

令和7年度

# 一般共同研究成果報告書

富山大学 研究推進機構

水素同位体科学研究センター

## 目 次

### 一般共同研究

- 海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発  
富山大学 工学部 中路 正……1
- 高付加価値化合物への C1 化合物高効率変換を指向したゼオライト触媒の多機能化  
富山大学 学術研究部工学系 保田修平……3
- 金属内包ダイヤモンドライクカーボン電極におけるマイクロ波照射の影響  
旭川高専 物質化学工学科 小寺史浩……5
- ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性  
原子力機構 J-PARC センター 原田 正英……7
- 微分電気化学質量分析法を用いた芳香族有機分子の電解水素化反応の解析  
富山県立大学 工学部 脇坂 暢……9
- CO<sub>2</sub> 分離におけるゼオライト膜の支持体の影響の検討  
岐阜大学 高等研究院 近江靖則……11
- 黒鉛中での水素同位体の拡散  
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 的場史朗……13
- 鉄アルミ合金中の空孔と水素の安定構造  
九州大学 応用力学研究所 大澤一人……15
- バイオセンシングをめざしたペプチド核酸修飾粒子の誘電泳動挙動評価  
兵庫県立大学 大学院理学研究科 磯崎勇志……17

# 海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発 Development of the polymer surface containing zeolites to suppress the adsorption of marine organism such as shellfishes and seaweeds

富山大学 工学部 中路 正\*, 諸戸彩夏

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

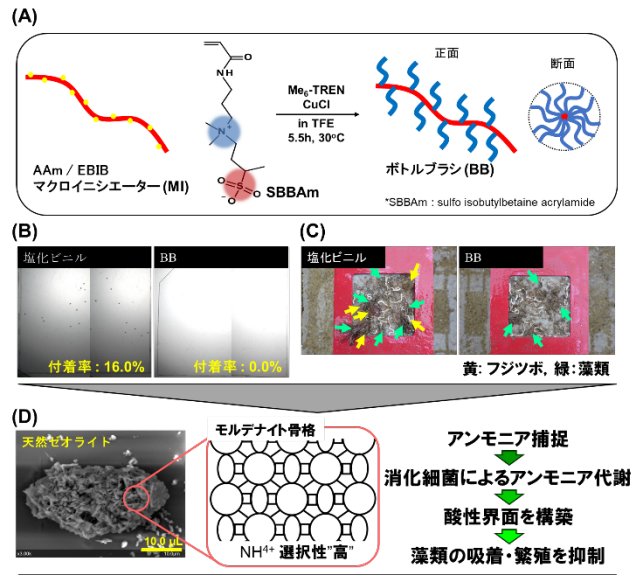
## 1. 緒言

船舶船底部や海洋資材への貝類・海藻類の付着は、様々な問題を引き起こすことから、できる限り長期的に抑制できるようなコーティングが求められているが、既存のコーティング技術は、防汚性能発現期間の短さや防汚性能発現に伴う環境汚染が問題となっている。当研究グループでは、海洋生物の付着抑制能を有するポリマーコーティング剤の開発を進め、フジツボの付着抑制効果を長期間発現する素材開発に成功した。しかしながら、藻類の付着抑制には至らず、コーティング剤の改良を目指した。そこで注目したのがゼオライトである。

藻類付着抑制には、酸性環境が望ましいことが知られている。我々は、淡水・海水中に大量に存在するアンモニア硝化細菌に着目した。さらに、無機イオン交換材料であるゼオライトの一種であるクリノプチロライトやモルデナイト型ゼオライトが、 $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  よりも  $\text{NH}_4^+$  の選択性が高い [1,2] ことに着目し、これらを応用することで、貝類のみならず藻類の付着を抑制できるコーティング剤が開発できないかと着想するに至った。本研究では、ポリマーコーティング剤とゼオライトの複合化を検討した (Fig. 1)。

## 2. 実験

ボトルブラシポリマー (BB), 架橋ポリマー (CLP) をゼオライトと混合し、スピコート法により表面に塗布し、UV 照射により架橋することで、機能化表面を作製した。また、BB/CLP+ゼオライト表面へのポリマー表面の重層は、先に示した機能化表面上に、スピコート法により BB および CLP を塗布し、UV 照射により架橋したものである。UV 処理は、 $170 \text{ mW/cm}^2$ , 4 min の条件で行った。濡れ性や化学組成、膜厚に関する表面分析を実施するとともに、生体物質非応答性の発現は、細胞接着試験をモデルとして用いて評価した。機能化表面に埋入されたモルデナイトによるアンモニア捕捉量は、サリチル酸法により定量した。



フジツボの接着を抑制できるボトルブラシの特性と藻類の生育を抑制できると考えられるゼオライトの特性を活かしたハイブリットコーティング剤の開発  
Fig. 1. (A) ポリマーコーティング剤の主成分であるボトルブラシポリマー(BB), (B) ポリマーコーティング剤を塗布した基板上でのキプリス幼生(フジツボの幼体)の付着, (C) ポリマーコーティング剤を塗布した基板の海中浸漬後の表面, (D) モルデナイト型天然ゼオライト。

### 3. 結果と考察

本年度は、長期安定性を有する BB/CLP コーティング剤の構築を目的とした新規アクリルアミド型モノマー (2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl acrylamide, BIEAm) の合成, および BIEAm を用いた BB の構築とその性能評価を行うとともに、疑似海水中でのアンモニア捕捉が可能なゼオライト素材の探索とコーティング剤の最適化を実施した。

#### 長期安定性コーティング剤

BIEAm モノマーの合成に成功し、従来の BB により作製した表面と同様に、細胞接着が抑制され、生体物質非応答性能の発現が認められた。疑似海水に既定期間浸漬させたのち、細胞接着評価を実施することで、生体物質非応答性能の維持 (長期安定性) について評価したところ、数か月の評価では一定の長期安定性を有することが示された。しかしながら、現時点ではエステル型・アミド型の違いによる長期安定性に差異が認められないことから、継続的に評価する予定である。

#### 海水中でアンモニア捕捉可能なゼオライト

疑似海水中では、アンモニア捕捉量が大幅に減少することが明らかとなった。これは  $\text{Na}^+$  をはじめとする大過剰の金属イオンによる  $\text{NH}_4^+$  吸着が阻害されるためと考えられる。

そこで海水中でもアンモニア吸着が可能なゼオライトを探索した。塩溶液中において天然ゼオライトはアンモニアを捕捉することができなかったが、合成ゼオライトおよび層状粘土鉱物であるモンモリロナイトでは塩溶液中でもアンモニアを捕捉できる可能性を見出した (Fig. 2)。特に、フォーザサイト (FAU) 骨格有する Y 型ゼオライト (Na-Y) は、疑似海水よりも高塩濃度条件下でさえ、わずかではあるがアンモニアを捕捉できる可能性を見出した。今後は、ゼオライトの改良とゼオライト埋入コーティング剤の改良を並行し、海水中でのアンモニア捕捉を目指す。

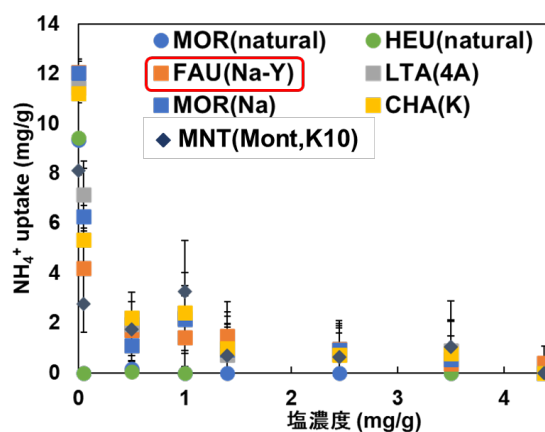


Fig. 2. 種々の塩濃度水溶液中におけるゼオライトへのアンモニア捕捉量.

### 4. まとめ

長期安定性を有するポリマー素材の構築が達成し、また海水中でのアンモニア捕捉の可能性を見出すことができた。次年度は、アンモニア捕捉量の向上を目指した改良を実施すると共に、海水中での実証実験を実施したい。

### 5. 謝辞

本研究は、富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施しました。また、Zeoliteをご恵与いただきました新東北化学工業株式会社様に厚く御礼申し上げます。

### 6. 引用文献

- [1] ゼオライト-基礎と応用, 講談社サイエンティフィック, p.214, 315, 318 (1991).
- [2] Iyoki, K., and Wakihara, T., 37th Japan Zeolite Congress, A33, 2021, p 41 (2021).

# 高付加価値化合物への C1 化合物高効率変換を指向したゼオライト触媒の多機能化 Multifunctionalisation of zeolite catalysts for highly efficient conversion of C1 compounds to high value-added compounds

富山大学 学術研究部工学系 保田修平\*、椿範立

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 阿部孝之、田口明

## 1. 緒言

炭素循環 (CR) プロセス実現のため、近年世界規模での CR に関連した研究開発注目されている。中でも、CO<sub>2</sub> を原料として捉え、直接高付加価値化合物へと変換させる触媒プロセスの実現は CR に必要不可欠である。一方、CO<sub>2</sub> は非常に安定な化合物であり、これら触媒の開発には非常にチャレンジ性が富んでいる。CO<sub>2</sub> から芳香族などの高付加価値化合物を合成させるには、前段でダイレクト FT (逆水性ガスシフト反応とフィッシャー・トロプシュ合成を経て炭化水素を合成) やメタノールを合成する触媒プロセス、後段でゼオライトを組み合わせる必要がある。今なお後段のゼオライト触媒との組み合わせ手法は確立されていない。

前段の CO<sub>2</sub> 水素化反応において生成物分布を適切に制御し、特定の目的生成物を高い選択性で得ることは極めて重要である。しかし、C-C 連鎖成長や水素化に伴う複数の副反応が競合するため、活性と選択性のトレードオフが生じ、単一生成物に高選択性を示す触媒設計は困難である。本研究では、Fe 種を主とする金属種制御型触媒を設計し、CO<sub>2</sub> 水素化反応を実施した。金属種の配置や化学状態に着目し、生成物選択性の高度化を図った。本報告では、以下の 2 点について述べる。

- 1) Fe 系触媒とゼオライトを組み合わせ際の触媒性能の評価
- 2) Fe 系触媒上での CO<sub>2</sub> 水素化反応の反応機構の解明

実施内容-1 では、Fe 系触媒とゼオライト触媒の混合について検討した。反応の結果から、ゼオライトの酸点は Fe 系触媒との距離が近づくことにより被毒されたような結果が得られた。ゼオライトのブレンステッド酸点を効率よく CO<sub>2</sub> 水素化反応で機能させるために、Fe 系触媒の反応機構、特に C-C 連鎖成長に着目した。実施内容-2 では、上記実施内容-1 で得られた結果から、ゼオライトの酸点を被毒したと考えられる。そこで Fe 系触媒のアルカリ金属種の含有量が CO<sub>2</sub> 転換活性に与える影響について系統的に調べた。本報告では、実施内容-2 で検討した内容について報告する。Fe 系触媒における C-C 連鎖成長と含酸素化合物の選択性の相関を体系的に整理し、反応機構を明確にした。

## 2. 実験

本実験で用いた Fe 系触媒は固相共沈法を用いて調製した。従来の液相共沈法と比較して、固相共沈法は独特の溶媒が不足している環境を作り出す。この環境は、結晶性の向上、多孔質構造の形成、および異なる成分間の相互作用の強化など、生成物の面において多くの利点を示す。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、0.06 mol の Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O と 0.01 mol の Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を混合し、乳鉢で 30 分間粉砕した。次に 0.6 mol の NaOH を加え、さらに 60 分間粉砕した。得られた前駆体を洗浄、乾燥、焼成した。焼成後の固体に K 種 2 wt% となるように含浸担持、乾燥、焼成を経て

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得た。

CO<sub>2</sub>水素化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒 0.25 g、ガラスビーズを反応管に充填し、H<sub>2</sub>流通下 (60 mL min<sup>-1</sup>)、大気圧で 400 °C、6 h で還元操作を行い、その後反応ガス (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3.0) に切り替え反応を開始した。

### 3. 結果と考察

触媒を 30 °C, 5.0 MPa, TOS = 6 h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 72:24:4 の条件で反応を実施した (Fig. 1)。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および NiO<sub>x</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を触媒として用いたところ、Ni 種の水素化能により、CH<sub>4</sub> 選択率が増大した。特筆すべきは、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、C<sub>5+</sub>炭化水素の生成が大幅に抑制され、含酸素化合物生成が大幅に促進されたことである (CO<sub>2</sub> 転化率 49.3%、CO 選択率 3%、C<sub>5+</sub> 選択率 5.8%、含酸素化合物選択率 43.2%の内 EtOH 選択率は 33.0%)。含酸素化合物選択率はこれまでに報告されている結果よりも非常に高く、空時収量 STY<sub>EtOH</sub> は 800 g<sub>EtOH</sub> kg<sub>cat</sub> h<sup>-1</sup> 以上を示した。詳細な構造解析の結果から、CO の活性および CH<sub>x</sub>\* の活性を両立させることで含酸素化合物の生成を促進させたことが明らかとなった<sup>1)</sup>。

### 4. まとめ

CO<sub>2</sub>水素化反応において、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いることで、高い CO<sub>2</sub> 転化率かつ優れた EtOH 選択率を示した。

### 5. 謝辞

本研究は水素同位体科学研究センターの皆様のご協力と一般共同研究の助成のもとで実施した。ここに深く御礼申し上げます。

### 6. 引用文献

(1) Xiang, W., Yasuda, S., Zhang, L. Fan, J., Tsukamoto, K., Xin, Y., Tsubaki, N., *Nat Commun* **17** (2026) 572.

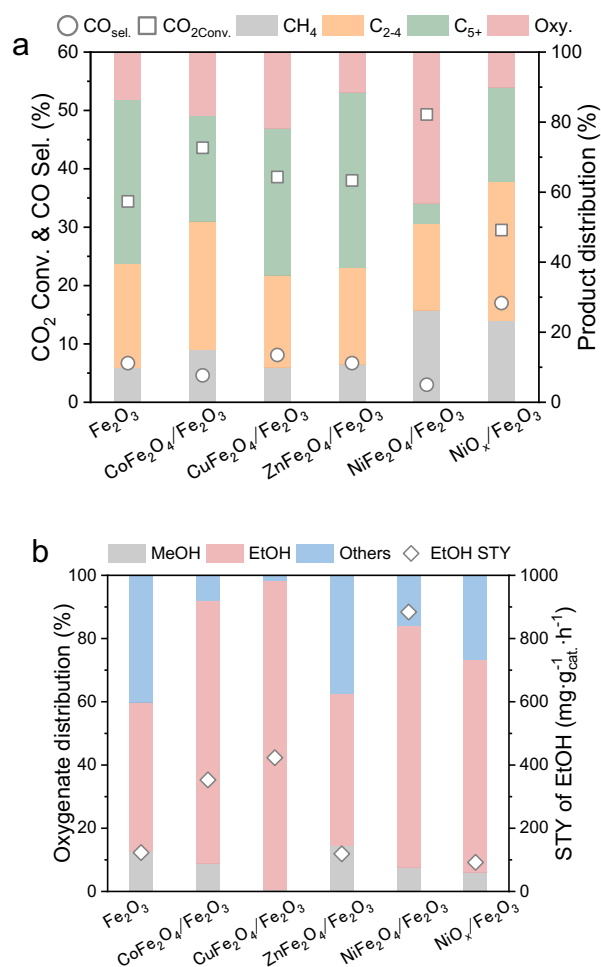


Fig. 1 Catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe-based catalyst. **a** Catalytic performance and **b** oxygenated product distribution and STY of EtOH over the prepared catalysts. Reaction conditions: 330 °C, 5.0 MPa, TOS = 6 h, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 72:24:4.

# 金属内包ダイヤモンドライクカーボン電極におけるマイクロ波照射の影響

## Effect of Microwave Irradiation on M@DLC Electrodes

旭川高専 物質化学工学科 小寺史浩\*, 宮越昭彦

長岡技大 物質材料工学専攻 梅田実

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 井上光浩, 阿部孝之

### 1. 緒言

金属内包カーボン (M@C) 微粒子は、特異な幾何構造に起因する優れた電極特性から、次世代材料として注目されている。著者らはこれまで、マルチモード式マイクロ波 (MW) 加熱と触媒を組み合わせたメタン直接分解反応により、ターコイズ水素生成に伴い形成される Ni コアをオニオンライクカーボン (OLC) で被覆した Ni@OLC を合成し、その電極応用について検討してきた<sup>1,2)</sup>。しかしながら、合成により得られる Ni@OLC は不均一であり、電極反応の理論的理解にはモデル化合物が不可欠である一方で、均一な M@C 微粒子の調製は困難である。そこで本研究では、多角バレルプラズマ化学蒸着 (PCVD) 法によるモデル粒子の合成を試みた。これまでに、多角バレル PCVD 法によりダイヤモンドライクカーボン (DLC) をシェルとする Ni@DLC を合成し、MW 照射がその構造に与える影響を評価している<sup>3,4)</sup>。さらに昨年度は、Ni@DLC との比較対象として、高い水素過電圧を有する Au を中心金属とした Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC を作製し、その特性を評価した。本報告では、Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC の構造に及ぼす MW 照射の影響について検討する。

### 2. 実験

ダイヤモンド (sp<sup>3</sup>) とグラファイト (sp<sup>2</sup>) の中間構造を有するダイヤモンドライクカーボン (DLC) をシェルとする Au@DLC は、多角バレル PCVD 法により合成した<sup>3)</sup>。コスト面を考慮し、Au 微粒子の代替として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子表面に多角バレルスパッタ法により Au を被覆した Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をコアとして用いた。得られた Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC に対し、マイクロ波を任意時間照射し、レーザラマン分光光度計 (NRS, 日本分光製) により構造解析を行った。また、MW 照射後の試料をカーボンペースト電極に充填し、作用極として電気化学測定に供した。電気化学測定は、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に螺旋状白金線を用いた三電極式で実施した。

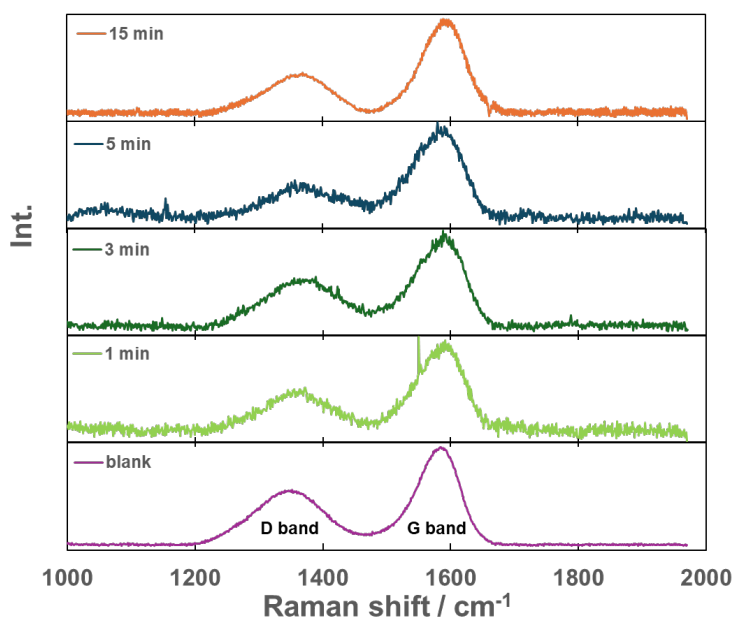


Fig.1 Raman spectra of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC fabricated by polygonal barrel plasma CVD as a function of microwave irradiation time.

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に、各照射時間における

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC のラマンスペクトルを示す。1550 cm<sup>-1</sup>付近の G (graphite)バンドおよび 1350 cm<sup>-1</sup>付近の D (disorder) バンドにおいて、MW 照射に伴うわずかな変化が確認された。G/D 比は 1.1~1.4 の範囲で変化したが、その変化量はベンチマークである Ni@DLC と比較して極めて小さい。この結果は、コア金属の違いにより、MW 照射時の局所発熱挙動や誘電損失が異なることに起因すると考えられる。すなわち、Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC では、DLC シェルの構造変化を誘起するのに十分なエネルギー変換が生じなかった可能性が高い。

また、多角バレル PCVD 法により作製した Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC に対して

MW を照射し、カーボンペースト電極として H<sup>+</sup>還元反応の電気化学測定を行った。そのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、H<sup>+</sup>還元 onset 電位は blank と比較して負方向へシフトしたことが確認された。一方で、ベンチマークである Ni@DLC と比較すると、MW 照射による顕著な性能向上は認められなかった。

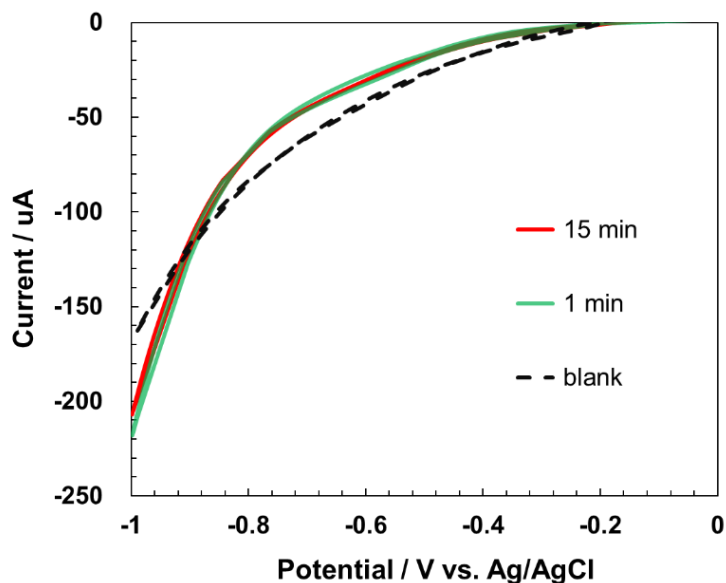


Fig.2 Cyclic voltammograms of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC fabricated by polygonal barrel plasma CVD at different microwave irradiation times.

#### 4. まとめ

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@DLC に対する MW 照射の影響を検討した結果、ラマン分光において構造変化は限定的であり、Ni@DLC と比較して MW 照射の効果は小さいことが明らかとなった。また、電気化学測定においても顕著な性能向上は確認されず、コア金属の違いが MW 応答特性に大きく影響することが示唆された。

#### 5. 謝辞

本研究は、富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究助成により実施された。関係各位に深く感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- (1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
- (2) F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**(34), 9330 (2021).
- (3) F. Kodera, N. Sato, S. Ohara, M. Inoue, A. Miyakoshi, M. Umeda, T. Abe, *ECS Meet. Abstr.* **MA2024-02**, 1551 (2024).
- (4) 佐藤, 宮越, 井上, 阿部, 梅田, 小寺, *CHEMINAS* 51, 2P36 (2025).

# ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性 The environmental dependence of tritium desorption from stainless steel and aluminum alloy

原子力機構 J-PARC センター 原田 正英\*、増田 志歩  
富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 原 正憲

## 1. 緒言

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) では、3GeV 1MW (2024 年 5 月末時: 0.95MW) の陽子ビームを水銀標的に照射し、核破砕反応により発生する中性子を利用して、共用実験を行っている。健全性確保のために毎年行っている水銀標的の容器の交換の際に、核破砕生成物であるトリチウムが大気中に放出されることが問題となっている。水銀中で発生したトリチウムが、水銀標的の容器交換時に大気中に放出されるまでの過程は、不明な部分が多く、定量的な議論が難しい。また、水銀標的の容器以外でも、ステンレス製容器、アルミニウム合金製容器からのトリチウム放出が懸念される。2024 年 11 月には、2008 年のビーム運転を開始してから初めての水銀ポンプの遠隔交換を実施した。水銀ポンプは、水銀循環系から切離すためにポンプの前後に 2 本のジャンパー管を設けており、このジャンパー管を着脱することで、遠隔交換が可能な設計となっていた。ポンプの交換の際には、水銀標的の容器の交換時よりも多くのトリチウム放出を観測した。

これらの背景も加味して、本課題では、水銀中に発生したトリチウムが大気に放出されるまでの挙動を明らかにすることを目的とし、ステンレスやアルミニウム合金について、トリチウムを暴露した試料を水浸漬したときのトリチウム放出速度ステンレスにおけるトリチウムの析出への表面状態依存性を調べてきた。昨年度は、純アルミニウム、アルミニウム合金、SUS304、SUS316、純鉄を試料とした。今年度は、これに加え、表面改質をした材料も含めたトリチウム放出速度の定量化試験を行うことを計画した。

本年度は、測定事象を説明する拡散シミュレーションについて報告する。

## 2. 昨年度の実験

昨年度の実験は、アルミニウム合金及びステンレス材からのトリチウム放出速度の定量化試験は、1 cm 角厚さ 1 mm の 2 種類のアルミニウム合金 (純 Al:0.229 g、A1050:0.259 g) と 3 種類のステンレス系合金 (SUS304:0.649 g、SUS316:0.690 g、純鉄:0.745g) を用意し、200°Cでの加熱脱気後、トリチウムガス中に 100°C、5 時間暴露し、その後、純水中に置いた。定期的に、その純水を抽出し、液体シンチレーションカウンターにて、トリチウム濃度を

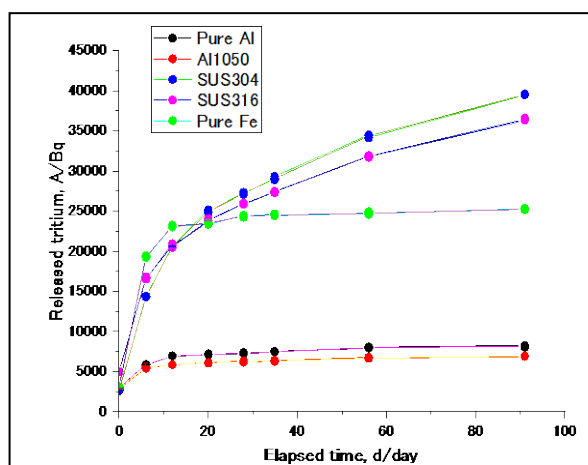


図1 水中へ浸出したトリチウムの時間推移の測定値

測定し、トリチウムの純水への滲出量の時間変化を測定した。図1にその結果を示す。アルミニウム合金と純鉄から純水中に移行するトリチウムは、12日程度で、飽和し（全量放出し）、それ以降、純水中のトリチウム濃度は増えないことがわかった。一方、ステンレス合金は、90日たっても、純水中に滲出し続けることがわかった。

### 3. 拡散シミュレーションと結果

フックの第2法則により、簡素な拡散シミュレーションを行った。拡散係数は、参考文献[1]の値を使用した。暴露時は、100°C時の表面から試料への拡散を、放置時は、室温での試料から表面への拡散を計算した。表面状態による拡散への影響は、考慮していない。図2に暴露後からのトリチウム放出の時間分布の計算値を示す。アルミニウムからの放出は、数日で頭打ちになるが、ステンレスからの放出は、90日たっても、継続しており、昨年度の実験結果と良い一致を示す。図3は、暴露直後と92日放置後の1mm厚さ試料中のトリチウム濃度の計算結果を示す。トリチウムは、アルミニウム中にはほとんど残らず、ステンレス中には、まだ残っていることがわかる。図4は、J-PARCでの時間変化を想定した水素同位体の拡散の結果である。質量数が大きいほど、拡散が遅く、3カ月たっても放出されることがわかる。

### 4. まとめ

拡散シミュレーションにより、実験結果の解析を行い、放出のメカニズムを認識することができた。現在準備中の異なる表面状態での実験を継続的に行い、J-PARCでの運転状態に近い条件での試験を行うとともに、対策の可能性を見極めたい。

### 5. 謝辞

本研究の円滑な遂行にあたり、ご協力いただきました富山大学水素同位体科学研究センターのスタッフの皆様には感謝いたします。

### 6. 引用文献

[1] H. Katsuta and K. Furukawa, J. Nucl. Sci. Technol. 18 pp.143-151 (1981).

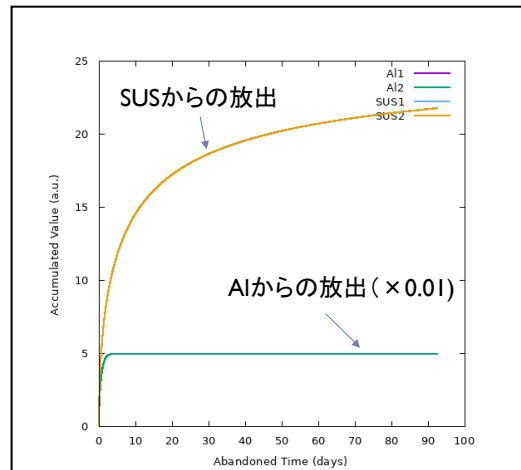


図2 試料からトリチウム放出の計算値（暴露後）

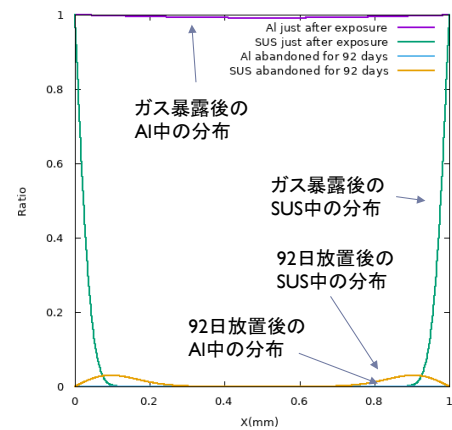


図3 水中へ浸出したトリチウムの時間推移の計算値

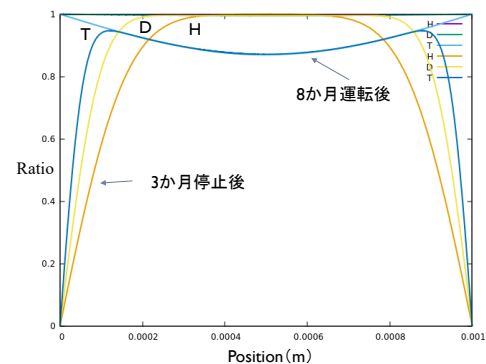


図4 J-PARCでの拡散予測と水素同位体依存性の計算

# 微分電気化学質量分析法を用いた芳香族有機分子の電解水素化反応の解析 Investigation on electrochemical hydrogenation of aromatic organic molecules by using differential electrochemical mass spectroscopy

富山県立大学 工学部 脇坂 暢\*、徳本蒼士

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 井上光浩、阿部孝之

## 1. 緒言

トルエンなどの芳香族有機分子の直接電解水素化は、医薬品製造プロセスの省エネルギー化だけでなく、水素貯蔵法の一つとしても近年注目を浴びている<sup>1</sup>。電解生成物のリアルタイム分析に基づく反応機構の解明は、電解反応のファラデー効率および反応選択性の向上にきわめて重要である。微分電気化学質量分析法(DEMS)は、電解セル内で生成した揮発性の分子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を介して真空に取り込み、質量分析器により定量分析が可能である。昨年度、申請者は0.1 μmの細孔を持つPTFEろ膜にPt-Ru触媒をRFスパッタした電極ろ膜を調製し、トルエンの電解水素化反応のDEMS測定を行った。その結果、反応物のトルエンと生成物のメチルシクロヘキサン(MCH)で拡散の仕方が異なることが明らかとなった<sup>2</sup>。そこで本年度は、スパッタ触媒層の厚み、または触媒形状を変えることによる反応物と生成物の拡散の影響について検討を行った。

## 2. 実験

PTFEろ膜(細孔0.1 μm、厚さ80 μm)への電極触媒のスパッタは、RFスパッタ装置を用いて行った。伝導性の付与および触媒の密着性をあげるため、AuをPTFEろ膜に予備スパッタした(100 Wで10分間)。高比表面積のPt-Ru合金の調製は、Arガスを9 Pa導入した状態で100 WでPtとRuを同時にスパッタすることで行った。Pt-Ruスパッタ電極層の厚みの制御はスパッタ時間を変えることで試みた(20分、40分、60分)。また、市販Pt/C触媒(田中貴金属TEC10E50E)のDEMS測定への応用を試みた。市販Pt/C触媒6.4 mgをNafion溶液180 μLとともにエタノール1 mLに分散させることで触媒スラリーを調製した。触媒スラリー10 μLをAu予備スパッタPTFEろ膜に滴下し、130°Cで1時間加熱することで固着させた。調製した電極スパッタろ膜のキャラクタリゼーションは、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型蛍光X線分析(EDXRF)を用いて行った。電解水素化反応のDEMS測定は飽和トルエン1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用いて行った。参照極にはAg/AgClを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. Pt-Ru スパッタ電極の膜厚制御

PTFEろ膜表面にスパッタしたPt-Ru触媒は一方向に伸びた筋状

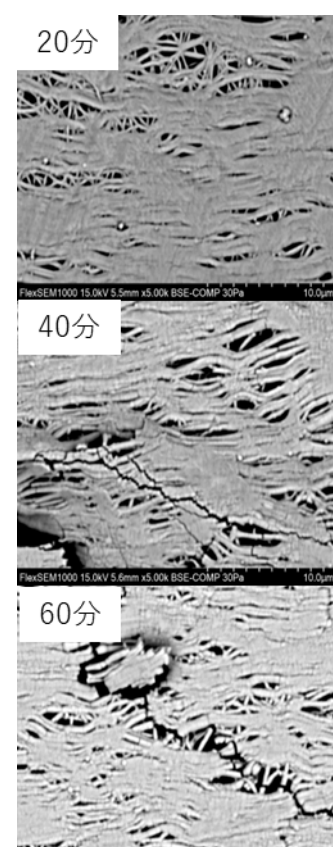


図 1 各スパッタ時間で調製した PtFE ろ膜上の Pt-Ru 触媒の SEM 像。

に成長することが SEM 観察から明らかとなった(図 1)。また、断面の SEM 観察からは、触媒層の厚みがスパッタ時間に比例しないことが明らかとなった。ただし、スパッタ時間が長くなるにつれ、クラックが多くなる傾向が見受けられた(図 1)。調製した膜を DEMS 装置に組み込み、トルエン飽和溶液からのトルエン検出量を比較したところ、スパッタ時間との相関は見受けられなかった。これは膜厚が殆ど変わらないことと触媒層のクラックのためと考えられる。クラックの発生は、PTFE 膜と Pt-Ru 触媒層の熱膨張の違いによるものと考えられる。クラックを抑えた触媒層の成長のためには、出力(W)を抑えるか、パルスローテーションを活用して間欠的にスパッタすることが求められる。

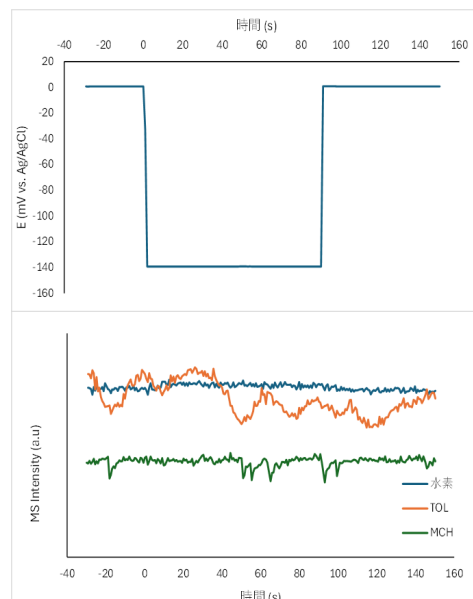


図 2 Pt/C 触媒におけるトルエン電解水素化の DEMS 測定結果。

### 3. 1. 市販 Pt/C 電極

市販 Pt/C 担持 PTFE ろ膜を DEMS 装置に組み込み、1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中でサイクリックボルタメトリーおよび電位ステップ実験を行ったところ、十分な電流応答が確認され、水素発生電位では水素発生が確認された。トルエン飽和溶液用いて、Pt-Ru スパッタ PTFE ろ膜電極同様、トルエン電解水素化の DEMS 測定を試みた。図 2 に DEMS 測定結果を示す。トルエンが水素化される電位にステップをしても MCH の明確な生成は見受けられなかった。またトルエン消費によるトルエンシグナルの減少も見受けられず常に不安定な挙動を示した。これは触媒活性の違いおよび Nafion バインダーの存在によって生じたと考えられる。

### 4. まとめ

本研究ではスパッタ Pt-Ru 電極層の厚みをスパッタ時間で制御できなかった。引き続き電極層の厚みの制御方法を検討し、トルエン電解水素化における物質拡散の影響を明らかにする。実触媒 Pt/C 担持ろ膜で電解水素化反応を DEMS 分析したが、現時点では物質拡散の影響を定量的に評価できなかった。Pt-Ru スパッタ膜と活性の条件をそろえるため、Pt-Ru/C 触媒を用いた DEMS 測定を試みる。

### 5. 謝辞

本研究の成果の一部は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの一般共同研究によって得られたものである (HRC2024-04)。

### 6. 引用文献

- (1) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, 64, 5 (2016).
- (2) 脇坂暢, 田中優成, 井上光浩, 阿部孝之, 電気化学会第 92 回大会(東京農工大), 2025 年 3 月 18 日.

# CO<sub>2</sub>分離におけるゼオライト膜の支持体の影響の検討

## Influence of preparation conditions of zeolite membrane for carbon dioxide separation

岐阜大学 高等研究院 近江靖則\*

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

### 1. 緒言

化石エネルギーに変わるグリーンエネルギーの一つとして、「水素」が注目されている。その水素をよりどのように生成するかにより、グレー水素、ブルー水素、グリーン水素に分類される。グレー水素は、石油、天然ガスあるいは石炭といった化石資源から抽出される水素であり、グレー水素の生成の際に出てくる二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) をきちんと処理し、大気中の CO<sub>2</sub>を増やさないように処理した場合、ブルー水素と呼ばれ、グリーン水素は再生可能エネルギーを使って水素を生成するものである。日本では再生可能エネルギーによってつくられる電気が限られているため、グリーン水素の生成は難しく、ブルー水素の生成が現実的であると考えられる。しかし、CO<sub>2</sub>をいかに効率的に分離回収するかが問題である。そこで、CO<sub>2</sub>を分離回収するために、規則的な細孔構造を有し、吸着剤として用いられるゼオライト膜を適用することを念頭に、ライフサイクルアセスメントを考慮してより簡易で効率的な CO<sub>2</sub>の分離用ゼオライト膜の調製法を検討した。特に、CO<sub>2</sub>と N<sub>2</sub>を親和性の差を利用して CO<sub>2</sub>を分離できることが報告されているアルミを含まないピュアシリカ MFI 型ゼオライト膜 (シリカライト膜) [1]について行った

### 2. 実験

種結晶および膜合成には、Si 源としてコリダルシリカ、有機構造規定剤として臭化テトラエチルアンモニウム(Tetrapropylammonium bromide : TPABr)、またはテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、硬化剤として水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した。SiO<sub>2</sub>: TPABr : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.1 : 0.2 : 0.2 : 44 のゲル組成を有する水性ゲル混合物を調製し、ポリプロピレン製三角フラスコに導入し 60°Cで 24 時間攪拌した。その後、オイルバス温度を 100°Cにして 4 日間の水熱処理し、得られた生成物を種結晶とした。また、sol-gel 法により支持体前駆体を調製し、十分に乾燥後、焼成することにより膜合成用シリカ支持体を得た。シリカライト膜は、シリカ支持体に種結晶を dip coating 法にて塗布し、0.1M TPAOH 水溶液に 30 秒間浸漬した。乾燥させた支持体を、3.0g の水とともにテフロン内筒に移し、オートクレーブに導入後 160°Cで 16~24 時間、水蒸気処理 (steam-assisted conversion (SAC)) することにより、合成した。膜のキャラクタリゼーションは、XRD, SEM,浸透気化実験(PV)より行った。

### 3. 結果と考察

まず、silicalite-1 膜の合成におけるゾルゲル法で支持体を調製する際の焼成プログラムの影響を検討した。その結果、焼成プログラムによって、silicalite-1 膜の分離性能に影響することがわかった(Fig. 1)。一度 700°Cで焼成し、その後 900°Cへ昇温し焼成するよりも、900°Cだけで焼成させた支持体を用いた方が、得られた silicalite-1 膜の分離性能が高いことがわかった。しかし、同じ 900°Cで焼成したものでもばらつきが大きいことも明らかとなった。

そこで、再現性を高めるために、焼成プログラムを固定し、silicalite-1 膜の合成を行った。しかし、支持体から silicalite-1 膜が剥離した。そのため、silicalite-1 膜の合成における、dip-coating 後の乾燥時間の影響、種結晶塗布量や合成時間などの調製パラメーターの影響を詳細に検討した。その結果、TPAOH を塗布した後の乾燥時間として、以前は 30 分としていたが、5 時間以上必要だということがわかった。その結果、支持体を塗布される TPAOH の量が一定となった。また、種結晶塗布量の影響を検討したところ、種結晶塗布量の低下とともに、silicalite-1 膜の剥離量は減少した。しかし、剥離が確認されなかった膜について PV 試験により分離性能を評価したところ、分離評価を行う前に膜が壊れたため、評価することが出来なかった。さらに、合成時間が長いために、反応が進行し、膜が剥離したと考え、通常の合成時間 24 時間から 16 時間に短く合成した。剥離はしなかったが、膜の下に空洞があるような部分が観察された(Fig. 3)。そこで、16 時間で合成された silicalite-1 膜を用いて分離性能を試みたところ、膜を真空にした時点で膜が壊れ、評価が出来なかった。そこで、剥離した膜を SEM 像観察したところ、膜の下に多くの silicalite-1 結晶が存在し、また支持体の外表面にある薄いシリカ層が溶解せず、その上に silicalite-1 膜が成長していることがわかった(Fig. 4)。このことが、silicalite-1 膜が剥離した原因であることが推測された。

#### 4. まとめ

以上の結果より、支持体の外表面にある薄いシリカ層が溶解せず、その上に silicalite-1 膜が成長したため、silicalite-1 膜の剥離が起こったと考えられる。また、シリカ支持体のシリカの溶解速度を制御する必要があることが明らかとなった。

#### 5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。

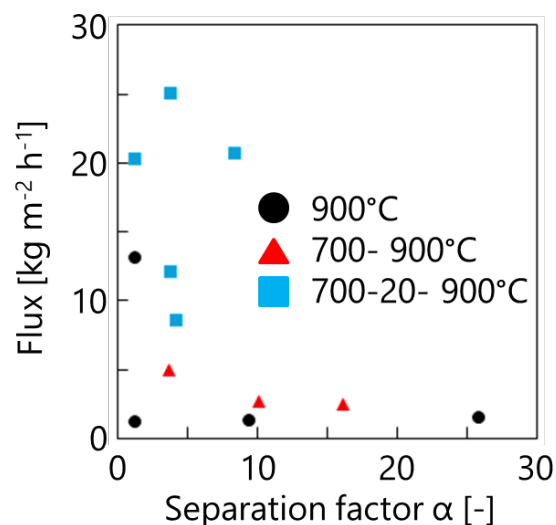


Fig. 1 silicalite-1 膜の分離性及び支持体の焼成プログラムの影響

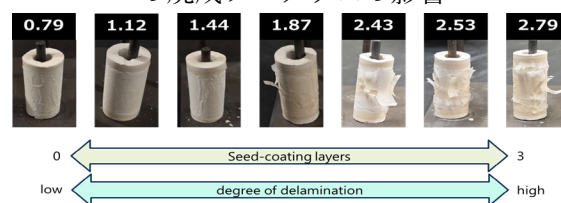


Fig. 2 種結晶を変化させて silicalite-1 膜の合成結果

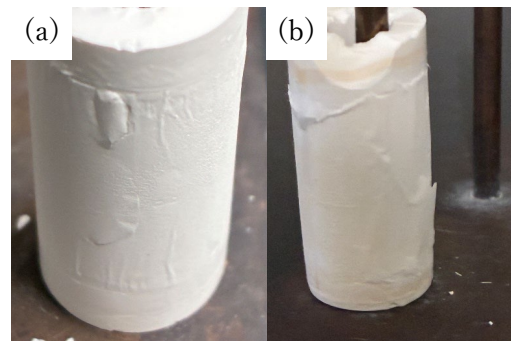


Fig. 3 合成時間を変化させて得られた silicalite-1 膜  
合成時間 : (a) 16, (b) 24 時間

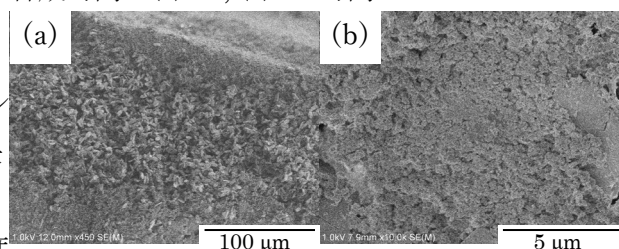


Fig. 4 剥離した silicalite-1 膜の SEM 像  
(a) 断面, (b) 剥離した膜の裏面

## 黒鉛中での水素同位体の拡散

### Hydrogen isotope diffusion in graphite

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 \*的場史朗、河村成肇、砂川光

高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 牧村俊介

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 赤丸悟士、原正憲

#### 1. 緒言

大強度陽子加速器施設 J-PARC では、加速された陽子と標的との核反応により生じる様々な 2 次粒子をビームとして取り出して、基礎科学から産業分野まで多種多様な研究に利用している。J-PARC は 3 つの陽子加速器と 4 つの実験施設で構成され、物質・生命科学実験施設 MLF<sup>1)</sup>では、高純度の等方性黒鉛（東洋炭素 IG-430U）がミュオンを生成する標的として用いられている。標的やその近傍では陽子線照射による核反応によって様々な核種の放射能が生じる。特に、標的材料である炭素の核破砕反応で生成するトリチウムは 12.3 年という比較的長い半減期を持ち、拡散により標的外への放出リスクもあるため、放射線安全の観点から特に注意すべき対象とされている。MLF の陽子ビームパワー 1 MW のビーム強度では、トリチウムは年間 0.5 TBq が生成されると見積もられる。1 MW 運転時の標的温度約 700°C での拡散速度は非常に遅いと考えられるため、その生成されたトリチウムの大半は標的中に留まると考えられる。また、標的の設計寿命は 10 年程度であるため、数 TBq のトリチウムを内包した使用済み標的が将来的には数個発生する。したがって、保管状態における標的のトリチウム拡散・放出挙動の理解は、使用済み標的の長期保管の安全性の観点で非常に重要である。本研究の目的は黒鉛におけるトリチウム放出機構の包括的な理解を目指すものである。

我々は、これまでに水素研の保有するイオン注入装置を用いて 3 keV トリチウムイオンビームを黒鉛 IG430 試料に照射し、電離箱内でのトリチウム放出を計測してきた。放出量計測データの理解のためには、イオン注入時の初期トリチウム位置深さ分布を正確に求めることが重要であり、これまでに我々は 3 keV 重水素イオンを注入された炭素材料の重水素深さ分布を測定した。3 keV 軽水素イオン注入の深さ分布の測定と比較することで、トリチウムイオン注入深さ分布について高い精度で推定することが可能となる。一方、水素が炭素内部でどのような化学状態で固定されているのかを知ることも動態解明のためには重要である。黒鉛は一般的に炭素結晶の活性端が多く、高い結合力で水素等を捕獲しやすい。また、大強度陽子ビーム照射時には高温の黒鉛中でトリチウムと炭素との化学反応も活発に生じており、化学状態における温度依存の情報を得ることは重要である。そこで、昇温した黒鉛 IG430U 試料に対して重水素イオンビームを照射して質量分析を行い、黒鉛と比較することで炭素材料中での水素の化学種の温度変化の情報を得ることを試みた。

#### 2. 実験

水素研の保有するイオンガン(AGIC-3, AVC 社)に摂氏 500 度まで昇温可能な加熱ステージを製作し、これを用いて、3 keV 重水素分子イオンを 450 度の黒鉛 IG430 試料に照射した。試料の大きさはいずれも 5 mm 角、厚さ 1 mm である。ちらの試料においても可能な限り試料全体にイオ

ンビームが照射するようにイオンガンのビーム条件を設定し、照射電流は約  $3 \mu\text{A}$  程度、照射時間は約 6 時間である。また、450 度に加熱しながら重水素気体を暴露させた試料も用意し、イオン照射試料と比較した。これらの黒鉛試料を若狭湾エネルギー研究センターに移送し、二次イオン質量分析器(IMS-6F、アメテック社)を用いて 40 keV の Cs イオンを打ち込んで放出された二次イオンのうち、炭素(質量電荷比  $m/z$  が 12)及び炭化水素(同 13 および 14)の強度比の深さ分布を測定することで炭素と炭化水素の深さ分布を計測した。

### 3. 結果と考察

図 1 は、450 度に加熱して重水素イオン照射した黒鉛試料における質量数 12, 13 および 14 深さ方向分布を示している。横軸は Cs イオンの照射時間であり深さに比例する。質量電荷比 13 の信号は、天然炭素同位である  $^{13}\text{C}$ (存在比 0.0107)及び炭化水素 CH によるものである。質量電荷比 14 のピークが確認され、これは C-D 結合あるいは照射誘起の変化と推定される。一方、分布はテールを引いており、軽元素の「ノックオン効果」による押し込みの可能性を考慮する必要がある。図 2 は 450 度で重水素ガス暴露を行なった IG430 における質量電荷比 12, 13 および 14 の深さ分析をイオンガンの BG(10E-4 Pa)と、100 Pa 雰囲気と比較したものである。加熱処理によって表面に変化が生じており、ミュオン生成標的でも同様の現象が起きている可能性が示された。

### 4. まとめ

加熱した IG430U 試料の質量分析を行う事により、J-PARC での照射効果を模擬した情報が得られた。今後は、ノックオン効果を抑制した高精度な深さ方向分析を実現や、照射中に生成される中性ガスの分析を行う事で水素同位体放出機構の解明に繋げたい。

### 5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの令和 7 年度一般共同研究の助成と、関係各位の指導のもと実施されました。

### 6. 引用文献

(1) H. Takada, *et al.*, Quant. Beam Sci. 1(2), 8-1-8-26, (2017).

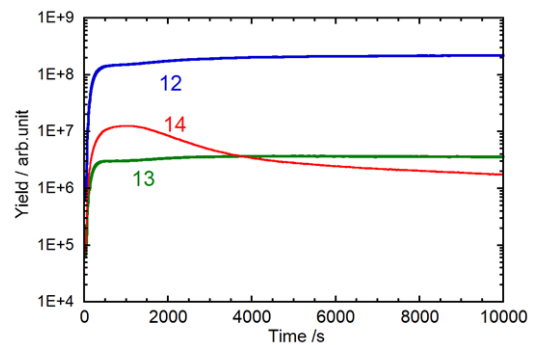


図 1 重水素イオン照射後 IG430 の質量電荷比 12(青線, 13(緑)および 14(赤)の深さ分布

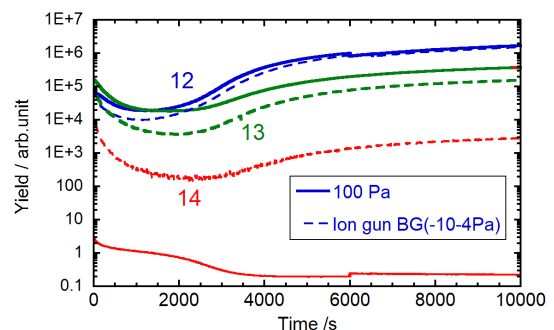


図 2 100 Pa 圧力での重水素気体暴露のみ IG430(実線)および 10E-4 Pa での暴露試料(点線)の質量電荷比 12, 13 および 14 の深さ方向分布。

# 鉄アルミ合金中の空孔と水素の安定構造

## Stable structure of vacancy and hydrogen in Fe-Al alloy

九州大学 応用力学研究所 大澤一人\*

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 原正憲

### 1. 緒言

環境問題の対策として水素エネルギーの利用が考えられている。本研究は安価な金属を使って水素の貯蔵や運搬に利用できる新しいタイプの水吸蔵合金の研究である。水素の捕獲サイトとして空孔を利用できないかと考えた。具体的には Fig.1 で示したような B2 型の結晶構造を持ち原子数比が 1:1 の Fe-Al 合金である。その空孔には水素が複数個捕獲されることが計算から示唆されている。さらに、TDS 実験でも水素の吸蔵と放出が確認されている。さらに Al を含む二元系合金で同様の構造を持つ Co-Al と Ni-Al についても水素吸蔵に関する計算をして比較した。

### 2. 計算方法と anti-site defect について

計算は量子力学に基づいた第一原理計算で、汎用コードである VASP を使った。周期的境界条件を課した系の計算では、大きな計算セルを扱うことで境界の影響を小さくすることができる。本研究の場合は  $5 \times 5 \times 2$  の 250 個の格子点を持つセルを用いた。金属中の空孔(V)に  $n$  個の水素(H)が捕獲されるときに結合エネルギーを次のように定義する。

$$E[V]+nE[H_2]/2-E[VH_n] \quad (1)$$

ここで  $E$  は計算セルのエネルギーを表す関数で、 $E[V]$  は空孔を含んだ金属格子、 $E[H_2]$  は真空中の水素分子、 $E[VH_n]$  は空孔に  $n$  個の水素を捕獲したそれぞれのセルのエネルギーである。つまり、式(1)は真空中の水素分子を合金中の空孔が吸収したときのエネルギーの利得で、それを結合エネルギーと定義した。符号は水素を吸収する方が安定化する方をプラスとした。

さらに、Fe-Al のような二元系の合金では単純に原子が抜けて空孔が形成されるのではない。たとえば、Fig. 2 のように Al 原子が抜けた空孔に隣接するサイトから Fe 原子が移動して穴埋めし、最後には Fe のあるべきサイトに Fe がない状態になる可能性がある。これを anti-site defect (ASD) と呼ぶが、Fig.2 のような ASD が単に Al 空孔を作るよりも安定であることがわかった。Co-Al、Ni-Al の合金についても ASD の安定性を考慮した。

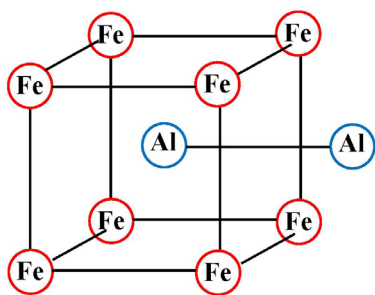


Fig.1 B2 型合金 Fe-Al の模式図

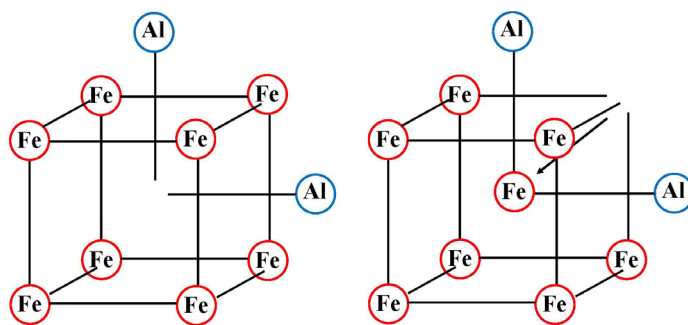


Fig.2 Fe-Al 合金中の anti-site defect(ASD)の模式図

### 3. 計算結果と考察

三種類の合金で ASD が形成されるか計算した。Fe-Al および Ni-Al は Al の空孔ができると隣接する Fe または Ni が移動し空孔を埋める方が、それぞれ 0.94eV と 0.42eV 安定化する。また、移動経路上には大きな障壁は存在しない。そのため、ASD ができると考えられる。一方で Co-Al では Co 空孔も Al 空孔も ASD はできない(Table 1)。以上のことから、同じような Al を含む B2 型合金であっても ASD が形成するかどうかは個々の合金を調べる必要があり、一般的法則はないように思われる。

	Al空孔のADS	Al以外のADS
Fe-Al	○	--
Co-Al	--	--
Ni-Al	○	--

Table 1 三種類の合金の ASD の有無

合金中の空孔に水素が捕獲されるか式(1)を使って計算した。真空中の水素分子を基準(0eV)として Fig. 3 で Fe-Al 中の空孔と水素の結合エネルギーを示す。実在すると考えられる Fe 空孔および Al 空孔の ASD には水素が 6 個まで捕獲される。従って、この合金は水素吸蔵合金としての機能を持ち、水素の吸収と放出が観察された TDS 実験の結果とも合致する。一方、Fig. 4 では Ni-Al の Ni 空孔、実在すると考えられる Al 空孔の ASD のどちらにも水素は捕獲されないと推測される。Co-Al の結果の図は示さないが、Ni-Al と同様の理由で水素を捕獲する能力はないと考えられる。特に、Ni-Al 合金は Ni が 1:1 の原子数比から少ない場合、最大で 3%程度の Ni 空孔が発生すると言われており、水素の捕獲サイトとして期待されていた。しかしその空孔には水素を捕獲する能力はないと考えられる。

### 4. まとめ

二元系 B2 型合金の Fe-Al、Co-Al、Ni-Al の空孔に水素が捕獲されるか第一原理計算で調べた。Fe-Al の空孔だけに水素が捕獲されるが、Co-Al および Ni-Al の空孔に水素は捕獲されない。また、二元系合金中の空孔では ASD の方が安定になる可能性を考慮した。

### 5. 謝辞

本研究で引用した Fe-Al 合金の水素の TDS 実験の結果は大阪公立大学の堀史説先生から提供を受けたものである。

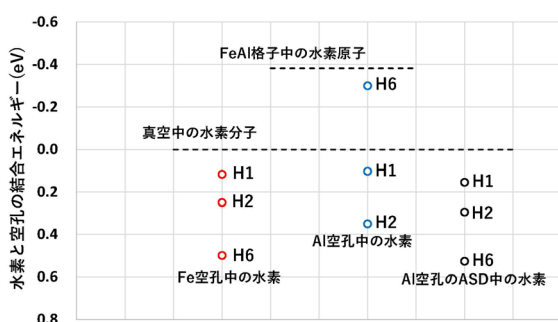


Fig.3 Fe-Al 合金中の Fe 空孔、Al 空孔、Al の ASD に捕獲される水素の結合エネルギー。数字は空孔中の H の個数である。

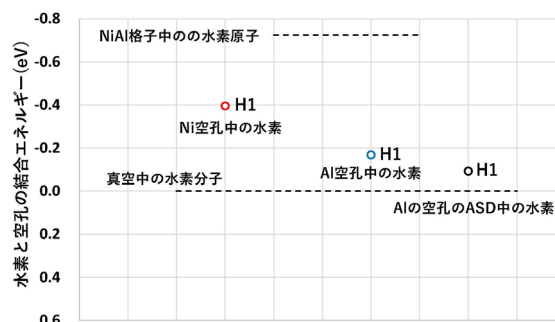


Fig.4 Ni-Al 合金中の Ni 空孔、Al 空孔、Al の ASD に捕獲される水素の結合エネルギー。数字は空孔中の H の個数である。

# バイオセンシングをめざしたペプチド核酸修飾粒子の誘電泳動挙動評価

## Dielectrophoresis of particles modified with nucleic acids for biosensing applications

兵庫県立大学 大学院理学研究科 磯崎勇志\*, 鈴木雅登, 安川智之

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 阿部孝之

### 1. 緒言

アプタマーを分子認識素子としたバイオセンサでは、分子認識によるアプタマーの構造変化を利用することにより分子認識をそのままシグナルに変換できる。分子認識後の標識を不要とするため、小分子の直接計測システムを構築できる可能性がある。これまで、シグナル変換法として蛍光や電気化学が用いられてきたが、我々は微粒子の誘電泳動挙動や電気回転挙動を出力としたセンシングシステムについて研究してきた。これは、分子認識に伴う微粒子の表面導電率の変化を粒子の動きとして捉える手法である。例えば、シリカマイクロロッドに miRNA を導入すると、表面導電率の増加により電気回転速度は増加する。本研究では、ロッド表面からの核酸の解離を利用した小分子（アデノシン三リン酸、ATP）センサを構築した。

### 2. 実験

シリカマイクロロッドをアミノプロピルトリエトキシシランおよび両末端にスクシンイミド活性エステルとマレイミド基を有する架橋剤（Sulfo-SMCC）で処理した。表面に導入したマレイミド基に、N 末端にチオール基を導入したペプチド核酸（PNA）を結合し PNA 修飾ロッドを得た。このロッドに、ATP に対する一本鎖 DNA アプタマー（ATP アプタマー、3'-TGG AAG GAG GCG TTA TGA GGG GGT CCA-5'）溶液を加えてハイブリダイズした。PNA の塩基配列は ATP アプタマーに相補的である。準備した ATP アプタマー修飾ロッドに各濃度の ATP を加えた。インジウムスズ酸化物薄膜製の交互くし型マイクロバンドアレイ電極（楕幅 35  $\mu\text{m}$ 、楕間 70  $\mu\text{m}$ ）基板を準備し、スペーサー（60  $\mu\text{m}$ ）を介して 2 枚の基板を重ね合わせて電気回転デバイスとした。このデバイスにロッド懸濁液を導入した。これら 4 電極に位相をそれぞれ  $\pi/2$  ずらした交流電圧を印加し、4 電極で囲まれた各グリッド（グリッド数 1500）に回転電場を形成した。

### 3. 結果と考察

電気回転速度の増加をシグナルとした miRNA-10b の検出を行った。この標的とした miRNA-10b は、すい臓がん患者の血中で有意に増加するマーカーとして知られている。この標的の塩基配列に対し相補的な配列を有する PNA をロッドに修飾した。この修飾ロッドを各濃度の miRNA-10b で処理し、デバイスに導入して電気回転させた。図 1a に、

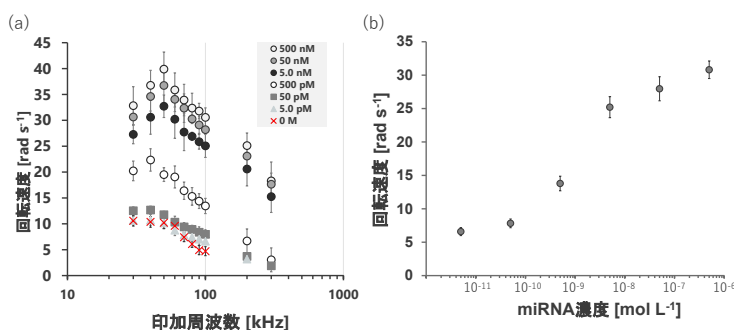


図 1. (a) 印加周波数に対するマイクロロッドの回転速度. (b) miRNA-10b 濃度に対する 50 kHz での回転速度.

印加周波数に対するマイクロロッドの回転速度を示す。回転速度は、周波数の増加に伴い増加し 50 kHz にピークを示し減少した。この周波数応答は、miRNA-10b 濃度の増加に伴い増加した。これは、表面に修飾した PNA に miRNA-10b がハイブリダイズし、表面導電率が増加したためである。図 1b に、miRNA-10b 濃度に対する 50 kHz での回転速度を示す。濃度に対する回転速度はシグモイド型の応答を示し検出限界は 50 pM であった。一方、5'末端から 12 番目のアデニンがウラシルに置き換わった miRNA-10a (5 nM) で処理したロッドを回転させると、その回転速度は PNA 修飾ロッドの回転速度と等しく、表面に修飾した PNA と結合しない。よって、この方法を用いると標的の mi-RNA を選択的に検出できることが示された。

さらに、この手法を小分子検出法として応用展開した。ここでは、アデノシン三リン酸 (ATP, 分子量: 507.18) をモデル標的とした。ロッドに ATP アプタマー (27 塩基) に相補的な塩基配列を有する PNA を修飾し、ATP アプタマーをハイブリダイズさせた。このロッドを各濃度の ATP を含む溶液で処理し回転速度を計測した。図 2 に、印加周波数に対する各濃度の ATP で処理したロッドの回転速度を示す。回転速度は ATP 濃度の増加に伴い減少した。これは、ATP によりロッド表面の ATP アプタマーの解離が誘発され、ロッド表面の表面導電率が減少したためである。しかし、高濃度の ATP (50  $\mu$ M 以上) で処理したロッドの回転速度は、PNA 修飾ロッド (ATP アプタマーの導入前) の回転速度まで減少しなかった。これは、ロッド表面でハイブリダイズさせた ATP アプタマーが、高濃度 ATP 存在下において完全に解離せず表面に残存していることを示す、ATP アプタマーは相補的配列を有する PNA および溶液中に存在する ATP 分子と競争的に反応するため完全解離しないと考えられる。

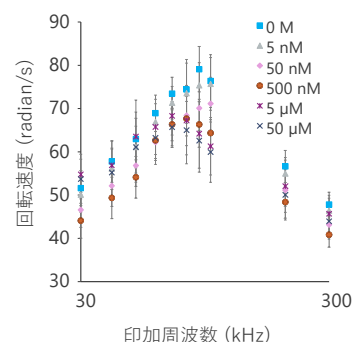


図 2. 印加周波数に対する各濃度の ATP で処理したロッドの回転速度。

3'末端 (ロッド表面側) にチミンを追加した ATP アプタマーの効果を評価した。チミンを 3 残基追加すると初期回転速度が増加した。チミンの追加によりロッド表面近傍の表面導電率が増加したためと考えられる。一方、追加チミン数をさらに増加した場合、回転速度は増加しなかった。これは、ロッド表面の PNA とのハイブリダイゼーションが長い追加塩基により阻害されたためである。初期回転速度を増加させることにより、検出可能な ATP 濃度を低減させることができた。

#### 4. まとめ

マイクロロッドに電荷をもたない PNA を修飾し、電荷を有する RNA をハイブリダイズさせると回転速度が増加した。この現象は相補的な PNA の塩基配列に対して相補的でない配列を有する RNA に対して起こるため、配列選択的な miRNA 計測が可能である。また、ATP に対するアプタマーをハイブリダイズさせたロッドを ATP で処理すると、アプタマーの解離に伴い回転速度が減少した。今後は、ATP 添加による解離反応時の温度依存性について調査する予定である。

#### 5. 謝辞

本研究は、富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの令和元年度一般共同研究の助成により遂行された。助成に対し、深く感謝申し上げます。