとして、化学量論比以上に リチウム原子を添加した Li_{2+x}TiO₃の研究開発が行われている。Li_{2+x}TiO₃は、高温・長時間使用環境下 においても水素還元されにくい等の化学的安定性を有する一方で、リチウム蒸発の速度が Li₂TiO₃から の蒸発速度よりも大きいことが予想されるが、その原因は解明されていない。これらの化学的安定性 は、格子中のリチウムの結合電子(価電子)のエネルギー状態に強く依存すると考えられる。格子間 原子としての存在が予測される過剰添加リチウムを含む Li_{2+x}TiO₃中のリチウム原子と標準組成である Li₂TiO₃中のリチウム原子の価電子のエネルギー状態を解明することは、トリチウム増殖材料の化学的 安定性の理解と向上のために必要である。さらに、位置情報との組み合わせたマクロな形状学的特徴 づけにより、焼結体として使用されるトリチウム増殖材料内のリチウム蒸発挙動の把握が可能となる。

軟 X 線発光分光(Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES)と電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer; EPMA)とを組み合わせた EPMA-SXES は、リチウムの価電子のエネ ルギー状態とマッピングの同時分析が原理的に可能な唯一のシステムである。そこで本共同研究では、 Li_{2+x}TiO₃およびLi₂TiO₃のリチウム原子の価電子のエネルギーを直接分析することで結晶格子からリチ ウムが抜け出るリチウム蒸発挙動の原因を解明する手法を探索する。

2. EPMA-SXES の原理と特徴

SXES は、電子顕微鏡等で元素分析に利用される蛍光 X のうち、束縛エネルギーが小さな浅い内殻電子準位へ価電子が遷移する際に放出される軟 X 線を高エネルギー分解能で分析する。価電子状態密度に関する情報が得られ、同時に複数元素の分析も可能である。EPMA と組み合わせた EPMA-SXES ではマッピング分析

表 1	SXES	の特徴
~ ~ ~		- I I I I I I I I I I I I I I I I I I I

AI SALS VIII A						
特長	SXES	EPMA(WDS)	EDS			
分解能	0.3 eV (Fermi端 Al-L)	8 eV (FWHM@Fe-K)	120-130 eV (FWHM@Mn-K)			
化学結合状態分析	可	可(主に軽元素)	不可			
パラレル検出	可	不可 (但し分光器の数分可)	可			
分光素子と検出器	回折格子+CCD	分光結晶+比例計数管	SDD			
検出器冷却	ペルチェ冷却	不要	ペルチェ冷却			
検出限界(Bでの参考値)	20ppm	100ppm	5000ppm			

も可能である。SXESの特徴を EPMA および EDS との比較として表1にまとめる。

ZE28A-33

3. 試料、分光分析装置および分析条件

試料として、国際熱核融合実験炉・ITER のために開発が進められている Li₂TiO₃ と Li_{2+x}TiO₃ (Li/Ti = 2.1/1 (mol))を用いた。分析装置の試料導入口に連結した窒素ガスで満たされたグローブバッグ中でペブルを乾式研磨し、水や酸素の吸着が生じない試料面を作製し、外気に暴露せずに分析装置内に導入した。分析装置としては、京都大学エネルギー理工学研究所の EPMA-SXES (FE-EPMA; JEOL JXA-8500F、SEXE; JEOL JS50XL (公称エネルギー分解能: 0.22 eV))を使用した。分析は、FE-EPMA 加速電圧を1.3 keV、3 keV、15 keV の三水準とし、分析エネルギー範囲を0.047-0.173 keV とした。分析時間は、複数検討した結果、十分なピーク強度を得る為に13 時間とした。

4. 結果

Li₂TiO₃およびLi_{2+x}TiO₃のペブル断面分析結果を図1に示す。図中には比較用として金属LiおよびLi₂Oの分析結果も掲載する。分析時間を検討した結果、13時間と長時間分析を行うことで図1に示すピーク強度を得ることができた。SXES分析では、価電子状態の分析に広く使われるElectron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) などに比べ検出効率が数桁小さいためである。

金属 Li と Li₂O では、それぞれ、価電子の 1s 軌道への遷移発光による 54 eV のピークと 49 eV のサ テライトピークが明瞭に観測された。一方、チタン酸リチウムではこれらのピークは観測されず、い ずれのチタン酸リチウムでも、これまでに報告されていないピーク(図中の黒↓)が 52.1 eV、57.3 eV、 67 eV、80 eV のそれぞれの付近に出現した。現在 TiO₂の分析によりチタン由来のピークの出現エネル ギー値の確認を進めているが、これらのピークはチタン由来であると推察している。(図中の白↓で示 した 127 eV 付近と 153 eV 付近のピークはチタン由来の可能性が高い。)つまり、Li 原子密度が比較的 小さいチタン酸リチウムでも、結晶格子中の主要なリチウム原子に由来するピークを SXES で確認で きることが判明した。

Li_{2+x}TiO₃中に過剰添加された リチウムは、金属原子(0価) として格子間に存在する可能性 も示唆されているが、今回の検 討では金属 Li 由来のピークは出 現しなかった。過剰添加リチウ ムの原子密度が小さくピーク強 度が小さい、そもそも孤立した 格子間原子は X 線を出せない、 あるいはチタンの一部が3価と なる電荷補償により2種類のチ タン酸リチウム内のリチウムの 価電子状態に大きな違いがない、 などが原因として考えられる。



金属 Li および Li₂O は C. Park (現 OST)の分析結果.

5. 本年度 発表リスト なし。

ナノインデンテーション試験法を用いた MEMS 用シリコンの機械特性評価に関する研究

中田隼矢¹, 笠田竜太²

1 岡山大学大学院自然研究科 2京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

近年、国内外で小型人工衛星の研究開発が活発に進められている。人工衛星小型化による大きな利 点は、打ち上げ費用と人工衛星自体の低価格化、そして複数の人工衛星の同時運用による観測範囲の 大幅な拡大等である。人工衛星の小型化を実現するために有効なのが、スマートフォン等で使用され ている微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems: MEMS)をセンサとして利用すること である。人工衛星には、その制御や観測のために、様々なセンサが搭載されているが、従来の専用設 計のセンサは高額であるため、開発費用増加の大きな要因となっていた。もし、民生用の MEMS をセ ンサとして利用できたならば、開発コストの削減,そして大幅な小型化の両立が期待される。一方で、 宇宙環境で MEMS を運用した場合、宇宙放射線による照射効果による性能劣化が懸念される。MEMS の主たる構造材料はSiであるが、その機械特性に変化が生じた場合、センサとしての当初の設計特性 を維持できない可能性がある。しかし、Si の照射効果と機械特性に関する研究例はごく僅かである。 そこで本研究では、照射効果による Siの機械特性変化評価を目的とし、イオン照射に伴う Siの機械特 性変化をナノインデンテーション試験法によって評価する。今年度はその初期検討として、単結晶 Si をナノインデンテーション試験に供し、その変形や破壊挙動を評価し、試験条件の最適化を検討した。

実験方法

本試験では、ミラー指数(100)及び(111)の単結晶 Si ウェハを用いた。ナノインデンテーション 試験には、Agilent Technologies 社製 Nano-Indenter G200 を用いた。その他、硬さ試験に伴う Si の破壊 挙動評価のためにミツトヨ製硬さ試験機 AAV-503、圧痕観察のため Zeiss 製 FE-SEM Ultra55 を用いた。 3. 実験結果

押込み荷重 0.2 kgf で実施したマイクロビッカース試験によって形成された圧痕の FE-SEM 観察結果 を図1に示す。本実験では、ビッカース型圧子の稜線に対してサンプル角度θを 0~45°の範囲で回転 させ、圧子稜線と結晶方位の破壊挙動依存性を調査した。各回転角度に対して6回ずつ試験を実施し た。サンプルの結晶方位は、紙面上側が(100)ウェハにおいては<110>、(111)ウェハにおいては<11 0>とした。(100) に対して *θ* =0°の試験では、多くの場合で微小なラジアルクラックのみが発生した が、1度だけ微小なラテラルクラックが発生した。一方で、回転角度を変えていくと、ラテラルクラ ックの発生は顕著になり、破壊したサンプルの剥離が生じた。(111) ウェハにおいては $\theta=0^{\circ}$ において も、6試験中5試験でラテラルクラックが発生し、0の変化に伴いラテラルクラックは大きくなり、剥 離や脆性的な破壊も生じた。図2に100mNで実施したナノインデンテーション試験結果を示す。サン プル角度は、バーコビッチ型圧子の稜線が $\theta=0^\circ$ になる向きとした。各サンプル6回の試験結果を示 しているが、全ての試験において除荷過程でポップアウトが観察された。これは、Si は負荷過程では 圧子直下の高静水圧によってダイヤモンド構造からβ-Sn 構造に相変態し、除荷過程では圧力解放によ って非晶質化し、その際の体積増加によって生じるとされている。また、両サンプルの試験結果を比 べると、(100)では試験結果のバラツキが少ないが、(111)では押込み変位にバラツキが生じた。図 3に両サンプルのマルテンス硬さの平均値とその標準偏差をエラーバーで示す。マルテンス硬さは (111)の方が僅かに大きくなったが、前述の通り標準偏差が大きくなった。これは、(111)の原子配 列は他の面と比べると原子が密集している領域があるため、ナノインデンテーションのような微小変 形が生じた場合は、変形領域の原子の粗密が圧子押込みの抵抗となって現れ、試験結果に影響をもた らしたと考えられる。一方で、押込み荷重100mNで試験を実施した場合は、明瞭なラジアルクラック

の発生が確認されたが、押込み荷重 30 mN で試験を実施した場合はラジアルクラックは発生しなかった。

以上の結果から、単結晶 Si の機械特性をナノインデンテーション試験で評価する際は、(100) に対して圧子稜線方向を<001>方向とし、かつ押込み荷重は 30mN 程度とすることによって、破壊の影響を抑えた,かつバラツキの少ない評価が実施できると思われる。本知見を基に、次年度は単結晶 Si のイオン照射による機械特性の変化をナノインデンテーション試験によって評価することを予定している。



図1 単結晶 Si の方位とマイクロビッカース試験圧痕による破壊挙動の関係



図3 マルテンス硬さと単結晶 Si の結晶方位の関係

RNA G-quadruplex を標的とした小分子化合物の開発及び 生体内エネルギー関連タンパク質の発現調整

勝田陽介¹, 佐藤慎一¹, 中田栄司², 森井孝²,

1京都大学物質-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

RNAはDNAからタンパク質が合成されるうえでの中継ぎの役割を果たしている。しかし近年、RNA は単なる中継ぎの役割のみならず、特殊な構造を形成することで、生体内で様々な機能を担っている ことが明らかになってきた。つまり RNA が作る高次構造を正確に把握することは、生命現象を解き明 かす重要な手掛かりになるのだ。

我々が着目している RNA G-quadruplex も RNA からタンパク質が作られる「翻訳」という反応に大きな影響を及ぼしているという事が試験管レベルの実験から少しずつ明らかになっている。しかし細胞の中の"どの遺伝子"の"どの位置"に RNA G-quadruplex が存在するかは偶然見つかったような例を除いてほとんど明らかになっていない。

このような背景から我々の研究グループではRNA G-quadruplex に結合する化合物を化合物ライブラ リーの中から探し出し、この化合物を魚釣りの"餌"のように扱うことで細胞の中の RNA G-quadruplex を見つける技術を開発するに至った。なお本研究支援においては、先行研究により見出した RNA G-quadruplex 選択的結合化合 RGB-1 を用いた RNA G-quadruplex の探索法に関して支援を頂いたことよ り、本報告書においては関連事案に関して記すこととする。

• レポーターアッセイによる RGB-1 の細胞内機能評価

我々は試験管レベルの評価により RNA G-quadruplex に対 して高い選択性を示す RGB-1 を見出すことに成功した。し かし、我々の目標は細胞内でも使用することが可能なツー ルを開発することにある。そこでまず、細胞内を用いたレ ポーターアッセイによりこの RGB-1 の機能評価を行った。 その結果図1に示すように RGB-1 はレポーター遺伝子の上 流に RNA G-quadruplex が存在する場合のみにおいて遺伝子 発現量を低下させていることが明らかになった。

● 内在性タンパク質に対する RGB-1 の機能評価

上記検討において、RGB-1 が細胞の中でも RNA G-quadruplex に 対して高い選択性を維持することが出来るという事が明らかにな った。しかし mRNA 及びタンパク質を過剰発現させた系による評価 であったため、実際の細胞の中で起きている現象とは少し異なる。 そこで第二段階として一つの遺伝子に焦点を当てて、細胞自身が発 現する mRNA・タンパク質発現に対する RGB-1 の影響を評価する ことにした。評価対象とした遺伝子は RNA G-quadruplex を有して いることが知られている数少ない例の一つである NRAS だ。

もし仮に我々の期待した通りの結果が得られるのであるならば、





RGB-1 は RNA G-quadruplex に対して高い選択性を有するため、RGB-1 の存在下で、NRAS タンパク質 発現量のみが減少するはずである。図 2 に示した結果はまさに我々が期待するものであった。

● 新規 RNA G-quadruplex の発見

上記結果により内在性 mRNA に対しても RGB-1 は効果を示すことが出来ることが明らかになった。 しかし、本当に RGB-1 がターゲットにしたのは NRAS 遺伝子の mRNA なのであろうか。申請者らは 本件を評価するため、エネルギー理工学研究所が有する CD スペクトル測定装置を利用して詳細な実 験を行った。その結果、今まで知られていなかった位置にも RNA G-quadruplex が存在していることが 明らかになった。

[口頭発表リスト]

勝田陽介・佐藤慎一・萩原正規・八塚研治・上杉志成, "RNA G-quadruplex 選択的化合物を用いた網羅的な RNA G-quadruplex の探索"第10回バイオ関連シンポジウム, 2016年9月, 石川県金沢市

[論文発表リスト]

Yousuke Katsuda, Shin-ichi Sato, Lisa Asano, Yoshitaka Morimura, Tomoyuki Furuta, Hiroshi Sugiyama,Masaki Hagihara and Motonari Uesugi,"A Small Molecule That Represses Translation of G-Quadruplex-Containing mRNA" Journal of the American Chemical Society, 138, 9037-9040,2016.

[受賞]

バイオ関連化学シンポジウム講演賞(日本化学会生体機能関連化学部会・バイオテクノロジー部会), 2016年9月,勝田陽介

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,荒木優祐²,藤井基晴³,

大垣英明⁴, 紀井俊輝⁴, 全炳俊⁴

¹九州大学大学院工学研究院 ²九州大学大学院工学府 ³九州大学工学部 ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

電子ビームやイオンビームは、医療をはじめとする様々な産業・応用分野において照射用として使 用されている。照射計画を高度化するためには、電子から物質へエネルギーが移行する素過程を解明 し定量化しなければならない。この際、一次電子の飛跡に沿って発生する二次電子の空間密度分布お よびエネルギー分布を表す微視的トラック構造の理解が不可欠となる。トラック構造の研究では、単 一電子照射下での実時間測定が有力な方法である。しかし、現在の電子加速器では単一電子取り出し は困難であり、ビーム電流を通常の強度よりも10桁程度弱め、電子1個1個を個別に操作するための 技術を新規に開発する必要がある。

本研究では、大強度電子加速器を用いて、単一電子の生成と制御をエネルギー・位置に関して精確 に行うための技術要素開発を行う。また、超高速結晶検出器を用いた電子計測技術を開拓する。本研 究の結果単一電子照射技術が実用化されると、電子による付与エネルギー測定が可能になるため、ト ラック構造の微視的研究が可能となる。さらに、電子相互作用の素過程研究の可能性が大きく広がり、 機能性材料の開発や生命科学の分野で新しい展開が期待される。

2. 方法

本研究では、エネルギー複合機構研究センター・自由電子レーザー発生用電子加速器 KU-FEL を用 いて実験を行った。実験の体系は、図1に示している。電子は高周波電子銃で 8.2 MeV まで加速した 後加速管まで導く。10 MeV 以上の電子を照射する場合は、加速管でさらに 40 MeV まで加速した。10



図1 実験装置

MeV 以下の電子を照射する場合は加速管中で電子を減速し、電子のエネルギーを目的のエネルギーに 調整した。以前は散乱体を図中 A の位置に入れてビーム強度を下げていたため、バックグランドが非 常に高かった。H26 年度からは散乱体は用いず、熱陰極高周波電子銃の熱陰極温度の調節とデフォー カスとの併用により単一電子照射条件を実現している。今年度はデフォーカスも弱めてバックグラン ドをさらに減少させた。B3 電磁石の前後にはコリメータを置き、エネルギー選択をする。電子エネル ギーは 5MeV から 40MeV までの 6 点とした。C の位置には LaBr₃(Ce)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 の大きさで、光電子増倍管からの信号はオシロスコープで読み取った。検出器一式 は、鉛ブロックとパラフィンブロックで作った遮へい体の中に置いた。ビーム取出しから照射までの ビームの散乱が波高スペクトルに大きく影響するため、照射体の近くまでダクトを伸ばすと共に取り 出し窓を薄くして、散乱を減らすようにしている。

3. 結果とまとめ

シンチレータ出力をオシロスコープで観測した結果を解析してLaBr₃(Ce)シンチレータ出力波高の分 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。LaBr₃(Ce)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)シンチレータ出力波高の結果を図2に示している。測定した エネルギー範囲において良い直線性が得られていることが分かる。

図3は40MeV電子入射に対するLaBr₃(Ce)シンチレータの波高スペクトルを、EGS5コードによる付 与エネルギーのシミュレーション結果と比較したものである。LaBr₃(Ce)のエネルギー分解能は十分高 く、波高スペクトルと付与エネルギー分布は良く一致している。バックグランドの影響は3MeV以下 に強く観察されるが、電子の信号とは十分に離れている。ビーム減弱におけるデフォーカスの寄与を 小さくしたためバックグランドは少なくなり、シールドの蓋は不要となった。





[発表リスト] なし

核融合炉プラズマ対向材料の特性に及ぼす照射効果

徳永和俊¹,尾崎浩詔²,栗下裕明³,松尾悟¹,徐虬⁴,荒木邦明¹,長谷川真¹,中村一男¹, 木村晃彦⁵,近藤創介⁵,橋冨興宣⁵,大村高正⁵ ¹九州大学応用力学研究所,²九州大学大学院総合理工学府,³東北大学金属材料研究所, ⁴京都大学原子炉実験所,⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉の第一壁・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 中性子及びへ リウムの照射により照射損傷を受け、その特性が劣化する。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材やその接合材料等に対して水素挙動、熱負荷挙動及び強度を調べる と共に、これらに対する中性子及びヘリウム照射の影響を高エネルギーイオン照射により模擬し、中 性子及びヘリウムの照射損傷の影響を明らかにする。本年度の研究では、熱負荷を受けた際に発生す るひずみ速度は熱負荷条件により異なるため、熱負荷速度依存性の基礎データを取得することを目的 として、引張試験に関してひずみ速度依存性を調べた。さらに、ダイバータ板の表面は、プラズマか らの熱負荷により再結晶化することも予想されるため、予め熱処理により再結晶化した試験片につい ても同様の試験を行った。これらに加え、衝撃試験及び曲げ試験も実施した。

2. 方法

引張試験の試験片は、ITER grade W の板材から、圧延面に平行な面から、圧延方向に平行な微小試 験片(L-R type)と圧延方向に垂直な微小試験片(T-R type)を切り出した。さらに、表面を機械研磨 し試験片として使用した。また、真空中で1800℃、1時間焼鈍することにより再結晶処理を行った。 微小試験片の形状は、平行部の長さ5.0 mm、幅1.2 mm、厚み0.5 mm である。歪速度は2 x 10⁴ s⁻¹、2 x 10⁻³ s⁻¹ 及び2 x 10² s⁻¹ で引張張試験を実施した。試験温度は、400℃、650℃、800℃、1300℃及び1600 ℃ で、で行った。引張試験後、破断した試料の破面や表面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察す ると共に、硬度測定を行った、

3. 結果

図1には、試験温度が800℃で、ひずみ速度が2x104s⁻¹の場合の未処理材及び再結晶処理材の応力 -ひずみ曲線を示した。未処理材に関しては L-R type の方が、わずかに引張強さ、降伏応力が大きく全 伸び量も大きい。また、再結晶処理を行うことで、引張強さと降伏応力は低下しているが、全伸び量 は未処理材と比較して5倍程増加している。これは、再結晶により結晶粒が粗大化すると共に結晶粒 内の転位密度が低下することにより軟化したものと考えられる。図2には、試験片が再結晶処理材で、 ひずみ速度が2x10⁻⁴s⁻¹、試験温度が800℃、1000℃、1300℃及び1600℃の場合の応力-ひずみ曲線を示 した。試験温度が上昇するにつれて、引張強さと降伏応力は減少しているが、全伸び量に関しては、 大きな差はない。再結晶化に伴い粒界脆化が起こることが知られているが、高温では、粒界における 脆性破壊が発生するよりも粒内での転位のすべり変形が優先されたものと考えられる。図3には、未 処理材の場合で、ひずみ速度を、 $2 \times 10^4 s^{-1}$ 、 $2 \times 10^3 s^{-1}$ 及び $2 \times 10^{-2} s^{-1}$ と変化させた場合の応力-ひずみ 曲線を示した。試験温度は800℃である。引張強さに関しては50 MPa 程の差はあるが、大きな違いは ない。ただし、ひずみ速度が大きくなるにつれて、全伸び量が数%ずつ増加している。図4には、再 結晶材の場合で、ひずみ速度を、2x10⁴/s及び2x10⁻²/sと変化させた場合の応力-ひずみ曲線を示した。 引張強さに関しては 50 MPa 程の差はあるが、大きな差はない。ただし、ひずみ速度が大きくなるにつ れて、他の場合と同様に全伸び量はやや増加している。今回の試験条件ではひずみ速度依存性が比較 的小さいため、Wダイバータ板において、対応する非定常熱負荷時などの短時間に温度勾配が発生し てもその影響は小さいものと予想される。



4. 本年度発表リスト

[口頭発表リスト]

・K. Tokunaga, K. Araki, S. Matsuo, M. Hasegawa, K. Nakamura, H. Osaki, H. Kurishita, A. Kimura, S. Kondo, O. Hashitomi, T. Ohmura, Radiation effects on properties of plasma facing materials in fusion reactor, The 7th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Frontiers of Zero Emission Energy ~, 2016 年 9 月 5 日~9 月 7 日、京都(京都)(ポスター)

・徳永和俊、尾崎浩詔、栗下裕明、松尾悟、山崎正徳、荒木邦明、長谷川真、中村一男、タングステンの強度特性に及ぼすひずみ速度と再結晶の影響、日本原子力学会 2016 年秋の年会、2016 年 9 月 7 日~9 日、久留米シティプラザ(福岡)

Rural Electrification by Renewable Energy in Sarawak, Malaysia

Che Hang Seng¹, Hideaki Ohgaki², Nasrudin Abd Rahim¹, Hew Wooi Ping¹,

¹UMPEDAC, University of Malaya ²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

This project aims to study the energy usage pattern and lifestyle before and after rural electrification of rural community in interior Sarawak, Malaysia. Several rural villages in Sarawak, where some of the villages received electrifications via renewable energy sources, particularly solar energy, while some others remained unelectrified due to their more remote geographical locations. This project will study how are the energy usage pattern and living life style of the villagers under different rural electrification scheme. Based on the findings on the differences and similarities between the energy usage pattern and life style of the villages under different rural electrification schemes, the more effective approach of implementing rural electrification can be deduced.

2. Research Progress



Figure 1 : Procedure of the research

Figure 1 shows the research procedure of this project. The villagers' energy demands/usage patterns and their quality of life (QOL) have been studied by interview. QOL is measured by Health, Education, Personal Activities, Political voice and governance, Social connections, Environmental conditions, Personal insecurity [1]. In this survey the Wisconsin QOL indicators [2] was used as the questionnaire which consists of General Satisfaction Level, Activities and Occupations, Psychological Well-Being, Symptoms/Outlook, Physical Health, Social Relations/Support, Money, Activities of Daily Living, Goal Attainment. We also added some energy-related questions to assess the villages' energy access improvement. Then based on the energy demand, renewable energy resource condition, and available budget, the renewable energy system has been designed, optimized, and will be implemented. After electrification, we will continue villagers' interview to monitor how their QOL will be increased.

So far, four Iban villages have been surveyed and interviews have been conducted, namely Menangkin, Tabong, Jenggin and Kampung Sungai Merah. The first two villages are in the process of being electrified through extension of power grid while Jenggin have been provided with standalone PV solar systems. Kampung Sungai Merah has not received any form of electrification, and will be electrified using standalone solar system in this project. Fig.2 shows the electrification scheme of 4 studied villages.

3. Result

Based on the survey conducted so far, the following findings have been made in villagers' QOL:

- Most of the villagers (75%) has received education only up to primary school level
- Their incomes are lower than average (RM 3,831/month)
- 90% villagers are satisfied their lives
- Thinking importance to connect with neighbors, and are in good health/mental conditions.
- Personal activities, i.e. watching movies or going for shopping, are at very low level because their access to transportation is very poor.



Fig.2 Electrification schemes of 4 villages

Apart from the quality of life, the electricity consumption pattern will be monitored to understand how the rural electrification schemes changes the way the rural communities consume electricity, and how the change in electricity consumption pattern is beneficial to the communities.

4. Conclusion

We have collected interview from 4 villages. The QOL analysis shows a typical mono-culture style. According to the survey, a PV-diesel hybrid system has been proposed and will be installed until end of this fiscal year. The aims of the project are:

- to study the energy usage pattern and lifestyle before and after rural electrification of rural community in interior Sarawak, Malaysia,
- to find the effective approach of implementing rural electrification by survey on the differences and/or similarities between the energy usage pattern and life style of the villages under different rural electrification schemes.

One of the most critical issues of rural electrification scheme is always its sustainability. Over the years, many projects have been rolled out by the government or NGOs to provide electricity to rural communities, but a large portion of the systems tends to breakdown soon after the external support ended. It is anticipated that the finding from this project can provide better understanding on the impacts of rural electrification schemes to rural communities and methods to improve the sustainability of such schemes.

References

[1] J. E. STIGLITZ, A. SEN, and J-P FITOUSSI, "Report by the Commission on the Measurement of Economic Performance and Social Progress".

[2] M.A. Becker, B.R. Shaw, and M.L. Reib, "QUALITY OF LIFE ASSESSMENT MANUAL"

[Oral Presentations]

Hideaki OHGAKI, "Introduction of International Collaboration Research on Renewable Energy, JASTIP-WP2", The 4th IET International Conference on Clean Energy and Technology (CEAT) 2016, Nov.14,2016. Hideaki OHGAKI, "Invitation to Japan-ASEAN international collaboration platform, JASTIP", 2016 AUN/SEED-Net Regional Conference in Energy Engineering,, Nov.24, 2016

核融合炉用低放射化フェライト鋼の照射損傷モデリング

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(RAFM)は、核融合炉ブランケット構造材料として開発が進められている。 ブランケット構造材料に求められる工学的重要課題の1つに、14 MeVの核融合中性子照射による材料 の特性・形状変化である照射効果の予測が挙げられており、とりわけ、核変換反応で生成するヘリウ ムや水素原子による材料劣化の促進作用(ヘリウム効果、水素効果)が懸念されている。有効な核融 合照射場が存在しない現時点において、材料照射データは、原子炉やイオン加速器などのいわゆる代 替照射場で取得されている。しかしながら、それらの代替照射場と核融合照射場とでは、原子はじき 出し欠陥導入速度(dpa/s)やヘリウム生成速度(appmHe/s)などの照射パラメータ値がオーダーレベ ルで異なっていることから、照射量(dpa)を揃えるなどしても両者の材料照射データが同じにはなら ないことが予想される。従って、既存の材料照射データを核融合原型炉の材料設計や寿命評価に有効 に利用するためには、材料挙動の照射場依存性を機構論的に明らかにすると共に、それに基づく照射 効果の予測技術の確立が急務である。

本研究では、RAFM のラスマルテンサイト組織を対象とし、照射下での欠陥集合体形成におけるへ リウム効果を理論的に明らかにするための基盤モデルの開発を目的とする。

2. 手法

照射によって生成する代表的な2次欠陥(欠陥集合体)である転位ループ(自己格子間原子集合体) 及びヘリウムバブル(ヘリウム・空孔集合体)を対象とし、欠陥集合体形成におけるヘリウム効果を 理論的に評価した。具体的には、まず、分子動力学計算結果を連続体スケールへと拡張し、欠陥集合 体の熱的安定性の指標である点欠陥結合エネルギーを集合体サイズなどの関数として導出した。とり わけ、ヘリウムバブルについては、サイズ(バブル中の空孔数)だけでなく、組成比(バブル中の空 孔に対するヘリウムの数の比:バブルの「内圧」に相当する指標)の関数として記述している。これ により、MD 計算では解析が困難なさまざまなサイズや内圧のバブルに対する結合エネルギーについ ても、サイズと内圧を指標として一義的に算出できるようにしている。

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、幅広い温度範囲(550~750 K)のもと、原子はじき出し欠陥導入速度 を 10⁶ dpa/s に固定し、ヘリウム生成速度が 0, 10⁻⁷, 10⁻⁵, 10⁻³ appmHe/s の 3 条件下での欠陥集体形成にお けるヘリウム効果を調べた。尚、10⁻⁶ dpa/s 時での 10⁻⁷, 10⁻⁵ appmHe/s はそれぞれ HFIR, DEMO 炉の照射 条件に相当する。

結果・考察

図1は、反応速度論計算より得られたボイドスエリングの照射条件依存性をプロットしたものである。ヘリウム生成速度 P_{He} =0 appmHe/s でのバブルは、ボイド (ヘリウムなしのバブル) と定義する。 図より、ボイドスエリングは温度や P_{He} に強く依存しており、それぞれの P_{He} において固有のピーク 温度を有している。また、P_{He} の増加に伴ってスエリングの絶対値が大幅に上昇するとともに、ピー ク温度は高温側にシフトしている。これは、ボイドに捕獲されたヘリウムが、バブルからの空孔流出 を抑制することでボイドの熱的安定性が向上し、その結果、比較的高温環境下においてもボイドの核 生成が促進されることが原因である。さらに、バブルの数密度(濃度)と平均サイズ(バブル中の空

孔数)について調べたものを図2に示す。バブルの個数が増えるに連れて平均サイズは小さくなって おり、反対に個数が少なくなるに連れて平均サイズは大きくなっている。これは、バブルの個数とサ イズの積が比較的高い状態においてスエリングが最も顕著になることを示しており、模擬照射実験の 結果と類似の傾向であることを確認した。



4. まとめ

本研究では、分子動力学計算で取得した系統的な欠陥エネルギー情報に基づいて欠陥集合体臨界核 を照射条件に応じて理論的に定義する核生成モデルを考案するとともに、それを反応速度論解析に適 用することで、RAFM 中の集合体形成の長時間カイネティクス評価モデルを構築した。これにより、 ボイドスエリング挙動におけるヘリウム効果の基礎的知見を獲得した。今後は、欠陥集合体形成挙動 の照射パラメータ依存性の系統的評価が必要となる。

[口頭発表リスト]

- 濱口大,安堂正己,谷川博康,渡辺淑之,他6名,「幅広いアプローチ(BA)活動における低放射化フェライト鋼の核融合中性子照射効果予測技術開発について」,第11回核融合エネルギー連合講演会,2016年7月14-15日,九州大学伊都キャンパス(ポスター)
- Y. Watanabe, K. Morishita, T. Nakasuji, "Modeling of irradiation damage on microstructural evolution of RAFM steel for fusion application", 7th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero Emission Energy-, 5-7 September 2016, Kyoto, Japan (ポスター)
- Y. Watanabe, K. Morishita, M. Ando, H. Tanigawa, , The Nuclear Materials Conference (NuMat2016), 7-10 November 2016, Montpellier, France (ポスター)

真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

板倉隆二¹, 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

元素および同位体の分離や廃炉処置における切断技術、残留物質や大気のモニタリングなど、原子 カ分野において、レーザーの重要性が益々増している。我々は、それら応用利用の基礎にある化学反 応や物性を支配する根本的な要因である電子ダイナミクスの解明を目指し研究を進めている。超短パ ルスレーザー技術の著しい進歩に伴い、高次高調波発生を利用して真空紫外パルスが容易に得られる ようになった。高強度レーザー場を用いて電子励起ダイナミクスを制御できるようになれば、反応を 自在に操り、新規物質創成などが期待できるが、電子ダイナミクスを実時間で観測し、その理解をも っと深めることが必要である。そのためには真空紫外パルスを用いた時間分解光電子分光や過渡吸 収・反射分光が有力な手法である。

超高速分光にとって位相も含めたパルス波形計測が不可欠である。しかし、現状は、一部の最先端の研究室でしか実現できない高度な装置が必要おり、多くの研究者が超短真空紫外パルスを利用できるようにするためには、より簡便な方法が必要である。本研究は、高強度フェムト秒レーザーパルスによって生成したプラズマミラーを超高速光スイッチとして用いて、真空紫外パルスの波形計測法であるプラズマミラー-周波数分解光ゲート法(PM-FROG)の開発を行う。また、強レーザーパルスによって生成するプラズマミラー自体についても、その生成過程における電子励起・緩和ダイナミクスを時間分解反射分光法によって明らかにすることを目指す。

2. 実験

チタン・サファイアレーザーからの出力パルス (795 nm, 80 fs, 10 Hz, 最大 7 mJ/pulse) を真空中に てパルス噴射された Xe ガスに集光し、高次高調波発生を行った。同軸で進行する高調波および基本 波(ω) は、誘電体多層膜ミラーにより 5 次高調波 (5 ω , 160 nm) のみを反射させ、透過した ω および他 の高調波のうち ω のみをは 800 nm 近傍に反射率を持つ多層膜ミラーによって選別した。並進ステー ジによって ω に光学遅延を付け、160 nm 反射用の多層膜ミラーを用いて、再び、 ω と 5 ω を同軸に 合流させた。並進ステージ直前に設置した絞りにより ω の強度を調整した。2 次元移動ステージに取 り付けた溶融石英基板に ω と 5 ω を集光し、反射された 5 ω を瀬谷波岡型分光器の入射スリットへ と導いた。スリットは 100 μ m 幅とし、分光器出射口には MCP、フォスファースクリーンを設置し、 スクリーン上の像を CCD カメラによってレーザーショット毎に計測した。得られた 2 次元画像の横軸 が波長に対応し、縦軸は空間座標(縦方向)となる。

3. 結果と考察

高調波発生において、封じ切りセルの代わりにパルスバルブを導入し、差動排気へと変更すること によって、真空紫外パルスにとって透過媒質の存在しない実験系となった結果、図1に示すように、 フーリエ変換限界 に近い13 fs (FWHM) の5次高調波(5ω)パルスを得ることができた。解析プログ ラムの更新も行い、プラズマミラーの反射率については、反射率の増加分だけではなく、励起前の溶 融石英のフレネル反射も含めた反射率を求められるようになり、励起電子密度の定量的な評価が可能 となった。

さらに、反射率の空間依存性を得るため、2次元画像の空間座標に関する分布にも着目し、データ 解析法の改良を進めた。シングルショット測定された2次元画像の縦方向について、領域を区分し、 それぞれの領域において真空紫外スペクトルを抽出し、時間遅延の関数としたスペクトルグラム、す なわち、PM-FROG 画像を作成した。各空間領域の PM-FROG 画像に対して、再構築計算を行ったと

ころ、5ωのパルス波形は空間位置に よってほとんど変わりなく得られた。 一方、非励起表面のフレネル反射率 に対する反射率の増加比率について は、空間中心部が最も大きく、外側 になるにしたがって反射率の増加率 が小さくなることが観測された。波 長が短い 5ωの溶融石英表面上の集 光スポットサイズは、ωのスポット サイズに比べ、十分小さいはずであ る。にも関わらず空間依存性が顕著 に見えたことは、励起過程が高次の 非線形過程であるため、5ωのスポッ トサイズと同じ程度空間内で励起電 子密度が大きく変化することを示唆 している。

このように、空間イメージングと PM-FROG 法を組み合わせ、真空紫 外パルスの波形計測だけでなく強励 起された固体表面の時空間解析が可 能となった。



図1.時間分解 VUV 反射スペクトル.実測(左上)と FROG 解析 による再構築結果(右上).再構築によって得られたプラズマミラ 一の時間依存反射率と SHG 自己相関測定から得られた NIR ポンプ 光波形(左下).右上図の再構築から得られた真空紫外パルス波形

[口頭発表リスト]

i) R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, "Retrieval of Vacuum-Ultraviolet Waveform and Plasma Mirror Reflectivity Using Frequency-Resolved Optical Gating", The 5th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'16), May 17-20, 2016, Yokohama, Japan.

ii) R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, "Plasma Mirror Frequency-Resolved Optical Gating in Vacuum Ultraviolet Wavelength Region", The 15th International Conference on X-Ray Lasers, May 22-27, 2016, Nara, Japan.

iii) R. Itakura, H. Akagi, Y. Wada, "Frequency-Resolved Optical Gating for Simultaneous Extraction of Time-Dependent Plasma Reflectivity and Vacuum Ultraviolet Waveform", 25th annual International Laser Physics Workshop, July 11-15, 2016, Yerevan, Armenia.

iv) 板倉隆二、"強レーザー場中電子励起ダイナミクス:原子・分子から凝縮相へ",応用物理学会・量 子エレクトロニクス研究会、2016年12月8-10日、軽井沢(招待講演)

v) 板倉隆二、赤木浩、和田資子、乙部智仁、"プラズマミラーの真空紫外領域における周波数分解光 ゲート計測"、第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13-16日、新潟

[論文発表リスト]

R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, "Plasma-Mmrror frequency-resolved optical gating for simultaneous retrieval of a chirped vacuum-ultraviolet waveform and time-dependent reflectivity", High Power Laser Science and Engineering, **4** (2016) e18. (発行済)

高効率熱交換機器用SiC材料の液体金属脆化に関する研究

朴昶虎¹, 野澤貴史¹, 笠田竜太², 谷川博康¹, 小西哲之²

¹国立研究開発法人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

【背景・目的】

高効率熱交換機器用SiC材の液体金属鉛リチウム合金との共存性評価を行うに当たり、SiC材料の液体金 属脆化に関する研究に関する物理・化学的な反応機構を明らかにする為、ゼロエミッションエネルギー共 同利用・共同研究として京都大学の最先端施設を用いた昨年度の成果として、高純度CVD-SiC単体材とCVI -SiC/SiC複合材は、静止場鉛リチウム合金中において1100℃以下の1000時間以内において優れた共存性を示 すことが従来の研究としてキャプセル試験から腐食されないことが明らかとなっている。一方、高温流動 下におけるCVD-SiC単体材及びCVI-SiC/SiC複合材の高温鉛リチウム合金との共存性に関する情報は極めて 限定的である。そこで本研究の目的として、700℃と900℃の高温流れ場を持つ液体金属鉛リチウム合金とC VD-SiC単体材とその複合材であるCVI-SiC/SiC複合材の3000時間までの反応機構を明らかにする。特に表面 反応層について、共存性に大きな影響を与えることが示唆されたリチウム酸化物、化合物のモフォロジー について、明らかにする。これらの試験結果をもとに、SiC材料を鉛リチウム増殖ブランケットに用いるた めの基本特性を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

実験中、液体金属鉛リチウム合金への不純物導入を抑制する為、超高純度Arガス雰囲気で制御下(酸素 濃度・湿度≦1ppm)の回転円盤試験装置を用いて700℃と900℃の高温回転円盤流れ場を持つ液体金属鉛リ チウム合金とCVD-SiC単体材とその複合材であるCVI-SiC/SiC複合材の3000時までの実験を行った。浸漬後 のCVD-SiC単体材とCVI-SiC/SiC複合材の断面観察及び2次元元素マップ分析をFE-SEM及びEPMAによって 行った。

【結果・考察】

図1に示した様に700℃と900℃の高温流れ場を持つ液体金属鉛リチウム合金とCVD-SiC単体材とその複 合材であるCVI-SiC/SiC複合材の3000時間までの浸漬後のSiC材の表面上には、明瞭な反応層が見られた。反 応層の厚さ変化は700℃と900℃の1000時間後の条件では相対速度による変化は見られたが、1800時間後か ら3000時間まで表面上の変化を見ると反応層の成長は速度に線形的に増加するわけではなく、反応層の厚 みは27µm程度で一定であり、それ以上は増加しなかった。反応層の形成プロセスの駆動力は主として化学 的な反応—流速に依存する腐食等ではない事を示唆する。焼結助剤の影響が多いNITE材と異なり、焼結助 剤がなくとも起こる現象であった(図2)。それはSiC材の本来の持つ化学的性質によるもので、空気中のS iC材の表面安定化の為にSiO₂である自然酸化膜を形成する。そのSiO₂と鉛リチウム中の不純物であるリチウ ム酸化物等との反応によって反応層を形成するが、SiC材の健全性を大きく損なうことはなかった。反応層 においては酸素と鉛が共存しているので、以下のような化学反応が関与しているものと考えられる(図3)。

 SiO_2 (on surface of SiC materials) + $2Li_2O$ (in flowing liquid Pb-Li alloy) = Li_4SiO_4 (on surface of SiC materials) SiO₂ (on surface of SiC materials) + Li_2O (in flowing liquid Pb-Li alloy) = Li_2SiO_3 (on surface of SiC materials)

【結論】

SiC材は流れ場を持つ液体金属鉛リチウム環境下、700℃以上で表面反応層を形成するが、潜伏期間を持ち、流速依存性は弱い。特に反応層は腐食的ではなく、SiC材の健全性を大きく損なう事は無いと考えられる。一部のSiC材の焼結助剤にて反応層形成の加速が見られるが、焼結助剤無しでも反応は起こる事が分かった。反応は酸素ポテンシャルによらないが、鉛リチウム合金及びSiCに含まれる酸素が介在する事から起因すると考えられる。FCI等の機能材としての使用では、機能上の影響を評価する必要があり、その影響は製造及び保管過程の品質管理である程度は制御が可能となる。



図1回転円盤流れ場を持つ液体金属鉛リチウム合金中に浸漬後のCVD-SiC単体材及びCVI-SiC/SiC複合材の 断面SEM像



図2回転円盤流れ場を持つ液体金属鉛リチウム合金中に浸漬後の各条件によるSiC材の中心から半径方向位置に 対する(a)表面反応層の厚さ変化、(b)基材の減肉厚さ変化

CVD-SiC (Nonrotating)	After 900°C• 1000h	SL	Si	с	0	
CVD-SiC (Rotating)	After 900°C • 1000h	Matrix SL 20µm	Si	с	•	
CVD-SiC (Rotating)	After 900°C- 1800h	Pb-Li The Market SL SIG	Si	c	0	
CVI-SiC/SiC (Rotating)	After 700°C • 3000h	SL	Si	c	0	Pb

図3回転円盤流れ場を持つ液体金属鉛リチウム合金中に浸漬後のCVD-SiC単体材及びCVI-SiC/SiC複合材の断面 元素マップ分析(中心から半径方向25mm)

本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

- [1] <u>朴昶虎</u>, 野澤貴史, 笠田竜太, 近藤正聡, 谷川博康, 小西哲之, "回転流動場を持つ鉛リチウムとSiC材料の 共存性に関する研究", 第11回核融合エネルギー連合講演会, 九州大学伊都キャンパス椎木講堂, 2016年7 月14日~15日(ポスター発表)
- [2] <u>C. Park</u>, T. Nozawa, R. Kasada, S. Tosti, H. Tanigawa, S. Konishi, "Study on the corrosion behavior of CVD-SiC and CVI-SiC_f/SiC composites with liquid Pb-Li under rotating flow", 29th Symposium on Fusion Technology (SOFT2016), Prague, Czech Republic, 5-9 Sep. 2016. (Poster presentation) [論文発表リスト]
- [1] <u>C. Park</u>, T. Nozawa, R. Kasada, S. Tosti, H. Tanigawa, S. Konishi, "Study on the corrosion behavior of CVD–SiC and CVI–SiC_f/SiC composites with liquid Pb–Li under rotating flow", (in press to Journal of Fusion Technology)

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^{1,2},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自然科学研究機構核融合科学研究所

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

本研究の目的は、高空間分解能を持つ軟 X 線計測器を開発して、ヘリオトロン J で励起する短波長 MHD 揺動を観測することである。

ヘリオトロンJの磁場配位に基づいたバルーニングモードの理想 MHD 安定性解析によれば、中心ベータ値 0.8%のプラズマで、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計測が必要である。

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 ばれる崩壊現象の前兆振動はバルーニングモードであると予想されている。前兆振動の径方向分布を 計測すると、弱磁場であるトーラス外側のほうが強磁場であるトーラス内側よりも揺動振幅が大きく、 非対称な分布になっていた[S. Ohdachi et al., Observation of the ballooning mode that limits the operation space of the high-density super-dense-core plasma in the LHD, The 26th IAEA Fusion Energy Conference (Kyoto, Japan, 2016)]。これはバルーニングモードの典型的な性質の一つである。この前兆振動のトロイ ダル方向の分布を計測するために、軟 X 線計測器の開発を行ってきた[Y. Takemura et al., Review of Scientific Instruments 85 (2014) 11E410]。約 10 kHz と高速の前兆振動は、1 ピクセルの面積が小さい CCD イメージセンサでは検出できないため、時間応答が良い大口径の 10 mm×10 mm シリコンフォトダイオ ードの 6×8 アレイを検出器とした。この検出器を用いたピンホールカメラの時間分解能は、プリアン プや ADC により 50 kHz まで制限されているが、前兆振動は十分計測可能である。LHD での前兆振動 のトロイダル方向の構造はこのピンホールカメラにより明らかになった。

本研究ではこのピンホールカメラをヘリオトロンJに移設して、短波長 MHD 揺動の空間構造を明ら かにすることである。最終的には、ヘリオトロンJで励起すると予想されているバルーニングモード を計測するために、計測視線をコーナー部のトーラス外側の周辺部に配置するが、まずは、ヘリオト ロンJで既に観測されている長波長 MHD 揺動を対象にピンホールカメラの性能を試験するために、プ ラズマ全体を計測する。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27年度はヘリオトロンJに軟X線検出器を取り付けるための真空容器を設計した。今回、設計 した真空容器は図1の矢印より下の部分である。真空容器はゲートバルブに取り付けるため、機器側 で真空度の低下が生じたとしても装置側に影響を与えない。真空容器の下にはレーストラック状のト ロイダルコイル間サポートがあるが、サポートと真空容器は干渉しない。ピンホール部は穴があいた 平板が真空容器に固定されている。穴の位置や大きさが異なる平板と交換することで視線を容易に変

更できる。ピンホール部には、可視光を通さずに、プラズマ周辺部から放射される低エネルギーの光 が透過するように、200eV以下で高い透過率を有している厚み 0.15µm 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。



図1 (上部) ヘリオトロンJコーナー部にお けるポロイダル断面図。矢印以下が今回新たに 設計した真空容器。赤線は二次元アレイの視野 を示している。点線は真空の最外殻磁気面を示 しており、標準磁場配位(中バンピー配位)は 青、高バンピー配位は赤、低バンピー配位は黄 緑に対応している。(下部) ICF253 付き直管 を上から覗き込んだときの図。

平成28年度はデータ収集系などピンホー ルカメラの周辺機器についての検討を進め た。LHDではLHDのコイルから10m以上 離れた位置のポートに検出器を設置してい たこともあり、検出器周辺は漏れ磁場が小 さく、検出器のすぐ近くに ADC を設置する ことが可能であった。しかし、ヘリオトロ ン」では、ポートがヘリオトロン」のコイル から近く、また、漏れ磁場が大きいため、 ADC を検出器の近くに置くと磁場の影響が 現れる可能性がある。そこで、ADC のため の磁気遮蔽シールドの検討を行った。ある いは、コイルから離れた位置に ADC を置く ことを検討している。その場合、検出器か ら ADC まで長距離伝送になるため、SN 比 が低下する可能性がある。ノイズ対策の一 つとして絶縁アンプの設置があるが、48 チ ャンネル分の絶縁アンプは非常に高額であ る。マルチプレクサ回路を使用して、多チ ャンネルを1チャンネルにまとめて伝送す ることで、各々のチャンネルの信号の時刻 は厳密にはずれるが、絶縁アンプの数を減 らすことができる。

平成29年度も継続してピンホールカメラ の周辺機器についての検討を行う。ヘリオ トロンJの大気開放の期間中には、ピンホー ルカメラを設置する予定である。実際にヘ リオトロンJの実験期間中に検出器から ADC まで信号を長距離伝送したときの SN 比を調べて、ノイズ対策が必要であるか確 認する。

SiC セラミックス基複合材料の高温その場物性値測定技法の高度化

下田一哉¹, 檜木達也², 近藤創介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

京都議定書を初めとする CO₂などの温室効果ガスの削減を目的とした規制が現在より一層厳しくなっており、EU では 2012 年より CO₂排出規制と排出取引義務を課した EU-ETS(欧州連合域内排出量 取引制度)を航空機に対して適応し、輸送機部門において自動車だけでなく、航空機においても取り 組みや関心がより強くなっている。航空機においての CO₂の削減方法の一例としてジェットエンジン の軽量化と熱効率改善が一つの手段として考えられており、現在のニッケル基合金よりも軽量かつ耐 熱性に優れる SiC セラミックス基複合材料(CMCs: Ceramics Matrix Composites)を各種タービンブレ ードやシュラウド等の部材として適応させることでジェットエンジンの軽量化と高効率化が期待でき、 大幅な CO₂排出の抑制にも繋がる。本研究では、既存の炭素界面相を施した SiC CMCs と京都大学で 開発した新規の界面相が無い SiC CMCs のジェットエンジン部材として用いる為、まず耐用温度の確 認と高温物性値(硬度、ヤング率等)のその場測定技術の高度化を目的とした。

2. 実験

Tyranno-SA^{3rd} 繊維(宇部興産製)を強化材として、SiC ナノ粉末(Nanomaker 製(仏国、平均粒径:約50nm)に約50vol%BN ナノ粉末(MARUKA 製、平均粒径:50nm)を分散させた BN 粒子分散 SiC マトリックスを物質・材料研究機構の SPS 装置で作製した。繊維体積率は約50vol%に制御した。作製した SiC_f/BN+SiC 及び C 界面相を施した既存(NITE 法及び CVI 法)の SiC_f/SiC(NITE-SiC_f/SiC 及び CVI-SiC_f/SiC)を 10[°]C/min の昇温下で、室温~1400[°]Cまで大気中で熱重量(TG)測定することで耐用 温度の確認を行った。比較検討材として、界面相として用いる熱分解炭素(PyC)や窒化ホウ素(BN)、またマトリックス部となるモノリス材(CVD-SiC と NITE-SiC)も同様に TG 測定した。

高温物性値のその場測定技術として、物質・材料研究機構の高温顕微硬度計の室温から 1200℃まで のセットアップを行い、マトリックス部となるモノリス材 (NITE-SiC と CVD-SiC)の硬度データの取 得を行った。

3. 結果と考察

図1に各種 SiC/SiC 複合材、界面相、マトリックス部の各熱重量測定結果を示す。図1に示すように SiC_ℓ/SiC 複合材の酸化は、マトリックス部の寄与は極僅かで主に界面相によって引き起こされることが 分かる。特に、炭素界面相を施した NITE-SiCf/SiC 及び CVI-SiC_ℓ/SiC 複合材は 600℃程度から炭素



図1.SiC_f/SiC 複合材、界面相、マトリックス部の各熱重量測定結果

界面相の酸化が始まり800℃程度で重量減少が止まり、1000℃付近からSiCの保護酸化となる重量増加 を伴う酸化挙動を示す。一方、炭素界面相を施さない新規SiC_f/BN+SiC 複合材はBNの酸化挙動と同 様に900℃程度から徐々に重量増加する酸化挙動を示した。これらの酸化挙動は昨年度実施した微細組 織観察の結果とも合致していた。

図2に示す(a)高温顕微硬度計にて(b)新規に丸形試験片ホルダー(φ10mm、厚み2mm)を設計し、 室温から1200℃までの圧子と試験片ホルダーの各ヒーターとの温度誤差を測定した。各温度での誤差 はヒーター温度800℃時に試験片ホルダー温度が最大±2℃の誤差となり丸形試験片ホルダーでも高精 度に温度制御が可能であった。また、NITE-SiCとCVD-SiCの2種類のモノリス材を用いてダイヤモ ンド圧子による100gf~2000gf、5sec保持のビッカース硬度試験を室温から100℃ごと1200℃まで実施 した。ジェットエンジン部材用1200℃以上の高温データ取得には圧子・試験片ホルダー両方のヒータ ー温度との誤差を最小限にする最適化及び圧子自身の高温による硬度値変化を随時測定することによ る装置セットアップが必須であり、来年度実施予定である。



図2 (a)高温顕微硬度計の外観、(b)新規丸形試験片ホルダー

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

• <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, H. Murakami, "Novel SiCf/SiC CMCs with High Resistance against Oxidation in Air," The 9th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM-2016), May 15-20, 2016, Les Embiez, France (Invited).

• <u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, "Innovative Processing and Manufacturing of SiC_f/SiC CMCs for Energy/Environmental Applications," 41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC-2017), January 22-27, 2016 (Invited).

•<u>K. Shimoda</u>, T. Hinoki, "R&D of High Oxidation Resistance SiC_f/SiC CMCs for Turbine Engine Applications," The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, September 5-7, 2016, Kyoto University, Japan (ポスター).

ビーム放射分光計測を用いたプラズマ非拡散熱輸送と 乱流伝播の因果関係の研究

小林達哉¹,小林進二²,大谷芳明³,呂湘浔³,國分大³,居田克巳¹,大野誠⁴,岡田浩之²,水内亨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 ³京都大学エネルギー科学研究科 ⁴総合研究大学院大学

1. 研究背景

持続可能な社会構築のために必須であるゼロ・エミッションエネルギー実用化のため、プラズマエ ネルギー利用のための研究が進められている。このためには高温・高密度のプラズマを長時間保持す ることが必要であり、プラズマの熱や粒子の輸送特性などの物性を理解することは本質的に重要であ る。磁場閉じ込めプラズマでは、古典的な熱拡散方程式では説明できない熱輸送現象が実験的に観測 されており、30年以上の謎とされている。その代表例として、プラズマ内部で大きな電子温度勾配が 形成される、「内部輸送障壁(Internal Transport Barrier, ITB)」と呼ばれる現象がある。ヘリカル系プ ラズマにおける内部輸送障壁は、新古典電場分岐によって形成される電場シアによる異常輸送抑制が 鍵となっていると考えられている。ITB 形成時の乱流揺動の挙動を観測することは、閉じ込め改善原 理の実験的理解の上で重要である。

2. 研究方法

実験は、京都大学宇治キャンパスのヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置(通称ヘリオトロンJ)を用いて行った。対象としたプラズマは、電子密度 n_e=1.5x10¹⁹ m⁻³、閉じ込め磁場 B=1.23T の NBI プラズマ(NBI パワー240kW)である。ITB 形成時の乱流のダイナミクスを観測するため、電子サイクロトロン加熱(ECH)のパワーを100 Hz でモジュレーションさせることで ITB の生成・消滅を繰り返し、電子密度揺動の挙動を観測した。モジュレーション ECH は 50kW のベースパワーに 190kW ピーク・ピーク値を持つ矩形波摂動パワーを印加した。ECH はコア部分の局所加熱を行った。電子密度揺動の計測は、ビーム放射分光計測(Beam Emission Spectroscopy, BES)を用いて行った。同計測器は世界最先端の広い計測領域・高時空間分解能を持つ。

3. 実験結果

図1にトムソン散乱で計測した ECH on/off 時の電 子温度分布を示す。ECH on 時には規格化小半径 $\rho=0.2-0.3$ の位置に局所的な電子温度勾配の増加が見 られる。モジュレーション ECH で ITB の生成・消滅 の繰り返し状態を実現することに成功した。



図1. ECH on/off 時の電子温度分布

この状態で、電子密度揺動がどのように時間 発展するかを BES で計測した。図2に BES 信 号のウェーブレットスペクトログラムを示す。 図の下部には ECH 波形と BES の DC 値の時間 発展を示す。放電後半で ECH の on/off のタイミ ングに合わせて 10kHz 周辺にピークを持つ準コ ヒーレント揺動の周波数が変化することが観測 された。図の右部には ECH が on のタイミング と off のタイミングでそれぞれ平均したパワー スペクトルを示す。ECH が off の時に 7kHz だっ たピーク周波数が, on の時には 12kHz に変化し ている。ポロイダル方向の位相解析より、周方 向モード数は m=1 であることが同定された。半 径方向の計測点アレイの解析より、ρ=0.25 付近 に揺動振幅のピークが存在することが確認され た。また半径方向に位相差を持ち、ρ=0.1 と 0.2 で位相が反転することが観測された。真空容器 内部に設置した磁場揺動計測コイルとのコヒー レンスを取ると、ピーク周波数でほぼ相関が 0 になることから、揺動は静電的であるものと考 えられる。また、ECH on/off に伴う周波数の変 化は 500µs 以下の時間で変化することが観測された。



図 2. ρ=0.26 での電子密度揺動のスペクトログラムとそ の平均値(右図)。下図は ECH と BES の DC 値の時間 発展。

今回の BES 計測では主に f < 30kHz の領域の揺動の変化が顕著に捉えられているが、異常輸送を引き起こすと考えられるより高い周波数の揺動の明確な変化は見られなかった。ITB 形成に伴う閉じ込め改善と乱流異常輸送の関係を詳細に調査するためには、より高い周波数を持つ乱流の計測が必要である。

4. まとめと今後の課題

内部輸送障壁形成時の揺動のダイナミクスを観測するため、100Hz のモジュレーション電子サイク ロトロン加熱(ECH)を用いて ITB の生成・消滅を繰り返し、乱流の挙動を観測した。ECH の on/off の タイミングに合わせて、10kHz 周辺にピークを持つ準コヒーレント揺動のピーク周波数が 12kHz から 7kHz へと変化することが観測された。揺動はポロイダルモード数 m=1 の静電モードで、ρ=0.25 付近に 振幅のピークを持つ。一方で 30kHz 以上の高周波揺動には ECH の on/off で明確な変化は見られなかっ た。

今後の課題として、10kHz 周辺の準コヒーレント揺動が閉じ込めと輸送、ITB 形成にどのような役割 を果たすかを検討する必要がある。また ECH の on/off で周波数が変化する原因を検討する必要がある。

5. 発表リスト

[ポスター発表リスト]

T. Kobayashi, S. Kobayashi, M. Ono, K. Ida, S. Ohshima, S. Kado, D. Kokubu, N. Kenmochi, S. Yamamoto, K. Nagasaki, H. Okada, T. Minami, X. X. Lu, Y. Otani, and T. Mizuuchi, "Response of core turbulence on modulation electron cyclotron resonance heating in Heliotron J plasma", The 7th International Symposium to Advanced Energy Science–Frontiers of Zero Emission Energy –, September 5-6 2016, Kyoto University
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,中田栄司²,木村晃彦²

¹京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

生命分子システムではナノ領域の機能がマイクロ構造へと集約され、それらがさらに複雑に階層 化している。つまり、精緻なマイクロ構造の形成を通して個々の分子要素の振る舞いからは予測出 来ない高次機能がマクロに発現している。こうした生体内での超分子形成は外部エネルギーの流 入・消費と階層を縦断した分子集積が見事に共役することで実現している。一方、分子プログラム に基づく人工分子集積システムではせいぜい数百程の構成分子からなるナノ領域での構造制御が 限界であり、複雑・階層性を作り出すための方法論は未だ存在しない。当グループではこれまでに マイクロ空間を分子集積場としたトップダウン型の超分子形成システムの開発を行ってきた。均質 な物質・熱拡散過程は数十万の分子1つ1つを同時にかつ広範に活性化させる。分子間相互作用の 数と質をトップダウン制御して精緻なマイクロ構造の創製に結びつけるための基本原理を確立し てきた。これまでに、例えば、数万単位のπ共役系分子を同時にかつ正確に制御することにより、 従来の超分子科学では困難とされてきた、μmスケールの構造体を一気に創製できることを既に報 告している¹。

本研究では、これまでの知見を基にして、2種類の超分子構造を1つの流れに沿って組み合わせることに挑戦した。既に、単独の成分のみでマイクロ超分子構造体の創製が認められる、

PCBM([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM))と PPS(tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin) との組み合わせについて検討を行った(図1)。

これまでに PCBM の THF 溶液を十字型チャンネルの中央から導入し、側方2方向から超純水を 導入すると、µm スケールのシート

構造体が創製することを見出して いる²⁾。また、TPPSの水溶液を中 央チャンネルから導入し、側方2方 向からpHが正確に制御された塩酸 水溶液を導入すると、発達したナノ ファイバーが得られることも見出 している³⁾。このナノファイバーの 長さは流速により制御可能である。 本研究では、予め組織化させた TPPS ナノファイバーを含む水溶液 をチャンネルに導入し、PCBM との 複合化が可能かどうかの検討を行 った。



2. 実験

まず、PCBM の THF 溶液をチャン ネル中央から、別途調製した TPPS のナノファイバー水溶液を側方 2 方向から導入した(図 2)。マイク 図1 マイクロチャンネルを用いたマイクロ超分子構造の創製 (これまでの研究): PCBM の組織化によるマイクロシート構造 体の創製(上段)と TPPS の pH 依存的な組織化による長さの制 御されたファイバー構造体の創製(下段)。 ロ流路から流出した溶液は、キャピラリーを通してサンプル管に一定量分取した。流速、pH及び 溶媒の極性は適宜変化させた。また、導入する PCBM と TPPS の濃度比も連続的に変化させ、それ ぞれ資料溶液とした。こうして得られた溶液の UV-VIS、蛍光スペクトル測定および AFM, SEM に よる形態観察を実施した。

3. 結果·考察

UV-VIS、蛍光スペクトル測定の結果、TPPS ナ ノファイバーが PCBM と相互作用していることが 強く示唆された。さらに AFM 像からは、数十 µm のサイズにまで伸長したファイバー状構造体が多 数確認できた。こうしたファイバー構造は TPPS 単独で形成されるファイバーよりもはるかに大き く、PCBM が TPPS ファイバーと何らかの相互作 用をしていることが強く示唆された。

得られた組織構造体についてさらに詳細な解析 を行う目的で、SEMによる観察を実施した(図3)。 PCBMの存在割合が比較的多いサンプルではファ イバー状構造に加え、PCBMに由来すると考えら れるシート構造の形成が確認できた。一方、TPPS

の存在割合を相対的に多くすると、伸長したファイバー構造のみが観察された。これらのファイバー構造はAFM で確認された 構造体と特徴がよく一致する。SEM の拡大像からは、ファイバー構造の表面に PCBM に由来すると考えられる小さなシート構造の付着が確認できた。

以上の結果より、PCBM あるいは TPPS がマイクロ流路中において効率的に組織 化し、µm サイズの複合型超分子構造を与 える可能性を示した。これは異なる超分子 構造同士が融合した複雑性を持つマイク ロ超分子構造体であり、光・電子物性に興 味が持たれる。今後は、生成条件をさらに 精査すると同時に、それぞれ単独成分をチ ャンネル内に導入することにより、分子レ ベルからの組織化についても検討を行っ ていく。さらに、ナノレベルで詳細な構造 を解明するために、TEM などの電子顕微 鏡による観察も実施していく予定である。



図 2 TPPS ナノファイバーをテンプレートとした
 PCBM 分子の自己組織化挙動の検討(本研究課題)。



図3 PCBM と TPPS の複合化によって創出した複合型マイ クロ超分子構造体の SEM 像: TPPS の割合が多いサンプル (a)(b),拡大像(c),PCBM の割合が多いサンプル(d)。

- 4. 発表リスト
- 1) M. Numata, Chem. Asian J., 10, 2574-2588 (2015).
- 2) M. Numata, T. Kozawa, T. Nakadozono, Y. Sanada, K. Sakurai, *Chem. Lett.* 44, 577-579 (2015) (Editor's Choice).
- M. Numata, T. Kozawa, R. Nogami, K. Tanaka, Y. Sanada, K. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 88, 471-479 (2015).

希少金属および有害金属の回収システム構築を目指した 金属結合性タンパク質集積プロテインチップの開発

橋本勇人¹,坂口怜子²,黒川竜紀¹,森誠之¹,中田栄司³,仲野瞬³,森井孝³,森泰生^{1,2} ¹京都大学工学研究科,²京都大学物質-細胞統合システム拠点,³京都大学エネルギー理工学研究所

<研究背景>

希少金属(レアメタル)は現代社会において、コンピューター産業をはじめとする各種産業に重要 な物質群であるが、埋蔵量が少なく希少であることや特定の地域に偏在することから、希少金属の安 定供給のために、低濃度試料からの高効率な回収及びリサイクルシステムの開発が求められている。 一方で、カドミウムやストロンチウムなどの有害金属の環境への放出は大きな社会問題となっており、 これらの金属の回収システムの開発も急務である。そこで、本研究では、生物が有する高選択的な金 属結合システムを利用し、希少金属や有害金属の高効率な回収システムの構築を目指した。

生物は様々な金属結合タンパク質を保持しており、蓄えた金属を細胞内での化学反応の触媒として 用いたり、細胞応答における重要なシグナル分子として用いたりしている。このような金属の利用は、 原始生物から高等生物にまで普遍的にみられる。一般に金属結合タンパク質は、標的金属に対して非 常に高い選択性と親和性を有しており、希少金属の回収や有害金属の除去手段として、非常に有用で あると考えられる。本研究では、これらの金属結合タンパク質を生合成しプロテインチップ上に集積 化することで、高効率で選択性の高い金属回収システムを構築することを目標とし、既知の金属結合 タンパク質の標的金属に対する選択性、結合能の評価を行った。本技術は、希少金属リサイクル、有 害物質除去のための基礎技術になることが期待されると同時に、生分解可能なタンパク質を材料とし て用いることから、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。

<方法と結果>

古細菌の中には、レアメタルの一種であるタングステン(W)を代謝で利用する種が報告されている。Wを体内に取り込む分子実体として、W transport protein A (WtpA)が知られている。WtpA は、微生物型 ABC トランスポーターの一部分であり、金属結合部位、膜貫通部位、ATP 駆動部位を有するタ

ンパク質複合体である(図1)。これまでに当研究室では、 超好熱性アーキアの一種である Thermococcus kodakarensis に おいて、W ならびにモリブデン(Mo)の取り込みを選択的 に担う分子として、TkWtpA ならびに Molybdate Transport Protein A (TkModA)を同定している。これらのタンパク質 は熱に対してきわめて安定であり、現在までに、大腸菌発現 系で大量に発現・精製する技術を確立している。本研究では、 これらのタンパク質を用いたレアメタル回収技術の確立のた め、標的金属との結合能やそれ以外の金属との選択性などの 詳細な in vitro での評価を行った。

実験手法として、精製した TkWtpA および TkModA につい て、W ならびに Mo に対する結合能を、<u>共同利用機器である</u> <u>等温滴定型カロリメーターiTC200</u>により詳細に評価した。 TkWtpA の W に対する結合反応は、結合熱が非常に小さく、 解離定数(K_D)の直接滴定による算出が困難であった。そこ でまず、TkWtpA の Mo に対する K_Dを測定したところ、22 nM



図 1 ABC トランスポーター複合体の構造 Hollenstein, K., et al., Nature, 446, 213-216 (2007)

程度であった。次に、Moで飽和させたTkWtpA に対して、Wによる置換滴定を行ったところ、 43 pM 程度の K_D が算出された。これはタン パク質-金属イオン間相互作用としては非常 に強い結合能であり、Mo に対する選択性は 500 倍程度であることがわかった。一方、 TkModAのWとMoに対する K_D はそれぞれ、 6.6 μ M と 3.4 μ M であり、特異性は高くないこ とが明らかになった(表1)。

表 1 TkWtpA、TkModA の標的金属結合能なら びに選択性の評価

	$K_D(W)$	K _D (Mo)	selectivity
TkWtpA	43 ±28 pM	$22 \pm 17 \text{ nM}$	≈ 500
TkModA	$6.6\pm1.7~\mu M$	$3.4 \pm 2.1 \ \mu M$	pprox 2

<今後の展望>

TkWtpA は、好熱菌由来であるために極めて熱安定性が強く、大量発現が容易である。さらに、本研究の結果から、W との結合能力が非常に高いことが明らかとなり、W 回収に適したタンパク質である と考えられる。一方で、TkModA は W と Mo に対する特異性が低く、Mo 回収に用いるためにはイオ ン選択フィルターの部分にタンパク質工学的に改変を施す必要があると考えられる。今後、自然界に 存在するカルシウム、マグネシウム、カドミウム、亜鉛など、他の金属結合性タンパク質の性質を順 次評価し、これらの金属結合タンパク質を生合成しプロテインチップ上に集積化することで、高効率 で選択性の高い金属回収システムを構築することを目指す。

<本年度 発表リスト>

・坂口怜子、清中茂樹、森泰生 第89回日本生化学会大会

- 「細胞内熱産生機構の可視化-細胞内温度変化は測定可能か?-」2016年9月27日 宮城県仙台市
- ・坂口 怜子,清中 茂樹,森 泰生 第1回 Biothermology Workshop 生命システムの熱科学-

「細胞内発現型温度センサーによるオルガネラ特異的な温度特性の可視化」2016年12月11日 愛知県 岡崎市

高分子分散剤を用いたセルロースナノファイバー強化 樹脂複合材料のナノインデンテーション評価

清水吉彦^{1,2},榊原圭太¹,辻井敬亘¹,笠田竜太³

¹京都大学化学研究所 ²松本油脂製薬株式会社 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、水素結合に由来する高結晶弾性率およびナノ分散による透明性という潜在的優位性を有するため、軽量・高強度かつ透明な複合材料としての利用が期待される。 しかしながら、CNF はその親水性ゆえに、疎水性樹脂への分散性が悪く、完全にナノ分散した複合材料の作製は非常に困難である。バクテリアセルロース(BC)は、微生物が産出するセルロースであり、 そのハイドロゲルは CNF が理想的に分散したネットワークを形成する。本研究では、段階的溶媒置換 法にて、CNF が理想的にナノ分散した樹脂複合材料を作製し、その力学特性評価と構造解析を行うこ とで、複合材料における CNF の潜在的優位性を明らかにすることを目的とした。さらに、本手法を用 いれば、複合材料における補強効果を界面効果と分散効果に切り離して独立に評価可能と考える。そ こで、ジブロック共重合体による界面の補強効果を検討した。

2. 実験

精製したBCゲルに9倍重量のTHFを加え、24時間振とうさせた。溶媒を入れ替えてこの操作を3回行 い、その後soxhlet抽出器を用い、BCゲル内の水を完全にTHFに置換させた。次に、モノマーであるethyl acrylate (EA) に溶媒置換後(24時間×3回)、架橋剤としてEAに対し0.2 mol%のethylene glycol dimethacrylate及び光重合開始剤として0.02 wt%の2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone を含むEAに置換 した。得られた置換ゲルに対して、キセノンランプを用いて5時間光照射し、BC強化エラストマーを 得た。10%/minのひずみ速度で引張試験を行い、力学特性評価を行った。

3. 結果と考察

前年度、ナノインデンターによる BC 強化 PMMA 樹脂複合材料の作製・評価に取り組んだ(ZE27B-14)。 今年度、パーコレーションモデルに基づき結果を解析したところ、CNF 含有率 5%以下の領域では、 CNF の結晶弾性率(138 GPa)を用いて予測される理論値と一致し、BC の微細ネットワーク構造によ る効果的な補強を示すことができた。さらに、CNF 含有率が 0.3 vol%にも関わらず有意な補強効果が 認められたことから、理想的なパーコレーションの形成が示唆された。一方、繊維率 19.0 vol%の複合 体は理論曲線から大きく逸脱した挙動を示し、これは CNF の凝集に起因すると考察した。以上より、 CNF ネットワークの形成により、結晶弾性率から予測される力学特性を十分に発揮し得ることを明ら かにした。

今年度は、BC強化エラストマーの開発にも取り組んだ。EA置換後のゲル内におけるBC量及び各溶媒量を乾燥重量測定と¹HNMR測定により算出し、溶媒置換前のBCおよび水の重量分率との比較から、溶媒置換によるゲルの体積収縮はほとんどなく、BCの体積分率が0.3 vol%であり、水とTHF

がほぼ完全に除去できていることを確認した。重合後未反応の EA を留去し、その前後の重量変化から重合率は 98% 以上であることを確認した。蛍光標識した BC 強化エラストマーの CLSM 観察により、 一連の操作でも BC ネットワークが維持されたと判断した。

得られた BC 強化エラストマーの初期弾性率は 12.6 MPa であり、非強化エラストマーのそれ(0.32 MPa)と比較して約40倍と大きく向上し、降伏後はネッキングを伴いながらも高いタフネスを実現した(図1)。これは伸びに伴い CNF 間の水素結合による弱い架橋点が破壊され降伏に至るものの、高アスペクト比とナノ分散に基づく CNF ネットワークを形成しているためと考えた。また、BC 強化エラストマーの破断ひずみは 16.6 であり、破壊エネルギーは非強化エラストマーのそれと比べ 4.6 倍にも達した。これら力学特性は、BC のパーコレーション構造に起因すると判断した。また、高分子分散剤添加による弾性率の向上も確認し得た。



Figure 1. (a) Stress-strain curves of PEA and BC/PEA elastomer. (b) Pictures of the BC/PEA elastomers with tensile strain; a: 0%, b: 200%, c: 400%, d: 800%, e: 1400% strain.

4. 謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点(ZE28B-14)の支援を受けて遂行した。ここに深く 感謝の意を表する。

5. 発表リスト

1) 辻井敬亘、清水吉彦、榊原圭太、"バクテリアセルロース強化エラストマーの創製"、第74回日本化 学繊維研究所講演会、2016年11月10日、京都。

2)清水吉彦、榊原圭太、辻井敬亘、"ジブロック共重合体により界面補強されたバクテリアセルロース 強化エラストマーの創製"、セルロース学会第23回年次大会、2016年7月14日、つくば(ポスター)。
3)清水吉彦、中西洋平、秋元周平、榊原圭太、辻井敬亘、"バクテリアセルロースの微細ネットワーク を利用した樹脂複合材料の創製と構造解析"、平成28年度繊維学会年次大会、2016年6月9日、東京。

表面誘起相転移に基づくポーラスシリコンへの 高効率電解重合を利用した蓄電デバイス用炭素電極開発

深見一弘¹,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

1. 緒言

蓄電池の開発は国家規模のプロジェクトとして進行しているものの、未だ次世代蓄電池の開発には 課題が多い。次世代蓄電池の有力な候補とされる金属負極を用いた蓄電池は金属がデンドライト状に 析出(充電)し、電極間の短絡をもたらすために開発が遅れていた。我々は、昨年度の拠点共同研究 において充電時のデンドライト状析出を抑制する画期的な手法を開発した [1]。これは、ナノポーラス 電極を用い、細孔内における電解液の表面誘起相転移を利用する手法である。表面誘起相転移が発現 すると高速充電時においてもデンドライト状の析出は生じず、極めて有用な手法である。

現在我々が提唱している表面誘起相転移に基づくデンドライト状析出の抑制法には、実用化にあた っての課題も存在する。市販の蓄電池の場合、1000回近くの安定した充放電サイクルの達成が求めら れるが、我々が用いてきたポーラスシリコン電極は充放電時における電極の酸化が顕著である。その ため安定した充放電サイクルが達成できなかった。そこで、本研究では安定した充放電が達成可能な ポーラス炭素電極の作製を試みることを目的とした。本研究では、ポーラス構造の制御が容易である ポーラスシリコンを鋳型電極とし、電解重合によって導電性高分子を細孔内へ充填する。その後、導 電性高分子が充填された試料を、不活性ガス雰囲気においてアニールすることによって所望のポーラ ス炭素電極を得ることを目指した。電解重合によって精密にポーラスシリコンのレプリカを作製する ことが求められる。これを達成するために、モノマーを細孔内に高濃縮し、高効率に反応させうる系 を表面誘起相転移の観点から設計した。

2. 実験

ポーラスシリコン電極は、シリコンウエーハを HF 電解液中で陽極酸化することにより作製した。陽 極酸化は 28wt%の HF とエタノールを含む水溶液中にて、50 mA cm⁻²の電流密度で 30 s 行った。ポー ラスシリコンへの電解重合では、ピロールをモノマーとしたポリピロールの電解重合を採用した。ピ ロールの溶解度を考慮し、溶媒には水ではなくアセトニトリルを用いた(理由は後述)。ピロールおよ びアセトニトリルはモレキュラーシーブへ1日以上浸漬して水分含量を 10 ppm 以下とした。支持電解 質として、真空乾燥させた過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用いた。電解液の調整および電解重 合実験はアルゴン雰囲気のグローブボックス内にて行った。重合物は FE-SEM によって観察した。

3. 結果

ピロールは N を含む5員環の有機物であり、水への溶解度と比較して有機溶媒への溶解度が高い。 そこで、本研究では有機溶媒を用いた電解重合を試みた。種々の有機溶媒についてその物性を比較し た結果を表1に示す。疎水性を有するポーラスシリコンの細孔内において表面誘起相転移を発現させ るためには、溶媒が水、溶質が疎水性化学種となる組み合わせが最良である。表1より、アセトニト

リルが最も水に近い物性を示すことが分かる。そのため、細孔内において疎水性であるピロールの高 濃縮が期待できる。そこで、アセトニトリルを溶媒に採用し、ポーラスシリコンへの電解重合を行っ た。

	ρ / mmol cm ⁻³	Log Pow	Er	μ/D	η/mPas
1	溶媒の数密度	疎水性	極性 (溶媒間の相互		
Acetnitrile (AN)	18.92	-0.34	35.94	3.53	0.341
Propionitrile (PN)	14.10	0.16	28.86 (20°C)	3.50	0.389
Benzonitrile (BN)	9.703	1.56	25.20	4.01	1.237
Diglyme (G2)	6.98	-0.36	7.27	1.92	1.01
Triglyme (G3)	5.53	-0.76	7.51	2.16	2.01
Tetraglyme (G4)	4.539	-1.03	7.90	2.44	4.05
Dimethylcarbonate (DMC)	11.9	0.23	3.1	÷	0.59
Diethylcarbonate (DEC)	8.20	1.21	2.820 (20°C)	0.90	0.748
Water (H ₂ O)	55.51	-1.38	80.4 (20°C)	1.85	0.890
Pyrrole	17	0.75			

表1 水と比較した種々の有機溶媒の物性。

ポーラスシリコンヘピロールを電解重合し、ポーラスシリコンを 化学溶解除去した試料の SEM 像を図1に示す。ポリピロールは ナノファイバー状の構造を有しており、ポーラスシリコンの孔形 状を如実に反映したレプリカが作製できたことが分かる。ファイ バーの長さは場所によらず均一であり、孔の底部から開口部へ向 けて空隙なく高分子で充填されたことが分かる。本年度の共同研 究では、図1のように期待した高分子のナノファイバーの作製が 可能になった。この試料を用い、不活性ガス雰囲気におけるアニ ールを行い、ポーラス炭素電極作製を現在検討している。

一方、表面誘起相転移に基づいたナノポアの新たな利用方法に ついても検討を進めた。その結果、ナノ細孔内において局所的に 水溶液の pH を制御する新たな手法を開拓した。

4. 本年度 発表リストについて

[論文発表リスト]

Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Yujin Imaoka, Atsushi Kitada, Tetsuo Sakka, Takeshi Abe, Kuniaki Murase, Masahiro Kinoshita, "Dynamic manipulation of local pH within nanopores triggered by surface-induced phase transition", 投稿中

5. 参考文献

[1] A. Koyama, K. Fukami, Y. Suzuki, A. Kitada, T. Sakka, T. Abe, K. Murase, M. Kinoshita J. Phys. Chem. C 120, 24112 (2016).



図1 ナノポーラスシリコン電 極で電解重合されたポリピロー ルナノファイバー。ファイバー の径や長さはポーラスシリコン のナノ細孔に対応しており、細 孔の形状を如実に反映した構造 を有するポリマーが得られた。

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

1京都大学大学院工学研究科,2京都大学エネルギー理工学研究所,3広島大学大学院工学研究科

1. 目的

プラズマ対向壁および第一壁から生じるリサイクリング束を制御することがトーラスプラズマ閉じ 込め性能の向上につながる可能性が古くから指摘されてきた。近年、リチウムコーティング技術が進 歩したことで、特にトカマク型装置においてこの仮説を支持する実験結果が次々に報告されている。

このような状況の中で、本研究では従来困難であったリサイクリング束の定量化に挑戦する。リサ イクリング束計測法の一つとして原子発光線の強度が用いられるが、単純な受動分光法では得られる 強度は視線に沿った積分値となる。空間分解するにはレーザー誘起蛍光やトモグラフィー等の付加的 な手段を用いる必要があるが、トーラス型装置はポート制限が大きいためこれらの手法を適用するこ とは容易ではない。そこで申請者等は磁場中の発光線のゼーマン分裂を利用することにより、受動分 光法単独で発光線の局所計測が可能となる新たな手法の開発に取り組んできた(Shikama et al., Phys. Plasmas 2004, Plasma Phys. Control. Fusion 2006, Can. J. Phys. 2011)。リサイクリングされた原子はプラ ズマ中に侵入し SOL 付近で局所的に発光する。さらにポロイダル断面内では磁場強度の勾配が存在す る。これらの性質を利用することで発光位置に応じたゼーマン分裂の違いから内側・外側 SOL 由来の 発光線を分離計測し、局所的な発光強度とリサイクリング束を求めることができる。

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

2. 方法

Heliotron J 装置の TV トムソン散乱用観測窓を通してプラズマからの発光を観測した。視線は赤道面上でトーラス中心軸方向を向いて径方向から左に約 21°傾け、直径約8 mm とした。集光した光は光

ファイバ(三菱電線工業 ST50A-FV; コア 径 50 µm、クラッド径 125 µm、開口数 0.2) で伝送し、申請者等が開発した干渉分光器 (S. Ogane, *et al., Rev. Sci. Instrum.* 2015) で 分光し、スペクトルを計測した。分光器の 構造を図1に示す。光ファイバで分光器内 に導入した光を対物レンズ(ミツトヨ M Plan Apo NIR 10×; 焦点距離 20 mm) によ り直径約 8 mm の平行光線に変換する。そ



図1. 近赤外干涉分光器

の後、アパーチャ(シグマ光機 IH-30)により光線の直径を約1 mmに減少させ、ファブリ=ペローエ タロン(LightMachinery OP-1986-64、 波長 1083 nm)に入射する。エタロンはピエゾ素子によりギャ ップ長を掃引することで透過波長を変化させることができる。FSR(Free Spectral Range)は約 0.6 nm、 実効フィネスはアパーチャ径に応じて変化し、アパーチャ径 1 mm の場合に約 39 である。測定時には 20 V_{pp}、100 Hz の三角波電圧を印加し、約 2 FSR の波長範囲を掃引した。エタロンを透過した光は干渉 フィルタ(Omega Optical XB173-1080BP10;中心波長 1080 nm、FWHM 10 nm)を通り、冷却光電子増 倍管(浜松ホトニクス R5509-43)で検出する。

実験前後にヘリウム AC グロー放電管(Electro-Technic Products Spectrum Tube; 封入ガス圧力 20 Pa) および温度・電流制御した FP 型半導体レーザー(Thorlabs L1060P200J; 波長 1060 nm)を用いて、エ タロンの掃引電圧と波長の対応関係および装置関数をそれぞれ計測した。

3. 結果

2016 年 11 月 25 日に実施した純へ リウム放電を用いて実験を行った。図 2 左に AC グロー放電管および Heliotron J プラズマの放射崩壊時に 計測したスペクトルを示す。前者は 10 秒間の平均値、後者は瞬時値であ る。また、図 2 右にスペクトルの計算 値を示す。計算では 2³P 原子温度 1000 K、速度 0 km/s、発光位置の磁場強度 0 および 1.5 T、磁場に対して 35° 方 向からの観測を仮定し、装置関数を畳 み込んだ。



図2. 計測したヘリウム原子 2³S-2³P 発光線形状

0Tのスペクトルにみられる2つのピークはJ-J'=1-0および1-1、1-2の3本の微細構造による。 また、実験と計算でのピーク強度比の違いはグロー放電管内での輻射再吸収による(T. Shikama *et al., J. Phys. D* 2016)。Heliotron J プラズマのスペクトルは、磁場強度1.5 T の計算結果と形が近く、放射崩壊 時に生じた装置中心付近での発光を観測したと考えられる。他の放電に対しても計測を行ったが、光 量が小さく解析に必要な S/N 比を得ることができなかった。コア径の大きな光ファイバを利用し、光 量を増加させた計測を試みることを計画している。

[口頭発表リスト]

[1] T. Shikama, S. Kado, H. Okada, S. Yamamoto, T. Mizuuchi, K. Nagasaki, Y. Nakamura, T. Minami, S. Kobayashi, S. Oshima, S. Konoshima, L. Matsuoka, and M. Hasuo, "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7回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2016年9月5-6, 京都大学吉田キャンパス (ポスター).

高温プラズマでの乱流計測のための 多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英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. 研究目的

プラズマ中に形成される多様な揺動の物理機構の解明を目的として、プローブ・ECE・反射計測な どを用いた多点計測による可視化法が急速に発展しており、これらはプラズマ物理の理解の進展・深 化の原動力ともなっている。本研究では、トモグラフィー法を基礎とした、プラズマ全域にわたる空 間分解能の極めて高い、多波長(X線、紫外光、可視光)超多点観測による構造可視化を実現し、こ れによってプラズマ乱流におけるマルチスケール相互作用を直接観測する新しい計測手法の実現を目 指している。

これまで、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し、九州大学の直線型 装置 PANTA において運用し、乱流揺動の構造可視化に成功している(図1)。本研究では、より高 温・高密度プラズマを生成することが可能な、京都大学エネルギー理工学研究所が有する高温プラズ

マ生成装置ヘリオトロンJにおいて上記の分 光計測システムの試験的な設置・開発・運用 を進めている。高温プラズマにおいて、本シ ステムの乱流計測のための基礎項目(S/N比、 対雑音性能など)の評価や、様々な解析手法 (波数評価や Time Delay Estimation(TDE)法に よるプラズマ流速測定など)を行い、本計測 システムの性能評価と開発課題を明らかにす ることを目指している。

昨年度までの実験結果において、可視光-赤 外領域の信号検出に成功しており、ヘリオト ロンJプラズマにおける本計測器の運用可能 であることを確認した。一方、揺動計測・解 析の為に信号増加が今後の課題であることが 必要とされている。今年度は、コリメータ径 や蛍光ガラスなどの径を増大など、計測シス テムの再設計・改良を進めた。



図1. 直線プラズマ装置での乱流揺動計測例。(a) 再構成 された2次元発光と、(b)その DC 成分と(c)揺動成分。尚、 上は Ar I, 下は Ar II の発光を示している[1]。

2. 多チャンネル分光計測システムの再設計・改良

プラズマからの発光は、そのプラズマのパラメータや不純物に応じて、赤外から可視、紫外、X線まで至り、その波長領域は幅広い。本研究で開発を進めている多チャンネル分光計測システムでは、

興味のある領域の波長の光を選 択的に検出することで、選択した 領域の局所的な揺らぎや構造変 化を捉えることが期待される。図 2に基本的な計測システムの概 要を示す。真空容器内部に設置さ れる検出器要素群は、コリメータ、 波長フィルタ、そしてフランジに 埋め込まれた蛍光ガラスである。 プラズマからの発光をコリメー タを通じて検出することで、観測 方向・領域を制約する。現在の設 計ではコリメータは、2mmφ



3x3 sightlines

x100mmの金属管である。コリメ

図2. 多チャンネル分光計測システムの構成

ータ後部に、可視光、紫外光、赤外光などのフィルタが挿入出来る構造となっている。紫外光の場合 は、真空フランジに埋め込まれた蛍光ガラス(住田光学ガラス製ルミラスーG9)を用いて紫外から可 視光へと変換する。ICF 114 フランジを貫通する 3×3 の 9 点の蛍光ガラスが取りつけられており、変 換された可視光は光ファイバによって伝送の後、本体装置から十分離れた場所で電気信号への変換を 行うため、本体装置自身、あるいは周辺の様々な加熱機器や計測器に起因する電磁気的ノイズへの耐 性に優れる。

on from Plas

上述した構成において、光量を増大するため、コリメータ径、および蛍光ガラス径を増大することとした。この構成では光量は単純に径に増加するため、内径 1.5mm を 3 倍とするだけで、光量は 10 倍近く増量する見込みである。当然、これは光量増加と計測器の分解能とのトレードオフとなるが、これまでのヘリオトロンJプラズマのプローブ計測結果などを鑑み、十分許容できる範囲であると判断した。また蛍光ガラスは、現システムで用いているルミラス-G9 (緑色蛍光ガラス) に加えて、ルミラス-R7 (赤色蛍光ガラス)、ルミラス-B (青色蛍光ガラス) も同時に試すこととした。どの蛍光ガラスも紫外光によって励起されるが、励起スペクトルや、発光の減衰時定数が異なるため、特性の違いを確認することが期待できる。蛍光ガラスの後にコンデンサレンズを設置し、既存の 2mm のファイバに集光する。コスト的な観点から、その後の光伝送から電気信号への変換については既存のコンポーネントを流用することとした。上記の改造によって、確実かつ十分な光量増大が見込まれ、揺動計測・解析に十分な SN 比での信号検出が可能になると考えられる。

3. まとめと今後の課題

これまでの計測結果を踏まえ、今年度は揺動計測に必要な SN 比改善のため、計測システムの再設 計・改造に取り組んだ。検出器部のコリメータ径、および蛍光ガラス径の増大によって 10 倍以上の信 号強度増加が見込まれる。

次年度以降では、改造した計測システムを実機において適用し、揺動計測を試みる。揺動計測に成 功した段階で、複数信号間の相関を基礎とする波数評価やTDE法による揺動伝搬速度の評価を試みる。

[論文発表リスト]

[1]A Fujisawa, Y Nagashima, S Inagaki, T Onchi, S Ohshima and A Shimizu, "Tomography as a New Diagnostic Tool for Plasma Turbulence", *Plasma Phys. Control. Fusion* **58** 025005 (2016)

マイクロ波反射計におけるプラズマビッグデータ解析

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 Weir²

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

1. 本研究の目的

本研究ではマイクロ波を用いたプラズマの計測データを解析する事により、プラズマ乱流の実態の 解明を目的とする。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。アナログ的に は困難であった計測の最適化が可能となる。例えばアナログフィルターよりも高度なフィルターリン グが可能となる。しかし、その代償として処理すべきデータ量が膨大となる。例えばバイスペクトル 解析はn点の時系列データからnxnのデータを生み出す。我々はこれまで九州大学で同様なビッグデ ータの解析手法の開発を行ってきた。本手法を検証し、確立するためには多様なプラズマ実験でのデ ータ取得が必須である。ヘリオトロンJ装置では、近年電子内部輸送障壁の形成が観測され、巨視的 スケールの構造と微視的スケールの揺動が相互作用するプラズマを提供する。本データ解析手法をヘ リオトロンJプラズマに適用し、これら構造と乱流揺動との相関を抽出する事が可能かどうか検証す る事は非常に重要である。

2. 平成 28 年度の成果

九州大学ではマイクロ波周波数コムを利用した反射計を開発し、同時多点計測を行っている。本計 測の特徴は超高速デジタルストレージオシロスコープ(Keysight 社製)にて、サンプリング(80Gs/s) にてマイクロ波信号を直接ディジタル化している点にある。同様の手法をこれまでヘリオトロンJプ ラズマに適用し、同時3点計測を行った。通常のマイクロ波反射計はカットオフ面の法線ベクトルに

平行にマイクロ波を入射する。しかしこの際、法 線ベクトルに対して有限な角度で斜め入射する場 合、カットオフ層の揺動構造がグレーティングの 役割を担い、マイクロ波は散乱される。この後方 散乱波を計測することでカットオフ面の揺動に関 する情報が得られる。揺動は時々刻々と変化しグ レーティングの効果も変動する。このため入射マ イクロ波に対して散乱マイクロ波はスペクトルピ ークが広がる。このドップラー広がりはカットオ フ面上の密度揺らぎを示す。またカットオフ面自 身が運動している場合、ドップラー広がりはドッ プラーシフトを受けスペクトルが非対称となる。 図1に典型的な周波数コムドップラー後方散乱計 の散乱波スペクトルを示す(入射マイクロ波 12-26GHz、入射角 3.5 度)。ドップラー広がりとドッ プラーシフトが確認できる。ドップラー広がりから



図1 マイクロ波周波数コムの散乱スペクトルに現れ るドップラー広がりとドップラーシフト

20-30kHz 程度までの密度揺動が存在する事、ドップラーシフトからプラズマは周方向にイオン音速の 0.05 倍程度で回転している事が分かった。このドップラーシフトは入射角度を大きくしたり、反転さ せたりしても常に同様な回転速度が得られており、計測機器としての検証を行っている。

連続取得した散乱波に対して短い時間幅で FFT 解 析を行いそのドップラーシフトの時間変化からプラ ズマ回転の時系列データが得られる。この時、時間幅 によって時間分解能が決まる。図2に時間幅 0.5 ms と 0.25 ms の場合の計算結果を示す。どちらの場合も 大きなトレンドは概ね一致しているが微細構造は異 なる。これは、時間幅はドップラーシフト計測の際の 周波数分解能に影響し、時間幅を短くするとドップラ ーシフトの評価誤差が大きくなるため、と解釈できる。 これはドップラーシフトが大きくなる中小型のトロ イダル装置では時間幅を短くする事が出来、時間分解 能を上げる事が可能となる事を示す。



直接ディジタル化はヘリオトロンJプラズマの ECE 計測 図2 異なる時間幅で FFT 解析し求めたプラズ にも適用している。アナログ方式では周波数方向に不連続 マ回転の時間発展

な計測であったがディジタル方式により連続的に ECE スペクトルを観測する事が可能となった。ここでも FFT 解析の時間幅とノイズとの関係は重要となる。定常分布に興味がある場合は比較的長い時間幅で解析を行えば非常に空間分解能の高い構造を再構成できる。ヘリオトロン J における電子内部輸送障壁近傍の微細構造の観測等、磁化プラズマ乱流研究の新たな展開がもたらされると期待される。

3. 平成 28 年度成果発表

[論文発表リスト]

[1] S. Inagaki et. al., "A Concept of Cross-Ferroic Plasma Turbulence". Sci. Rep. 6, 22189 (2016).

[口頭発表リスト]

[1] S. Inagaki et. al., "Recent Progress of Turbulence and Transport: Experimental Evidences of Violation of Local Closures", 18th International Congress on Plasma Physics, Kaohsiung, Taiwan, Jun. 29 (2016)

[2] R. Minato, S. Inagaki et. al., "Observation of Spatiotemporal Structure of Plasma Flow with a Microwave Frequency Comb Doppler Reflectometer in PANTA" 18th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Shanghai, Dec. 6 (2016)

Fe 系構造材料中のナノクラスター解析

渡辺英雄¹,都留拓也¹,木村晃彦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

研究目的

原子炉構造材である圧力容器鋼は、原子炉の高経年化に伴い、中性子照射による照射脆化が懸念 されている。圧力容器鋼の照射硬化型脆化メカニズムとしては、1) Cu 析出物が原因によるもの。 2) マトリクス欠陥によるものの2つの脆化メカニズムが提案されている。特にマトリクス欠陥の 形成に伴う照射脆化のメカニズムを解明するためには、照射欠陥集合体(格子間原子型(I)、空孔型 (V)転位ループ)の形成挙動を明らかにすることが必要である。照射欠陥の形成には、添加されてい る様々な溶質原子が大きく関与していると考えられている。本研究では、IVAR 照射された Ni 量の 異なる A533B 鋼のイオン照射後の硬度変化及び組織観察や BR2 による中性子照射後分析から照射 により形成されるナノクラスターの解析を行う。

研究方法

実験に使用した試料はPure-Fe, Fe-0.4Ni, Fe-0.8Ni, Fe-1.4Ni, Fe-0.6Cu, A533B LA材, LB材, LC材, LD材である。A533B鋼の各試料の詳しい化学組成については表1に示す。これらの試料に 2.4MeVのFe²⁺イオンを290℃で照射した後に、ナノインデンターによる硬度測定を行った。照射量 は低照射量(0.001, 0.005, 0.01dpa)と高照射量(0.1, 0.3, 0.5, 1.0dpa)で行い、これらの結果と中性 子照射 (BR2,290℃) での実験結果とを比較した。また、収差補正機能付電子顕微鏡により、転位 ループの観察とEDSマッピング分析を行い、Cuの元素マッピングを定量的に評価することで、元素 の濃縮と転位ループとの相関等について考察を行った。

実験結果

図1にNi 濃度の異なる A533B 鋼及びモデル合金のイオン照射後の硬さ変化を示す。A533B 鋼で は、これまでのイオン照射や中性子照射の結果と同様に照射初期で硬度が急激に上昇し、その後飽 和するが、モデル合金では緩やかに上昇することが判る。A533B 鋼での照射初期の上昇は、カスケ ード損傷に依存する空孔型欠陥集合体による効果と推測されているが、モデル合金においては単調 に状上昇することから、各種の不純物元素がこの効果に影響しているものと考えられる。一方、高 照射側では、主に転位ループの形成により硬度が上昇するが、この転位ループの核生成をNi元素 が促進することにより、硬度が上昇する。

図2にFe-0.6Cuモデル合金にBR2にて照射(5.0 x 10²⁴ n/m²)照射した際の電子顕微鏡像(明視 野及び暗視野像)を示す。高密度の転位ループの他に約 10nm の銅クラスターが存在する。転位ル ープ数密度は 6.9 x10²¹(m⁻³)は、銅クラスターの数密度は 1.7 x10²²(m⁻³)に比べて低いことが亜判る (図2及び図3参照)。図4に上記の試料を超高圧電子顕微鏡を用いて室温にて電子線を照射した 結果を示す。照射につれてサイズが減少し、ほとんど全てループが格子間原子型であることが分か る。図5に STEM-EDS による銅クラスターの解析結果を示す。転位線上のみならず、マトリクス にも多数のクラスターが存在するが、その多くは転位ループの性質を有していることが判る。

表1 A533B 鋼の化学組成(wt%)

Material	ID	Cu	Ni	Mn	Mo	Р	C	Si	S	Fe
	LA	0.4	0	1.37	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	
Lenn L	LB	0.4	0.18	1.35	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	Balance
A535B	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	



図1 硬さの照射量依存性



図2 格子間原子型転位ループの形成



図3 銅クラスターの分布



図4 電子線による追照射(室温)

図5 EDS による銅クラスター分析

成果発表

- 1) "Hardening and Microstructureal Evolution of A533B Steels Irradiated with Fe Ions and Electrons"
 H. Watanabe, A. Arase, T. Yamamoto, P. Wells, T. Onishi, G. R. Odette, JNM, 471 (2016) 243-250
- 都留他、"イオン照射された圧力容器鋼の Cu,Ni 添加効果 "日本金属学会秋期大会(平成 28 年 9 月 22 日、大阪大学)

SMBIのためのノズルからの流れの解析

西野信博¹, 岡田匠平¹, 石田祐太郎¹, 山本一誠¹, 水内亨², 岡田浩之², 小林進二², 大島慎介², 川染勇人³

¹広島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香川高等専門学校

背景・目的

ヘリカル軸ヘリオトロン型高温プラズマ実験装置において、ラバルノズルの利用により、ガス分子を超音速の分子ビーム状に入射させる装置(Supersonic Molecular Beam Injection; SMBI)が、燃料ガスの供給法として利用されている。実験によるとこの方法は、最も簡便な方法であるガスパフ法に比べて、プラズマ中心部への重水素粒子の補給効率が高く、高密度のプラズマを維持できると考えられている。本研究では、SMBIによるガス入射のシミュレーションを作成し、ガス分子とプラズマの挙動や、SMBIにおける最適条件を求めることを目標としている。

2. 計算方法

流体モデルで、MHD 平衡にあるプラズマに対して、ラバルノズルから噴出するガスを流入させることで解析を行う。局所平衡の仮定の下に、プラズマとガスとの相互作用を支配方程式内の輸送係数(粘性係数、熱伝導率、導電率)に組み込むことによって計算する。現在、ラバルノズル内のガスの流れ、MHD 平衡、およびガス-プラズマ領域の輸送係数の計算コードを独立して開発している。

SMBIのような超音速流れでは、高い圧力差により衝撃波が生じる。適切なスキーム選択のために、衝撃波のような実際の現象を計算する際、種々のスキームがどの程度の精度を保つのかを検証した。

一方、プラズマの計算については、宇宙物理の分野でしばしば用いられる CIP-MOCCT 法を用いた 2 次元 MHD 計算コードを作成した。CIP-MOCCT 法は、流体場の式について移流項を高精度で解ける CIP 法を用い、電磁場の式については∇B = 0の制約を満たす MOCCT 法を用いる。

また、輸送係数については気体分子運動論による Chapman-Enskog 理論によって計算を行った。

3. 計算結果

3.1 スキームの誤差解析

移流項の精度を検証するため、物理量にsin波を与えた1次元の移流方程式を1)1次精度風上差 分、2)2次精度風上差分、3)3次精度風上差分、4)Kawamura-Kuwaharaスキーム、5)CIP法で解いた。 誤差解析の結果を図1に示す。境界条件や時間進展による累積誤差などの影響により、どのスキー ムでも精度は1次精度程度になってしまう。しかし、その中でもCIP法は他に比べ精度がよいこと から移流項にはCIP法を選択した。さらに、非移流項に1)人工粘性、2)2次精度中央差分、 3)Semi-implicitを用いて1次元衝撃波管問題を解いた。図2に衝撃波管の波形を示す。やはり精度 は1次精度以下になってしまうが、比較的精度がよく、衝撃波面の位置を捉えられているのは1) 人工粘性であり、本スキームを用いるのが適切だと考えられる。

3.2 MHD コードのテスト

作成した MHD コードの検証のため、1 次元 MHD 衝撃波管問題を解いた。x = 400に初期不連続 があり、 $\rho = 1.0$ 、 $B_y = 1.0$ 、p = 1.0(左側)、 $\rho = 0.125$ 、 $B_y = -1.0$ 、p = 0.1(右側)、 $\gamma = 1.67$ 、 全体に $B_x = 1.0$ の磁場がかかっている。密度 $\rho \ge y$ 方向磁場 B_y の計算結果を図3に示す。これまでに 同様の問題に対して行われた計算とほぼ同じ結果が得られている。

次に多次元問題として2次元 Alfven 波の伝播問題を解いた。計算はxy平面で行い、格子数は 120×120、中心に半径8の円形の速度 $v_z = 1.0 \times 10^{-3}$ のパルスを置く。全領域で $\rho = 1.0$ 、p = 0.6、 $B_x = B_y = 1.0$ である。図4に計算結果を示す。パルスが分裂して45°方向に伝播し、それに伴って磁場も伝播している。これらの計算は抵抗を無視した理想 MHD 方程式を用いている。

3.3 輸送係数の計算

Chapman-Enskog 理論による水素プラズマの輸送係数の計算結果を図5に示す。考慮した分子種は、 H_2 、H、 H^+ 、 e^- の4種である。

今後、ラバルノズル内の流れの計算と、輸送係数を組み込んだ抵抗性 MHD 方程式で MHD 平衡 を計算し、ガスとプラズマの相互作用について検討する方針である。

4. 成果

[口頭発表リスト]

石田祐太郎,他,"SMBIの流体シミュレーションの開発を目指した水素プラズマに関する輸送係数の推算"(ポスター), 第11回核融合エネルギー連合講演会,2016.7.14,九州大学伊都キャンパス



図3 MHD 衝撃波管

グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した 核酸アプタマーの創製研究

萩原正規¹,森井孝²

¹弘前大学大学院理工学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所

近年、医薬品開発の分野では、世界的にも低分子化合物からバイオ医薬へ大きくシフトしつつある。 中でも核酸を利用した核酸医薬品が次世代の医薬として注目され、開発が精力的に行われている。核 酸アプタマーは、抗体医薬に代わる次世代高分子医薬として注目されている機能性核酸であり、in vitro セレクション法と呼ばれる分子探索手法により得られる。核酸アプタマーを医薬品として開発するに は、疾病の標的因子の機能を抑制するアプタマーを、より簡便に、効率的に探索するための技術革新 が必要不可欠である。

本研究提案「グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した、核酸アプタマーの創製研究」では、 核酸の高次構造モチーフを分子設計に利用して高機能性核酸アプタマーの探索を行う。安定な構造体 を含有する核酸ライブラリーから獲得された核酸アプタマーは、基本構造骨格と、基質結合領域から 構成され、抗体分子に類似した「人工核酸抗体」として標的分子に結合し、その機能を制御する。核 酸アプタマーは、分子認識能、化学構造修飾の容易さから優れた次世代機能材料創製のキーコンポー ネントとなりうる分子素子である。安定構造を形成する RNA を利用した新たなアプタマー探索手法に より、これまでの一般的な核酸アプタマーの構造的多様性を劇的に改善した新たな核酸アプタマーが 獲得できると期待される。本成果により得られたアプタマー型分子素子を細胞内で利用することによ り、特定の遺伝子の機能を自在に操作し、生体内のエネルギー生産、利用システムを人為的に制御し、 利用することに関して道筋を開けるものと期待される。

昨年度、配列・構造的バイアスを極力排除する逆転写反応の反応系を開発し、これまでの in vitro セレ クション反応の間に排除されてきたと考えられるグアニン塩基に富む配列についても効率よく DNA へと逆転写反応が行えることを明らかにした(図)。そこで本年度は、実際にグアニン塩基の比率を 高めた核酸ライブラリーを作製し、「グアニン四重鎖構造型 RNA アプタマー」創成に適したグアニン 四重鎖 RNA ライブラリーが構築できるかを解析し、さらにそのライブラリーを利用して in vitro セレ クションを行った。

DNA の化学合成時に塩基混合比率を変化させることにより、グアニン/シトシンの塩基組成比を高め た DNA ライブラリーを設計した。グアニン塩基の組成比を高めた RNA ライブラリー創成の鋳型とな る二重鎖 DNA 核酸ライブラリーを作製するためには、化学合成した一本鎖 DNA を酵素化学的手法に より二重鎖 DNA ライブラリーへと変換する過程が必要である。グアニン四重鎖のような安定な高次構 造を形成する領域では DNA ポリメラーゼ反応は強く阻害されることから、グアニン塩基に富む配列を 鋳型とすると、基質分子結合領域として設計した安定な四重鎖構造を形成する配列が排除されてしま う。一方、グアニン塩基に相補的なシトシン塩基に富む配列は、DNA ポリメラーゼを阻害するような 安定な高次構造を形成しないことがしられているため、今回シトシン塩基に富む塩基配列を鋳型とす

る作製法を採用した。DNAの化学合成段階で、シトシン塩基混合比率が66.7%、及び他の3種類の塩 基の比率はそれぞれ11.1%となるような塩基混合比率で核酸の化学合成を行った。

合成したシトシン塩基に富む一本鎖 DNA ライブラリーを鋳型にして、Klenow DNA ポリメラーゼを 利用して二重鎖 DNA へと変換した後、大腸菌を利用しクローニングを行い32種類のクローンについ て配列解析を行ったところ、グアニン塩基の存在比は66.8%であり、DNA 化学合成時のシトシン塩基 66.7%の混合比をよく反映していた。配列解析を行った各クローンについて T7RNA ポリメラーゼに より RNA へと変換反応を行い、前年度に開発した配列・構造的バイアスを排除する逆転写反応により 評価したところ、これまでの逆転写反応では RNA 配列中に形成されたグアニン四重鎖構造形成にとも ない逆転写反応が阻害され、完全長の DNA 産物がほとんど認められなかったのと比較して、ほとんど の RNA クローンについて完全長の逆転写酵素反応物が確認できた。

引き続いて、本条件で作成した四重鎖構造を指向した RNA ライブラリーを用いて、これまでに RNA アプタマー獲得の報告例のある鉄-ポルフィリン錯体のヘミンに対して、in vitro セレクションを行った。 現在、セレクションのサイクル数増加に伴うヘミンとの結合力増強が確認されていることから、さら なるセレクション反応後配列解析および各クローンの親和性評価、および過酸化水素存在時における ペルオキシダーゼ活性測定評価を行いたいと考えている。



(図) in vitro セレクション法の流れ

参考文献

Masaki Hagihara, Keisuke Yoneda, Hiroaki Yabuuchi, Yasushi Okuno, Kazuhiko Nakatani Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20, 2350–2353 (2010)

Yousuke Katsuda, Shin-ichi Sato, Lisa Asano, Yoshitaka Morimura, Tomoyuki Furuta, Hiroshi Sugiyama, Masaki Hagihara and Motonari Uesugi

Journal of the American Chemical Society, 138, 9037-9040 (2016)

[発表リスト]

第7回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム ゼロエミッションエネルギー研究拠点国際シンポジウム The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy - 2016年9月5日-9月7日、京都大学、ポスター

ヘリオトロン J装置における Hel 発光分布の

トモグラフィー再構成法の開発

川染勇人¹,金子高広²,門信一郎³,矢野里奈¹,白波瀬一貴⁴,西野信博⁵,水内亨³

¹香川高等専門学校情報工学科 ²香川高等専門学校専攻科 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 ⁵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では、D-T 核融合反応によりヘリウム原子が生成される。核融合反応 は、その反応の条件が厳しく些細なことでも反応の停止につながりかねず、ヘリウム原子は核融合反 応の燃料の希釈や輻射損失による温度低下を引き起こし、核融合反応の継続が妨げられるため効率的 に排気する必要がある。そのためには、特に周辺プラズマ領域において、ヘリウム原子の挙動を明ら かにすることが重要である。

京都大学エネルギー理工学研究所のヘリオトロンJ装置には低分散マルチチャンネルの可視分光計 が設置されており、ヘリウム原子の流速及び温度の空間分布に関する情報を得ることができる。そこ で本研究では、強度比較によって局所電子温度を決定するため実験より得られる線積分値を用いて、 HeI発光分布(ヘリウム原子からの発光分布)のトモグラフィー(Computed Tomography: CT)法により再 構成するアルゴリズムを開発することを目的としている。今回はCT法により復元する領域を特定する ため、周辺プラズマ領域におけるヘリウム原子の侵入長について数値計算し、CT法での基底関数とな る局所発光分布の再構築領域を見積もった。

2. 計算手法

計算モデルには CR モデル (Collisional-Radiative model)を用いる。CR モデルでは、各準位の占有密度 の変化を、電子の衝突や輻射による励起、脱励起、電離が確率的に生じることを利用して求める。こ こで得られた占有密度より、スペクトル線強度と電子温度、電子密度などのプラズマのパラメータの 関係を求めることができる。今回取り扱った計算で用いた素過程を図1に示す。また、扱うプラズマ 領域が光学的に薄いプラズマであると考え、輻射捕獲に関する過程は考慮していない。これらの過程 が生じる確率は電子温度によって決定され、この確率とイオンや電子の密度の乗算によって単位時間

単位体積当たりの占有密度の変化量が 計算できる。ここで、計算するヘリウ ム原子が真空容器壁面よりリサイクリ ングにより放出され、プラズマの中心 に向かって侵入していくと考え、1次 元の侵入方向への移動による方程式に より、単位距離単位体積当たりの容 支化を得ることができる。このとき、 単位時間の方程式を単位距離の方程式 としたため、Heの侵入方向の速度が必 となり、今回の計算では、熱速度れ ばならないのは領域内における温度、 電子密度、またヘリウム原子の熱速度



図1. CR モデルの原子過程

である。このモデルにより各準位の侵入距離に対する占有密度が計算できるため、占有密度がゼロに 近い領域は、発光領域からの除外が可能であり、CT法で復元しなくともよい領域を特定することがで きる。

計算領域は、壁面を侵入距離 r =0 として最外殻磁気面 (LCMS) までとする。電子温度 T_e と電子密度 n_e の空間分布をそれぞれ式(1)、式(2)のように仮定する。またヘリウム原子の熱速度は、温度 300 K で $v = 1.37 \times 10^5$ cm/s とする。

$$T_e = T_{eLCMS} \times \left[1 - \left(\frac{r - r_{LCMS}}{r_{LCMS}} \right)^2 \right]^2$$
(1)
$$n_e = n_{eLCMS} \times \left[1 - \left(\frac{r - r_{LCMS}}{r_{LCMS}} \right)^2 \right]^2$$
(2)

3. 計算結果

LCMS までの距離、電子温度、電子密度の条件をそれぞれ変化させて得られた結果より、準位 1s3d ${}^{3}D$ (波長 587.56 nm の遷移 1s2p ${}^{3}P^{0}$ - 1s3d ${}^{3}D$ の上準位)の占有密度がピークを迎える、つまり発光強度 が最も強くなる侵入位置を図2に示す。図2における T_{e} と n_{e} はそれぞれ LCMS における電子温度と電 子密度を表す。図2の(a)、(b)は式(1)における r_{LCMS} による区別で(a)は r_{LCMS} =10 cm、(b)は r_{LCMS} =15 cm である。電子密度による変化を見ると、(a)、(b)どちらの場合でも n_{e} =10¹¹cm⁻³では LCMS まで到 達してもピークを迎えていない。 n_{e} =10¹² cm⁻³では電子温度ごとに変化はあるがピーク位置は手前にな り(a)ではおおよそ 8~9 cm、 n_{e} =10¹³ cm⁻³では更に手前側になり、4.8~6.2 cm 付近である。(b)でも同様 に電子密度の上昇によってピークを早く迎えるようになり、 n_{e} =10¹¹~10¹³ cm⁻³の範囲では電子密度が高いほどピーク位置は LCMS よりも手前になる。また、LCMS における電子温度による変化を見ると こちらも 25~45 eV の範囲では電子温度が高いほどピークが早くなる。



因之: 口泊祖及1350 D ジビ ノ匠色。 (a)1-10.00m、 (b)1-

4. まとめ

今回、CR モデルを用いてヘリウム原子の浸入距離について計算を行い、CT 法の基底関数となる局 所発光分布の評価を行った。その結果、電子温度と電子密度の上昇により発光強度がピークとなる位 置が LCMS より遠ざかると結果となった。今後は、実験結果との比較を行いながら、発光分布を再構 成する CT 法アルゴリズムの開発を行っていく。

[口頭発表リスト]

R. Yano, H. kawazome, M.Kaneko, S.Kado, et. al., The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, (Kyoto, Japan, 5-7 September, 2016) ZE28B-22. 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

ミリ波から X 線に至る広帯域で発振可能な自由電子レーザー(FEL)は、医療や材料評価、生命科 学などの様々な学術・産業分野において利用されている。FEL の発振には高密度な電子バンチが不可 欠なため、FEL 施設では一般的に高電荷量を有しパルス幅の短い電子バンチを生成している。このよ うな電子ビームは強度の高いコヒーレント放射の発生にも適しており、バンチ長が lps 以下になる FEL 施設では、テラヘルツ帯で観測できる。コヒーレント放射はバンチ形状に応じたスペクトルを有して いるため、スペクトル測定からバンチ長を評価した報告が既に行われている。しかし、バンチ形状が 既知の場合は広い波長域で強度スペクトルを測定する必要はなく、形状因子が急激に変化する帯域に おいて強度変化を測定することで、簡易的にバンチ長の変化を評価することが可能である。しかも高 速応答の検出器を利用できるため、マクロパルス内におけるバンチ長変化を計測することが可能であ る。バンチ長は FEL 利得に影響を与える重要な因子である。マクロパルス内におけるバンチ長の時間 発展を計測して加速器運転にフィードバックを行えば、FEL 安定発振への応用を期待できる。昨年度 までに KU-FEL のアンジュレータ上流部偏向磁石において高強度コヒーレント放射光 (CSR)を開発 し、CSR 光源に適した Michelson 干渉計による分光測定システムを構築した。さらにエネルギーフィ ルターを使用してバンチ長を変化させたときに、CSR スペクトルがバンチ長に応じて変化することを 確認した。そこで今年度は、2個の狭帯域検波器を使用してマクロパルスの CSR 強度変化を観測し、 マクロパルス内のバンチ長変化の評価を行った。

2. 実験方法

CSRは、エネルギー28MeV、マクロパルス幅6.8µs、 ミクロパルス電荷量 20-40pC の電子ビームを使用し て発生した。この電子ビームは CSR を発生した後、 磁石間隙 16.5mm のアンジュレータを通過して、波長 11.6µm の FEL を発生している。図1に示したように、 石英窓から射出された CSR はサファイア薄膜のビー ムスプリッタにより分割され、一方は Michelson 干渉 に入射してパイロ検出器を用いてそのスペクトルが 観測される。もう一方の光はペリクルによってさら に分割されて、アンテナ付の D-band 検波器および Y-band 検波器にて CSR のマクロパルス波形が観測さ れる。それぞれの検波器の直前には中心周波数 100GHz および 200GHz のバンドパスフィルターが設 置され、検出帯域をさらに狭くしている。 2つの検 波器出力はコアモニタによる電荷量、パイロ検出器



図1 KU-FEL における CSR 実験配置図

による FEL 出力とともにオシロスコープによってそのマクロパルス波形が測定された。

3. 実験結果

高周波(RF)電子銃と加速管との間の位相を114度から124度まで調整するとFELの出力は変動し、



図2 FEL マクロパルス波形

図3 RMS バンチ長マクロパルス波形

約118度で極大になる。上記の領域でRF位相を調整しても電子ビームのマクロパルス波形はほとんど変化しないので、RF位相差によって電子バンチ長が変化していると考えられる。マクロパルスで平均化した D-band 帯および Y-band 帯の CSR 強度は、RF位相差を小さくすることで単調に増大していた。 RF 位相差の減少によって、30度偏向部におけるバンチ長は単調に減少しているがアンジュレータ部におけるバンチ長は位相差 118度付近で最小になっていると予想できる。FELの時間発展を測定した図2によれば、9µs以降ではFELの増大が減少していることがわかる。電子ビームマクロパルスの電荷量は9µs以降も増大しているので、9µs以降では電子バンチ長が増大していると考えられる。そこで電子バンチ技派がガウス分布をしていると仮定して、D-band帯および Y-band帯における CSR 強度比から計算したマクロパルス内の二乗平均平方根(RMS)バンチ長時間発展を図3に示す。FEL出力から予測されたように、バンチ長は9µs以降急激に増大していることが確かめられた。

4. 今後の展開

今回実験で使用した CSR は上流偏向磁石の 30 度偏向部にて射出されたものであったため、FEL 出 力が極大となる RF 位相差にてバンチ長が最小にはならなかった。FEL の時間発展を正確に記述するた めには、アンジュレータにおけるバンチ長の情報が必要である。このため、今後は下流偏向磁石にて 射出されるコヒーレントエッジ放射を利用したバンチ長計測を計画している。

5. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- 清紀弘、小川博嗣、田中俊成、早川恭史、境武志、早川建、野上杏子、全炳俊、大垣英明、"テラ ヘルツ帯コヒーレント放射を利用した電子ビーム制御の基礎的研究"、第26回日本赤外線学会研究 発表会、2016/11/18、三鷹市(ロ頭発表)
- 清紀弘、小川博嗣、田中俊成、早川恭史、境武志、早川建、野上杏子、全炳俊、大垣英明、"赤外 自由電子レーザー施設におけるコヒーレント放射を用いた電子バンチ長評価の研究"、JSR2017、 2017/1/9、神戸市(ポスター発表)
 [論文発表リスト]
- N. Sei *et al.*, "Development of intense terahertz coherent synchrotron radiation at KU-FEL", Nucl. Instrum. & Method A, **832** (2016) 208.
- N. Sei et al., "Millijoule terahertz coherent transition radiation at LEBRA", Jpn. J. Appl. Phys., **56** (2017) 032401, Spotlights 2017.

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,廣佐古晃¹,野下泰宏¹,駒崎慎一¹,藪内聖皓²,笠田竜太²,木村晃彦²

¹鹿児島大学学術研究院理工学域工学系 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言及び研究の目的

CO₂ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や加速器駆動未臨界炉は次世代のエネ ルギー源として有力な候補である。タングステンは、核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられ ることが検討されており、加速器駆動未臨界炉(核破砕中性子源)では中性子を発生させるターゲッ ト材料として用いられることがある。いずれも、中性子などの高エネルギー粒子によって激しい損傷 を受けると同時に、核変換によって多量のガス原子が生成する。生成したガス原子は格子欠陥と相互 作用し、脆化やスエリングを助長するため、その相互作用を調べることは大変重要であり、実験やシ ミュレーションによる実験データの蓄積が進められている。タングステンは原子間の結合力が強い一 方で、粒界が弱く、粒界から割れやすい。その性質から構造材料として用いることは現在では考えら れていないが、添加元素を加えることで粒界を強化する研究も進められており、構造材料として使わ れることも想定しておく必要がある。そこで、本研究では、核融合炉や加速器駆動未臨界炉の構造材 料のように水素が発生する環境下で、タングステンの機械的特性変化に及ぼす水素の影響について調 べることを目的とする。

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95%、厚さ 0.2mm のタングステン板を用いた。板から直径 5mm のディスクをレーザー放電加工で作製した。1773K で1時間の熱処理を施した後、電子線照射し た。電子線照射には京都大学原子炉実験所の電子線型加速器を用いた。電子のエネルギーは 8MeV で あり、照射量は 1.4×10^{21} /m² (1.4×10^{-5} dpa)、 4.2×10^{21} /m² (3.8×10^{-5} dpa)、 1.4×10^{22} /m² (1.4×10^{-4} dpa)、 3.0×10^{22} /m² (2.9×10^4 dpa)、 6.5×10^{22} /m² (6.4×10^4 dpa)であった。試料に導入された欠陥のサイズ を調べるために、鹿児島大学において陽電子消滅寿命測定を行った。用いた装置の時間分解能は 190ps で、200万カウント以上のスペクトルを PALSfit によって成分分解して、欠陥に関する情報を得た。後 述する水素チャージを施すことによる陽電子消滅寿命値の変化も調べた。京都大学エネルギー理工学 研究所の硬さ試験機を利用してビッカース硬さを調べた。押し込み荷重 0.987N、保持時間 10 秒で、10 箇所に押し込み、最大値と最小値を除いた8点の平均値を求めた。水素チャージは鹿児島大学の高圧 水素チャージ装置を用いた。 試料は 573K で 240 時間熱処理を行った後、573K で 5.8MPa の水素に 240 時間曝して、試料内部に水素を導入した。タングステン中の格子間水素の移動の活性化エネルギーと して 0.39eV を用い、原子空孔が 10⁶だけ導入された試料中では 573K、240 時間で水素は約 0.1mm 拡 散する。試料の両表面から水素が侵入することを考慮すると、一様ではないが、試料の厚さ方向の中 心位置にまで水素が到達していると考えられる。その後、室温から 50K 毎に1時間の等時焼鈍を行い、 その都度、陽電子寿命値とビッカース硬さを調べた。焼鈍温度が 573K まで到達した後は、573K で等 温焼鈍を行った。

3. 結果と考察

図1によく焼鈍した W、電子線照射した W、電子線照射後に水素チャージした W のビッカース硬 さの照射量依存性を示す。電子線照射の前後ではほとんど硬さに変化がみられなかった。水素チャー ジした試料では照射量が増えてくると、硬さが上昇している。水素は欠陥にトラップされながら拡散 するため、試料中の欠陥が多い方が水素の拡散は遅い。水素チャージを行った後、ビッカース硬さを 行うまでの間にしばらく室温で保持する時間がある。その間に、照射量が低い試料の表面からは水素 が逃げるが、照射量が増えてくると欠陥が増加するため、試料表面にも水素がまだ存在している可能

性がある。この仮定が成り立っているとすれば、水素チャージ後の硬さの上昇が水素の影響であると 説明することができる。

表1には 6.4×10⁴ dpa の電子線照射材に水素チャージした後の陽電子消滅寿命値を示す。電子線照 射後の長寿命成分から、原子空孔が形成したことがわかる。その陽電子寿命値は水素チャージ後に短 くなった。これは原子空孔が水素チャージ後に水素を捕獲したためであると考えられる。また、水素 チャージ後に等時焼鈍と等温焼鈍を行った時のビッカース硬さの変化を図2に示す。水素チャージ後 に硬さが上昇し、その後、423K での焼鈍でも硬さに変化はみられなかった。その後、473K 以上の焼 鈍によって硬さが減少した。上述した仮定が正しいとすれば、この照射量では 473K の熱処理によって、 水素の拡散が大きくなり、表面近傍の水素濃度が減少したと考えられる。上述したこの仮定について は、シミュレーションなどを用いて証明する必要がある。また、硬さが上昇する原因は転位運動が阻 害されるからであるが、水素が転位と作用すること自体による硬さの上昇なのか、転位運動によって 発生する原子空孔が安定化し、原子空孔集合体の形成が促進し、それが転位運動を阻害するのか、ど のような機構が起こっているのか分からないため、今後調べていく予定である。

表1 よく焼鈍した W、 6.4×10^4 dpa の電子線照射した W、照射後水素チャージした W の陽電子 消滅寿命値。

Sample	Maan lifatima	Short l	ifetime	Long lifetime		
	[ps]	Lifetime	Intensity	Lifetime	Intensity	
		[ps]	[%]	[ps]	[%]	
Well-annealed	112.6	_	_	_	_	
Electron-irr.	160.6	88.3	30.1	174.5	69.9	
Hydcharged	151.4	109.4	28.8	152.7	71.2	



電子線照射後に水素チャージした W のビッカ ース硬さの照射量依存性 図 2 6.4×10⁻⁴ dpa の電子線照射後、水素チャ ージ、等時焼鈍、等温焼鈍した W のビッカース 硬さの変化。e-irr.は電子線照射、H.C.は水素チャ ージを示す。

[口頭発表リスト]

廣佐古晃,佐藤紘一,徐虬,笠田竜太,藪内聖皓,木村晃彦,"陽電子消滅分光法を用いたタングステン中の格子欠陥と水素の相互作用の検出",第33回プラズマ・核融合学会年会,H28年12月1日,東 北大学青葉山キャンパス,ポスター

BCC-Fe 中の銅リッチ析出物核生成過程のモデリング

金田保則¹, 中筋俊樹², 森下和功²

1秋田工業高等専門学校,2京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

軽水炉圧力容器鋼などの高エネルギー粒子の照射を受ける材料は、照射によってスエリング(体積 膨張)や脆化・硬化がおこり、一般に寸法安定性や機械特性は劣化する。照射脆化した軽水炉圧力容 器は、冷却水喪失事故の際の緊急冷却によって生じる加圧熱衝撃(PTS)に耐えられず破損する可能性 がある。原子力発電所の安全を担保ためにも、こうした圧力容器の破損リスクを低減するような保全 活動を行うことが重要である。圧力容器の健全性評価は、照射による破壊靱性の変化と加圧熱衝撃時 に圧力容器に負荷される応力の評価をもとに実施される。

日本の商業軽水炉においては、破壊靭性の照射による変化の評価に、脆化予測式 JEAC4201-2007 (2013 年追補版)^[1]が用いられている。これは、照射脆化の物理モデルに基づいて構築された照射劣 化の変化率に対する微分方程式を商業軽水炉や試験炉から得られた材料データにフィッティングする ことにより開発されたものである。そのため、核融合条件など、フィッティングに使用していない照 射条件への脆化予測式の適用性(外挿性)は保証されていない。Yoshiie らは、より厳密な反応速度論 モデル^[2]を物理ベースで開発しているが、複空孔(サイズ2の空孔集合体)を安定なボイド核(臨界サ イズ)と仮定しており十分とは言えない。なぜなら臨界サイズは、損傷速度や照射温度によって変化 するからである。

そこで本研究では、軽水炉条件だけでなく核融合条件やイオン加速器による照射実験などの幅広い 照射条件において照射脆化を精度よく予測するための方法論を構築することを目的に、照射脆化の要 因である銅リッチ析出物(銅-空孔集合体)の核生成過程のマルチスケールモデリングを行い、照射に よる材料ミクロ組織発達の損傷速度依存性・温度依存性などを調べた。

2. 数值計算方法

BCC-Fe中において、銅原子および照射欠陥(空孔、格子間原子)が集合体へ流入および流出して銅-空孔集合体が核生成する過程をモンテカルロ法によりシミュレートした。空孔と格子間原子の数密度 は反応速度論モデルから得た。また、鉄母相中の銅原子は空孔拡散機構により拡散すると仮定して、 その拡散係数を格子モンテカルロ法により求めた。集合体と各欠陥の結合エネルギーは分子動力学法 により得られた欠陥形成エネルギーをフィッティングした結果を用いた。図1は分子動力学(Ackland ポテンシャル)により得られた銅-空孔集合体の形成エネルギーである。サイズは集合体中の点欠陥の 数を示し、組成αは銅-空孔集合体中に含まれる銅原子の割合とした。この結果から銅-空孔集合体の結 合エネルギーを得た。





3. 計算結果および考察

図2には、照射下における銅-空孔集合体のサイズ変化の一例を示す。核生成プロセスには潜伏時間 があり、その後急激に成長することが分かる。図3は10,000個の核生成した集合体についての潜伏時 間の分布を示す。潜伏期間は指数分布に従っており、この現象はポアソン過程であることがわかる。 ここでは、平均潜伏時間の逆数から平均の核生成速度[n/s]を得た。このようにして、10,000個の核生 成した集合体の核生成速度や組成について各照射条件において統計分析を行った。

図4には銅-空孔集合体の核生成速度(1dpa あたりの核生成数)と核生成した時の集合体組成αの損 傷速度依存性を示す。組成αは銅-空孔集合体中に含まれる銅原子の割合である。損傷速度の増加に対 して、核生成速度は損傷速度の1/2乗で減少している。これは、既存のJEACによる予測法^[1]において、 照射初期の核生成速度が損傷速度の0.6乗で減少することと整合する。さらに、材料ミクロ構造変化と 機械特性変化の関係をオロワンモデルにより仮定したところ、計算から得られる脆化の予測値は実験 結果^[3](照射条件:10⁸dpa/sから10⁻¹³dpa/s)に矛盾しないものとなった。銅-空孔集合体の組成につい ては、低損傷速度では銅を多く含む集合体が形成し、損傷速度増加につれて空孔を多く含む集合体が 形成することも示された。このように、損傷速度によって核生成速度だけでなく、核生成する集合体 の組成が異なることが明らかとなった。軽水炉や核融合炉の材料劣化を模擬するのに、イオン加速器 などを使った加速照射実験が行われているが、本研究で示した結果は、損傷速度の効果を十分に考慮 する必要があることを示唆している。



参考文献

- [1] JEAC 4201-2007 [2013 年追補版], (社) 日本電気協会.
- [2] T. Yoshiie et al., NIM B, Vol. 352, pp. 125-129, (2015).
- [3] Y. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 261920.

SiC/SiC 複合材料の疲労寿命評価手法に関する研究

野上修平¹,管文海¹,長谷川晃¹,檜木達也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

ゼロエミッションエネルギーシステムの一つであり、次世代の基幹エネルギー源として期待される 核融合炉の安全・安心と経済性の両立を実現するためには、構造材料の長寿命化と、適切な寿命管理 が不可欠である。SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料(SiC/SiC 複合材料)は、低放射化材料とし て優れており、高温強度も高いことから、ITER 以降の次世代の核融合炉用構造材料として有力な候補 であるが、疲労寿命の高精度な評価が課題の一つとなっている。しかし、セラミックス基複合材料を 対象とした疲労試験技術の標準化は充分ではなく、評価結果は評価機関や装置などに依存している。

従来、セラミックス基複合材料では引張の片振り疲労試験を安全側の評価として用いることが多かったが、引張/圧縮両振り疲労試験や圧縮の片振り疲労試験での充分な評価は行われていない。本研究では、SiC/SiC 複合材料について引張/圧縮両振りモードおよび引張、圧縮片振りモードの低サイクル疲労試験手法の開発を目的とした。

2. 実験方法

供試材は、化学気層浸透法(CVI法)で作製された SiC/SiC 複合材料を使用した。強化繊維は Tyranno SA および Nicalon であった。繊維とマトリックスの界面は、強化繊維が Tyranno SA の複合材料では SiC と C の多層界面、強化繊維が Nicalon の複合材料では C の単層界面であった。試験片として、試験 部の直径 1.7mm の平滑丸棒試験片を用いた。つかみ部平面に織られた面が向き、厚さ方向に積層され ている。荷重軸方向に対しては平行及び垂直に繊維が配向されている。表面状態は疲労特性に大きく 影響するため、#800 相当の条件まで自動研磨装置で軸方向に仕上げた。

疲労試験は、㈱神戸工業試験場社製の微小疲労試験機を用いて実施した。試験片は両端の端部及び 肩部を挟むことで、試験機シャフトに固定される。本試験機はピエゾアクチュエータ駆動型で、制御 盤からの荷重・変位信号出力により、ファンクションゼネレータとピエゾサーボシステムを介してピ エゾ素子に電圧を負荷し、ピエゾアクチュエータを伸縮させることで試験片に荷重を負荷する。疲労 試験は、室温大気中および 500℃真空中において、引張/圧縮("Tens-Comp")、引張/引張("Tens-Tens") および圧縮/圧縮("Comp-Comp")の3種類の負荷モードにおいて実施した。軸ひずみは、ひずみ速度 0.01%/s において三角波で制御し、全ひずみ範囲は 0.06%および 0.12%であった。

3. 実験結果

まず、約1x10⁴サイクルないし約1x10⁵サイクルまでの疲労試験を実施した結果、本研究の条件の もとでは、顕著なマクロ損傷や試験片破損は生じなかった。SiC/SiC 複合材料を適用した核融合炉に求 められる寿命は未定ではあるものの、通常の火力・原子力機器などを考慮すると、疲労機器に適用す る材料として潜在的に大きな課題を有するものではないことが示唆されたと考えられる。

次に、本研究では、SiC/SiC 複合材料の疲労損傷を見かけのヤング率から評価した。見かけのヤング 率とは、ヒステリシスカーブの線形性を示した領域の傾きである。既往研究によれば、セラミックス 基複合材料の見かけのヤング率変化と損傷形成挙動(き裂発生、成長、偏向など)とは一定の相関が あるとされている。図1に、全ひずみ範囲 0.06%(ピーク応力<比例限応力)および 0.12%(ピーク応 力>比例限応力)における引張-圧縮疲労試験、引張-引張疲労試験および圧縮-圧縮疲労試験での見か けのヤング率の変化を示す。

Tyranno SA の複合材料による室温試験の場合、全ひずみ範囲 0.06%では、負荷モードに関わらずヤング率の変化はほとんど見られなかった。よって、ピーク応力が PLS 以下の場合、疲労試験中の損傷

形成は無視できると考えられた。一方、全ひずみ範囲 0.12%における引張-圧縮および引張-引張モード のもとでは見かけのヤング率の低下が見られ、引張-引張モードのほうが低下率が高かった。それに対 し、圧縮-圧縮モードでは、見かけのヤング率の変化は無視できた。図2に、10⁴サイクルにおける見か けのヤング率とピーク応力最大値の関係を示す。見かけのヤング率の低下はピーク応力最大値の増加 に伴い大きくなり、特に比例限応力を超える場合に顕著になった。これらの結果から、引張負荷とそ の大きさが、SiC/SiC 複合材料の疲労損傷形成に対する主たる支配因子であると考えられた。

Tyranno SA の複合材料による引張-圧縮モードの試験において、試験温度を 500℃とした影響は顕著 ではなかった。全ひずみ範囲 0.06%では、室温試験と同様に見かけのヤング率の変化はほとんど見ら れなかった。全ひずみ範囲 0.12%では、見かけのヤング率の低下率は室温試験のときとほとんど変わ らなかったが、室温試験に比べより早期にヤング率の低下が発生した。これらの結果から、Tyranno SA の複合材料において、500℃という試験温度は、疲労損傷の程度ではなく形成(発生)の促進に対して 影響を与えたと考えられた。

Nicalonの複合材料による室温試験の場合、全ひずみ範囲 0.12%における引張-圧縮疲労試験において は、見かけのヤング率の低下が確認され、Tyranno SA の複合材料の同条件の試験に場合に比べて低下 率は高かった。これは、強化繊維である Tyranno SA と SiC/C 多層界面は、それぞれ Nicalon と C 単層 界面に比べて機械特性の stiffness が高いため、疲労負荷、特に引張負荷を伴う疲労負荷に対する耐性が 高く、損傷形成が抑制されたと考えられる。核融合炉に対しては、本研究における Tyranno SA の複合 材料に近い材料を適用することが想定されるため、その材料設計が疲労に対しても有効であることが 示されたと考えられる。



図1. 全ひずみ範囲 0.06%および 0.12%における引張-圧 縮疲労試験、引張-引張疲労試験および圧縮-圧縮疲労試験 による見かけのヤング率の変化

図 2. Tyranno SA の複合材料におけ る 10⁴ サイクルにおける見かけのヤン グ率とピーク応力最大値の関係

高温液体金属における熱流動に関する研究(その2)

畑幸一¹,福田勝哉¹,水内亨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

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

2. 理論解析

理論解析体系正4角形配列7×7本組垂直円柱バンドル発熱体の配置図をFigs.1,2に示す。発熱体直径D=7.6 mm、加熱部長さL=200 mm、S/D=1.8~6において、熱流束 $q=1\times10^4~7\times10^6 \text{ W/m}^2$ の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデル⁽¹⁻³⁾を用いて理論解析を行った。Sは、垂直円柱バンドル発熱体配置の円形流路径を定義した。発熱体に接するセル巾(Δr)_{out}には0.4 mm⁽¹⁻³⁾を与えた。

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

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

· 単一垂直円柱発熱体⁽¹⁾

$$Nu_{av} = \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86 \left(Ra_{L}^{*}\right)^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] R_{f,L}^{0.2}(1), C = 0.85 \left(\frac{Pr}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr}\right)^{-0.2}(2), Ra_{L}^{*} = Gr_{L}^{*}Pr(3), Gr_{L}^{*} = \frac{g\beta qL^{4}}{\lambda v^{2}}(4), R_{f,L} = \frac{Gr_{L}^{*}Pr^{2}}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr}(5)$$

・正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体⁽²⁾

$$\left(Nu_{av,B}\right)_{5\times5,S/D} = C_{I} \times (R_{f,L})_{5\times5,S/D}^{n} \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86(Ra_{I}^{*})^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86}\right] (R_{f,L})_{5\times5,S/D}^{0.2} (6), \quad C_{I} = 0.00394 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{2.47} (7), \quad n = 0.267 - 0.0341 \times \left(\frac{S}{D}\right) (8)$$

4.7×7本組垂直円柱バンドルの各発熱体の平均ヌッセルト数

正4角形配列 7×7 本組垂直円柱バンドル発熱体について、修正レーリー数($R_{f,l}$)_{ij} [=(Gr_L^*)_{ij}(Pr)_{ij}²/(4+9 (Pr)_{ij}^{1/2}+10(Pr)_{ij}¹]=3.54×10⁶ (q=1×10⁶ W/m²)の理論解析結果を Fig. 3 の各発熱体の平均ヌッセルト数 (Nu_{av})_{ij} を発熱体行数 N_x の面上に発熱体列数 N_y をパラメータとして示す。7×7 本組 49 本の各発熱体の 平均ヌッセルト数(Nu_{av})_{ij} は大きく 4領域に分類される。 N_x =1,7 で N_y =1,7(角)の 4本の発熱体の(Nu_{av})_{ij} が最大で、単一垂直円柱発熱体の(Nu_{av})_{ij} 値より 19.5%低くなる。 N_x =1,7 で N_y =2,3,4,5,6 (角を除く外周) の 10本の発熱体の(Nu_{av})_{ij} は中の上領域で単一垂直円柱発熱体の(Nu_{av})_{ij} 値より 41.8%低くなる。 N_x =2,3,4,5,6 で N_y =2,3,4,5,6(中央)の 25本の発熱体の(Nu_{av})_{ij} はほぼ最小で単一垂 直円柱発熱体の(Nu_{av})_{ij} 値より 70.2%低くなる⁽³⁾。5×5本組垂直円柱バンドル 25本の発熱体の 3 領域の (Nu_{av})_{ij} 分布と比較すると、 N_x =1,7 で N_y =2,3,4,5,6 ど N_x =2,3,4,5,6 で N_y =1,7 の角を除く外周の発熱体面で 非対称の流れが誘起され、両者の(Nu_{av})_{ij} 分布に中の上下領域として 6%程度の相違を与えている。理論 解析結果で z=25, 95, 195 mm の x-y 面の液温コンター図を Fig. 4 に示す。7×7 本組垂直円柱バンドル発 熱体配置の中央 N_x = N_y =4 の発熱体周りの流路で液温が高く成り、加熱長さが長く成る程更に液温が高 く成る事が観察され、5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体とほぼ同様である⁽²⁾。

5.7×7本組垂直円柱バンドル発熱体における自然対流熱伝達表示式

S/D=1.8~6の正4角形配列7×7本組垂直円柱バンドル発熱体について、(*R_{fL}*)_{7×7,S/D}=3.08×10⁴~4.28×10⁷ (*q*=1×10⁴~7×10⁶ W/m²)で理論解析を行い、バンドル発熱体における平均ヌッセルト数(*Nu_{av,B}*)_{Ax×Ny,S/D}を修 正レーリー数(*R_{fL}*)_{Ax×Ny,S/D}に対してFig.5の面上に色を変えたY記号で示す。単一垂直円柱発熱体の自然 対流熱伝達表示式(1)から求まる値を黒破線⁽¹⁾、正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体の理論 解析結果を色を変えたo記号、正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式 (6)から求まる値を色を変えた実線⁽²⁾で示す。この表示式(6)は、(*R_{fL}*)_{7×7,S/D}=3.08×10⁴~4.28×10⁷ (*q*=1×10⁴~7×10⁶ W/m²)で*S/D*=1.8~6の正4角形配列7×7本組垂直円柱バンドル発熱体の理論解析結果の

(Nu_{av,B})_{7×7,SD}をも-9.49~10.6%の誤差で表示する。正4角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式(6)は、正4角形配列 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表示式(9)として期待出来る⁽³⁾。

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

6. 結言

液体ナトリウム中の *S/D*=1.8~6の正4角形配列 7×7本組垂直円柱バンドル発熱体において、*q*=1×10⁴~7×10⁶ W/m²の等熱流束条件(*R*_{f1})_{7×7,S/D}=3.08×10⁴~4.28×10⁷で自然対流熱伝達の理論解析を行い、正4角形配列 5×5本組垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達表示式(6)から求まる値と比較検討した。この表示式(6)は、正4角形配列 7×7本組垂直円柱バンドル発熱体における *S/D*=1.8~6の理論解析結果の(*Nu*_{av,B})_{7×7,S/D}をも-9.49~10.6%の誤差で表示し、正4角形配列 *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表示式(9)として期待出来る⁽³⁾。

参考文献

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



Fig. 1 Schematic diagram 1/2 Model of a test vessel for a vertical 7×7 rod bundle with 7.6-mm diameter test cylinders.

Fig. 2 Top view for vertical 7×7 rod bundles with equilateral square array (ESA).

Fig. $3(Nu_{av})_{ij}$ versus N_x for vertical 7×7 rod bundle with equilateral square array (ESA) with N_y as a parameter at $(R_{fI})_{ii}=3.54\times10^6 (q=1\times10^6 \text{ W/m}^2)$.





Fig. 4 Distributions of velocity vectors of the *x-y* plane on *iz*=1, 12, 20, 30 and 37 for a vertical 7×7 rod bundle of the equilateral square array (ESA) with S/D=2 at $(R_{f,L})_{7\times7,S/D=2}=3.54\times10^6$ ($q=1\times10^6$ W/m²).



NMR を用いた

遺伝子発現を制御する人工 RNA と人エペプチドの開発

武田有未¹, 永田崇², 渡邊なつき¹, 天野亮¹, 小林直宏³,

片平正人²,原田和雄⁴,坂本泰一¹

¹千葉工業大学工学部,²京都大学エネルギー理工学研究所, ³大阪大学蛋白質研究所,⁴東京学芸大学

1. 背景

近年、バイオ燃料の効率的な生産のための植物の改変やセルロースを糖化する微生物の改変が、遺伝子組換えによって可能となっている。しかし、遺伝子組換え植物および遺伝子組換え 微生物の利用は、生態系へ大きな影響を与える可能性があり、実用化には検討すべき課題が多い。一方、人工 RNA や人工ペプチドを植物や微 生物に導入して植物や微生物の能力を改変する 技術は、遺伝子組換えとは異なって、遺伝しない と考えられるため、生態系への影響は少ない と考えられる。私たちは、RNA とタンパク質の 相互作用に着目し、ゼロエミッションエネルギ の達成に有効な植物や微生物を改変すること を視野に入れ、人工 RNA や人工ペプチドの開発 を行っている。

HIV-1 ゲノムの Rev Responsive Element (RRE) RNA にRev タンパク 質が結合することが知られており、 RRE RNA の断片と Rev ペプチドの 複合体の立体構造が決定されてい る。このRevペプチドはRREの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 RRE RNA に結合する人工ペプ チドを開発しており、K1 ペプチド は RRE RNA の G:G 塩基対を認識す ることが明らかとなっている(図 2)。さらに、RRE RNA の G:G 塩 基対を A:A 塩基対に置換した変異 体 (RREAAC) の A:A を認識する人 エペプチド LDN1 についても開発 に成功している。しかしながら、こ れらの人工ペプチドが、G:G塩基対



図1 RRE 断片と Rev ペプチドの複合体の立体構造

(a)	(b)	(c)
C A 15G A C-G G-C 20	C A 15G A C-G G-C 20	Rev peptide DTRQARRNRRRRWRERQRRAAAAR
C−G	C-G	K1 peptide
10G-C C-G 25	10G-C C-G 25	DRRQRRRDRQRRRRAAAA
U GA G - C 5 U - A 30 C - G U - G G - C G - C S' 3'	G - C G - C 5 U - A 30 C - G U · G G - C G - C G - C G - C G - C G - C	LDN1 peptide GLMDRNRARRKRRKASREAAAA

図 2 RRE 断片, RRE 変異体および人工ペプチド. (a) RRE 断片の二次構造, (b) RRE 変異体の二次構造, (c) Rev ペプチド および人工ペプチド (K1, LDN1) のアミノ酸配列

あるいは A:A 塩基対を認識するメカニズムは明らかとなっていない。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が促進す ることが期待される。

2. 方法

RRE RNA 断片および RRE RNA 変異体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。人工ペプチドについては、化学合成したものを購入した。安定同位体標識した人工ペ プチドの調製のためには、大腸菌による大量発現系を用いた。

RRE 変異体と人工ペプチドの複合体の試料について NMR 測定を行った。NMR シグナルを帰属する ための三重共鳴実験では、超高感度検出器を備えた核磁気共鳴装置を用いた。NMR 解析ソフトウエア としては、MagRO を用いた。

3. 結果および考察

RRE RNA 単体のイミノプロトンスペクトルを測定した 後、K1ペプチドを加えてスペクトルを比較したところ、新 たにイミノプロトンシグナルが観測された。 さらに、 NOESY スペクトルを測定したところ、新たに観測された シグナルの間に強い NOE が観測されたことから、それら のシグナルは G8:G26 塩基対 (trans 型の Watson-Crick / Watson-Crick 型塩基対;図3a)に由来するものであること が示唆された。K1ペプチドが RRE RNA に結合することに よって、G8:G26 塩基対が安定化し、G8:G26 塩基対由来の イミノプロトンシグナルが観測されるようになったと考え られる。

一方、RRE_{AAC}の塩基の H2, H5, H6, H8 の NMR シグナル とリボースの H1'の NMR シグナルを帰属したところ、A8 のH2 と A26のH2の間に弱い NOE が観測された。さらに、

RRE_{AAC}に LDN1 ペプチドを加えたところ、この A8 の H2

と A26 の H2 の NOE シグナルが強くなった。このことから、LDN1 ペプチドが RRE_{AAC}に結合することによって、A8:A26 塩基対 (cis 型の Watson-Crick / Watson-Crick 型塩基対;図3b)が安定化し、両塩 基間に強い NOE シグナルが観測されるようになったと考えられる。

さらに、LDN1ペプチドと RRE_{AAC}の複合体について三重共鳴実験を行ったところ、LDN1ペプチドのN 末端側はαヘリックス構造を形成していることが示唆された。今後は、得られた NMR 情報を用いて、複合体の立体構造を決定し、LDN1ペプチドが RRE_{AAC}を認識するメカニズムを明らかにする計画である。

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

- 1) Amano R., Takada K., Nagata T., Nomura Y., Fukunaga J., Tanaka Y., Katahira M., Nakamura Y., Kozu T., Sakamoto T., Binding properties of RNA aptamer against AML1 Runt domain, Aptamer 2016, 2016 年 4 月, Oxford (UK), ポスター
- 2) Amano R., Takada K., Tanaka Y., Nagata T., Katahira M., Nakamura Y., Kozu T., Sakamoto T., Binding properties of high-affinity RNA aptamers against AML1 Runt domain, RNA2016, 2016 年 6 月, 京都, ポス ター
- 3) Takeda Y., Nagata T., Amano R., Nomura Y., Harada K., Smith C.A., Katahira M., Sakamoto T., Development of artificial RNA and artificial peptide to control gene expression by using NMR, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 2016 年 9 月, 京都, ポスター



図 3 G:G 塩基対(a) と A:A 塩基対(b)

デジタル・イメージング手法を用いた プラズマ・ペデスタル揺動の時空3次元表示

入江克¹,入江美代子²,西野信博³,水内亨⁴ ¹早稲田大学理工学術院,²放送大学文京学習センター ³広島大学工学研究科,⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. デジタルイメージング

映像情報は単なる連続写真ではなく、基本的に縦横2次元情報に時間軸を加えた3次元配列情報である。本研究では L-H 遷移や Serpens モードに代表されるプラズマ特性の急激な変化とペデスタル・ プラズマ揺動の直観的な把握を行うためこの発想法を基盤として、プラズマ揺動に起因する発光縞の 挙動、縞内の原子・イオンの速度分布構造をグローバルな立場で求める手法を開発するものである。

2. 平成 28 度の研究成果概要

平成 28 年度は平成 27 年度に開始した L. Zang, H.Nishino, T.Mizuuchi らにより発表されたヘリオト ロン J 装置における超音速分子ビーム入射(HIBI)時の入射分子ビームの映像(ショット番号 44946) の解析を継続した。

水素分子ビームはプラズマに垂直に入射され、映像はビームと平行に撮影された。各画像の中央軸 上の 64 ピクセルの 2 次元情報をもとに

① 空間分解能を無視し、

② 背景の「ホワイトノイズ」効果を平均化した

総合輝度の時間変化の様子を図1に示す。また矢印で示した SMBI 入射時の発光強度の時間変化を図 2に示した。映像信号のフレーム間隔を考慮し100kHz を閾値として表示している。



SMBI開始直後には高周波成分が数%残るものの、その他の時刻での100kHz以上のリップル成分は1% 程度以内に収まっていた。

図3は時系列に並べた SMBI 時のシャッター時間 5µ秒、フレーム間隔 1.6µ秒で取得した画像を並べたものである。各画像は規格化してある。図中に加えた斜線は高輝度フィラメント領域を直線近似したものである。その勾配はこの時間帯ではほとんど変化せず、ヘリオトロン J のペデスタル部における磁力線の勾配に一致している。磁力線のシアの効果は明瞭には出て来ていないため、フィラメント領域の「滲み」が無視できる。つまり中性水素の発光領域は表層部数mmに限定されている。



図3 SMBI 状況下での時系列画像 (輝度は最暗部を0、最明部を255 に規格化)



図4 等輝度面の時空3次元表示 (規格化輝度 上段:160、下段:150)

シャッター開放時間内の発光輝度、発光位置の変化に関する情報は抽出できない。またシャッター 間に高輝度縞は下方向に大きく移動している様子が見られる。ポロイダル方向の 64 ピクセルで想定さ れる空間分解能(約 5mm)以下の太さをもつフィラメント発光を想定し、その位置が 5µs 内で変化す ると仮定した場合、これらを滑らかに接続するプラズマフィラメントの移動を関数近似することは困 難である。この状況を説明するためには、高速度カメラのフレームレートを約一桁挙げた計測が望ま れる。図4は等輝度面の様子を示したものである。上下左右は空間輝度分布の直観的な理解が可能に なり、奥行き方向は時間的な経緯を示す。等高面と3次元図の回転角度はマウスで容易に調整でき、 SMBI により形成された水素の発光強度分布の時間的な変化が直感的に理解できるようになった。

参考文献

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

3. 本年度 発表リスト

[口頭発表]

- ① The helical kink "STABILITY" in plasmas. Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE QR4 GEC 2016:69th Annual Gaseous Electronics Conference 61, 9, 2016, APS, Bohum, Germany [ポスター発表]
- ① Pedestal Plasma fluctuation Diagnostics with High Spectral Resolution Digital Imaging Technique Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE, Nobuhiro NISHINO & Tohru MIZUUCHI ZE28-B-29 The 7th International Symposium of Advanced Energy Science 京都 2016 年 9 月
核融合炉材料中水素同位体の透過・拡散・吸蔵挙動特性の 核融合炉システム設計への影響

伊庭野健造¹, 笠田竜太², 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

1. 成果

核融合炉はゼロエミッションエネルギー源として期待され、要素技術、機器の工学などに関する研 究が多く行われている。核融合炉材料に関する大きな懸念として、炉壁材料への燃料トリチウムの透 過・拡散・蓄積挙動が挙げられる。トリチウムの透過・拡散はトリチウムサイクルを設計する上で重 要なパラメータであり、蓄積はプラズマ運転にも係わるパラメータとなる。また、中性子照射による 欠陥の生成、高温での再結晶化、He 照射によるバブルの形成、Ar や Ne などの希ガス不純物との同時 照射の影響など、近年になって様々な物理が明らかになってきている。そこで、本研究では、中性子、 高熱負荷、不純物混合プラズマといった複雑な核融合炉内の環境が、タングステンなどの核融合炉壁 材料に与える影響をモデル化する、モデルを核融合炉運転シミュレーションコードに導入することで、 透過・拡散・蓄積挙動が炉システム全体にどのような影響を与えるかを解析し、それらを踏まえた設 計指針を打ち出すことを目的とする。

核融合炉運転シミュレーションコード RAILS に対して、トリチウムの透過・拡散・蓄積挙動のモデルを新たにコードに加えて運転サイクルをシミュレーションした。計算例を図1に示す。RAILS コードでは、核融合炉壁に対する中性子負荷、各種イオン照射、炉壁における温度分布などが計算されている。炉材料のトリチウム透過・拡散・蓄積挙動への中性子、イオン照射、温度分布の影響などに関

する最新の知見を導入することで、 運転パラメータがそれら特性にど のような影響を与えるか解析した。

特に、材料に流入したトリチウムの密度分布を拡散方程式を用い て計算した。同時に壁材料表面の スパッタリング、蒸発による損耗 量を計算し、損耗に伴う蓄積トリ チウムの放出を試算可能にした。 同時に、表面再結合反応に伴う脱 離についてもモデルを導入し、各 種パラメータに対する両者の脱離 機構の依存性を評価可能にした。

例として、Ar 不純物入射による ダイバータ冷却時における放射損 失(Ar 発光によるダイバータ流入 エネルギーの散逸割合)に対する 両脱離機構の依存性を調べた。放 射損失を大きくするために導入す る Ar ガスの量を増加させると、ダ イバータへの熱流束は低下するた めに、表面温度は低下し、表面再 結合反応に伴う脱離量が低下する。



図1 核融合炉運転シミュレーションコードによる計算例。 7.5MA ITER 運転パラメータを使用し、放射損失 0.6 を仮定した。5 秒間の運転における核融合出力、ダイバータへの熱負荷、 壁の損耗量、ダイバータ電子密度、不純物 Ar 密度、ダイバー タW 壁表面温度、W/Cu 境界温度、ダイバータ板へのトリチウ ム束の時間変化をプロットしている。

同時に流入する Ar 量が増加し、Ar による W のスパッタリングが増加するため、表面の損耗に伴うト リチウム放出は増加する。ただし、ダイバータプラズマ温度の低下に伴って、Ar の入射エネルギーは 低下するため、スパッタリング量は放射損失 0.7 程度で最大値をとる。しかし、そのスパッタリング量 の変動は、ダイバータ壁表面温度の変動による熱脱離フラックスの変動よりは小さいものであること がわかった。図3に示されているように、放射損失 0.8 程度のときは表面温度が 400 度以下となり、熱 脱離フラックスが非常に小さくなるが、スパッタによる損耗量に大きな変化はなく、ある条件下にお いてはスパッタによる損耗が主となる可能性も示唆されている。

本研究により、各種運転パラメータに対する壁中のトリチウム蓄積量に対するパラメータサーベイ が可能になった。このコードは核融合運転における課題であった運転に伴う蓄積量の予測に対して貢 献することが期待される。



2. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

K. Ibano, S. Togo, T.L. Lang, Y. Ogawa, H.T. Lee, Y. Ueda and T. Takizuka, "Sensitivity analysis of tritium retention in tungsten walls using a fusion reactor simulation code", 29th Symposium on Fusion Technology, Sep. 2016, Prague, Czech Reoublic (Poster)

超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の 集合構造制御と DNA ナノ構造との複合化

小野田晃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 集合構造 の動的ダイナミクスとその作用機構については未解明 な部分が多い。そこで我々は FtsZ 集合構造の動的挙動の 理解をめざして、超分子的な相互作用を誘起するアダプ タータンパク質を添加することで FtsZ 集合体に外部か ら摂動を与え、その構造に変化を与える系を構築した。 本研究では、相互作用部位を有する FtsZ タンパク質の調 製、溶液中における集合体構造 AFM による観察及びリ ポソーム膜上における集合化挙動観察に取り組んだ。

FtsZ に超分子的な相互作用部位とリポソーム膜への 結合部位を付与するため、E. coli 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグ、C 末端に E. coli 由来 MinD タンパク質の両親 媒性へリックス (16 残基)を融合したタンパク質 Strep-FtsZ-mtp を設計した。FtsZ は GTP 存在下でフィラ メント状の集合体を形成し、GTP の加水分解に伴って集 合構造が変化する。そこで、溶液中での構造変化に関す る知見を得るために、Strep-FtsZ-mtp 溶液をマイカ基板に 滴下し、HMK バッファー中で AFM 観察したところ、フ ィラメント状の集合体を形成した。集合体の高さは 4 nm 程度であり、結晶構造から予測される FtsZ のサイズに 合致する。続いて GTP 存在下において FtsZ 集合体構造 の時間経過を同様の条件で観察したところ、フィラメン



Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change though the GTP hydrolysis.

トの伸長、バンドル化、曲率の増大といった集合 構造変化に顕著な変化の観察に成功した。GTP を添加後 30 分以降ではフィラメントの曲率はさ らに増大し、一部は渦巻状の構造へと変化した。 渦巻状構造の曲率を算出すると、GTP 添加前で は1 800π ± 870 であるのに対して、添加後90分 では400π±270 になることが分かった。

Strep-FtsZ-mtp に Sav を添加した際には、フィ ラメント構造に加えて、フィラメント上に約4 nm 程度のタンパク質が結合した箇所が存在す ることが AFM 像において明確に観察された (Figure 2)。 そのサイズから、Sav が Strep タグ との相互作用により、Strep-FtsZ-mtp の集合体構 造上に固定化していると推察される。混合する Sav 濃度を高くするに伴って、結合する Sav の数 も増加することも確認できた。また、Sav の結合 に連動して、フィラメントのバンドル化と、ファ イバー状構造に曲率の増大が観測された。興味深 いことに、曲率は約10分後に400π±270に低下 しており、Sav 添加の効果は、GTP 添加時より も集合体構造の速い変化を誘起可能である。本系 において、Sav は Strep-FtsZ-mtp に対して超分子 的に相互作用して、集合構造変化を促進する効果 があることが明らかとなった。

このような Strep-FtsZ-mtp の集合化挙動がリ ポソームの形状に及ぼす影響を評価するために、 Phosphatidylcholine (PC) 、 (1,2-dioleoyl-snglycero-3-[phospho-rac-(1-glycerol)]) (DOPG) 、 (L-α-Phosphatidyl-ethanolamine-N-(lissamine



Figure 2. AFM images of Strep-FtsZ-mtp assembly (1 μ M) in the presence of Sav (2 μ M). The sample solution was immersed 10 min after mixing Sav. The sample solution was immersed on mica.



Figure 3. Fluorescence microscopic images of liposome labelled with rhodamine in the presence of Strep-FtsZ-mtp assembly and Sav. (a) 0 sec, (b) 200 sec, (c) 300 sec, (d) 400 sec. PC:DOPG:Rhodamine PE = 4:1:0.004, $[Strep-FtsZ-mtp] = 3 \mu M, [Sav] = 3 \mu M$

rhodamine B sulfonyl) (Rhodamine PE) を混合し、蛍光標識した多層リポソームを作製した。フルオレセ インにて蛍光ラベル化した Strep-FtsZ-mtp を添加したところ、リポソーム膜に局在化している様子を蛍 光顕微鏡により確認できており、Strep-FtsZ-mtp の集合構造は、mtp 部分によりリポソーム二重膜と相 互作用することが示された。また、Strep-FtsZ-mtpとSavを添加したところ、リポソーム膜が湾曲され た後にバッディング部位が成長し、リポソームの分断を誘起可能であることが明らかとなった。

超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発

原田敦史¹, 大槻高史², 中田栄司³

¹大阪府立大学工学研究科 ²岡山大学自然科学研究科 ³京都大学エネルギー理工学研究所

近年、医療技術の進歩に伴い、化学療法と外科的技術を利用してより効果的な治療を達成しようと する試みが盛んに行われている。このような試みの中でも、薬物等をがん細胞に運搬し、病変部位の みに薬効を発現させる従来のドラッグデリバリーシステム(DDS)に加えて、光、超音波、熱、磁場 といった外部エネルギーを組み合わせた次世代型の DDS が注目されている。 外部エネルギーを用いる ことで、薬物動態や薬効の発現をより精密に制御することができるとともに、高生体透過性の近赤外 光や超音波、磁場などを利用することにより深部での治療を可能にさせる。我々は、二酸化チタン(TiO₂) が超音波照射により活性酸素種を生成するという特性に着目し、高生体深達度を示す適切な周波数の 超音波を利用したがん治療法(超音波力学療法)への展開について検討を行っている。TiO,粒子は生 理的条件下で負電荷を有することが知られており、カチオン性高分子と水溶液中で静電相互作用する と考えられる。本研究では、酸化チタン(TiO₂)が超音波照射により活性酸素種を生成するという特 性に着目し、高生体深達度を示す適切な周波数の超音波を利用した新規ながん治療法を検討した。TiO2 粒子は生理的条件下で負電荷を有することが知られており、カチオン性高分子と水溶液中で静電相互 作用すると考えられる。そこで、TiO2粒子の分散安定化を目的として、カチオン性高分子である polyallylamine (PAA) にグラフト鎖として生体適合性に優れた poly(ethylenglycol) (PEG) を導入したグ ラフト共重合体 (PEG-g-PAA) を用いることで、高分子ミセルの調製を行った。この高分子ミセルは、 表面を PEG 鎖で覆われ、内核に TiO,粒子を担持したコアーシェル構造をとると考えられる。 細胞内へ 取り込まれ、細胞質に存在する状態で、超音波照射することにより活性酸素種を生成し、細胞死を誘 導することが確認されている。しかし、細胞質へ移行するためには、TiO2 ナノ粒子のキャリアとなる 高分子材料との混合比を適切に制御する必要があり、多くの場合は、細胞のエンドサイトーシスによ る取り込み過程のエンドソーム、リソソームに留まり、超音波照射による細胞死誘導が困難となる。 本研究では、TiO,ナノ粒子を内包した高分子ミセルを、薬物キャリアとして利用し、TiO,ナノ粒子へ

の超音波照射により生成する活性酸素種による エンドソーム脱出を利用した細胞質への物質導 入を検討した。

TiO₂ ナノ粒子内包高分子ミセルの細胞内で の活性酸素種生成を検出試薬として DCFH-DA (2', 7'-Dichlorodihydrofluorescin diacetate)を用い 確認した。HeLa cells に高分子ミセルを取り込ま せた後、洗浄することにより細胞外の高分子ミ セルを除いた。その後、 DCFH-DA を播種し、 超音波照射を行った。細胞の平均蛍光強度をフ ローサイトメータにより評価した結果を図 1 に 示す。ミセルを取り込ませた状態においても細 胞内には活性酸素種が存在するため、その蛍光 強度を基準として評価したが、超音波照射をす ることで2倍程度の活性酸素種生成が確認され た。

次に、PAA 主鎖の性質(多価アニオン濃縮効果)により多価アニオン性蛍光物質をミセル内



図1 HeLa cells 内でのミセルへの超音波照射による活 性酸素種生成の確認

保持し、細胞ヘエンドサイトーシス経路で取り 込まれる。このミセルに、赤色蛍光を示す sulforhodamine Bと緑色蛍光を示す calcein を担 持させ、HeLa cells に取り込ませた。両蛍光色 素は、ミセルから徐放されることから、ミセル がエンドソームへ存在する状態では共局在する が、エンドソームを脱出すると、共局在する比 率(共局在率)は低下することになる。このこ とを利用して、超音波照射による効果をレーザ ー共焦点顕微鏡観察により評価した。超音波照 射前には、赤色蛍光と緑色蛍光が重なった黄色 の輝点が見られるが、超音波照射後には、黄色 領域の面積が減少し、照射8時間後にはほとん ど見られなくなった。画像解析により、緑色蛍 光の存在する領域に赤色蛍光が存在する面積の 比率を共局在率として算出した。超音波照射の 有無による共局在率の経時変化を図2に示す。 超音波照射前には40%近い共局在率であったも のが、超音波照射によって20%程度まで低下し、



図2 HeLa cells 内でのミセルへ担持させた蛍光色素の 共局在率の経時変化(●:超音波照射有、○:超音波照 射無)

その後、ほぼ一定となった。これに対し、超音波照射を行わなかった場合には、徐々に低下する傾向 はみられるが、8時間後においても 30%以上の共局在率を維持していた。つまり、超音波照射によっ て、20%の共局在率の低下が誘導された。この評価では、ミセルを蛍光標識しているのではなく、ミ セルに物理的(静電相互作用)により担持させたアニオン性蛍光色素の分布を比較しているため、超 音波照射によるミセル自体のエンドソーム脱出に関しては議論ができない。しかし、超音波照射を行 わなかった場合、ミセル自身にはエンドソーム脱出能がないため、共局在率がほとんど変化しない状 況であることから、ミセルに担持させた蛍光色素は、超音波照射によってエンドソームから細胞質へ 移行していると考えられる。エンドソーム内に存在するミセルへ超音波照射すると、活性酸素種(ROS) が生成する。その中には、エンドソーム膜の不安定化を誘導すると考えられている一重項酸素(¹O₂) も含まれることから、超音波照射によるエンドソーム膜の不安定化が生じ、蛍光色素が細胞質へ拡散 したと考えられる。

さらに、TiO₂ ナノ粒子内包高分子ミセルへ担持可能な物質の検討を行い、アニオン性蛍光色素だけでなく、オリゴ核酸の担持も可能であることをアガロース電気泳動により確認した。種々アニオン性化合物の超音波照射を利用して細胞質導入が可能となると期待できる。

[口頭発表リスト]

原田敦史・寺西諒真・松田賢之・弓場英司・河野健司, "異なる細胞内分布を示す音増感剤デリバリー と超音波力学療法効果", 第65回高分子討論会, 2016年9月15日, 神奈川大学 横浜キャンパス 「論文発表リスト]

Ryoma Teranishi, Takayuki Matsuda, Eiji Yuba, Atsushi Harada* and Kenji Kono, "In vitro therapeutic effects of sonosensitizers with different intracellular distribution delivered by hollow nanocapsules exhibiting cytosol specific release", Biomaterials Science, 投稿中

食品産業における大気圧プラズマジェットの応用

松浦寬人^{1,2},梅田雄太郎²,奥野泰希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

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

2. 大気圧プラズマからの熱流束評価

我々は針状電極とそれによるコロナ放電を援用する 大気圧プラズマ源を新たに試作し、より安価なアルゴ ンガスでも放電可能となるようにプラズマ源を改良し ている。図1は、アルゴンプラズマジェット前面に金 属ターゲットを設置し、放電中の温度変化よりプラズ マからの熱流束を測定した例である。低圧プラズマで 開発した2つの解析法で熱流束を評価しており、両者 の一致は非常によい。放電ガスはアルゴンで、メタノ ール水溶液中を通してから放電領域に送られている。 純アルゴン放電に比べて、ジェット長より遠く(30 ミ リ以上)においても、熱流束は大きな値を保っている。 このジェットのフレームを超えた熱輸送は中性ラジカ ルの寄与と考えられ、純アルゴンの放電ではほとんど みられない。



図1. プラズマジェット軸方向の熱流束及び浮 遊電位の分布(メタノール添付条件)

今後、分光器による水酸基ラジカルからの 309nm 周りのスペクトル強度分布のデータと比較し、ラジカル生成に及ぼすアルコール添付の効果を明らかにする予定である。

3. 遺伝子欠損株を用いた実験

我々は大気圧プラズマジェットを長いビニールチ ューブ内部に導入し、プラズマ照射による滅菌効果 を調べている。内径7ミリのチューブ内部に大腸菌 を含んだ溶液を塗布したろ紙を設置している。今 回、遺伝子操作により活性酸素(スーパーオキシド アニオンおよび過酸化水素)への耐性酵素もたない 大腸菌の遺伝子欠損株を用意し、自然株(WILD)と プラズマ不活化処理の効果の違いを調べた。サンプ ル設置位置には直接プラズマフレームは接していな い。図2はその一例を示す。抗酸化耐性を失ったサ ンプルはいずれも急速に不活化されている様子がわ かる。また、この傾向はプラズマ源からの距離によ らず共通であった。この結果は、プラズマの処理が 活性ラジカルの作用によることを生物学的に実証し た始めての成果である。



図2.大腸菌不活化に及ぼす抗酸化耐性酵素の効果(SOD:O2⁻耐性なし, HPX⁻:H₂O2⁻耐性なし)

今後、短時間照射での欠損株の不活化プロセスを詳しく調べ、どの活性酸素の寄与が支配的かを調 べる予定である。

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

H.Matsuura, T.Fujiyama, Y.Okuno, M.Furuta, "Improvement of electrode configuration for radical production and sterilization", 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 2, 2016, Nagoya(Japan) $(\# \not \land \not \land \not)$

松浦寛人、藤山貴友、奥野泰希、坂元仁、土戸哲明、古田雅一, "遺伝子変異体試料を用いた大気圧プ ラズマ滅菌における活性酸素の作用の検証", 第63回応用物理学会春季学術講演会, 平成28年3月21 日、東京工業大学

H.Matsuura, T.Fujiyama, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, "Plasma sterilization mechanism study with mutant bacteria", 13th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology, May 19-22, 2016 Shanghai(China)

松浦寛人,"大気圧放電プラズマの生成と滅菌過程への応用",大阪府立大学21世紀科学研究機構微生物制御研究センター開設記念シンポジウム,平成28年6月、I-Siteなんば

T.Fujiyama, H.Matsuura, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, "Inactivation of Escherichia coli in small diameter tubes by remote plasmas", 20th International Vacuum Congress/International Symposium of Plasma Biosciences 2016, Aug. 21-26, 2016, Busan(Korea) (ポスター)

藤山貴友、坂元仁、松浦寛人、土戸哲明、古田雅一,"大気圧ガスプラズマジェットによる細管中の大 腸菌の不活化",日本防菌防黴学会第43回年次大会,平成28年9月、品川区立総合区民会館きゅりあ ん(ポスター)

松浦寛人、陳健、西岡優樹、奥野泰希,"大気圧プラズマジェットを用いた高効率活性ラジカル生成", 物理学会 2016 年秋季大会,平成 28 年 9 月 14 日、金沢大学

松浦寛人、西岡優樹、陳健, "大気圧プラズマジェットの熱流束分布", 第 77 回応用物理学会秋季学術 講演会, 平成 28 年 9 月 15 日、新潟(ポスター)

松浦寛人, 奥野泰希, 藤山貴友, 古田雅一, "大気圧プラズマジェット熱流束に及ぼす電極配位の影響", 第34回プラズマプロセッシング研究会、平成29年1月17日、北海道大学(ポスター)

高エネルギー中性粒子ビーム入射を用いた 三次元磁場配位におけるプラズマ高性能化実験

中嶋洋輔¹,小林進二,吉川正志¹,小波蔵純子¹,マイドゥル イスラム¹, エムデー シャヒヌル イスラム¹,福井良磨¹,大内理人¹,横土敬幸¹,水内亨²,岡田浩之², 大谷芳明³,呂湘潯³, ¹筑波大学プラズマ研究センター

2京都大学エネルギー理工学研究所

3京都大学エネルギー科学研究科

1. 本研究の目的

核融合炉心プラズマの高性能化には高温・高密度のプラズマを安定的に閉じ込めることが必要で あり、このために熱・運動量・粒子の3つの輸送を制御する必要がある。これら3つの輸送はお互 いに関連しており、たとえば、外部からプラズマに運動量を与えることでプラズマ中に発生する流 速を制御することができるが、流速の空間勾配が大きくなるとプラズマ中に断熱層が形成され、結 果として熱輸送が改善される事が実験的に知られている。

本研究課題では3次元磁場構造を持つヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置において、 高エネルギー中性粒子ビーム入射(NBI)加熱プラズマの制御を最適化することで、粒子輸送・熱輸 送を改善する事を目指したプラズマ高性能化実験を行う^{1.2}。また高性能化にとって鍵となる現象を 調べ内在する物理を理解することで、最適な制御法を議論する。本研究の遂行により、将来のゼロ エミッションエネルギー源開発におけるプラズマ高性能化にとって重要な知見が得られることが 期待される。

2. 方法·結果

本研究ではヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置(ヘリオトロン装置)を対象とした実験・解析を行った。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。実験で用いた磁場配位は、磁場のトロイダル成分を下げた配位(Low ε)であった。この放電では短パルス(15ms)で通常の数倍の強度のガスパフ



図 1 高強度ガスパフ法により得られた H-mode プラズマ(#60553)の時間発展。蓄積エネルギー、ガスパフ 制御信号、線平均密度、H_α線発光強度、ビーム放射分光法で計測した周辺部密度揺動(δI_{BE})、および AXUV 強度。比較のため H-mode 遷移の観測されない放電(#60514)についても示す。 (高強度ガスパフ)を行うことで、いわゆる H-mode 遷移が観測されている(図1参照)。H-mode 遷移後は周辺部密度勾配の急峻な増加が観測されており、周辺部輸送障壁が形成された。エネルギ ー閉じ込め時間は国際ステラレータスケーリング則と比較して約2倍程度の改善が得られている ^{1.2}。遷移前に周辺部で観測されている密度揺動は遷移後に消え、密度勾配の発展と同期しているこ とがわかった。

この揺動の特徴を詳細に調べたところ、揺動は2つの特徴的な周波数を持っている事がわかった。 周波数 5-30kHz に見られるトロイダルモード数

n=2の揺動が周期的なバーストを起こしており、 このバーストと同期した密度揺動が周波数 f=0.8-3kHz(以後、低周波揺動と呼ぶ)に観測さ れている。この低周波揺動とある遅れを持って同 期した変動が H_a線発光強度にも観測されている。 周辺部の密度揺動の空間構造を調べたところ、こ の揺動は外向きに伝搬しており、以上の結果から 粒子排出の特徴を示している。一方で高強度ガス パフの量が少ない場合にはバーストおよび粒子排 出が観測されず、H-mode 遷移も起きていない。

低周波揺動とその後の H-mode 遷移との関係を 調べた。図2に高強度ガスパフ前後での密度変化 に対する、ガスパフ直後の低周波揺動強度、およ び遷移後の密度勾配の関係を示す。H-mode 遷移 が起きる場合は、その直前にある一定値以上の低 周波揺動が観測されており、また遷移が現れる領 域では周辺部に急峻な密度勾配が形成されている ことがわかった。以上、高強度ガスパフ後の密度 増加量と低周波揺動および H-mode 遷移との関係 を明らかにすることができた。



図2 高強度ガスパフ前後での密度変化に対す る、(a)H-mode 遷移前の低周波揺動強度および (b)遷移後の密度勾配。

3. まとめと今後の課題

本研究の推敲により高強度ガスパフによる低周波揺動の発生が H-mode 遷移の鍵となっているこ とがわかり、ガスパフによる周辺プラズマの制御・最適化による閉じ込め改善の手法を示すことが できた。一方で、3次元磁場配位を持つプラズマ閉じ込め装置において、一般的に H-mode 遷移が 起こると密度に急峻な勾配が観測されており、粒子輸送の改善が特徴的である。今回の実験でも同 様の結果が観測されたが、遷移前に見られる低周波揺動が粒子排出を起こし、これが周辺部の電場 構造を変化させることで、H-mode 遷移に至っていることが予想される。電場構造の変化に関して は今後詳細な計測が必要であり、次年度にビーム放射分光計測機器の改良を含め検討する。

4. 成果報告

- S. Kobayashi, S. Ohshima, Y. Nakashima, et al., IAEA-FEC2016, 17-22 Oct (2016), Kyoto, JAPAN, EX/P8-17.
- [2] S. Kobayashi, S. Ohshima, Y. Nakashima, et al., 15th International workshop on H-Mode and transport barrier physics, 2015/Oct/19-21, IPP Garching, (2015), Topic 5: M5.

ミトコンドリア電子伝達系における 新規タンパク質PEP70の分子的役割

相澤康則^{1,2}, 佐々木皓崇¹, 森井孝³ ¹東京工業大学生命理工学研究科 ²東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター ³京都大学エネルギー理工学研究所

ヒトを含む真核生物の遺伝子から転写される mRNA からは、生理活性を有するタンパク質は1種類 しか翻訳されない、と長い間考えられており、現在の多くの教科書でも「真核生物の遺伝子はモノシ ストロニック(単一遺伝子性)である」と記述されている。

しかし過去10年間の技術革新によって、1種類の mRNAから複数のタンパク質が産生(翻訳)される可 能性を示唆する結果が相次いで報告された。これは、タ ンパク質質量分析技術の発展と、リボゾームプロファイ リングという新しい実験法の登場によるところが大き い(1)。しかし、これらの結果が指し示しているのは、 タンパク質が産生されている可能性だけであり、産生さ れるタンパク質に生理活性があるかどうかという問い の答えは未知のままである。我々の研究室では、ヒトの mRNA 上から翻訳される2種類以上のタンパク質がそ れぞれ別の生体機能を担う可能性(ポリシストロニッ ク)を探究している(右図)。



図 本研究の作業仮説―ヒト遺伝子のポリシスト ロニック性。uORF:上流 ORF、mORF:メイン ORF。 ORF とは Open Reading Frame (読み枠)の略である。

本共同研究では、昨年度我々が発見したポリシストロニック可能性の高い遺伝子(以下、遺伝子 X) の機能解析を実施した。この遺伝子のメイン ORF にはミトコンドリアの融合分裂の制御に関わってい るタンパク質 M がコードされていることが知られているが、その 5'非翻訳領域にミトコンドリアの呼 吸鎖形成に関わるタンパク質ファミリーと同じモチーフ LYR をもつタンパク質がコードされているこ とを昨年度我々は見出していた。そこで本年度は、この新規タンパク質(以下、uORF13p)の発現可 能性や、ミトコンドリアでの機能性の有無を検証した。

uORF13p が実際に翻訳されているかどうかを検証するために、まずは遺伝子 X の転写発現を、様々なヒト培養細胞やヒト組織で定量 RT-PCR で評価した。その結果、組織においては精巣で最も高いレベルで転写されていたが、それ以外の組織でもユビキタスに発現されていることがわかった。また今回調べた全5種類の細胞においても、同程度に転写されていることがわかった。そこで、uORF13 に対するポリクローナル抗体を作成し、HeLa 細胞の溶解液に対してウェスタンブロット法を実施したとこ

ろ、期待する分子量付近に uORF13p に起因すると期待できるバンドが検出された。この結果、uORF13p は実際に翻訳され、細胞内で安定に存在している可能性が示唆された。

次に、uORF13p がミトコンドリアに予想どおり局在することを確認するために、uORF13p に FLAG タグ化し、HeLa 細胞内で発現させたのち、抗 FLAG 抗体を用いて免疫染色を実施した。uORF13p に対 して作成したポリクローナル抗体の特異性が低いため、ここでは FLAG タグ化 uORF13p の細胞内分布 を検証することとした。その結果、uORF13p は期待通りミトコンドリアに局在することが確認できた。

ミトコンドリアでの uORF13p の機能性を検証するために現在、u FLAG タグ化 uORF13p の発現によ って変化するミトコンドリアの性質を探索している。そしてこれまでのところ、ミトコンドリア膜を 横切る電気化学的勾配が uORF13p 発現によって変化することを、JC-1 と呼ばれる蛍光分子を用いて明 らかにしている。この電気化学的勾配の変化は、uORF13p がミトコンドリア膜電位勾配の維持に関わ っていることを示唆するが、現時点では uORF13p の過剰発現による人為的な影響に起因する可能性も 残る。そのため現在、uORF13p の発現を抑制させた場合にミトコンドリア膜電位勾配が変化するかど うかを検証中である。

以上の結果から、遺伝子 X の mRNA から、異なる 2 つのタンパク質が安定に翻訳されることが示唆 された。また、これら 2 つのタンパク質は共に、ミトコンドリアに作用する可能性が高くなった。過 去に、ポリシストロニック翻訳が実験的に示されたヒト遺伝子はほとんど報告されておらず、またそ れらの機能性を示唆した研究も我々の知る限りない。上述した検証中の実験の結果によっては、本共 同研究はヒト遺伝子の新クラスを提示する可能性がある。

[口頭発表リスト]

・相澤康則、"Coding potential in noncoding RNA regions of the mammalian genomes"、日本分子生物学会 シンポジウム「ゲノムにおける未知の機能を探る」、2016年12月1日、横浜市

・Yasunori Aizawa、"Coding potential in noncoding RNA regions of the mammalian genomes" 2016 年 10 月 28 日、Edinburgh University

・Yasunori Aizawa、"Human Proteome Coded in Untranslated RNAs"東京工業大学 生命理工学ミニシンポ ジウム "Frontiers of Functional, Industrial and Synthetic Genomics" 2016年9月16日、東京工業大学

・相澤康則、"哺乳類上流 ORF における機能性蛋白質のコーディングポテンシャル"、日本遺伝学会第 88 回大会ワークショップ「上流 ORF の機能意義を考える」、2016 年 9 月 7 日、御殿場市・日本大学

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

化学反応の高効率化を実現するには「分子の向き」の制御が重要である[1]。化学反応に「有利な向 き」で分子同士が近づくと、互いの電荷分布の影響を受け電子分布が変化し、新たな安定な配置に向 けて原子核が移動をはじめる。そして最終的に化学結合の切断・生成・組み換えが起こる。この際、 <u>分子の向きをあらかじめ制御できれば、化学反応の高効率化に向けた重要なステップになる</u>と予想さ れる。以上を研究動機に平成28年度も引き続き、分子の向き(以下、分子整列とよぶ)の制御を我々 が開発してきた最適化シミュレーション法[2]を用いて共同研究を進めた。具体的なテーマとしては (A)同位体選択的な直線分子の整列制御[3](論文に成果をまとめ発表(受理済み)) (B)分子整列制御を直線分子(レヴューとして報告[4])から対称・非対称コマへと拡張

化学反応では分子衝突による電荷分布の変化、すなわち電場により誘起された電荷分布の変化が反応を駆動する。したがって、適当な方法で目的の分子に電場を印加できれば同様に反応を駆動できると期待される。実際、レーザーパルスを用い、制御された強電場を高時間解能で分子に照射し、共鳴遷移を利用した最適化実験・理論が多く報告されている。しかし、選択則やフランク・コンドン領域の制限を受けてしまうため常にこのアプローチが有効とは限らない。仮に、分極相互作用を利用する非共鳴遷移を利用できればこれらの制限を大幅に緩和することができる。ただし、共鳴効果が利用できないため、分子との相互作用はそれほど大きくできない。分子にとっての強レーザーパルスの典型的なピーク強度として~1 GV/m、および体積分極率~10 Åを仮定すれば、動的シュタルク効果により~100 cm⁻¹ 程度と見積もられる。一般的な「化学的エネルギー」としては大きくないものの、光化学反応などの電子励起状態を経由する反応においては、極めて効果的な制御になり得る。より重要なことは、非断熱遷移は数十~数百フェムト秒の時間スケールで起こるため、レーザーパルスのピーク強度は大きいものの(超短パルスであるため)必要なエネルギーは極めて低く抑えることができる。すなわち、導入したエネルギーを高い効率で利用できるため、ゼロエミッションの観点から、重要な反応制御法になり得る</u>と期待できる。本研究は IBr の光解離チャネルの選択を具体例に、(C)最適化された動的シュタルク効果をシミュレーションし、制御の有効性・機構を明らかにする。

2. C¹⁶0/C¹⁸0 同位体選択的な分子整列制御の最適化シミュレーション[3]

本研究では C¹⁶O/C¹⁸O および ¹⁴N₂/¹⁵N₂の同位体混合物に着目し、同位体選択的な分子整列の機構を 解析した。ここでは C¹⁶O(LI: light isotopologue)/C¹⁸O(HI: heavy isotopologue)への適用を例に成果を報告 する。それぞれ回転定数が 1.93 cm⁻¹ および 1.83 cm⁻¹の剛体回転子で近似する。便宜上、回転定数の逆 数で定義される回転周期 $T_{rot}^{L} = 8.7 \text{ ps}$ を単位に時刻を表示する。温度は 10 K を仮定した。整列度合いは、 レーザーパルスの偏光と分子軸とのなす角を用いて cos² θ_{H} と cos² θ_{L} の期待値で定義する。なお、角度 θ の添え字はそれぞれ HI、LI を表す。同位体選択性は、それらの差「選択性」 $\Delta(t) = \text{Tr} \left\{ \rho_{H}(t) \cos^{2} \theta_{H} \right\} - \text{Tr} \left\{ \rho_{L}(t) \cos^{2} \theta_{L} \right\}$ (1)

で評価する。制御時間を $t_{\rm f}$ =13、全フルエンスを4.5 J/cm²に過程した場合の結果を図1に示す。



図1(a) 最適パルス(包絡線)、(b) HI(実 線)LI(1点鎖線)の時間変化、(c) 選択性 の時間変化[3]。 最適パルスは選択性Δ(t)=0.558を導き、高強度の単一パ ルスを用いた場合と比較して20%値を増加した。多数の パルス列は図1に示すようにその役割から①~③に分 類できる。①は両アイソトポローグを区別せずに回転励 起を誘起し、②は HI をのみを回転周期ごとに選択励起 する。回転波束の同位体シフトが蓄積されたタイミング で③のパルスが照射され、一挙に選択性を増加する。図 1のパルスは一見複雑にみえるが、①、③のパルスだけ でも選択性の93.4%が実現できる。更に、パルス列であ ることから、単一の高強度パルス照射に伴うイオン化な どによるダメージも抑制できる。すなわち、比較的簡単 なパルス列により、効果的に同位体選択的な分子整列を 実現できることが明らかになった。従来着目されてきた ②の繰り返し励起法は必ずしも最適ではない。

3. 一般の剛体分子の整列制御の最適化シミュレーション

昨年度までの共同研究で、直線分子に関しては、整列・配向制御および1次元・3次元制御のあら ゆる可能性を最適化シミュレーションで研究を進めてきた。その中では、レーザーパルスの偏光まで 含めた最適化の有効性も議論した。以上は本年度にレヴューとしてまとめ報告した。



図2(a)整列制御パルスとX線パルスの配置図。 (b)ポルフィリンの分子面とX線パルスの偏光が 平行および(c)垂直の場合の回折像。整列制御に より内側に明瞭な回折縞が現れる(矢印)。 本年度は一般の剛体分子、すなわち対称・非対称コマ分子に研究対象を広げた。(近似)対称コマ分子としては生体分子であるポルフィリンをとりあげ、このようなサイズの分子に対してもレーザーパルスによる整列制御が有効であることを示した。例えば、液体ヘリウム温度まで冷却すれば、0.5回転周期ごとの3パルス励起により約0.8の 整列制御を達成できる。この整列制御されたポルフィリンに100 fs、20 keV のX線パルスを照射した際に得られる時間分解回折像のスナップショットを図2に示す。明瞭度の大幅な向上が分かる。

4. 最適化された動的シュタルク制御

電子励起 B 状態に光励起した IBr からは、スピン軌道相互作用由来の非断熱遷移によりほぼ等しい 確率で解離生成物 Br と Br*が得られる。この特徴から IBr は新しい測定・制御法を評価する際の標準 分子になっている。本研究は制御理論に基づき、最適な動的シュタルクシフトを誘起する非共鳴パル スを数値設計した。準備評価段階ではあるが、最適パルスは光励起の促進および非断熱過程を制御す る2つのパルスからなることが分かった。前者は電子遷移を誘起する共鳴ポンプパルスの波長に依存 して大きく形状が変わる。一方、後者に関しては、目的の生成物(Br と Br*)に依存して、~10 fs ほ ど異なったタイミングでパルスが現れる。このタイミングは分極率関数の核間距離依存性と振動波束 の平均位置に強く関係している。エーレンフェストの定理を用いて解析を進める予定である。

5. 参考文献([2], [3], [4]が本年度の主な共同研究成果)

[1] R. N. Zare, Angular Momentum (Wiley, New York, 1988).

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

- [3] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, Y. Ohtsuki, Mol. Phys. in press (2017).
- [4] Y. Ohtsuki et al., Adv. Multiphoton and Spectroscopy, vol. 23, pp. 55-96 (2016).

ゼロエミッションエネルギーを指向した腫瘍選択性と 診断能を有する BNCT 薬剤の開発

宇都義浩¹,山田久嗣¹,多田竜²,芝一休²,中村教泰³,中田栄司⁴,森井孝⁴,増田開⁴ ¹徳島大学大学院 STS 研究部ライフサイエンス部門

> ²徳島大学先端技術科学教育部 ³徳島大学大学院医歯薬学研究部

4京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究の目的は、腫瘍選択性と診断能を有する機能性ホウ素ナノ粒子、および、がん分子標的剤 であるポリ(ADP-リボース)ポリメラーゼ(PARP)の酵素阻害活剤 Veliparib にホウ素を修飾する ことで PARP 阻害活性と安定同位体 10B の中性子捕捉反応で生成するアルファ粒子による標的酵素 破壊能を有する新規 BNCT 剤の創製である。これまでの研究成果として、ホウ素修飾 PARP 阻害剤 オルト、メタ、パラーアミノカルボニルベンゾイミダゾイルフェニルボロン酸(o-,m-p-ABIP)の 分子設計・合成及びターゲット分子である PARP に対する酵素阻害活性・中性子増感活性を評価し ている。本年度はヒト乳がん細胞である MDA-MB-231 と MCF7 を用いた放射線増感活性と中性子 照射による抗腫瘍効果を評価した。

2. 実験方法

<u>放射線増感活性評価</u>: ヒト乳がん細胞である MDA-MB-231 及び MCF7 を接着培養した状態で薬 剤添加・X 線照射を行い、コロニー形成法により評価した。

<u>中性子増感活性評価:</u>核融合型小型中性子発生装置(京都大学エネルギー理工学研究所 増田開 先生所有)を用いて 24 穴プレートに播種した MDA-MB-231 に対し2 時間中性子照射をおこない、 WST-1 アッセイにより中性子増感活性を評価した。

3. 結果及び考察

PARP 阻害剤は細胞の DNA 修復を阻害するため、放射線増感活性を有することが知られている。 我々の設計・合成した m-、p-ABIP 及びそれぞれの MIDA 保護体は MDA-MB-231 及び MCF7 細胞 に対し有意な放射線増感活性を示した(図1 A、B)。中でも p-ABIP は最も高い増感活性を示し、 100 μM 添加・4 Gy 照射において MDA-MB-231 及び MCF7 の細胞生存率はそれぞれ 31.3%と 4.4% であった。しかしながら放射線増感活性評価においては MIDA 保護による増感効果の向上は見られ なかった。また、MDA-MB-231 と MCF7 では放射線感受性に大きな差が見られたが、MCF7 細胞で はアポトーシスに関連するタンパク質であるカスパーゼ 3 が欠損しており、これにより放射線障害 に対し抵抗性を示したためと考えられる。

続いて MDA-MB-231 細胞に対する中性子増感活性評価を行った(図2)。m-MIDA、p-ABIP、

p-MIDA において、中性子照射による有意な中性子増感活性を示した。また、m体においては MIDA 保護による有意な中性子増感活性の向上が見られた。



図2. MDA-MB-231 に対する中性子増感活性 評価 *: P < 0.05。

4. 結論

本研究において我々の設計・合成したホウ素修飾 PARP 阻害剤はヒト乳がん細胞である MDA-MB-231 及び MCF7 に対して高い放射線増感活性を有することが示された。また、核融合型 小型中性子発生装置を用いた中性子増感活性評価においては、m-ABIP、p-ABIP が有意な増感活性 を示した。

[口頭発表リスト]

・宇都義浩、山田久嗣、多田竜、芝一休、中村教泰、中田栄司、森井孝、増田開、"Development of the Zero-emission Energy Oriented Boron Neutron Capturte-type PARP inhibitor using DD Fusion Reactor."
第7回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2016年9月 5-6 日、宇治市、(ポスター)

RNA 変異導入による

細胞内エネルギー産生システムの制御

福田将虎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

【研究背景・目的】

生体内でのクリーンかつ高効率なエネルギー産生・利用機構は、細胞内で合成されたタンパク質の 働きにより構築されている。また、タンパク質の機能は、生体内での化学反応を始め、構造形成、情 報伝達、栄養の貯蔵・輸送等、生命活動に必要なほぼ全てのプロセスにおいて重要な役割を担ってい る。これら機能性タンパク質の遺伝情報はゲノム DNA 上に記載されているが、実際のタンパク質合成 では、DNA 情報が写し取られたメッセンジャーRNA 分子の情報が直接使われる。従って、DNA のみ ならず、RNA の遺伝情報を改変する技術もまた、目的タンパク質機能の制御技術に適用できる。これ ら遺伝子改変技術は、エネルギー産生・利用機構を含む、多くの生命現象の制御を可能にすると同時 に、分子機構の理解や有用物質の産生等の幅広い分野に応用することができる。

DNA 情報の改変効果は、対象細胞に永続的に残るという利点がある反面、タンパク質機能を制御するタイミング及びその持続時間の調節には煩雑な操作が必要である。一方 RNA は、細胞内においては一過的な情報分子である。そのため、RNA 情報改変技術は、タンパク質機能を遺伝子レベルで一時的に制御することが可能になると考えられる。

A-to-I RNA 編集機構は、転写された RNA 上の特定のアデノシン(A) が編集酵素である二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ(ADAR)によってイノシン(I)に変換される機構であり、生物が内在的に有する RNA 情報変換機構である。我々はこれまでに、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)を構築し、標的RNAに部位選択的な A→I 変異を導入する基盤的方法論を開発している。本研究では、細胞内エネルギー産生を遺伝子レベルで一時的に制御する方法論を開発することを目的とし、培養細胞内での編集ガイド RNA の RNA 編集誘導活性を評価した。



図1 研究目的と概要

【実験方法・結果】

・編集ガイド RNA 発現プラスミドの構築

従来の設計方法に従い、グルタミン酸受容体 mRNA 前駆体 (GluR2 pre-mRNA) を基盤として、GFP mRNA 上の 200 番目のアデノシン (A200) を標的とする編集ガイド RNA (ADg-rGFP_A200) を設計 した。AD-grGFP_A200をコードする dsDNA を合成し、短鎖 RNA 発現ベクター (pSUPER.neo (Oligoengin)) に組み込み、編集ガイド RNA 発現プラスミドを構築した。

・編集ガイドRNAの細胞内編集誘導能評価

Tet-on システムにより hADAR2 及び GFP の発現を制御できる培養細胞株(Tet-ADAR2 細胞)を標的 細胞とした(図2A)。Dox存在下で培養した Tet-ADAR2 細胞に、編集ガイド RNA 発現プラスミドを トランスフェクションし、GFP mRNA 上の A200 の編集効率をダイレクトシークエンシングにより解 析した(図2B,C)。同時にコントロールとして、ガイド RNA を発現しないプラスミド(no guide)及 び編集ガイド RNA のアンチセンス領域のみを発現するプラスミド(5'-AS)を用いて同様の解析を行 った。結果、得られたクロマトチャートのピーク高から編集割合を算出した結果、ADg-rGFP_A200 発 現プラスミドを導入した細胞内では、標的部位である A200 に約 35%の編集されていた。一方で、コン トロールの細胞においては、編集は確認されなかった。以上の結果より、細胞内において、編集ガイ ド RNA が標的部位特異的に A-to-I RNA 編集を誘導できることを明らかにした。



図2 編集ガイド RNA の細胞内編集誘導能評価

(A) 編集ガイド RNA の細胞内導入方法。(B) Tet-ADAR2 細胞から抽出した GFP mRNA の編集解析結果。
 ダイレクトシークエンシングにより得られたクロマトチャート(上段:編集ガイド RNA 発現なし(no guide)、下段:編集ガイド RNA 発現あり(ADg-rGFP_A200))。(C) クロマトチャートの A/G ピーク高の比(G/(A+G))から算出した A200 における編集割合。

【本年度 発表リスト】

梅野 紘充、野瀬 可那子、西垂水 梓、野口 龍磨、福田 将虎 RNA 編集機構を利用した部位特異的 RNA 変異導入を可能にするガイド RNA の構築 第10 回バイオ関連化学シンポジウム、2016年9月8日、石川県立音楽堂もてなしドーム(口頭発表) Kanako Nose, Hiromitsu Umeno, Azusa Nishitarumizu, Ryoma Noguchi, Masatora Fukuda "Construction of guide-RNA for site-directed RNA mutagenesis utilizing A-to-I RNA editing" *RNA 2016*, Jun. 30, 2016, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan (ポスター発表) 梅野紘充、野瀬可那子、西垂水梓、野口龍磨、福田将虎 hADAR2 による RNA 編集を部位特異的に誘導するガイド RNA 第39 回日本分子生物学会年会、2016年11月30日、パシフィコ横浜(ポスター発表) 野瀬可那子、梅野紘充、西垂水梓、野口龍磨、福田将虎 イノシンの生理機能解明を目指した部位特異的 A-to-I RNA 編集誘導法の開発 第39 回日本分子生物学会年会、2016年12月2日、パシフィコ横浜(ポスター発表)

GRP-tag アフィニティーシステムを利用した 人エマルチドメイン型固定化酵素の低コスト生産

堀内正隆¹, 片平正人², 永田崇²

¹北海道医療大学薬学部 ²京都大学エネルギー理工学研究所

工業的に化学合成された物質の多くは自然環境中での安定性が高く、分解や廃棄のために大量の エネルギーを必要とする。例えば、代表的な合成染料であるアゾ染料の場合、廃棄にあたって凝集 沈殿や加温処理を必要とし、さらにこれら処理物を埋め立て地まで輸送しなければならない。もし、 不要となったアゾ染料を再利用可能な状態まで低エネルギーで容易に分解できれば、ゼロエミッシ ョンエネルギーへと近づくことになる。

低エネルギーでアゾ染料を分解する方法として、アゾレダクターゼ (AZR)による酵素的分解法が 報告されている (Suzuki et al., J. Biol. Chem., 2001)。この酵素反応では、選択的に染料中の-N=N-結 合だけを切断できる。酵素を用いたアゾ染料の分解には、酵素を含む微生物をそのまま利用する場 合と、酵素だけを精製して利用する場合がある。前者は酵素を精製しない分だけコストが低いが、 微生物に由来する夾雑物の混入が生じる。一方、後者は酵素を精製するコストはかかるものの、反 応液中には酵素、補酵素とその基質以外は含まれないことから、酵素による反応物を容易に精製で き、その反応物は別なアゾ染料などの合成原料として再利用することができる。ただし、アゾレダ クターゼによる酵素分解では高価な補酵素である NADH/NADPH を必要とすることから、上述の高 エネルギーを要する廃棄法と置き換えるにはさらなるコストダウンを必要とする。

報告者らはこの固定化酵素のコストを改善するために、解糖系の酵素群とグルコースおよび ATP という比較的安価な物質を出発物質として、NADP⁺から NADPH を再生する系を構築した (図 1)。 これによって、NADPH の使用量を大幅に削減させることに成功した。さらに各酵素のアミノ末端 には、報告者らが考案したカイコ由来の GRP-tag を融合して発現させ (Horiuchi *et al.*, *Protein Eng. Des. Sel.*, 2012)、食品用増粘多糖類として知られる安価な固体のβ-1,3-グルカンにアフィニティ結合 させることにより、低コストで環境負荷の少ない固定化酵素を作製することができた。



図1 解糖系酵素 (GLK および ZWF) およびアゾレダクターゼ (AZR) によるアゾ染料の連続分解システム

本研究の目的は、より効率的にアゾ染料を分解するための人工マルチドメイン型酵素を作製する ことである。そこでまず NADPH 再生酵素群やアゾレダクターゼを融合した人工マルチドメイン型 酵素を作製し、酵素ドメイン間における基質の受け渡し効率が高まるかどうかを検証する。また、 複数の基質反応の経時変化について、高磁場 NMR により網羅的に調べる。

今年度は、マルチドメイン化酵素の基本ユニットとなる、グルコキナーゼ (GLK)、グルコース-6-リン酸脱水素酵素 (ZWF) およびアゾレダクターゼ (AZR) を、新規に開発した紙ベースのカード

ランシート(図2)に固定化した酵素シートを作製し、これらを単独あるいは同時使用した場合に、 解糖系からアゾ色素の分解までのカスケードが作動するか確認した。それぞれの酵素シート単独で はアゾ色素の分解は起こらなかったが、3種類の酵素シートすべてを加えると、アゾ色素の速やか な分解が進行した(図3)。したがって、GLK、ZWF および AZR の基本ユニットすべてを組合わ せることで分解カスケードが作動することが確認された。



活性を確認できた基本ユニットを用いて、マルチドメイン型固定化酵素の作製を行った。当初、 それぞれの酵素の遺伝子をひとつながりに融合した遺伝子を構築し、大腸菌における発現を試みた が、目的のマルチドメイン酵素の発現は確認できなかった。そこで、GRP-tag を融合した ZWF の C 末端に LPETG 配列を、GLK の N 末端に GGG 配列を付加した酵素ユニットを別個に発現および精 製し、Sortase A の存在下でプロテインライゲーションを行った。その結果、分子量 10 万の GRP-ZWF-LPETGGG-GLK という人工マルチドメイン型固定化酵素を生産することができた (図 4)。



図4 人工マルチドメイン型タンパク質の作製。A: プロテインライゲーションの模式図。 B: Sortase A (SrtA7-His₆) による GRP-ZWF-*LPETG*-His₆と GGG-GLK-His₆のプロテインライゲーションの経 時変化

目下、人工マルチドメイン型酵素によるアゾ染料の分解反応の経時変化を、高磁場NMR装置を用いて測定する準備を進めているところである。この測定により得られる構造情報に基づき、次年度はさらに高い活性を有する人工マルチドメイン型固定化酵素を開発する予定である。

[口頭発表リスト]

Horiuchi, M., Suzuki, Y., Ochiai, M., Nagata, T., Katahira, M., "Low-cost degradation of azo dyes using the GRP-tagged azoreductase combined with NADPH regeneration enzymes immobilized on the curdlan sheet." The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy -, 5-7 September 2016, Kyoto University, $\# \nearrow / 9$ —

ニッケル基超合金の ODS 化による原子炉適用性評価

大野直子¹,金野杏彩¹,鵜飼重治¹,近藤創介²,木村晃彦²,橋冨興宜² ¹北海道大学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

背景・目的

原子力発電はゼロエミッションエネルギーとして今後世界的に導入が進む予定であり、安全性・効率・廃棄物低減を両立する第4世代原子炉の開発が2030年以降の利用を目標に進められている。第4世代原子炉のうち高温ガス炉には、Fe基合金に比べ優れた高温クリープ強度を有する γ'析出強化 Ni基超合金が炉心材候補の一つとして挙げられている [1, 2]。Ni基超合金は、ガスタービン・ジェットエンジンなどの高温部材として利用されているが、原子炉での使用は核変換 He および γ'相の照射誘起固溶・再析出による粒界脆化のために困難であるとされてきた [2]。我々は耐 He 脆化を狙った Ni基酸化物分散強化(ODS)合金の開発研究を行っており、これまでに DuET での模擬照射によって、市販のPM1000相当の Ni基 ODS 合金の優れた組織安定性・耐 He 粒界偏析特性を示してきた。本研究では、実用材料として利用されている γ'析出強化 Ni基超合金の ODS 化を行い、その組織安定性を評価した。

2. 実験手法

市販の CMSX-10 相当の Ni 基超合金に 0.5wt.%Hf, 1wt. %Y₂O₃ を添加したものを基材とし、メカニカ ルアロイング(MA)処理を施した粉末を 1200℃の熱間押出によって固化整形した。試料組成を表 1 に示 す。成型後、材料の結晶粒を粗大化させるため、一方向再結晶(ZA)処理(1250℃, 0.05mm/min.)を行っ た後、溶体化熱処理(1290℃, 3h)、1 段時効(1050℃, 4h)を施し、マトリクス中に立方状の γ'を微細且つ 均一に析出させたものを供試材とした。

照射は京都大学エネルギー理工学研究所の DuET において、6.4MeV Fe³⁺および 1.0MeV He⁺イオンを 用いて、最大 100dpa, 7880appmHe の条件で行われた。温度、損傷速度を含む照射条件を表 2 に示す。 照射後、照射表面からの深さ方向断面試料を収束イオンビーム(FIB: JEOL JFIB-4600F/HKD)によって切 り出し、薄膜に加工した後、透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM-2010)を用いて観察した。

				())							
Ni	С	Cr	Fe	Mo	W	Со	Re	Та	Al	Nb	Zr
Bal	0.01	2.05	0.12	0.4	4.96	2.99	< 0.01	7.93	5.5	0.1	0.14
В	Y	Hf	0	Ν	Y_2	D_3 H	fO ₂	Ex.O			
0.011	0.8	0.48	0.37	0.003	38 1.0	16 0.	566	0.154			

表1 CMSX-10 相当合金の組成 (単位は wt.%)

表 2 DuET 照射条件

温度 (℃)	損傷速度 (dpa/s)	最大損傷量 (dpa)	He 注入量 (appm)
600	3.25×10 ⁻³	100 (@1.45µm)	0
1000	2.91×10 ⁻³	100 (@1.45µm)	7880

実験結果・考察

図1に照射前試料のTEM 像を示す。ZA 後溶体化→時効によって析出した γ'のサイズは概ね一辺が 0.5µm 程度の立方状で、個々の立方状 γ'の内側には、γ/γ'のラメラーが観察された(図1左: 黄色丸中 の縞模様)。この試料の酸化物粒子(図1右: 赤矢印)の平均サイズは 45nm,数密度は 5.0×10²⁰m⁻³であ った。Hf 添加にも関わらず他のFe, Ni 基 ODS 合金に比べて酸化物粒子が粗大且つ低密度である理由に は、Al 添加濃度が高いこと、ZA,溶体化熱処理温度が高いことが挙げられる。

図2に600℃,100dpa,0appmHe照射した試料深さ方向断面のTEM暗視野像を示す。図2はγの規則 格子反射に絞りを入れて撮影している。損傷の影響を受けていない部分(損傷域よりも深い部分)に は、γが白くタイル状に分布していることが分かる。一方で、損傷域には全体的に白いコントラストが

広がっており、このような違いが現れるのは、照 射によって γ'が立方状の形態を失ったためであ ると考えられる。しかし、照射前試料で見られて いた立方状 γ'の内側に存在するラメラー構造は、 損傷域においても消失することはなかった。

図3に1000℃,100dpa,7880appmHe 照射した 試料深さ方向断面の TEM 像を示す。照射域では 規則格子反射が見られず、且つタイル状の歪が消 失していたため、γ相が溶解したと考えられる。 しかし照射前に見られていたラメラー構造は照 射域においても観察された。600℃,1000℃照射 ともに存在するラメラー構造の詳細は未だ特定 できていない。キャビティはマトリクス中に一 様に分布しており、酸化物粒子-マトリクスの界 面に形成したと考えられるが、7880appmHe を注 入したためキャビティが著しく粗大化し、酸化 物粒子を明瞭に観察することが困難であった。

4. 今後の課題

立方状 γ'が消失した後に残るラメラー構造の 特定と、様々な He 注入量における He キャビテ ィ分布の評価を行うため、H29 年度以降の継続 した照射試験を希望する。

参考文献

[1] K. L. Murty and I. Charit, "Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities," J. Nucl. Mater., vol. 383, pp. 189-195, 2008.

[2] A. F. Rowcliffe, L. K. Mansur, D. T. Hoelzer and R. K. Nanstad, "Perspectives on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors," J. Nucl. Mater., vol. 392, pp. 341-352, 2009.

[口頭発表リスト]

金野杏彩, 大野直子, 鵜飼重治, 近藤創介, 橋富 興宣, 木村晃彦, "Ni 基 ODS 合金のイオン照射 による He キャビティ偏析評価", 日本金属学会 2016 年秋期(第 159 回)講演大会, 2016 年 9 月 22 日, 大阪大学豊中キャンパス

[受賞、プレス発表等]



図 1 照射前試料概観(左: 立方状 γ'右: 酸化物 粒子)。



図2 600℃, 100dpa, 0appmHe 照射後試料概観(暗 視野像、右側の回折パターンの丸で囲んだ部分に 絞りを入れて撮影)



図 3 1000℃, 100dpa, 7880appmHe 照射後試料概観

日本原子力学会材料部会優秀ポスター賞、2016年7月5日、金野杏彩、"Ni基ODS 合金のイオン照射 による He キャビティ偏析評価"

材料照射研究会優秀ポスター賞、2016年10月12日、金野杏彩、"Ni 基 ODS 合金における照射影響評価--Fe/He イオン同時照射による He キャビティの挙動--"

イオン照射によるガラス基板の誘電率変化と STEM/EELS による表面プラズモン測定

ウエイケン¹,石岡準也¹,柴山環樹¹,檜木達也²,近藤創介²

¹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 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

半導体やガラスなどの機能材料中の欠陥検出に、紫外域のレーザー等を照射して得られるフォトル ミネッセンスが用いられており、既に多くの研究がなされている。最近、新しい太陽電池開発の研究 の取り組みで LSPR による発光の増強などが提案されており、イオン照射により物質中に形成した欠 陥準位による微弱なフォトルミネッセンスを増強させて微量な欠陥を感度よく検出する試みを検討し ている。その中で、誘電体基板である石英ガラス基板表面にイオン照射誘起 dewetting により金ナノ粒 子を分散した試料の吸光度測定を行ったところ、金ナノ粒子のサイズや間隔、ガラス基板の誘電率な どから Discrete Dipole Approximation (DDA) で求めた理論値と比較検討し、石英ガラス基板の誘電率 が減少することをこれまでの研究や平成27年度の共同研究で検討してきた。近年、透過電子顕微鏡の 収差補正装置が開発されて実用化されたことから、これまでは出来なかった非常に精密な実験が可能 になった。中でも、電子顕微鏡の電子線と貴金属ナノ粒子の表面プラズモンによるエバネッセント場 をカップリングさせることによって可視光による表面プラズモンと同様に、電子線で励起して得られ たスペクトルのプラズモンロス領域を注意深く解析すると微細組織と表面プラズモン分布について可 視化することが可能である。そこで、本研究では、平成27年度と同様な手法でイオン照射することに よって引き起こされる dewetting によりナノ粒子化して分散し、吸光度測定を行うと共に、エリプソメ ーター等を用いて表面の反射率から誘電率を推定し、想定される誘電率を用いて DDA 計算を行い、実 験値比較検討を行う。更に、STEM/EELS を用いて表面プラズモンマッピングを行うと共に、EELS ス ペクトルからクラマース・クローニッヒ解析(Kramers-Kronig Analysis, KKA)を用いた複素誘電関数 の測定を行い、多角的にイオン照射による誘電率の変化を評価・検討する。

以上の取り組みにより、局在表面プラズモン共鳴の波長を更にファインチューニングして、ゼロエ ミッションの太陽エネルギーを利用するための、色素増感フィルターや表面増強ラマン分光や LSPR によるフォトルミネッセンスの増強が可能になり、ゼロエミッションのもう一つの次世代の量子エネ ルギー変換機器で用いられる材料の新しい照射欠陥評価法の開発につながると期待できる。

2. 実験方法

市販の石英ガラス(直径:10mmo、厚さ:0.5mm、0.1mm、両面鏡面研磨、OH 基濃度:数100ppm) に北海道大学にて金薄膜を真空蒸着し準備した。金薄膜の厚さは、断面 TEM 観察より評価した。京都 大学エネルギー理工学研究所の DuET を用いて3価の Fe イオンを約1×10¹⁵ ions/cm² まで照射した。照 射中のイオン電流値と試料の照射温度が一定になるように留意した。照射中の試料温度は、照射直後 に室温から約140 度まで急激に上昇し、その後照射開始から約30分後には約240 度まで徐々に上昇し 照射中は270 度から280 度の範囲で推移した。北海道大学でのイオン照射も同様に測定し、ホットス ポットで150 度であった。可視光領域の吸収スペクトルは、日本分光の分光光度計(JASCO V-630) を用いて300~800nmの範囲で、1.5nm ステップで測定した。表面の形態は、日本電子社製の走査型電 子顕微鏡(JEOL JSM-7001FA)を用いて、断面の組織は、集束イオンビーム加工装置(JEM-9320FIB) で断面 TEM 試料を作製し、日本電子社製の透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2010F)を用いて観察した。 ナノテクノロジープラットフォーム事業で北海道大学に整備された FEI 社製の収差補正走査透過型電

子顕微鏡(Titan³ G2 60-300)を用いて STEM/EELS を用いて表面プラズモンマッピング像を取得した。 吸収スペクトルのシミュレーションは、Draine と Flatau による DDSCAT7.3[1, 2]を用いた。

3. 実験結果と考察



図1 (a) DDA 法による計算シミュレーションのモデル断面図、(b)モデル平面図、(c)計算シミュレーションによ る吸収スペクトル(e)シミュレーションによるプラズモンマッピング像(石英ガラス基板上の扁平金ナノ粒子、 金ナノ粒子の直径:27.5nm、金ナノ粒子の高さ:22.5nm、石英ガラス基板の誘電率:3.9)

図1は、DDA法による計算シミュレーション吸収スペクトルとプラズモンマッピングの一例を示す。 半球の石英ガラス赤道面上に扁平な金ナノ粒子を中心に置いたモデルを構築して計算を行った。計算 に用いた材料の条件をキャプションに示した。

4. まとめと今後の計画

DuET 照射による結果の解析について引き続き行い、今後引き続き実施する誘電体基板の接触形態をより観察結果とフィッティングする様に図1を改良したモデルを構築して DDA 法による計算結果と比較検討し外部発表を計画している。

参考文献

[1] B. Draine and P. Flatau, User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT7.3, <u>http://arxiv.org/abs/0809.0337</u> (2013).

[2] P. Flatau and B. Draine, Optics express 20(2), 1247 (2012).<u>http://dx.doi.org/10.1364/OE.20.001247</u>
[3] Meng, X., Shibayama, T., Yu, R., Ishioka, J., & Watanabe, S., Anisotropic surroundings effects on photo absorption of partially embedded Au nanospheroids in silica glass substrate. *AIP Advances*, 5(2), (2015) 027112.

本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

 Ruixuan Yu, T. Shibayama, J. Ishioka S. Watanabe, S. Kondo and T. Hinoki, "Dierectric constant change of glass substrate after ion irradiation and SPR measurements by STEM/EELS", The 7th International Symposium of Advanced Energy cience ~Frontiers of Zero Emission Energy~, Sep. 5-7, 2016, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan, Poster

原子層材料と窒化物半導体の融合による 革新的エネルギー変換デバイスの創生

毛利真一郎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

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

本研究では、原子層材料と窒化物半導体との融合により革新的エネルギー変換デバイスを創製するこ とを目指す。具体的には、原子層材料と窒化物半導体界面で期待される高効率電荷分離を用いた太陽 電池の実現や、原子層材料の高い熱電変換特性を利用してパワーデバイス排熱利用発電に取り組む。 本年度は、上記目的達成へ向けて、①遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ構造の作製とその光学特性 評価、②太陽電池応用へ向けた窒化物半導体エピタキシャル成長 ③MoS₂ー窒化物半導体 HEMT(高移動 度トランジスタ)デバイスヘテロ構造の作製、の3つの課題について研究を進めた。

実験方法と結果

1. 遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ構造の作製とその光学特性評価

遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ構造では、光励起キャリアの層間高速電荷分離が観測されてお り[3]、光電変換デバイスへの応用が期待されている。しかし、空間分離したキャリア(電子と正孔) は(層間)励起子と呼ばれる束縛状態を容易に形成する[3]ため、光電変換デバイス実現へ向けその制 御が求められている。本研究では、電子ドープ系として知られる MoSっと MoSe,で構成される遷移金属



図1(a)MoS₂/MoSe₂へテロ構造ゲートデバイス(b)ゲート電圧を変化させて測定した MoS₂/MoSe₂ 亰 ヘテロ構造の低温での発光スペクトル。Iが層間励起子発光。

を励起光源として用いた発光測定や発光励起測定分光、時間分解発光測定を行い、層間電荷分離と層 間励起子形成メカニズムを明らかにした。

MoS₂/MoSe₂ ヘテロ構造では 100 K 以上で層間励起子が熱解離することを示し、その挙動から、層間 励起子束縛エネルギーを~90 meV と見積もった。また、電子線ビームリソグラフィを領したヘテロ構 造ゲートデバイス(図1(a))を作製し、ゲート変調により層間励起子発光を変調できることを示した

(図1(b))。このヘテロ構造では、他の遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ構造と異なり、遮蔽効果に よる層間励起子束縛エネルギーの減少や層間トリオン(荷電励起子)が観測されるなど、試料が電子 ドープされていることを反映する性質が表れることがわかった。

2. 太陽電池応用へ向けたグラフェン上への窒化物半導体エピタキシャル成長

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。我々は、In_xGa_{1-x}N を光 吸収層に用い、電極や電子輸送材料に原子層材料を用いたヘテロ接合太陽電池の作製を目指している。 まず、原子層-窒化物半導体ヘテロ構造の形成へ向け、Si 基板に担持されたグラフェン上に RF-MBE 法 を用いて InN の成長を試み、100~500nm の大きさのグレインからなる InN ナノ結晶が成長することを 確認した。今後は、この結晶を用いてグラフェン-InN ヘテロ構造太陽電池素子を製作する。

3. MoS₂-窒化物半導体 HEMT デバイスヘテロ構造の作製とその物性評価

高分子ポリマーを用いた転写プロセスにより、次世代パワーデバイスへの応用が期待されているキー デバイスである AlxGa_{1-x}N/GaN HEMT デバイスと原子層材料 MoS₂のヘテロ構造を作製した。転写前後 で、デバイス動作に影響がないことを確認した。また、窒化物半導体のラマンピークは、温度に敏感 であり、そのピーク位置から温度を見積もることが可能である[4]。そこで、ラマン分光マッピングを 用いて、窒化物半導体 HEMT デバイス動作時(Vg=40V、VsD=10V)にチャネル近傍で生じる温度分布の 評価を行った。その結果、ゲート電極周りが 350~380K と高温になっていることがわかった。現在、こ れらの結果をもとに、温度の高いゲート電極付近と低温部とにまたがるように原子層材料を転写し、 デバイス排熱による熱起電力の測定が可能なデバイスの作製を進めている。

参考文献

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

[2] 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

[3] P. Rivera et.al., Nat. Commun. 6 6242 (2015).

[4] Y. Ohno. et.al., Jpn. J. Appl. Phys. 41 452 (2002).

3. 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. <u>Shinichiro Mouri</u>, Wenjing Zhang, <u>Yuhei Miyauchi</u>, <u>Kazunari Matsuda</u>, "Modulation of Optical Properties of Monolayer MoSe₂-MoS₂ Hetero-Structures" JSAP-OSA Joint symposia, (Niigata) 2016 年 9 月 13 日

2. <u>毛利 真一郎</u>、張 文金、<u>宮内 雄平、松田一成</u>『電界効果ドーピングによる単層 MoS₂/MoSe₂ ヘテロ構造の層間励起子発光の変調』日本物理学会 秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 15 日

3. <u>Shinichiro Mouri</u>, Wenjing Zhang, <u>Yuhei Miyauchi</u>, <u>Kazunari Matsuda</u>, "Modulation of Photoluminescence Properties in 1L-MoS₂/1L-MoSe₂ van der Waals Hetero-structure", MRS fall meeting 2016 (Boston, USA), 2016 年 11 月 28 日

[論文発表リスト]

1. <u>Shinichiro Mouri</u>, <u>Yuhei Miyauchi</u>, Kazunari Matsuda,"Chemical Doping Modulation of Nonlinear Photoluminescence Properties in Monolayer MoS₂" Appl. Phys. Exp.9, 055202 (2016).

2. Daichi Kozawa, Alexandra Carvalho, Ivan Verzhbitskiy, Francesco Giustiniano, <u>Yuhei Miyauchi,</u> <u>Shinichiro Mouri</u>, A. H. Castro Neto, <u>Kazunari Matsuda</u>, Goki Eda "Evidence for Fast Interlayer Energy Transfer in MoSe₂/WS₂ Heterostructures" Nano Lett. **16**, 4087 (2016).

ゼーベックラチェットによる赤外光揺らぎー電力変換

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

これまでに環境発電法として電磁波・熱ゆらぎから電力を取り出す機構が数多く報告されている が、それらのほとんどが電荷として電子を一方向輸送するものであった。多様な機能と反応性を持 つ分子イオンや荷電コロイド粒子を電荷として用い、それらの溶液中における輸送時間と同程度の 遅い熱ゆらぎを利用して濃度差や電位差等を発生させることができれば、環境発電により直接駆動 できる多機能イオントロニクスデバイスが実現される。

本研究は熱ラチェットの原理に基づき、熱ゆらぎや赤外光によって溶液中の分子イオンに濃度 差・電位差を発生させる新しいラチェット機構(ゼーベックラチェット)の開発を目指している。

図1は熱ラチェットの原理である。上下方向は対称、左右方向には非対称な構造(中心の三角) をもつ溶液支持体中の酸化還元活性物質は、熱拡散または対流移動と同程度の速さで上下方向の熱 勾配(温度差)をスイッチすれば、右方向に一方向輸送される。対称な熱勾配(温度差)のスイッ チを繰り返す、または熱ゆらぎを与えれば、酸化還元活性物質は右方向濃縮されるため、左右の濃 度差から起電力が得られる。



図1 熱ラチェットのよる物質輸送(A,B)と物質濃度差による起電力発生(C)

溶液支持体にメラミンフォーム(アニオン性; チャネル長 40mm)、酸化還元活性物質の代わりに 輸送状態が可視化できるアニオン色素を用い、上下方向に 50 K の温度差を 10 分毎にスイッチする と 80 分以降に右側への濃縮が確認された(図2中央)。そのアニオン色素の輸送方向は支持体の形 状で変化する(図2左)こと輸送速度は熱拡散より速いことから、対流による輸送が支配的である。



荷電フォーム内のイオンの対流輸送については研究例がないので、電荷の異なる色素分子について一定の温度差(50 K)で駆動される移動速度を調べたところ(図3)、支持体と同じ電荷のアニオン色素分子については、移動度は大きく価数依存性はない(中性色素分子も同様)ことが分かった。

メラミンフォームの一端にクエン酸ナトリウム滴下し、50 K の温度差でフォーム両端の電位 (12.4mV)を測ったところ 25 分で完全に逆転した(図4)。さらにフォーム全体にクエン酸を滴下 した場合でも両端電位は 0mV から 12.5mV (20 分時間平均)に増強した。これにより酸化還元活性 物質であるクエン酸もアニオン色素分子同様対流輸送・濃縮できることが分かった。このような対 流輸送による濃度差の生成は通常のゼーベック効果の機構とは異なるが、結果として温度差から電 位差を得ることができた。現在この熱ラチェットを用いて熱ゆらぎによる電位差発生を試験中である。





図4 クエン酸ナトリウムの濃度差で生じる 電位の時間変化

ラチェット内の対流輸送の空間分布と温度分布の可視化も試験している。対流輸送されるイオン 分子そのものを温度センサーとして利用できるアンチストークス蛍光(熱温度で増強される励起光 より短波長側に出現する蛍光)の検出法を確立した(図5)。



赤外光揺らぎで駆動するゼーベックラチェットを実現するには、溶液の熱容量の低減と酸化還元 活性物質の対流輸送時間を短くする必要があるため、ラチェットの微小化を検討している。

トーラスプラズマのトロイダル・ポロイダル方向2点に おける電子サイクロトロン波放射信号の相関計測

吉村泰夫¹, 長崎百伸², Gavin Weir³, 水内亨², 岡田浩之², 南貴司², 小林進二², 山本聡², 門信一郎², 大島慎介², 岡村昇一¹, 久保伸¹, 下妻隆¹, 伊神弘恵¹, 高橋裕己¹, 辻村亨¹, 牧野良平¹

¹核融合科学研究所 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³ Max-Planck-Institut for Plasmaphysik, EURATOM Association, Greifswald, Germany

1. 研究の目的

核融合科学研究所の Compact Helical System (CHS) で用いられていた ECE 測定器 (ラジオメータ) は現在京都大学エネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置 Heliotron J に移設されている。本 CHS ラジオメータと Heliotron J 既設のラジオメータとの同時計測を行う。2台をトロイダル方向およびポロイダル方向に離れた位置を測定するように配置することにより、それぞれで測定された電子温度の時間変化に現れる揺動の位相差や相関などを調べ、揺動の空間構造を明らかにする。

2. これまでの経緯

Heliotron J 既設のラジオメータシステムは、Heliotron J から電子サイクロトロン波放射(ECE)信号 を伝送するための導波管伝送路、Heliotron J の加熱装置である 70GHz ジャイロトロンの発振周波数帯 の高強度信号を減衰させるためのノッチフィルターおよびバンドリジェクトフィルター(BRF)、ロー カル発振器とミキサーを用いた差周波数(IF)信号発生部、IF信号を増幅するアンプ、IF信号を周波 数帯域毎に分離し増幅するフィルターバンク、ディテクタなどで構成され、Heliotron J の#11.5 ポート からの ECE 信号を測定している。ローカル発振器の発振周波数は 56GHz であり、フィルターバンクの チャンネル数である 32 に対応した計測視線上の異なるポロイダル位置 32 箇所からの ECE 信号計測が 可能であるが、その計測位置は実験時の磁場強度、ローカル発振器の発振周波数およびフィルターバ ンクの透過周波数帯域により決まる。

Heliotron J ラジオメータについては、同一計測視線上でポロイダル位置の異なる ECE 信号の相関計 測の自由度を大きく拡張するための改造を行った。#11.5 ポートからの ECE 信号を2分岐し、一方を 既設の Heliotron J ラジオメータに、もう一方を新たに構築した周波数可変のローカル発振器を備えた Correlation ECE (CECE ラジオメータ) に接続した。CECE ではローカル発振器として 10-20GHz を発 振する電圧制御発振器 (VCO) と4 逓倍器を用いて 40-80GHz の任意のローカル発振周波数の設定が 可能である。これにより、ローカル発振器周波数を変化させることで計測位置を任意に設定すること が可能となった。

CHS ラジオメータは#7.5 ポートからの ECE 信号を測定しており、システムの構成は改造前の Heliotron J 既設のラジオメータとほぼ同じであるが、ローカル発振器の周波数は 90GHz である。

これまでに、CECE ラジオメータおよび Heliotron J ラジオメータ双方で同一周波数の ECE 計測を行った場合の信号確認を行い、多少のオフセットはあるものの CECE ラジオメータの基本性能に問題がないことを確認した。

また CECE 計測と並行して、80GS/s の超高速サンプリングオシロスコープを用いた IF 信号の直接計 測が可能であることを確認した。得られたデータのフーリエ解析によっても任意のポロイダル位置2 点間の相関計測が可能となり、数例ではあるが相関解析を進めている。

3. 平成 28 年度の成果

80GS/s の超高速サンプリングオシロスコープを用いて取得したデータの相関解析結果の一例を図1 に示す。測定対象としたのは、NBI で維持したプラズマに ECCD を重畳した場合である。Heliotron J ラジオメータの 56GHz ローカル発振器に対する IF 信号を周波数分解せずに直接取得したデータから、 ソフト的に 12.8±0.1GHz および 13.1±0.1GHz の IF 信号を抽出し、ECCD 印加中、印加前それぞれの 時間帯での両 IF 信号のコヒーレンスを計算した。コヒーレンスには ECCD 印加中の時間帯にのみ f=20~30kHz および 40~60kHz の極大が現れた。この f=20~30kHz の強い相関は ECCD 印加中の時間帯 に現れる ~20kHz の磁場揺動により引き起こされた温度変動によるものである可能性が高い。

また、ECE データ相関解析を行うための新たな環境の整備を行った。共同研究者(G. Weir)により 作成された ECE データのフーリエ解析プログラムの実行に必要な商用ソフト(Mathworks 社の MATLAB 上で動作する Signal Processing Toolbox)を PC にインストールし、解析プログラムを移植し た。解析の実行のためのプログラム細部の設定を行っている。



図1 12.8±0.1GHz および 13.1±0.1GHz の信号間のコヒーレンス。ECCD 印加中の時間帯のデータを赤線で、 ECCD 印加前のデータを黒線で示す。

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

K. Nagasaki, G. Weir, *et al.*, "Radial Correlation of Turbulent Fluctuation Measured with Reflectometer Systems in Heliotron J", 2016 Kyoto U. - UNIST Workshop on Turbulence and MHD in Fusion Plasmas, Kyowon Dream Center, Gyeongju, Korea, Aril 25th-26th, 2016 他

[論文発表リスト]

Kazunobu NAGASAKI, *et al.*, "Development of Electron Bernstein Emission Diagnostic for Heliotron J"Plasma and Fusion Research, 11 (2016) 2402095 他

再生可能エネルギーおよび原子力発電についての 社会的意思決定システムの構築

岩切宏友¹,松田康太¹,村吉範彦²,中筋俊樹²,森下和功³

¹琉球大学教育学部 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. 研究の背景

近年、原子力発電所の再稼働の是非や再生可能エネルギーの活用推進など、多様なエネルギーをデ ーマとした包括的な議論が多方面で行われている。このような問題は科学的な側面による解決だけで はなく、一般市民の科学に対する認識に寄り添った議論による問題解決が求められる。そのための手 法として、近年、討論型世論調査という新しい意思決定システムが注目されている。討論型世論調査 とは、1回限りの表面的な意見を調べる通常の世論調査とは異なり、参加者に事前に情報資料を配布 し熟読を行ってもらい、それをもとに参加市民同士または参加市民と専門家による小グループでの討 論と専門家を交えた全体会議を経ることで、参加者の考え方の変化を調べるための調査である。討論 という形式をとることで、従来の専門家による1方向的な科学知識の伝達に陥ることなく、参加市民 との双方間によるコミュニケーションが成立する。つまり、コミュニケーション性を内包した合意形 成プロセスであるため、専門家自身に対する信頼性もさることながら、討論で使用される情報資料の 公平かつ適切な質が求められる。

本研究では、再生可能エネルギーや原子力発電についての社会的意思決定システムの構築を目標とし、適正な情報資料の作成方法を検討する。まず、風力発電に関連する全体像の把握を新聞報道に基づいて行い、ISM 法を用いた構造のモデル化を行った。

2. 研究方法

問題構造のモデル化のプロセスとして①問題要素の抽出と整理、②要素間の関係づけ、③構造モデルの作成、最後に④構造モデルの解釈と検討の4つの段階がある。①の問題要素の抽出と整理に際しては、大手の新聞社が公開している新聞記事を利用する。大手の新聞記事には世論の現状が網羅的に示されているため、問題点の抽出の基盤となりうる。

本研究では東日本大震災により再生可能エネルギーの注目が高まった 2011 年 3 月以降から 2015 年 10 月までの読売・朝日・日経新聞などにおける風力発電関連の新聞記事(160 件)の中から様々な論 点を集約し、最適な要素項目の絞り込み行った。②については新聞記事の内容をいくつかの項目に分 類し、その関連性を吟味することで要素間の関連づけを行う。③については ISM 法を用いて問題要素 間の関係性を有向グラフとして視覚的に表現する(見える化)。④については、論点(原子力発電や 風力発電など)についての解説的な講義を行った後、記述式レポート等により意識調査を行い、ISM 法で作成した問題要素に基づいてレポートの解析を行う。これらの構造モデリング結果から、その解 釈と検討を行う。当面は社会学的に有意性のあるデータの取得は難しいので、方法論の追求を目指す。

3. 研究結果

図1は ISM 法による風力発電関連報道記事 における構造モデルである。記事の内容より、 問題を構成する要素として13項目を抽出し、 直接的に関連する要素間を結びつけている。 討論型世論調査用の資料やエネルギー・環 境教育用の教材を作成する際には、情報の質 と量のバランスおよび公平性が重要になる。 そこで、記事の文章量に比して多くの要素を 内包する、いわば"情報効率の良い新聞記事" を 16 本選抜し、これをエネルギー環境教育 用の学習教材として活用することとした。こ の 16 本の記事のみで構成された有向グラフ を図2に示す。この16本の記事には、「地球 温暖化対策|以外の12項目が含まれており、 要素間の関連性を示す矢印の数も情報量(記 事の量)に比して多いため、選抜された 16 本の記事を読むだけでも風力発電に関する 情報を効率よく得ることができると考えら れる。本研究は情報選択の方法論を追求する ための試行的な取り組みであり、研究参加者 による独断でこの"16本"の記事を選抜した わけではあるが、図1の有向グラフを参照に しながら選抜した記事であり、一人から数人 の作者による「一般的な解説資料」よりも情 報の質と量を担保し、公平性を有していると 考えられる。トランスサイエンス問題は専門 家でも意見が割れているのが一般的であるた め、この問題に対する解説資料を作成する際 には本研究で提案した手法が有効だと考えられる。



図1 ISM 法による風力発電関連報道記事について の構造モデル



図2 参考資料として選抜された16本の記事に おける構造モデル

[口頭発表リスト]

H. Iwakiri, T. Higa, N. Murayoshi, Y. Watanabe, K. Morishita, "First principle study on behavior of hydrogen in oxide layer on low activation ferritic steel", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University Yoshida Campus, Kyoto, Japan, 2016-9

高熱伝導性を有する鉄系複合材料の重照射効果

橋本直幸¹, 佐和雄樹², 陳紫威², 鈴木裕太², 豊田晃大², 藪内聖皓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、鉄鋼材料に微量のカーボンナノチューブなどを添加して、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ける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を用いることによって、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。さらに、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)および静水圧加圧(HIP)接合装置、さらに表面観察(SEM),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を行うことで対象材料の耐照射特性を吟味することで、ゼロエミッション系核融合炉の実現を目指したい。

2. 実験方法

F82H 粉末は日本原子力研究開発機構より提供されたアトマイズ粉末を使用した。添加材は CF(三菱 レイヨン)及び黒鉛化処理を施したカーボンフィラーCF(TypeP), CF(TypeD), CNT を使用した。複合材 料の粉末はボールミリング法を用いて作製し、混合粉末を SPS で焼結した。全ての焼結体は室温から 600℃まで 8 分かけて昇温した後に 600℃で 2 分保持し、その後 950℃になるまで 50℃/min の昇温速度 で昇温した。最高温度で 10 分間保持した後、550℃まで降温速度 50℃/min で降温し、550℃以降は炉 冷した。温度の測定は放射温度計を用いて行った。接合体の一部を直径 10mm のディスクに加工し、 レーザーフラッシュ法により接合体の熱拡散率測定を行った。さらに、作製した複合材料についてナ ノインデンターおよびビッカース硬度計を用いた硬度測定,および引張試験を行い、対象材料の強度 特性を精査した。また、京都大学の DuET を用いてイオン照射を行い、TEM による微細組織解析を行 う。

3. 結果及び考察

ナノ硬度試験の結果をFigure 1に示す。F82Hのナノ硬度は焼結保持温度及び焼結保持時間の増加に伴い上昇した。この傾向は、ビッカース硬度においても同様に観られた。また、F82H複合材料中の母相のF82Hのナノ硬度は、F82H焼結材のナノ硬度より高い結果を示した。これは、焼結中のカーボン材料から母相への浸炭に起因するものと推察される。一方、F82Hの引張特性について、引張強さ及び破断伸びは焼結保持温度及び焼結保持時間の増加と共に増加する傾向が観られた(Figure 2)。これは、高温かつ長時間の焼結によりF82H粉末粒界面の強度が上昇したためと考えられる。



Figure 1 Nanohardness of sintered F82H and F82H-CF composite fabricated under several conditions



Figure 2 Stress-strain curves of sintered F82H fabricated under several conditions

本研究で作製した F82H 複合材料は、2017 年 2 月に京大の DuET にてイオン照射実験を行う予定であり、これにより被照射複合材料の耐照射性や機械的特性評価の取得が期待される。

学会における発表リスト

[1] 佐和雄樹, 趙笑宇, 橋本直幸, 垣辻篤, 今西輝光, 大貫惣明, "高熱伝導性を有するDEMO炉用鉄系 複合材料の機械的特性",日本金属学会2016年春期講演大会, 東京, 2016年3月

[2] 佐和雄樹,橋本直幸,礒部繁人,今西輝光,"DEMO炉用鉄系複合材料の機械的特性",日本原子力学会,2016年秋の年会,久留米,2016年9月

[3] 佐和雄樹,橋本直幸,礒部繁人,今西輝光,"DEMO炉用鉄系複合材料の試作とその機械的特性",日本金 属学会北海道支部講演大会,室蘭,2016年12月

原子層物質の光・電子物性評価

岡田光博¹, 宮内雄平², 篠原久典¹, 松田一成², 北浦良¹

¹名古屋大学理学研究科物質理学専攻 ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

低次元ナノマテリアルの卓越した光・電子物性を利用し て、高効率光エネルギー利用や超低消費エネルギーデバイ スなどの実現を目指す研究が大きな注目を集めている。福 島原発の事故に象徴されるようにエネルギー問題が深刻 な課題と認識される昨今、エネルギー問題の解決に資する 先端デバイスの実現がますます重要な課題となっている。 これら先端デバイス実現の鍵となるのが、卓越したキャリ ア輸送・光学特性を持つ低次元ナノマテリアルを利用する ことであり、遷移金属ジカルケゴニド(TMDC,図1)に 代表される原子層物質が有望視されている。



図1 遷移金属ジカルコゲニドの構造モ デル図(3原子厚の原子層物質である)

原子層物質の特性を最大限に引き出した先端エネルギーデバイスの創製には、特性を劣化させる要因を排除し、原子層物質のポテンシャルを最大限に発揮させることが不可欠である。原子層物質の特性劣化要因として吸着ガスおよび基板を挙げることができるが、これらがどの様に光・電子物性に影響を与えているのかはいまだ理解の途上にある。現状の試料では、下地である基板や吸着物の影響がその物性に本質的な影響をおよぼしていると考えらており、これらを排した原子層物質本来の物性の解明は、原子層物質を用いたデバイス実現へ向けた礎となる。本研究では、TMDCとくにそのヘテロ積層構造に着目し、六方晶窒化ホウ素によって包み込んだ高品質試料を対象として、その光励起状態を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

TMDC のヘテロ積層構造の作製には、化学気相成長 (CVD)法を用いて合成した単層 MoS₂および WS₂を用い た。本研究で用いた CVD 装置は、電気炉を3つ連結し た構造を持ち、成長温度、金属供給量およびカルコゲン 供給量を独立に制御することができる。金属酸化物およ び硫黄を原料として用いた CVD 成長によって MoS₂お よび WS₂ を合成し、それらを乾式転写法によって貼り 合わせることで WS₂/MoS₂ヘテロ構造を作製した(図2 に転写に用いた位置合わせのための装置を示す)。この 貼り合わせ装置では、回転機構を用いて相対角度を合わ せると同時に、ステッピングモーター駆動のステージに よってマイクロメートルの位置精度で2つの結晶を貼



図2 貼り合わせに用いた装置の写真

り合わせることができる。作製したヘテロ構造は、光学顕微鏡、蛍光顕微鏡、ラマン分光によって構造を評価した後、室温から極低温までの顕微発光分光測定を行った。

3. 結果と考察

図3に作製した WS₂/MoS₂ ヘテロ構造の光学顕微鏡写 真を示す。WS₂/MoS₂ ヘテロ構造の上下を六方晶窒化ホウ 素で挟んでいるため、顕微鏡像でのコントラストが小さ いが、図に六角形および三角形の縁取りで示しているの が単層 MoS₂および単層 WS₂に対応している。今回のヘ テロ構造の作製にはファセット成長した試料を用いたた め、その形から結晶方位を判別することができる。今回 の試料は、その方位を合わせるよう貼り合わせて作製し たため、MoS₂および WS₂両者のファセットの方向が一致 している。

作製した WS₂/MoS₂ ヘテロ構造の室温における蛍光顕 微鏡像(488 nm 励起、600 - 730 nm を観測)では、スタ ックしていない箇所から強いコントラストで観測され、 それとは対照的にスタックしている部分は非常に弱かっ た。WS₂/MoS₂ ヘテロ構造はタイプ II のバンドアラインメ ントを持つため、光励起によって生成した電子と正孔は 速やかに異なる層へと分離され層間励起子を生成する。 電子と正孔が空間的に引き離されるため、層間励起子は 層内の励起子に比べて発光効率が低く、蛍光像で暗いコ ントラストとして表れていると考えられる。

図4に室温に置けるWS₂/MoS₂の発光スペクトルを示 した。600~700 nm に現れているピークは、MoS₂および WS₂の層内の励起子に由来する。それに加えて、WS₂/ MoS₂へテロ構造では長波長 (750~900 nm) 側に一連のピ ーク(3本のピークに分解できる)が観測された。これ らは、スタックしている部分でのみ現れることから、層 間励起子に由来すると考えられる。また、15Kで測定し た発光スペクトルにも同様の構造が現れるが、3本のピ ークの強度比は強い励起波長依存性を示すことが明らか



図3.作製したWS₂/MoS₂の光学顕微鏡 像(WS₂およびMoS₂に縁取りを付して ある)



図 4. WS₂/ MoS₂の発光スペクトル (ex. @488 nm)

となった。現在のところ、その励起波長依存性は光励起されたキャリアの緩和過程に強く依存していると考えられる。今後は、種々のヘテロ構造の光学応答を詳細に調べることを通してその理解を深めるとともに、それらの TMDC の光エネルギーデバイス応用への可能性を探索したい。

4. 発表リスト(1,2 口頭発表、3 論文発表)

- Kitaura, R., "Bottom-up fabrication and optical properties of high-quality two-dimensional atomic layers", 7th UK-Japan Symposium on Fundamental Research Advances in Carbon Nanomaterials, 2016 年 6 月、 London, UK.
- **2.** Kitaura, R., "Bottom-up fabrication and optical properties of high-quality two-dimensional atomic layers", A3 conference on emerging materials, 2016 年 10 月、Buyeo, South Korea
- **3.** M. Okada, et al., "Observation of biexcitonic emission at extremely low power density in tungsten disulfide atomic layers grown on hexagonal boron nitride", Scientific Reports, accepted
二光子励起を用いた中赤外自由電子レーザーによる 選択的格子振動励起の直接的証明

吉田恭平¹, 全炳俊², 蜂谷寬³, 大垣英明², 伊原博隆¹

¹熊本大学大学院先端科学研究部(工学系) 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. 研究背景

リン化ガリウムや二酸化チタン等のワイドギャップ半導体は、LED や太陽電池の電極材などエネル ギー材料への応用が期待されている。これらの材料の電荷移動などの物性は、材料中の電子と格子振 動(フォノン)の相互作用が重要な役割を担っており、それらの材料を用いた高性能なデバイスの開発 に、その相互作用の解明が求められている。ここで、電子格子相互作用の解明に特定のフォノンが及ぼ す物性への影響の明確化が重要であり、そのためには、フォノンの励起の制御(選択的フォノン励 起:MSPE)方法の確立が必須となる。我々はこれまでに、炭化ケイ素および窒化ガリウムを試料として、 中赤外パルスレーザー(KU-FEL)による MSPE を、線形アンチストークスラマン散乱分光法を用いて 直接的に証明することに成功した [1,2]。本研究は、線形ラマン散乱分光法では測定できないフォノン の励起状態を観測可能なハイパーラマン散乱(HR)分光法を応用し、従来の手法の汎用性を高め多種多 様な材料の MSPE を実証する手法を確立することを目的とする。

2. 実験手法

HR 分光法は2光子吸収を用いた非線形光学現象であるため、観測される光は非常に微弱である。そこで、HR 光の観測をより容易にするために、プローブ光の光子エネルギーをサンプルのバンドギャップに共鳴させて HR 光の増強を図る共鳴 HR 分光法を用いる。サンプルとして、プローブ光(1064 nm の二倍のエネルギー:2.33 eV) に近い値のバンドギャップを持つリン化ガリウム(バンドギャップ:2.34 eV @ 1.6 K [3], GaP)を用いた。また、中赤外パルスレーザー(KU-FEL)を選択的フォノン励起用の光源として、フォノンの吸収波長に調節した FEL を GaP に照射する。本実験では、MSPE 時のスペクトルと比較するために、室温(熱励起時)の条件で、ストークス線形ラマン散乱分光およびストークス HR 分光を行った。HR 分光用のプローブ光として、パルス幅が 10 ps の Nd-YVO4 レーザー(1064 nm)を用いた。GaP は、市販の単結晶(MTI Corporation, Single crystal Gallium Phosphide, Non-dope)を用いた。ストークス線形ラマン散乱は、レーザーラマン分光計(JASCO, NRS-5100)を用いた。

3. 結果

図1にサンプルに用いた GaP のストークス線形ラ マン散乱スペクトルを示す。本測定で得られたスペク トルで、365 cm⁻¹ および 404 cm⁻¹に TO フォノン、LO フォノンによるピークが観測された [4]。また、365 cm⁻¹ よりも低波数側および 400 cm-1 よりも高波数側 に、多数のピークが観測されている。これらのピーク は、2つのフォノンが関与するラマン散乱(second order Raman)のピークである[5]。例えば、780 cm⁻¹の 高強度なピークは、二つの LO フォノン(Γ点)による ラマン散乱に由来する[5]。これらの結果より、サンプ ルとして用いた単結晶 GaP は、TO および LO フォノ



ンによる1フォノン過程のラマン散乱だけでなく、 2フォノン過程のラマン散乱も同様に起こること が示された。また、本結果より、赤外吸収を示す2 フォノン過程 (e.g. TO+TO など[4])の MSPE の検 証が線形ラマン散乱で可能であることが示唆され た。

次に、プローブ光にピコ秒レーザー(1064 nm, 平 均出力:85 µJ)を用いて、ハイパーラマン散乱スペ クトルの観測を試みた。図2に結果を示す。本測定 においては、HR 散乱に由来すると考えられるピー クが観測されず、また、400 nm~700 nm の幅を持 つブロードなピークが観測された。このピークは、 多光子励起によって発生した GaP からの蛍光であ ると考えられる。ここで、多光子励起による蛍光で あったとすれば、この蛍光強度はレーザー出力の二



図2 観測された発光スペクトル

乗もしくは三乗に比例して強度が変化すると考えられる。そこで、レーザーの出力を、20μJまで落と し、スペクトルを測定した。その結果、図2のようなブロードなピークが観測されなくなった。しかし ながら、HR 散乱に由来すると思われるピークは観測できなかった。この原因として、室温では共鳴条 件を十分に満たしていなかったため、HR ラマン散乱の強度が弱かった可能性が挙げられる。したがっ て、今後の方針として、極低温状態にサンプルを冷却し、プローブ光のエネルギーと共鳴する条件で、 ストークス HR 測定を行うことを考えている。

[1] Kyohei Yoshida, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 182103 (2013)

[2] Muneyuki Kagaya, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 022701(2017)

[3] J. Dean, and D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, 150, 690(1966)

[4] D. A. Kleinman, and W. G. Spitzer, Phys. Rev., 118, 110(1960)

[5] R. S. Krishnan, and N. Krishnamurthy, J. Phys. France, 26, 630(1965)

本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Hideaki Ohgaki, Hirotaka Ihara, "Direct demonstration of modeselective phonon excitation by two photon excitation", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Yoshida campus, Kyoto University, Kyoto, Japan, September 5- September 6, 2016 ($d^{3} \land \beta -$)

村田智哉,吉田恭平,全炳俊,蜂谷寛,桂山翼,野儀武志,S. Suphakul,K. Torgasin,紀井俊,増田開,大垣 英明,"ピコ秒レーザを用いた中赤外自由電子レーザ励起選択的格子振動励起の観測",第25回(平成 27年度)日本赤外線学会研究発表会,2015年10月22日~2015年10月23日,中部大学、愛知県 (ポ スター)

Tsubasa Katsurayama, Tomoya Murata, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takeshi Nogi,Sikharin Suphakul, Konstantin Torgasin, Toshiteru Kii, Kai Masuda, , Hideaki Ohgaki, "Observation of mode-selective phonon excitation of 6H-SiC by MIR-FEL pump and pico-second probe laser", IRMMW-THZ 2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves , Bella center, Copenhagen, Denmark, September 25- September 30, 2016 ($\# \land \land \land \neg$)

[論文発表リスト] 該当なし [受賞、プレス発表等] 該当なし

ヘリオトロンJに於ける磁場対応ダブルプローブによる 周辺計測と高周波加熱の研究II

上原和也¹,定本嘉郎²,雨宮宏³,大島慎介⁴ ¹日本原子力研究開発機構,²上越教育大学, ³理研技術相談機関,⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学のヘリオトロンJは定常運転を目指すヘリカル装置で核融合科学研究所のLHDと共に世界でも有数の実験装置である。最近は、ヘリカル装置として低磁場ながら、高密度ガス供給制御によるプラズマ領域の拡大によりNBI/ECH加熱を併用して平均密度1.3 x 10²⁰ m³ で、蓄積エネルギー 4.5 kJ が得られている。このようなプラズマでの周辺プラズマの挙動は重要なプラズマパラメーターである。 一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の設計的検討を行った。今年度は、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, FCDP-HJ)の設計を検討した。

2. ヘリオトロン」における周辺イオン温度測定用作動ダブルプローブの設計



図1 磁場対応型プローブ(FCDP)。左は球状型(sphere)電極、右は円板状(disk)電極。電極半径a, disk 電極の厚さd。磁場B方向との角度のはdisk面の垂直方向から。

FCDP-HJはADP-HJと同じように2種類の電極をもつ単純なダブルププローブであるが、FCDP-HJと 違って、プローブ列が磁場に任意の角度でもイオン温度が測定できるようにした。通常のダブルプロ ーブでは、電極の長さは同じであるが、これが違うとイオン飽和電流が非対称になり、この比の値か らイオン温度T_iが精密に測定できる。イオンラーモア半径r_{Li}がプローブの径aに比べて大きい場合に

は、長さ方向に入ってくるイオンが多くなり、イオン飽和電流に差が出てくることが、 T_i が測定できる 条件である。ヘリオトロンJでは、磁場Bが、B=1.4-1.6 Tの場合 T_i =40 eV-160 eV がカバーできる。に FCDP-HJの模式図を示す(図1)。spherical状の電極とdisk状の電極でダブルプローブを構成する。但し、 ここに、FCDP-HJでsphereのプローブのイオン飽和電流を I_s , 平板のプローブのイオン飽和電電流を I_d と書くと、電流比Rは次のようにかける:

$$R = \frac{I_s}{I_d} = 4 \frac{C_s}{C_d} \frac{\pi a^2 v_i / 4 + D_{i/C_d} \sqrt{\alpha}}{\pi a^2 v_i / 4 + D_{i/C_s} \sqrt{\alpha}}$$

但し、ここに、vi:イオン熱速度、Cs: sphere電極容量、Cd:disk電極容量

$$v_{i} = \sqrt{\frac{8\kappa T_{i}}{\pi M}} \qquad C_{s} = \frac{4\pi a\sqrt{1-\alpha}}{\sin^{-1}\sqrt{1-\alpha}} \qquad \frac{1}{C_{d}} = \frac{1}{8\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{(p_{1}+\xi)(p_{2}+\xi)(p_{3}+\xi)}}$$
$$p_{1} = a, p_{2} = a\sqrt{\cos^{2}\varphi + \alpha \sin^{2}\varphi}, p_{3} = d\sqrt{\sin^{2}\varphi + \alpha \cos^{2}\varphi}$$

強磁場では $I_s/I_d=1$ となるが、弱磁場では $I_s/I_d=4$ となる。この間の磁場で I_s/I_d の測定値を角度 φ と拡散係数**の** 比 α (= $D_\perp/D_{//}$)を通してイオン温度 T_i が求まる。Rは磁場との角度 φ と λ/a の関数で、 λ は平均自由行程、a

$$D_{\perp} = f(\lambda_n) \qquad \qquad D_{\parallel} = \frac{\lambda v_i}{3}$$

はプローブ半径。拡散のタイプできまる。平行方向の拡散係数 $D_{//}$ から、イオン温度 T_i が求まり、垂直方向の拡散係数 D_{\perp} は密度プロファイルのe-folding length λ_n から求まる⁴⁾。

References

上原和也、定本嘉郎、雨宮宏、大島慎介、ヘリオトロンJに於ける作動型ダブルプローブによる周辺計測と高周 波加熱の研究,京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッシ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27年度)p.168

2) K. Uehara, Y. Sadamoto, H. Amemiya and S. Ohshima, "Boundary diagnostics using new field corresponding double probe and rf heating in Heliotron J-III", The 7th Proc. International Symp. Advanced Energy Science, p.206, 2016.

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)

4) K. Uehara et al., Plasma Phys. 21, 89 (1979)

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,藤澤彰英¹,稲垣滋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行われて おり、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、フーリエ解析や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]、研究初年度は、その解析 手法を踏まえてどのようにヘリオトロンJのトロイダルプラズマに応用するか、ヘリオトロンJの実験 に参加し議論を行った。

本年度から、追加熱時の乱流場に対する加 熱機構の研究を行っている。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 対する応答を調べた。図1では、熱パルスト リガー時(縦の点線)の3周波数帯の揺動振 幅の時間変化を表している。揺動のパワース ペクトルには顕著な変化は見られないが、3 つの周波数帯に分割して積分すると、微小な 揺動パワーの変化をとらえることに成功し た。黒は振動帯状流の振幅であり、熱パルス トリガー前の平均を表す水平線と比較して 熱パルスに同期して有意に下がっている。一 方、乱流揺動の周波数帯では、水平線に対し て有意に上昇していることが判明した。

ヘリオトロンJプラズマでは、中性粒子入 射(Neutral Beam Injection, NBI)加熱や電子 サイクロトロン共鳴加熱(Electron Cyclotron Resonance Heating, ECH)が充実し、かつ低



図1 トカマク周辺部における、熱パルスに同期した揺動 パワーの変動[4]。黒は振動帯状流、赤は乱流揺動(20-60 kHz)、青は乱流揺動(60-125 kHz)。縦の縞線は熱パル スのトリガーのタイミングを表す。

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。本年度 は初期実験として、NBIプラズマをベースに ECH のパワーを変調させ、周辺部の平衡量と揺動振幅に 対する応答を調べて解析を行った。図2は、周辺ラングミュアプローブで観測した浮遊電位の各種統 計量の時間発展を示している。浮遊電位の平衡量は変調を繰り返しているが、これは ECH の変調と同 期している。ECH入射時に浮遊電位は低下する。一方、標準偏差は ECH入射時に劇的に増加する傾向 にある。ECH入射時には磁気流体不安定性の周波数が若干変わるほか、10kHz 以上の乱流揺動振幅の 増大が観測されており、標準偏差の増大は乱流揺動の増大とリンクしている。一方、平衡量と標準偏 差の変動の間には若干のずれが示唆される。ECH では周辺部を直接加熱していないが、密度のポンプ アウトに同期して周辺部のパラメータを変えていると考えられるが、この結果は、ECH 重畳による平 衡量と乱流に対する応答の経路の違いを示唆する。一方、歪度には変調に従って顕著な変動は見られ ないが、全時刻において、標準偏差のスパイク的増大に同期して歪度が負のスパイクを示す様子が観



図2 ヘリオトロンJプラズマにおける、周辺ラングミュア プローブで計測した浮遊電位の統計量。横軸は時間(s)。浮 遊電位の平均値、標準偏差、歪度である。データサンプル周 波数は1MHz、各種統計量は100つごとに算出。平均値の変 調は、ECHにほぼ同期して増減(入射直後に減少)を表す。

測された。乱流揺動の突発的な増大と乱流系の非線形性の発達との関連性が示唆されるデータである。

今後の研究の方向性としては、ECH 変 調と乱流確率密度関数の変動に着目し、大 強度変動との相関を明らかにする。全く同 じ条件の変調実験を複数回実施し、十分精 度を確保可能なデータ数を確保し、確率密 度関数を調べていく予定である。

[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

[口頭発表リスト]

Yoshihiko Nagashima (Kyushu University), Shinsuke Ohshima (Kyoto University), Akihide Fujisawa (Kyushu University), Shigeru Inagaki (Kyushu University), Sanae – I. Itoh (Kyushu University), and Kimitaka Itoh (National Institute for Fusion Science),

"Data analysis of plasma turbulence in a linear device and its application to Heliotron-J", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science -Frontiers of Zero Emission Energy-, 5th Sep., 2016, Kyoto University, Uji, Kyoto, (招待講演)

7fs レーザーによる固体表面のナノアブレーション

宮地悟代^{1,2},二階堂誓哉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

フェムト秒レーザー発振器から出力される数サイクルレーザーパルスは、パルスエネルギーは小さ いが、パルス幅が短いため固体のアブレーションに必要な電場強度に達する。そのため、レーザー増 幅システムを用いずとも近接場光と表面プラズモンポラリトンを励起し、ナノ周期構造を固体表面に 生成できると考える。しかし、これまでに実験報告はなく、詳細な物理過程も未知である。

本研究の目的はこれを実証し、物理メカニズムを理解することである。まず、ダイヤモンド状炭素 (DLC)薄膜,Si基板,窒化チタン(TiN)薄膜を加工ターゲットとし、パルス幅、パルス数、掃引速 度、パルスエネルギーを変えて実験を行う。加工後の形状を走査電子顕微鏡で観測し、ナノ周期構造 の生成過程を調べた。その結果、DLC表面ではナノ周期構造が生成された。また、パルス幅が7fsの パルスは、80fsのパルスに比べて明瞭なナノ周期構造を生成できることがわかった。以上の結果は、 レーザー発振器が出力する低エネルギーの数サイクルレーザーパルスがナノ周期構造を生成できるこ とをよく示している。

2. 実験方法

図1に実験で使用した光学系の概要を示す。フェムト秒(fs)のサイクルレーザーパルスとして、 Ti:sapphire レーザー発振器から出力される直線偏光のfs レーザー(パルス幅7fs、中心波長 ~820 nm、 繰り返し80 MHz、出力450 mW)を使用した。これまでにパルス幅が100 fs のレーザーを用いてナノ 構造生成を誘起する場合、加工対象物質にもよるが電場強度 I=2-5×10¹² W/cm² が必要であることが 分かっている。このIを満たすために反射型対物レンズ(倍率40倍、カセグレン式)を用いて、集光 スポットの直径を ~3 µm にし、ターゲット表面に照射した。ここで、ターゲット表面での反射光をイ メージセンサ上へ拡大像転送することにより、集光スポットの空間強度分布を測定した。また、パル ス幅の測定にはスペクトル位相干渉計(SPIDER)を用い、ガラス板を用いた分散補償によって最短パ ルスとなるよう最適化した。レーザー照射後の表面形状を走査電子顕微鏡(SEM)と走査プローブ顕 微鏡で測定した。



図1 実験光学系の概要。



図2 サイクルレーザーパルスを照射後の DLC 薄膜表面の SEM 写真(上)と加工痕中心の空間 周波数分布(下)。掃引速度は、5 µm/s (a)、10 µm/s (b)、40 µm/s (c)、80 µm/s (d)である。矢印は 偏光方向、掃引方向を示す。

3. 結果と考察

図2に実験結果を示す。サイクルレーザーパルスを DLC 薄膜に照射し、SEM 画像を取得した。その 画像の加工痕中心付近を 2 次元フーリエ変換して空間周波数分布を得た。反射型対物レンズのスルー プットは 24%であったため、焦点では 100 mW で、*I*=3×10¹² W/cm²であった。掃引速度が 5 µm/s で空 間周期が 120 nm のナノ周期構造が、直線偏光に垂直な方向に生成されているのがわかる。掃引速度を 上昇させると、10 µm/s で最も明瞭に周期間隔 120 nm のナノ構造が生成されている。さらに上昇させ ると、ナノ構造は生成されにくくなり、80 µm/s では全く生成されない。これは、サイクルパルスレー ザーによってナノアブレーションが誘起されることをよく示している。さらに、ナノ構造生成には照 射パルス数が必要であることから、ナノ構造を生成するためにはフォトン数が必要であることを示し ている。

4. おわりに

フェムト秒レーザー発振器から出力されるパルス幅7 fs の数サイクルレーザーパルスを用い、DLC 薄膜表面にアブレーションによってナノ構造を生成した。得られた結果は、本手法がレーザー増幅器 を用いない加工を実現できることをよく示している。

[口頭発表リスト]

G.Miyaji, S.Nikaido, and K.Matsuda, "Nanoablation on solid surfaces with 7-fs laser pulses", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 2016年9月5日, 京都, ポスター.

赤外自由電子レーザ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,寒河江登志朗²,楠瀬隆生²,鈴木薫³,胡桃聡³, 大垣英明⁴,紀井俊輝⁴,全炳俊⁴

> ¹日本大学量子科学研究所 ²日本大学松戸歯学部 ³日本大学理工学部 ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

自由電子レーザ(FEL: free electron laser)は、波長可変・高輝度など優れた性質を有するコヒーレント 光源である。京都大学エネルギー理工学研究所のKU-FEL(波長域 5~20µm)と日本大学量子科学研 究所電子線利用研究施設のLEBRA-FEL(波長域 2~6µm;非線形光学結晶を用いた高調波への変換に よる可視光の発生も可能)を相補的に利用することで、可視から中/遠赤外にわたる広範囲な波長域 での照射実験が可能となる。本研究ではFELの波長選択性を利用して下記の実験研究を計画した。

① 高熱伝導性炭素系材料に赤外線を照射した際の熱伝導性の波長依存性

② 貝類や甲殻類などの生物の活動を活性化する光の条件の探索

それぞれ、炭素系材料研究は省エネルギー化に、光生物反応の研究は CO₂ 固定に寄与する成果が期 待できると考えている。前者に関してはこれまでに、霧中に曝露した高熱伝導性炭素繊維でコーティ ングしたネットへ赤外線を照射することで高い消霧効果が得られることを確認している。後者につい ては、二枚貝や腕足貝類の貝殻は炭酸カルシウムを主体とする炭酸塩鉱物で構成され、その死骸は生 物起源の石灰岩としてよく知られており、大気中・海水・河川および湖水中の炭酸を固定する有力な 方法であると考えられる。これまでに、炭酸を骨格とする無脊椎動物の貝殻と炭酸含有アパタイトの 歯(ヒトなど)を試料とした FEL 照射実験を実施し、赤外領域において波長依存性(照射波長による 削孔の無・有の違い)が認められた。今年度は、キチン質の外骨格に加齢あるいは刺激により炭酸塩 鉱物を沈着する甲殻類の光生体反応に取り組むことにし、二つの FEL 施設での赤外 FEL 照射実験を実 施した。

2. 光生物反応実験

本年度は加速器実験を実施可能な時間が限られるため、FELを用いた実験研究としては光生物反応の 実験に注力した。動物実験施設ではない加速器施設という制限があるため、生物試料として入手しや すく飼育も容易な甲殻類のザリガニ(*Procambarus clarkii*)を用いた実験を行った。

ザリガニは水中が主な生活場所であるが、陸上生活(<数日)も可能な無脊椎動物である。ザリガ ニの複眼が紫外から可視光に至る光域に電気シグナル(インパルス)を発火することはよく知られて いる。しかし、近赤外線から中赤外線に亘る光に応答しているかについては、ほとんど知られていな

い。KU-FEL を用いて中赤外領域である波長 5µm の FEL 光をザリガニ複眼に照射したところ、電気インパルスの発火を確認した。図1に観測された生体シグナルの典型例を示す。LEBRA-FEL でも波長 5µm の FEL を発振可能であるため、KU-FEL での照射実験の追試として波長 5µm で同様の照射実験を 実施した。図2にその結果を示す。波長をいくつか選んで応答する範囲の探索を行ったが、これまで に 2µm~18µm の波長範囲での応答を確認している。この光生物反応は新事実であろう。我々の知りう る範囲では、中赤外領域の光に対するザリガニ複眼について初めての報告であると思われる。



3. 今後の課題・展望

生物試料という特性、および微弱な信号を高周波を用いる加速器施設で測定するという環境のため、 実験結果の再現性については課題を残す。特に生体信号をピックアップするプローブ電極に関して試 行錯誤しているところである。これらを改善・改良し、今後、近・中赤外線領域の波長感受性(Spectral Sensitivity)と中赤外線応答に伴うザリガニの行動を解明したい。

4. 発表リスト

[口頭発表]

宍倉文夫、全炳俊、早川建、小松崎良将、早川恭史、境武志、野上杏子、田中俊成、紀井俊輝、大垣 英明、"ザリガニ複眼は赤外線領域の FEL 照射に応答する一何のために一",日本大学量子科学研究所 報告会 (平成 28 年 10 月 8 日,日本大学理工学部駿河台校舎,東京)

[論文発表]

宍倉文夫、全炳俊、早川建、小松崎良将,"ザリガニの眼は中赤外線がみえるのか",日大医学雑誌 75(3) 140-141 (2016)

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, 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、水素同位体およびヘリウムイオン照射された SiC 材料中 の水素同位体およびヘリウムの捕捉濃度を調べるとともに、X 線回折(XRD)、走査型(SEM)および透過 型(TEM)電子顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)、光電子分光法(XPS)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、照射誘起欠陥の生成メ カニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

本実験では、化学蒸着(CVD: Chemical Vapor Deposition)法によって作製された、寸法約 8 ϕ x 0.785 t mm³の高純度(99.99995%)、高密度(3.21 g/cm³)およびダイヤモンド構造(cubic β phase)を有するシリコン 炭化物(CVD-SiC)試料が使用された。これらの試料を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ビーム照射チェンバー内に設置し、約 1.3 x 10⁻⁵ Pa 以下の高真空中で約 873 K の温度まで加熱して残留水素を取り除いた後、室温においてコルト ロン加速器からの 10 keV の水素同位体イオン(D₂⁺)を約 1.0 x 10¹⁸ D/cm² の照射量まで照射した。走査型 電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いて、イオン照射後の表面形態を観測した。次に、 タンデム加速器からの 2.8 MeV エネルギーのヘリウムイオン(He²⁺)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 SiC 中の水素同位体濃度を測定した。さ

らに、室温(297 K)から 673 K の温度までの各温度で 10 分間の等時加熱を行い、SiC 中の捕捉水素同位体 濃度の変化を調べた。

3. 結果

室温および真空内において約 $1.0 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ の照 射量まで D_2^+ イオン照射された CVD-SiC の SEM 像 を図1に示す。SEM 像から、イオン照射により CVD-SiC 表面が溶解したような形状になることが わかった。

試料中の水素同位体の物質移行特性(リテンション量、再放出量および輸送率等)を定量的に評価する手法を確立するため、タンデム加速器および ERD 法を利用したその場水素分析システムの整備が実施された。図2に示すように、タンデム加速器から放出される2.8 MeVのHe²⁺イオンを試料表面の法線





に対して70°で入射し、He²⁺イオンとの弾性衝突に より入射方向に対して 30°前方に反跳された水素 同位体イオン(D⁺)数とそれらのエネルギーを表面障 壁型半導体検出器(SSD)により測定することにより、 試料中の水素同位体濃度を直接評価することを可能 にした。10 keV の D_2^+ イオンを約 1.0 x 10¹⁸ D/cm²の 照射量までCVD-SiCに照射した後、297 Kから873 K まで等時加熱を行ったときの CVD-SiC における ERD スペクトルを図3に示す。横軸はHe²⁺イオンと の弾性衝突によって前方に反跳された D⁺イオンの エネルギーであり、試料の深さ方向の情報を与える。 縦軸は反跳された D⁺イオン量であり、水素同位体濃 度を表す。従って、図3の ERD スペクトルは、表面 から約 400 nm 付近の深さまでの水素同位体濃度分 布を示す。水素同位体濃度は最表面において高く、 試料バルク方向へ深くなるにつれて徐々に減少する



図2 イオン照射後におけるその場水素 分析システムの装置図

ことがわかる。特に、最表面およびバルクの水素同位体濃度は、Siのダングリングボンドと結合したシリコン水酸化物(SiOD)、SiCのダイヤモンド構造内を格子間原子として占有する原子状水素同位体を示すと考えられる。

図3のERD スペクトルから、D₂⁺イオン照射後に297 K から 873 K まで等時加熱された CVD-SiC 中の捕捉 D 濃度の変化を図4に示す。捕捉 D 濃度は、約 373 K から徐々に減少しはじめ、673 K から急激に減少することがわかった。この2段階放出は、graphite(C)中の残留 H の濃度変化と比較すると、C 以外の異なる種類のトラップサイトが SiC 中に存在することを示している。



本年度 発表リストについて

B. Tsuchiya, S. Kondo, T. Hinoki, "Ion Radiation-induced Modification of Mechanical Properties for Silicon Carbide Materials", 第7回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 平成28年度9月5日, 京都大学, (ポスター)

電析 AI-W 合金膜の機械的特性の評価

三宅正男¹, 東野昭太¹, 笠田竜太², 平藤哲司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

1. はじめに

金属 Al は高い耐酸化性・耐食性を示し、さらに遷移金属と合金化することにより、耐孔食性が向上する。Al-遷移金属合金の中でも、W を 10 at.% 程度含有する Al-W 合金は特に高い耐孔食性を示すことが知られている。このことから、Al-W 合金膜は、耐食性コーティング材として注目を集めている。

Al-W 合金膜の製膜法として、スパッタ、イオン注入、電析法が報告されている。中でも電析は、単純な装置で連続製膜が可能であり、製膜速度が早く、複雑な形状にも均一に製膜が可能であるなどの利点を有する。我々は、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC)-AlCl₃イオン液体に 2 価の W 化合物 W_6Cl_{12} を添加した浴から、W 含有率 12 at.% に達する緻密な Al-W 合金膜が電析可能であることを見出した。

Al-W 合金膜に関するこれまでの研究は、耐食性の評価に焦点があてられてきた。しかし、耐食性コ ーティング材においては、摩耗による損傷やクラックの発生を抑制する観点から、優れた機械的特性 をもつことも重要である。Al-W 合金膜の硬さやヤング率などの機械的特性を評価することにより、 Al-W 合金膜のコーティング材としての応用可能性が広がることが期待される。

本研究では、W 含有率の異なる電析 Al-W 合金膜に対してナノインデンテーション測定を行うこと により、膜の硬さおよびヤング率を調べた。さらに、電析後に熱処理を施すことにより、機械的特性 の向上を試みた。

2. 実験方法

Al-W 合金膜の電析浴には、EMIC と AlCl₃ をモル比 1:2 で混合した溶液(イオン液体)に W_6Cl_{12} を添加したものを用いた。カソードおよびアノードにそれぞれ Ni および Al 板を用い、浴温 80°C において、定電流電解を行なうことで、Ni 基板上に膜厚約 10 μ m の Al-W 合金膜を得た。電析膜の W 含有率は SEM-EDX によって決定した。電析 Al-W 合金膜の表面をバフ研磨により平滑化した後、ナノインデンテーションを行い、硬さおよびヤング率を算出した。

3. 結果および考察

 W_6Cl_{12} を 0~49 mM の濃度で添加した EMIC-AlCl₃を用い、電流密度 20 mA cm⁻²の定電流電析を 行うことで、W 含有率 0~12.4 at.% の Al-W 合金薄膜を得た。これらの膜を XRD により分析した 結果、W 含有率 9% 以下の電析膜は、fcc Al 相に W が過飽和固溶した相からなり、W 含有率が 9% を超える膜はアモルファス相が形成されることが明らかとなった。ただし、電析膜がアモルファス単 相になるか、fcc Al 相とアモルファス相の二相共存となるかは、W 含有率だけで決定されるわけでは なく、電析浴中の W_6Cl_{12} 濃度にも依存する。このため、W 含有率が 12.4 at.% で同じであっても、 W_6Cl_{12} 濃度が 24 mM の場合には、fcc Al 相とアモルファス単相の二相共存する Al-W 合金膜が得られ、 W_6Cl_{12} 濃度が 49 mM と大きい場合には、アモルファス単相の Al-W 合金膜が得られた。

これらの Al-W 合金膜の硬さ (H) およびヤング率 (E) を、ナノインデンテーションにより測定した結果を図 1 に示す。合金膜が fcc 構造の固溶体である 0-7.2 at.% W の範囲では、H および E は単調に増大した。また、合金膜がアモルファス相を含む 12.4 at.% W では、H はさらに増大したが、 E は大幅に減少した。特に、アモルファス単相からなる 12.4 at.% W の膜は、全ての W 含有率の中で最も高い H および最も低い E を示した。

0-7.2 at.% W の結晶性 Al-W 合金膜の H が W 含有率の増大に伴い増大するのは、W 原子による

固溶強化によるものと考えられる。また、*E*が W 含有率の増大とともに増大することは、Al と比較して原子半径の小さい W 原子が固溶することにより、原子間距離が縮まり、原子間結合がより強固になったことに起因すると考えられる。

一般的に、結晶金属材料においては、高い H を示すものほど、高い E を示す傾向がある。この傾向に反し、W 含有率 12.4 at.% の膜では、高い H を示す一方で、E は純 Al 膜と同程度に低い値を示した。これは、この膜がアモルファス相を含むことが原因である。同じ W 含有率 12.4 at.% の膜でも、アモルファス単相膜のほうが、fcc Al 相とアモルファスの二相共存膜よりも低い E 値を示すことも、このことを支持している。アモルファスは、原子配列に長距離秩序を持たないため、塑性変形に大きなエネルギーが必要であるため、高い H 値を示す。また、アモルファスは、結晶と比べて、平均原子間距離が長いため、原子間結合力が弱く、低い E 値を示すと考えられる。

硬さとヤング率の比(*H/E* 比)が高い材料は、耐摩耗性に優れることが知られている。図2に示すように、fcc 固溶体からなる 0-7.2 at.% W 膜の *H/E* 比は 0.02 程度であるのに対し、アモルファス単相からなる 12.4 at.% W 膜の *H/E* 比は、0.05 程度と高い。このことから、アモルファス単相からなる 12.4 at.% W 膜は耐摩耗性に優れることが期待される。





図1 電析 Al-W 合金膜の (a) 硬さおよび (b) ヤング率 と W 含有率の関係

図2 電析 Al-W 合金膜の硬さ (H) とヤング率 (E) の比 (H/E) と W 含 有率の関係

W 含有率 12.4 at.% のアモルファス Al-W 合金膜に、300-400 ℃ の範囲で熱処理を施したところ、 350 ℃ まではアモルファスのままであるが、400 ℃ では結晶化することが明らかとなった。熱処理後 の膜の硬さおよびヤング率を、ナノインデンテーションにより測定した結果、硬さおよびヤング率の どちらも、熱処理温度の上昇とともに単調に増大することが分かった。しかし、硬さの上昇率よりも ヤング率の上昇率のほうがやや大きいため、*H/E* 比は熱処理温度ともに減少する傾向が見られた。し たがって、アモルファス Al-W 合金膜に対する熱処理は、硬さの上昇には寄与するものの、耐摩耗性 に対しては悪影響を及ぼす可能性が示唆された。

4. 本年度 発表リスト

- 1. Shota Higashino, Ayumu Takahashi, Ryuta Kasada, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato, "Mechanical Properties of Electrodeposited Al-W Alloy Films and the Effects of Subsequent Heat Treatment", PRiME 2016, Honolulu, Hawaii, USA, October 5, 2016 (Oral).
- 2. Shota Higashino, Ayumu Takahashi, Masao Miyake, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, "Nano-indentation study of electrodeposied Al-W alloy films", The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Yoshida Campus, Kyoto University, September 5-6, 2016 (Poster).
- 3. Shota Higashino, Ayumu Takahashi, Masao Miyake, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, "Electrodeposition of Al-W Alloy Films from Ionic Liquid and Evaluation of Their Corrosion Resistance and Mechanical Properties", 229th ECS Meeting San Diego, CA, USA, May 31, 2016 (Poster).

ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究

矢嶋美幸¹, 増崎貴¹, 大野哲靖², 時谷政行¹, 波多野雄治³, 大矢恭久⁴, 近藤創介⁵, 檜木達也⁵

> ¹核融合科学研究所 ²名古屋大学大学院工学研究科 ³富山大学水素同位体科学研究センター ⁴静岡大学大学院理学部研究科 ⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉の実現において、核融合燃料でありかつ放射性物質であるトリチウムの炉内保持量の正確 な把握と制御は、経済性および安全性の観点から必要不可欠である。核融合装置のプラズマ対向壁材 料としては、水素同位体との化学反応が無く、高い融点を持つタングステンの使用が検討されており、 タングステンと水素同位体の相互作用は非常に重要な研究課題として位置づけられている。通常の環 境ではトリチウム保持量が少ないタングステンであるが、核融合反応により生成された中性子や高エ ネルギーイオンに曝されると、材料内部に照射欠陥が形成され、この欠陥に多量のトリチウムが捕獲 ・保持されてしまう可能性がある。そこで本研究では、高度エネルギー機能変換実験装置(DuET、京 都大学エネルギー理工学研究所所有)を用いて重イオン照射損傷試料を作成し、小型ダイバータプラズ マ模擬試験装置(東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター所有)にお いて重水素プラズマ照射を行い、昇温脱離ガス分析法を用いて、タングステン材料の水素同位体吸蔵 ・放出特性に対する照射損傷効果について明らかにすることを目的とする。

本研究で使用するダイバータプラズマ模擬試験装置は、プラズマ照射した試料を大気に曝露することなく昇温脱離ガス分析が可能であり、かつプラズマ照射時の試料温度を高精度で制御可能である。 このこのような装置を用いた照射損傷材料の水素同位体保持特性研究は、世界的にも例をみないものである。加えて DuET は試料ホルダーにヒータが取り付けられているため、将来の核融合炉内環境温度に、より近い温度で試料を作成することが可能となる。

このように本共同研究では、照射試料の温度コントロールが可能な DuET を用いて、実機環境温度 で異なる損傷量の重イオン照射損傷試料を作成し、得られた重イオン損傷試料に保持される水素同位 体量およびその脱離挙動を、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いて大気に曝露することなく 調べることにより、材料損傷が水素同位体保持特性に与える影響について明らかにする。

2. 実験

次の2つの実験成果について報告する。実験1)未照射タングステン試料に対して重水素プラズマ を照射し、その後72minおよび3days真空容器内で保持した後昇温脱離ガス分析を行い、重水素蓄積 量の、試料保持時間依存性を調べた。実験2)重イオン照射試料を作成し、重水素プラズマ照射およ び昇温脱離ガス分析を行い、照射欠陥が形成した試料の重水素蓄積・放出挙動について調べた。本報 告書では、実験2の成果について説明する。

2.1 重イオン損傷試料に対する重水素プラズマ照射

照射欠陥導入のために DuET を用いて歪取加工済タングステン(Φ6 mm×0.5 mm、アライドマテリア ル社製)に対し、6 MeV の Fe³⁺イオンを照射した。照射温度は 700 ℃であり、損傷量が 3.0 dpa となる まで照射した。ただし、試料はイオン照射前に真空中で 900℃、30min 加熱をし、歪取昇鈍を行った。

イオン照射後、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いて重水素プラズマ照射を行った。照射 条件は粒子束が 3.0×10²¹ m⁻²s⁻¹、流量は 7.2×10²⁴ m⁻²であり、入射イオンエネルギー100 eV、目標温度 200 ℃であった。比較用に歪取加工済タングステン試料(Ф6 mm×0.5 mm、アライドマテリアル社製) に対しても同様の歪取昇鈍処理と重水素プラズマ照射を行った。プラズマ照射後直ぐに空冷量を最大 値にして、真空中(10⁵ Pa)で試料を冷却した後、試料を大気に曝露することなく昇温脱離ガス分析を行 い、それぞれの試料に保持されている全重水素量を計測した。プラズマ照射後から昇温脱離ガス分析 の間の時間はどちらの試料も 40 min とした。試料の昇温条件は室温から 1200 ℃までで、昇温速度は 0.5 ℃s⁻¹で昇温脱離ガス分析を行った。

3. 結果

図1にプラズマ照射中の試料温度の経時変化を示す。通常プラズマ照射を行うとプラズマからの熱 量を受け、試料温度が上昇する。試料設置ステージの熱慣性が大きい場合、試料温度が目標値に達す るまでに時間がかかる。そこで、プラズマ(イオン)照射開始前に低密度プラズマを生成し、試料を 正にバイアスすることで、電子加熱によりイオンの流入なしで試料温度を目標値まで加熱した(黄色 の領域)。そして試料温度が目標値まで到達後直ぐに高密度プラズマに切り替えるとともに試料を負 にバイアスし、プラズマ照射を開始し、空冷流量を適宜変化させて、試料温度を制御した。その結果、 今回のプラズマ照射条件では、目標温度 200 ℃に対して±5 ℃以内で制御することができた。

図2に Fe³⁺イオン照射試料と未照射試料(歪取昇鈍処理済み)から放出された重水素の脱離スペクトルをそれぞれ示す。Fe³⁺イオン照射試料は250 $^{\circ}$ 、400 $^{\circ}$ 、550 $^{\circ}$ の位置にピークが確認された。それぞれのピークは恐らく次の3つの捕獲サイトに捕獲されたものであると推察される[1、2]。i) Dislocation loops:80 $^{\circ}$ -230 $^{\circ}$ 、ii) Vacancy: 230 $^{\circ}$ -430 $^{\circ}$ 、iii) Large vacancy clusters (voids): 430 $^{\circ}$ -650 $^{\circ}$ 。

4. まとめ・今後の展望

本年度は重イオンビーム照射損傷試料を用 いて、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置の 環境整備および確認を行った。本実験を通じて、 懸念事項であった昇温脱離ガス分析中にイオ ン照射試料から大量に重水素ガスが脱離し、計 測が中断する事態も起きないことも確認され た。今後は本装置を用いて、より詳細な重イオ ン照射損傷試料に対する水素同位体保持特性 調査を実施する。本研究で用いる小型ダイバー タプラズマ模擬試験装置は高精度な試料温度 制御、および真空を維持したままの昇温脱離ガ ス分析が可能な装置である。本研究を通じて得 られる知見は、核融合研究を大きく進展させる ものと考えている。

参考文献

[1] R. Miura et al., FED 88 (2013) 1827.

[2] H. Eleveld *et al.*, JNM **191** (1992) 443.



Zr-Nb 合金燃料被覆管の腐食における Nb 析出物の

酸化誘起アモルファス化の原子レベル解析

松川義孝¹,阿部弘亨²,藪内聖皓³,木村晃彦³

¹東北大学金属材料研究所 ²東京大学 ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

軽水炉の燃料被覆管に用いられるジルコニウム合金の材料寿命を決定する要素は、いわゆる照射損 傷ではなく、高温水(PWRの場合約 598 K)による腐食とそれに伴う水素脆化である。Zr合金に Nb を添加すると耐食性が飛躍的に向上することは昔から知られており、その経験則は最新の材料開発(米 国のZIRLO[™]やEUのM5[®]、日本のJ-Alloy[™])にも生かされているが、耐食性向上のメカニズムは未 だ明らかではない。その理由は、Nb 析出物のふるまいがこれまでの研究では十分把握できていなかっ たためである。先行研究では、Nb 析出物が腐食によって最終的に Zr マトリックスに再固溶するとい う報告が2つある。但し、両者は再固溶が起こる条件についての結論が異なり、一方は高濃度 Li の条 件のときにのみ起こると結論づけているのに対し、他方は蒸留水でも起こると結論づけている。

また、先行研究では、Nb 析出物は 腐食(酸化)によってアモルファ ス化した後に再固溶すると結論づ けている報告もあるが、このシナ リオの妥当性については特に慎重 に評価する必要がある。アモルフ ァス化と再固溶が同時に起きてい るのであれば、それはアモルファ ス化がOとNbの両方が拡散できる 条件で起きているということを意 味する。アモルファス化が酸化や 水素化など、拡散を伴う過程でも 起こることは1980年代から知られ ているが、従来の研究では、最終 的にアモルファスを構成する2つ の元素のうち、片方が完全に動け ない条件でしかアモルファス化が 確認されていない。このような共 通認識を念頭に置き、本研究では PWR 模擬条件で腐食した Zr-2.5Nb 合金における Nb 析出物のふるま いを TEM/STEM-EDS/EELS で調査 した。



図1 Zr-Nb 合金腐食材の表面酸化 被膜における Nb 析出物のふるまい (従来の研究と本研究の比較)

2. 実験結果

分析の結果、(1) PWR 模擬条件(低濃度 Li)では腐食時間が 13,000 時間でも再固溶は起こらない こと、(2)表面酸化被膜中の Nb 析出物は分析手法によっては(アーティファクトの影響で)あたか も再固溶したように見えてしまう場合があること、(3)この一見消失したように見える析出物はアモ ルファスの Nb₂O₅であることを明らかにした。アモルファス Nb₂O₅は他の Nb 酸化物と比較して、バン ドギャップの非常に大きい(3.5 eV)誘電体であるという特徴がある。また、(4)アモルファス Nb₂O₅ が出現するとき、析出物はマトリックスと Pilling-Bedworth 比が大きく異なるため、結果的に約 50 GPa もの高圧が負荷された状況にあること、(5)アモルファス Nb₂O₅が出現するタイミングが、合金の耐 食性が変化するタイミング(本合金の耐食性はステージ IIから良好になる)によく一致することも明 らかとなった。さらに、析出物のサイズ分布を詳細に検討することによって、この温度では熱時効し ても Nb は拡散できないが、酸素が関与すると拡散が促進されることを明らかにした。厳密な意味にお いて、O と Nb の両方が動ける条件でアモルファス化を確認した最初の報告ということになる。



図2 アーティフ ァクトの影響 (Z コ ントラストや Nb-L 線の元素マップで は、析出物があたか も再固溶したよう に見える)

3. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1) 松川義孝, "フェライトにおける G 相の二段階核形成:臨界サイズと臨界組成",日本鉄鋼協会 2017 年秋季講演大会, 2016.9.21–23,大阪(阪大豊中キャンパス).

2) Y. Matsukawa, "Transmission electron microscopy analysis on oxidation of Nb precipitates in Zr–Nb alloys subjected to water corrosion", NuMat2016 (The Nuclear Materials Conference 2016), 2016.11.7–10, Montpellier (France).

3) Y. Matsukawa, "The two-step nucleation of G-phase in ferrite: the critical size and composition for the structural change of solute clusters", TMS2017 (The Minerals, Metals & Materials Society 2017 Annual Meeting), 2017.2.26–3.2, San Diego (USA), (招待講演)

4) 松川義孝, "PWR 模擬水中で腐食させた J 合金の酸化被膜における Nb 析出物の酸化挙動の解析",原子力学会 2017 年春の年会, 2017.3.27–3.29,神奈川(東海大湘南キャンパス).

5) 大熊一平, 松川義孝, "Zr・2.5Nb 合金における bcc 析出物の組成に及ぼす加工熱処理の影響調査", 原子力学会 2017 年春の年会, 2017.3.27–3.29, 神奈川(東海大湘南キャンパス).

[論文発表リスト]

1) Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, "The two-step nucleation of G-phase in ferrite", Acta Materialia, Vol. 116, 104–113, 2016 (2016 年 6 月 6 日).

2) Y. Matsukawa, I. Okuma, H. Muta, Y. Shinohara, R. Suzue, H. L. Yang, T. Maruyama, T. Toyama, J. J. Shen, Y. F. Li, Y. Satoh, S. Yamanaka, H. Abe, "Crystallographic analysis on atomic-plane parallelisms between bcc precipitates and hcp matrix in recrystallized Zr–2.5Nb alloys", Acta Materialia, Vol. 126, 86–101, 2017 (2016 年 12 月 20 日).

3) Y. Matsukawa, S. Kitayama, K. Murakami, Y. Shinohara, K. Yoshida, H. Maeno, H. L. Yang, T. Toyama, K. Yasuda, H. Watanabe, A. Kimura, H. Muta, S. Yamanaka, Y. F. Li, Y. Satoh, S. Kano, H. Abe, "Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr–Nb nuclear fuel cladding tubes", Acta Materialia, Vol. 127, 153–164, 2017 (2017 年 1 月 14 日).

「受賞、プレス発表等]

なし

NMR による γ-Fe₂O₃の Li 挿入後における緩和過程の観測

高井茂臣¹, 薮塚武史¹, 山田圭介¹, 童貝加¹, 森井孝², 八尾健^{2,3}, 岡野寛³, 山本雅史³

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科 ²京都大学エネルギー理工学研究所 ³国立高等専門学校機構香川高等専門学校

1. はじめに

γ-Fe₂O₃はスピネル型構造を示し、Li の還元電位に対して 1.5 – 2 V を中心とした電位領域でLi を電気化学的に挿入可能である。このことからリチウム二次電池負極材料として多くの関心を集め、様々な研究が行われてきた。我々は、充放電停止後の開回路状態において、経時的に材料の解析を行うことにより、速度論的過程から熱力学的平衡に至る材料の状態変化を明らかにすることができることを発見し、この解析を「緩和解析」と名付けた。これまで γ-Fe₂O₃において、Li 挿入停止後の粉末 X 線Rietveld 構造解析により、緩和解析を行ってきた。その結果,電気化学的に Li を挿入すると四面体サイト(8a)の Fe が空の八面体サイト(16c)にシフトし、挿入を停止すると 16c サイトに移動した Fe が緩やかにもとの四面体サイトに移動することがわかった。すなわち、Li は速度論的に入りやすい 8a サイトにFe を押し出して挿入し、緩和過程では 16c サイトに押し出された Fe が再び最安定な 8a サイトに戻るものと考えられた。緩和時には Li は 8a サイトから移動するものと考えられるが、X 線回折では Fe の移動は検出できるものの Li に関する情報は得られない。エネルギー理工学研究所既設の NMR で観測する前段階として、本研究では東レリサーチセンター既設の NMR により、Li 挿入直後の γ-Fe₂O₃と十分緩和した試料について NMR 実験を行い、緩和に伴う Li の環境の変化を調べることにした。

2. 実験

γ-Fe₂O₃(alpha Aesar, 99+%) 粉末約 10 mg を導電剤(アセチレンブラック)および結着剤(PTFE, 三 井デュポン)とともに 70:30:5 の重量比で混合し、Ni メッシュに塗布・圧着して、作用極を作製した。 対極と参照極に金属リチウムを、電解液には 1 M LiPF₆ EC:DMC (= 2:1) 溶液を用いてビーカーセルを

作製し、1 Ag⁻¹の定電流でLi をLi_{1.5}Fe₂O₃の組成まで挿入した。サンプル量を確保するため、数個のセルを平行して電気化学的Li 挿入を行った。放電曲線の例をFig. 1 に示す。電解液を介した局部電池反応による影響を防ぐため、放電終了後直ちにAr ガス置換グローブボックス内で活物質(合剤)をとりだした。

Li 挿入終了後十分(300 時間以上)経過した試料と Li 挿入直後のサンプルについて、グローブボックス中で 固体 NMR 用プローブにセットし、NMR 実験に供した。 NMR 実験は東レリサーチセンターの Bruker Biospin 社 製 AVANCE400 を用いて行い、⁷Li-NMR (155.6500000 MHz) シグナルをシングルパルスおよびハーンエコー



法で、それぞれスピンおよび static 状態で観測した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に東レリサーチセンターで測定した、ハーンエコー static の NMR データを示す。緩和 15 時間 後、38 時間後および完全に緩和した試料のデータを比較すると、かなりばらつきはあるものの、全体 的に 1400 ppm のシグナルに対する、800 ppm のピークが緩和時間とともに相対的に増大しており、Li の配位が変化したことがわかった。Li 挿入時に 8a サイトの Fe が押し出されていること、また LiMn₂O₄ を始め多くのスピネル型の化合物中の Li の拡散に 16c サイトが大きな役割を果たしていることを考慮 すると、緩和過程で 8a から 16c サイトへの Li の移動が考えられる。この場合、リチウムは酸素に対し て四面体配位から八面体配位に変化し、これが 800 ppm のピークの増大に関係していると考えられた。

現在、さらに NMR 実験について詳細なデータ収集を試みるとともに、中性子回折によるリチウムサイトの決定についても計画している。今回の NMR シグナルの変化と合わせることにより、詳細な緩和モデルが導出できるものと期待される。



Fig. 2 Li 挿入終了後さまざまな時間緩和させた Li_{1.5}Fe₂O₃の NMR シグナル.

微生物酵素による内分泌撹乱物質の無害化研究

原富次郎¹, 高塚由美子¹, 青澤理恵², 泉咲綾³, 渡辺誠也², 中田栄司⁴, 森井孝⁴

1京都府立医科大学大学院医学研究科

2愛媛大学大学院農学研究科

3愛媛大学農学部

4京都大学エネルギー理工学研究所

ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) は、生体内分泌系へ重篤な障害をもたらす有機塩素化合物で、良 く知られた環境汚染物質の一つである。その化学構造は、ビフェニル環上の 10 カ所の水素が塩素 によって多様な位置と数の組み合わせで置換され、理論上 209 種類の同族体が存在する。このよう な特徴の PCBs は、さらに同族体の多組成分から難分解性となり、環境中での残留性が極めて高い。 微生物は自然という過酷な生存環境の中で生き残るため、僅かに存在する有機物から効率良くエネ ルギーを得る。そのために、微生物は合理的な代謝機構を備えており、中には難分解性の PCBs を 利用することでエネルギーを獲得し、その過程で PCBs を分解、あるいは異化させる微生物も存在 する。本年度、我々は、PCBs を無害化する最もエネルギー効率の高い方法として微生物由来の酵 素を採用し、遺伝子組換え技術で改良を加え、より高活性な組換え酵素の作出を試みた。

1. 遺伝子組換え型デハロゲナーゼ

Wang らは、2014 年に先駆けて Dehalococcoides mccartyiの3株から PCBs 特異的なデハロゲナー ゼを同定したと報告し、これら3株を CG1 株、CG4 株、CG5 株と命名した¹⁾。これら株間でのデ ハロゲナーゼのアミノ酸配列は異なっており、酵素活性は5から9塩素化した PCBs に対し、CG1 株と CG5 株はメタ位、CG4 株はパラ位の塩素を外す、という特徴を有する。我々は CG1 株と CG5 株由来のデハロゲナーゼを作製した。デハロゲナーゼを活性化させるにはアンカリング蛋白質の共 発現が重要であると、Chen らの報告が示唆していたため²⁾、CG1 株または CG5 株のデハロゲナー ゼ (名称を、それぞれ PcbA1 と PcbA5)と共に、それぞれのデハロゲナーゼに対応するアンカリン グ蛋白質(名称を、それぞれ PcbB1 と PcbB5)も発現する株を作製した。プラスミドベクターは pET-15b、宿主は大腸菌 BL21 (DE3)株を用いた。SDS-PAGE にて各蛋白質が発現したことを確認 した。

2. 遺伝子組換え型の芳香環水酸化酵素とフェノールオキシダーゼ

PCBs ヘ二原子酸素を添加する芳香環水酸化酵素の一つであるビフェニルジオキシゲナーゼ (BphA) が属するリースケ型(非ヘム鉄)酸化酵素スーパーファミリーは、似た構造骨格を持 つ化合物を基質とするサブファミリーから構成される。我々は BphA1 サブファミリーの系統樹 を起源へと辿り、好熱性の Thermocrispum municipal 由来で機能が未知の蛋白質を見出した。好熱 性微生物の蛋白質は、祖先型の広い基質特異性を受け継いでいるという仮説に基づき、そのアミ ノ酸配列を基に BphA1 変異体を作製した。プラスミドベクターは pET-15b、宿主は大腸菌 BL21 (DE3)株を用いた。現在、3 塩素化 PCB 同族体を 50%組成分に含むカネクロール KC-300 を基 質に活性評価を実施中である。

一方、幅広い基質を酸化するラッカーゼを用いて PCBs の分解を試みた。一般に野生型ラッカ ーゼは生産性が低いため、新たに真菌類である *Trametes versicolor* 由来の組換えラッカーゼ 5 (TvLAC5)と同じく真菌類である *Gaeumannomyces graminis* 由来の組換えラッカーゼ 2(GgLAC2) 分泌発現系を構築した。プラスミドベクターは pCsUX、宿主は *Cryptococcus* sp. S-2 株を用いた。 現在、3 塩素化 PCB 同族体を 50%組成分に含むカネクロール KC-300 を基質に活性評価を実施中 である。

- 1) Wang S, et al., Genomic characterization of three unique Dehalococcoides that respire on persistent polychlorinated biphenyls., Proc Natl Acad Sci U S A. 2014 Aug 19;111(33):12103-8.
- 2) Chen K, et al., Molecular characterization of the enzymes involved in the degradation of a brominated aromatic herbicide., Mol Microbiol. 2013 Sep;89(6):1121-39.

[口頭発表リスト]

青澤 理恵,泉 咲綾,高塚 由美子,原 富次郎,中田 栄司,森井 孝,渡辺 誠也,"変異型ビフェ ニルジオキシゲナーゼを用いた PCB 分解特性改変の検討",日本農芸化学会 2017 年度大会,2017 年3月17日-20日,京都女子大学,(予定).

泉 咲綾,青澤 理恵,家藤 治幸,原 富次郎,高塚 由美子,中田 栄司,森井 孝,渡辺 誠也,"組 み換えラッカーゼによる PCB 分解の検討",日本農芸化学会 2017 年度大会,2017 年 3 月 17 日-20 日,京都女子大学,(予定).

核エネルギー材料開発に向けた高エネルギー粒子線照射場 基礎研究の新展開

(ゼロエミッションエネルギー研究会)

永井康介¹, 村瀬義治², 鬼塚貴志³, 北條智博⁴, 鵜飼重治⁵, 榎本正人⁶, 鎌田康寬⁷, 室賀健夫⁸, 西谷滋人⁹, 赤星保浩¹⁰, 渡辺英雄¹¹, 門前亮一¹², 武藤俊介¹³, 鈴木雅秀¹⁴, 保田英洋¹⁵, 阿部陽介¹⁶, 海老原健一¹⁶, 福田忠生¹⁷, 荒河一渡¹⁸, 関村直人¹⁹, 村上健太¹⁹, 波多野雄治²⁰, 井形直弘²¹, 野上修平¹, 長谷川晃¹, 木村晃彦²², 森下和功²², 檜木達也²², 笠田竜太²², 近藤創介²², 藪内聖皓²²

¹東北大学,²物質・材料研究機構,³福井大学,⁴原子力規制庁,⁵北海道大学,⁶茨城大学, ⁷岩手大学,⁸核融合科学研究所,⁹関西大学,¹⁰九州工業大学,¹¹九州大学,¹²金沢大学,¹³名古屋大学, ¹⁴長岡技術科学大学,¹⁵大阪大学,¹⁶日本原子力研究開発機構,¹⁷岡山県立大学,¹⁸島根大学, ¹⁹東京大学,²⁰富山大学,²¹東京理科大学,²²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 開催の背景

「核エネルギー材料開発に向けた高エネルギー粒子線照射場基礎研究の新展開」と題するゼロエミ ッションエネルギー研究会を開催した。二酸化炭素を排出しない原子力や核融合などの核エネルギー は、今後の我が国の重要な基幹エネルギーの一つに位置づけられており、その技術開発研究は国際的 な連携協力のもとに進められている。

先進プラズマ・量子エネルギーシステムにおいては、耐照射性や耐極限環境性に優れた構造材料の 開発が重要である。このような苛酷な条件に耐え得る材料の開発においては、照射損傷・環境劣化の 学理の追究や関連する材料分析・評価技術の開発研究のみならず、ゼロエミッションエネルギーシス テムとしての機能性や環境調和性などの多角的な評価基準に基づく「材料・システム統合研究」の視 点が必要である。このような背景の中、京都大学エネルギー理工学研究所では、分野融合・統合科学 の重要性を指摘し、多様なゼロエミッションエネルギー科学を醸成する場を国内拠点として提供し、 新たなコミュニティの創生に向け、ネットワーク化・ハブ機能の向上を目指している。

2. 実施内容

そこで本研究会では、核エネルギーを CO2 を排出しないゼロエミッションエネルギーとして捉え、 これまでの拠点活動において共同利用・共同研究を進めてきた研究者のみならず、産業界や海外の多 様な研究者が一同に会し、高エネルギー粒子線照射場における材料挙動の基礎研究および耐照射性に 優れた構造材料開発の応用研究の今後の新たな展開について議論した。なお、この研究会は、平成 27 年度まで東北大学金属材料研究所量子エネルギー材料国際研究センターが主催してきた全国規模の材 料照射研究会を継承するもので、今回の参加者数は約 70 名と盛況であった。エネルギー理工学研究所 には DuET/MUSTER 設備が整備されており、拠点事業に参画している多くの研究者が照射場としての DuET 加速器および MUSTER 材料評価施設を利用している。DuET/NUSTER 利用者が大勢集う本拠点 にて本研究会を開催することにより、当該研究コミュニティの一層の連携強化に貢献できたと言えよ う。なお、今回の研究会における主要な研究課題を以下に掲げる。

- 1) イオン・電子線照射場利用研究
- 2) 中性子照射場利用研究
- 3) 超高温·腐食環境·過酷事故模擬環境場利用研究
- 4) 材料評価技術開発研究
- 5) 微細組織観察技術開発研究
- 6) シミュレーション研究
- 7)総合討論

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28年度 共同利用・共同研究 【活動実績】

2016年4月

4月20日 第1回 国際シンポジウムに係る合同委員会(所内会議)
 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所本館セミナー室(N-571E)

2016 年 5 月

- 5月19日 第2回 国際シンポジウムに係る打合せ(共同利用・共同研究推進室)
- 5月24日 第1回 国際シンポジウムに係るエネルギー科学研究科との合同実行委員会 場所: 京都大学吉田キャンパス総合研究10号館(セミナー433号室)

2016年6月

- 6月6日 国際シンポジウムに係る会場設営に係る打合せ場所: 京都大学吉田キャンパス エネルギー科学研究科総務課 応接室
- 6月17日 第2回 国際シンポジウムに係るエネルギー科学研究科との合同実行委員会場所: 京都大学吉田キャンパス総合研究10号館(セミナー433号室)
- 6月30日 「高速液体クロマトグラフィーの測定原理と利用」(Chromatography On Site Seminar) についての技術講習会
 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(N-273E)

2016年7月

7月1日	第1回 共同利用・共同研究計画委員会(メール会議)	
	期間外臨時申請に対する採択および配分額の審議	
	場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(N-273E)	

7月19日 「各種顕微鏡の測定原理と応用」についての技術講習会(第1回)(講師:内橋 貴之 教授 金沢大学理工研究域 数物科学系 バイオAFM 先端研究センター、 平成28年度エネルギー理工学研究所研客員教授) 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(N-273E)

7月21日 第3回国際シンポジウムに係るエネルギー科学研究科との合同実行委員会場所: 京都大学吉田キャンパス総合研究10号館(セミナー433号室)

2016年8月

8月1日 第1回共同利用・運営委員会(メール会議) 応募期限外臨時応募の申請に関する審査と配分額の決定

8月30日 第3回 国際シンポジウムに係るエネルギー科学研究科との合同打合せ会議

2016年9月

9月5日-9月7日 「第7回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム

The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy -

- 場所: 京都大学吉田キャンパス 百周年時計台記念館 京都大学宇治キャンパス (N-273E)
- 内容: 9/1~9/2 サテライトミーティング

9/5~9/6:全体会議 講演者 13 名発表(順不同)

· Roland LUDWIG (Vienna Institute of Biotechnology BOKU - University of Natural

Resources and Life Sciences)

- Chinnusamy SARAVANAN (Anna University)
- Gerald L. KULCINSKI

(Fusion Technology Institute, University of Wisconsin-Madison)

- ・柴田大輔(公益財団法人かずさ DNA 研究所)
- ・政井英司(長岡技術科学大学)
- ・川崎平康(東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター)
- ・福山 淳 (京都大学大学院工学研究科)
- ·長谷川 晃(東北大学大学院工学研究科)
- ·早川恭史(日本大学量子科学研究所)
- ·清水雅裕(信州大学学術研究院)
- ・武田 穣 (横浜国立大学大学院工学研究院)
- ·永島芳彦(九州大学応用力学研究所)
- ·橋本直幸(北海道大学大学院工学研究院)

9/7:パラレルセミナーI

:パラレルセミナーⅡ

参加者総人数:328名



9月6日 第2回 共同利用運営委員会

場所: 京都大学吉田キャンパス 百周年時計台記念館(国際交流ホールI)

- 議題: 1. 新任委員のご紹介
 - 2. 平成 28 年度共同利用運営委員会委員長、副委員長の選任について
 - 3. 平成 27 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動報告について
 - 4. 平成 28 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点予算について
 - 5. 平成 28 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動状況について
 - 6. 平成 29 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点予算について
 - 7. 共同利用運営委員会及び共同利用・共同研究計画委員会規則の改定に ついて
 - 8. その他

2016 年 10 月

10月11日-10月13日 ゼロエミッションエネルギー拠点研究会場所: 京都大学宇治キャンパス
 総合研究実験棟 遠隔会議室(HW-401)
 「平成28年度 材料照射研究会」 66名参加

2016 年 11 月

11月1日 平成28年度共同研究費予算過不足申請 審議・決定(メール会議)

11月17日 第7回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム

「Proceedings」「Parallel Seminar」冊子発送

2016 年 12 月

平成 29 年度共同利用・共同研究公募開始通知

- 12月16日
 エネルギー理工学研究所 HP・ZE 拠点 HP 掲載

 京都大学 HP 掲載
- 12月14日 通知文書メール配信
- 12月20日 通知文書郵送

2017年1月

- 1月4日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査
- 1月27日 共同利用・共同研究拠点活動に資する研究費申請応募
- 1月31日 平成29年度共同利用・共同研究公募および、平成28年度成果報告書・提出 締め切り

2017 年 2 月

2月13日 平成28年度共同利用・共同研究成果報告会 ポスター発送

- 2月24日 第3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 29 年度共同利用・共同研究申請書の採否の原案作成
 - 2. 平成 29 年度共同利用・共同研究申請書の研究費・旅費の配分額の 原案作成
 - 3. 平成 28 年度共同利用・共同研究の総括
 - 4. 報告書の作成
 - 5. その他

2月27日-2月28日 「各種顕微鏡の測定原理と応用」についての技術講習会(第2回) (講師:内橋貴之 教授 金沢大学理工研究域 数物科学系 バイオ AFM 先端研 究センター、平成28年度エネルギー理工学研究所研客員教授) 場所: 京都大学エネルギー理工学研究所(W-503E)

2017年3月

- 3月6日 平成28年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点共同利用・共同研究成果報告会
 - 場所: 京都大学宇治キャンパス エネルギー理工学研究所 北4号棟大会議室
 - 内容: 共同利用・共同研究研究代表者 11 名発表(順不同)
 - · 吉田恭平(熊本大学大学院自然科学研究科)
 - ・勝田陽介(京都大学物質-細胞統合システム拠点)
 - ·近田拓未(静岡大学学術院理学領域)
 - ・秋山 毅(滋賀県立大学工学部)
 - 西野信博(広島大学大学院工学研究科)
 - ·榊原圭太(京都大学化学研究所)
 - ・渡辺隆司(京都大学生存圏研究所)
 - · 徳永和俊(九州大学応用力学研究所)
 - ・原田敦史(大阪府立大学工学研究科)
 - · 岡田 晋(筑波大学数理物質系)
 - ・松川義孝(東北大学金属材料研究所)



- 3月6日 第3回 共同利用運営委員会
 - 場所: 京都大学宇治キャンパス エネルギー理工学研究所 北4号棟小会議室
 - 議題: 1. 平成 29 年度公募型共同利用・共同研究課題採択案の審議
 - 2. 平成 28 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
 - 3. 平成 29 年度活動計画
 - 4. 今後の拠点活動に関する意見交換
 - 5. 平成 29 年度運営委員について
 - 6. その他(設備利用料について)
- 3月中旬 平成 28 年度成果報告書 郵送・ゼロエミッションエネルギー研究拠点 HP 掲載
- 3月末 平成 29 年度採択通知

第三部 その他

平成29年度 京都大学エネルギー理工学研究所

「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」

共同利用・共同研究の公募について

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29年度の共同利用・共同研究を下記の要領で公募します。

但し、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、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、4種類の内のいずれか一種類のみで、 かつ1件のみです。

- (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。
- 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29年1月31日(火)正午 必着

5. 採 否: 採否は、運営委員会の議を経て決定されます。 なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続に従って改めて 申請書を提出していただきます。

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

- 6. **採否決定通知の時期**: 平成29年3月下旬
- 7. 研究経費: 予算の範囲内において本研究所で支出します。
- **8. 旅 費:** 予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。

保険等の加入:

大学院学生および学部学生が共同利用・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(含、付帯賠償責任保険)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の方は、「学生教育研究災害傷害保険」また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 に登録申請していただきます。登録申請の方法ならびに本学における関連する規程は、 以下のホームページ(http://www.uji.kyoto-u.ac.jp/07rix/rix00.html)に掲載されていますので、ご参照 ください。ご不明な点は、所内の教職員へお問い合わせください。

12. 保健および安全保持に関して:

保健および安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。 詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

13. 知的財産権の取り扱いについて: 京都大学発明規程に定めるところによります。

14. 宿 泊 施 設:

研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。

15. 申請書送付先:

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー理工学研究所 共同利用・共同研究推進室 電子メール:ze_shinsei29@iae.kyoto-u.ac.jp 電話:(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

16. 共同利用機器:

共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。 また、Web上(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/old/kosirase/setsubi.html)に随時更新データを 掲載します。

17. 応募期限以降の応募:

応募期限以降も応募を受け付ける場合があります(企画型共同研究を除く)。共同利用・共同研究 推進室までお問い合わせください。但しこの場合、審査は3ヶ月ごとに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、利用代表者あ るいは集会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、(D)研究集会の内のいずれか一つ のみです。
- 4. 内容等の説明: 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、100万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 研究代表者は、平成30年1月31日(水)までに共同研究実施成果報告書を 所長に提出していただきます。また、平成30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)."
の一文を加えてください。
(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、利用代表者 あるいは集会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、(D)研究集会の内のいずれか一 つのみです。
- 4. 内容等の説明: 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお申請における購入経費と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 研究代表者は、平成30年1月31日(水)までに共同研究実施成果報告書を 所長に提出していただきます。また、平成30年3月初旬開催予定の研究成果 報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
- 6.謝 辞について: 成果発表の際には、謝辞に
 "This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号)."
 または
 This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
 の一文を加えてください。

(C) 共同利用公募要項

- 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、利用代表者あるいは集会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、(D)研究集会の内のいずれか一つのみです。
- 4. 内容等の説明: 利用内容、利用期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で 説明していただくことがあります。申請書には、当該共同利用が「ゼロエミッ ションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申 請における購入経費と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
- 5. 研究報告書: 利用者は、平成30年1月31日(水)までに共同利用実施成果報告書を 所長に提出していただきます。また、平成30年3月初旬開催予定の研究成果 報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
- 6. 謝 辞について: 成果発表の際には、謝辞に

"This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号)."

または

This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号). "の一文を加えてください。

- (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29年度内に実施。
- 3. 集 会 代 表 者: 所外の研究者。なお、同一人が研究代表者、利用代表者あるいは集会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、(D)研究集会の内のいずれか一つのみです。
- 4. 内容等の説明: 研究集会の内容、期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会 で説明していただくことがあります。また、研究集会は当拠点と共催の形をと っていただきます。申請書には、当該研究集会が「ゼロエミッションエネルギ ー」とどのように関連するのかも記載してください。なお申請における開催費 と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
- 5. 成果報告書: 利用者は、平成30年1月31日(水)までに共同利用実施成果報告書を所長 に提出していただきます。また、平成30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。

平成28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?



まとめやすいフォーマットであると思います。

・現状の書類で問題ありません。

・解りやすいのですが Excel 形式は非常に不便だと思います。

・外国人には英文でないのでわからない。

・申請期日をもう少し遅く(例えば2月末日など)して ほしい。

Excel 形式だと作成しにくいため Word 形式にして頂きたく思います。

・Excel 形式で複数行にわたる文字入力が不便です。

・現在の申請書類は適量であると思うので、今後の変更 を最小限にして頂けると負担が少なく申請者の利便性に 良いと思う。

・申請書類ファイルのフォーマットをもう少し増やして ほしい。せめて OpenOffice で閲覧しても内容が把握でき るようにフォントの選択や機種依存文字の使用回避をお 願いしたい。

内容は過不足無く効率的に配置され、分かりやすく出来ています。

・提出すべき申請書がエクセル上に一つにまとまっているので、とても分かりやすいです。

今のままで問題ありません。

・適度な書類の量のように思います。

Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったでしょうか?



・共同研究開始当初にはいくらかの戸惑いもありましたが、継続課題としていただいていることもあり、特に問題を感じません。業者についても京都大学と弊学の双方に出入りしているところが多く、特別なストレスを感じてはおりません。

・当該プログラム担当の事務の方が非常によく対応して くださいますので非常に助かっております。

 事務局の皆さまの迅速なサポートがあったため、とても スムーズに進めることができました。

・消耗品購入の際、検収を研究代表者の所属機関で代理実施できると助かります。高圧ガスボンベなどの搬送が困難な消耗品の購入ができるようになり助かります。

・少し難しいかなと思いますが、概ねわかりやすいと思います。

・日本側で対応しているので大きな問題はありませんが、外国人にすればわからないことが多い。

・シンポジウムの案内用ポスターについて、ポスターの郵送はそれなりのコストがかかるので E メールでの発送(ペーパーレス化)にしても良いのでは?

・もし事務手続きを煩雑にしているとすれば、恐らく共同研究費の使用方法が制限されているためであろうと推察いたします。もとより制限事項は本共同研究だけではありませんので、変更することは困難であることは承知しております。

・以前にも意見していたかもしれないが、共同利用施設に係る課金について HP で容易に確認できるよう にしていただきたい。

いつも親切にご対応いただき感謝しております。

・申請書と同様に1つのエクセルファイルで済むので助かります。

・私の所属が北海道ということで、事務担当の方には物品の送付にあたりお世話になりました。大変感謝 しております。

・旅費についての計算方法(日当が含まれていることやその額など)が一見してわからなかったので、そのあたりをわかるようにしてほしい。

・お世話になっております。親切にご対応いただき大変嬉しく思っております。



Q3. 共同研究の研究会開催を希望されますか?

材料研究における加速器の役割

・できるだけ多くの共同研究者が集い、少し異なった分野
 であっても意見効果や議論ができれば面白いと思う。

・今年度、本共同研究に関連して木村先生が主催されました材料照射研究会に参加させていただき、非常に有意義でありました。

・研究会開催はとても良いと考えていますが、今回核融合 技術に関するものであり対象材料も一般的でないことから、 集客に問題があるかと危惧します。横断的な複合テーマで の開催が今後あればと思います。

・予算規模を大きくしてもらいたい。現状では小さな消耗 品と数回の交通費の支払いにしか使えないが、共同設備を より良い条件で使用するための付帯設備などの購入や製作 ができると、よりよい成果を得やすくなると思います。

・共同研究を通してヘリオトロンJ装置のベース課題にも貢献できればと思っていますが、どのような方向 性があるかについて研究会等の場で議論できると助かります。

・自身の研究分野については必要充分な定期研究会が開催されており、新たに組織を立ち上げて研究会を 開催するメリットを感じない。従って、個人的には貴拠点で既に実施しているシンポジウム等以外に新し い研究会を開催する必要は無いと思う。

・生物工学系の小規模のワークショップがあれば参加してみたいです。

・全体の報告会も重要だが、それよりは、近いテーマ(受け入れ教員が同じなど)で半日程度のセミナー をできたら良いと思う。国際シンポジウムの時の講演もテーマがかけ離れており聞きづらかった。エネル ギー全体の議論をするパネルディスカッションなどをやって、それ以外は分野ごとのセミナーを用意した 方が活発な議論ができて成果も大きいと思う。

・原子力材料(特に照射損傷)研究の最近の進展に関して、50-70人程度、2泊3日程度

Q4. 共同研究の研究会開催を申請されましたか?



・研究所主催の国際シンポジウムがあることや、学協会 での講演大会や研究会があるので、その様な機会を利用 すると事足りることもあり、研究会開催について積極的 な希望は今のところどちらでもない。

新たに研究会を開催するのであれば、それに出席するために今以上に旅費が割かれることになりますので、実験ができなくなってしまうというジレンマがあります。
 今のところありませんが、機会があれば申請してみます。

Q5. 共同研究の研究設備・環境へは期待どおりでしたか?



・DuET で He 同時照射ができなかったため、整備をお願い したい。

・使用料の割引があると助かります。

・最新技術を利用した分析ができ、世界で初めての知見を 得ることに成功しました。できれば今後も引き続き共同研 究を実施頂ければと切に願います。

・DuET は貴重な照射装置ですので、今後の維持・発展を強 く希望します。水素同位体イオンと重イオンの同時照射で きるようになると、照射欠陥の離合集散に及ぼす水素同位 体の影響を調べることができるようになり、さらに貴重な 研究インフラとなります。ご検討をいただけますと幸いで す。

・Li 分析用に TOF-SIMS を準備いただけると助かります。 ・貴所の KU-FEL は国内では貴重な中赤外 FEL 施設である。 FEL 発振には高度な電子ビーム安定性が要求されるため、 マクロパルス毎の強度に変動が見られている。研究所とし て人的・資金的なサポートをしていただくことを希望する。

・DuET シングルトロンの修理を希望します。

・全国的に大学人の時間が取れる時期が限られているため、装置利用等が集中する傾向にあるので、院 生やポスドクメインで実験スケジュールを計画することが多く、研究所スタッフの方々にご迷惑をか けていると思います。装置運転に係る労務低減のため、非常勤の技術サポートの雇用(例えば、京大 の博士課程学生のTFやRAあるいは短期支援員としてのサポート)があると、外部機関から参加する 院生、ポストドクにとっても若手研究者交流になるので良いかと思います。

・親切、丁寧にご対応いただきました。ありがとうございました。

・設備使用のみならず、必要な設備工事等もサポートしてもらえたので利用しやすかった。

・電子顕微鏡を利用していますが、サンプルの処理から観察までいつも丁寧にサポートいただき感謝しています。

Q6. エネルギー理工学研究所のHPはご覧になりますか?



・以前の HP よりもかなり見やすく (分かりやすく) なっていると感じています。

・とても閲覧しやすい構成です。今後も最新の研究・技術情報をご提示願います。

・HPは簡潔で情報を入手しやすいため、現状のままでも 十分に良いと思います。

・以前の HP では教員の名前と所属分野、所属部門が一目 で分かるようになっていた。その方が誰がどの部門や分 野に所属しているか明確でよかったように思う。

過去の研究会やシンポジウムについてもリンクを貼って欲しい。

・ADMIRE など各設備の時間毎の使用料金が一覧になっているファイルがダウンロードできれば、より分かりやすい。

成果報告書を閲覧できるようにしていただきたい。

・ZE 拠点 HP は判りやすく構成されていて、効率的に閲覧できました。

・教員のリストが長い。組織図を設け、各教員名をクリックすることで各研究室のHPに飛べるようにされた方が便利だと思いました。

•最近、以前より見やすくなったように思います。

以前は少しわかりにくい点があったが最近見やすくなった。

・ 今の HP はシンプルでよいと思います。共同利用スケジュールは今まで気がつきませんでしたが便利ですね。



Q7. HPをご覧になった方に伺います。 HP掲載の共同利用・共同研究スケジュールは活用されていますか?

【その他、意見・要望】

・手続き面はとてもシンプルで申請への負荷も少ないですし、研究設備の方も問題なく利用させていただい ております。

・当方では、今すぐに必要な物品については店頭まで足を運んで当日購入して使用することもあります。そのため、納入先をゼロエミッション事務室にしていれば立替払いでの購入でもできるようにしていただけると助かります。

・本拠点活動への参加を通して、これまで関わりが少なかった領域の研究や価値観に触れることができて大変有意義に感じております。また、個人的にも新たな共同研究のきっかけともなりうれしく思います。本拠 点活動の共同研究として継続的にご採択いただいていることが私自身の研究活動を安心して継続するため

の基盤となっており、他大学・組織の研究者のかなりの割合が同様に感じていることと想像できます。

・ぜひ今後もこのような活動を継続していただきたい。教育には継続が必須です。

・最新設備や知見、技術を活用できて大変有用な共同研究です。今後も本制度をご継続頂きたくお願い申し 上げます。

・研究経費の審査(決定)において申請者の所属機関の場所を考慮してほしい。例えば、北海道、青森、九 州、沖縄等からの移動(出張)では関西や関東からの移動よりも交通費がかさむことになる。その辺りの事 情を研究経費の審査に反映してほしい。

・シンポジウムへの参加のための旅費は各自の研究費からではなく、別途支給してほしい。

・分野が広く、小生ではなかなか理解できない領域も多く、9月のシンポジウムを特に参考にさせていただいております。今後ともシンポジウムなど開催されることが望まれていると思います。

・本研究拠点は貴重な実験設備を資金付きで公開していただけるので感謝している。本研究拠点の維持・拡大を切望する。以前、論文の校正費を計上しようとしたところ利用できないことがあった。論文発表は重要な成果発表の機会であると考えているが、ここにも予算を利用できるようにしていただきたい。

・本共同研究に参加を希望する若手の研究者が私の近くにおりますが、参加条件、応募手続きが分からないようです。所内の教員の推薦が必要ですか。

・貴研究所の高性能な装置を使わせていただき感謝しております。

・具体的なアイデア等提示することはすぐにできないのですが、産学連携に向けた展開があるといいなと考 えています。

・放射線業務従事者の登録の書式を早めにメールで送付していただけると助かります。

・本学のような小規模大学の設備だけでは十分な研究ができません。外部の装置に頼らざるをえませんが、
 本拠点のサポート体制がある意味生命線となっています。