ISSN 1345-7772

共同利用研究報告書

2020 年度

東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所

Annual Report 2020 – 2021

Collaborative Research Projects
of Laboratory for Materials and Structures,
Tokyo Institute of Technology

2021/6, No.25

はじめに

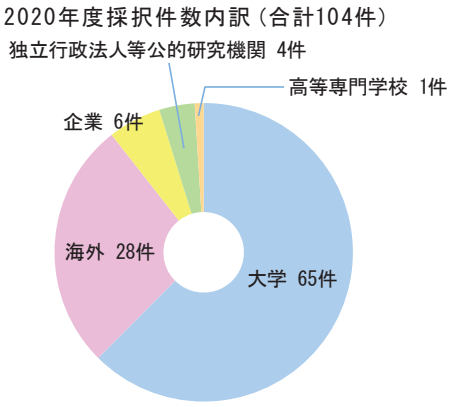
本報告書は、2020年4月から2021年3月に行われた、東京工業大学フロンティア材料研究所における共同利用研究の成果をまとめたものです。実施した共同利用研究は104件で、共同利用に携わった研究者数は340人になります。本年度も多くの共同研究を実施することができました。限られた予算、しかもコロナ禍で東工大への出張がままならない中、優れた成果をあげて下さった共同利用研究者の皆様に心より御礼申し上げます。

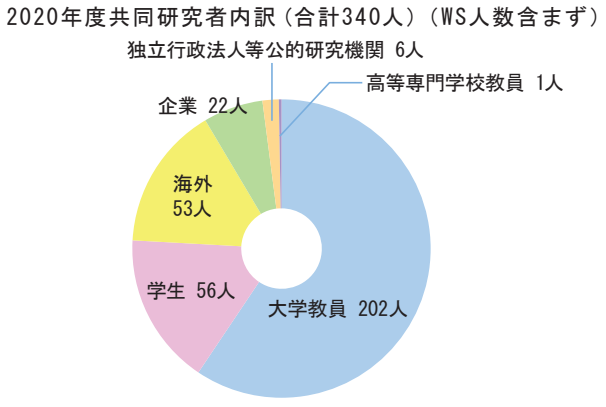
当研究所の前身である工業材料研究所、応用セラミックス研究所は、セラミックスや建築材料・構造を基盤とする研究分野で卓抜した成果をあげ、大学内外の研究者と共同して強力に研究を推進してきました。平成21年6月25日に無機材料に関する全国共同利用・共同研究拠点「先端無機材料共同研究拠点」の認定を受け、令和3年度は第3期中期目標・中期計画の最終年度にあたります。皆様のお力添えを賜り、次の6年間も拠点に認定されますよう、準備を進めております。

基盤的研究経費が削減され、我が国の研究開発能力の低下が懸念される昨今、こうした共同利用研究の仕組みはますます重要性を増しております。この拠点の運営体制は、少しでも良いものになるよう、毎年皆様の御意見を反映して改善を重ねております。今後も忌憚のないご意見を頂けますよう、よろしくお願い申し上げます。

共同研究委員会 委員長　東 正樹

2020年度共同利用研究の統計





目 次

頁

はじめに

研究成果要約集

共同利用研究報告

種目	研究題目	代表者	所属	対応教員	
特定共同研究					
	巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立	東　正樹	東京工業大学 フロンティア材料研究所		1
	計算・データ科学による電子材料の機能解明と設計	大場 史康	東京工業大学 フロンティア材料研究所		3
	繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築	佐藤 大樹	東京工業大学 フロンティア材料研究所		5
国際共同研究A					
	Field-induced topological Hall effect and double-fan spin structure with a c-axis component in kagome antiferromagnetic compound YMn_6Sn_6	Hechang Lei	Department of Physics, Renmin University of China	神谷 利夫	8
	Exploration of Novel Quantum Materials	Phil D.C. King	University of St Andrews	笹川 崇男	12
国際共同研究B					
	Enhancing seismic behavior of timber structures	Andreea CASUTA	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	14
	Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipaters	David Mukai	University of Wyoming	河野　進	17
	Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems	Dragana Popović	National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University	笹川 崇男	18
	$InABO_4$ (A: trivalent cation element, B: divalent cation element) having the spinel structure at elevated temperatures under high pressure	Francisco Brown	Universidad de Sonora	東　正樹	20
	Retrofit of High-rise RC Buildings in Nepal	Gokarna Bahadur Motra	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野　進	22
	Multi-spring model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures	H.A.D. Samith Buddika	University of Peradeniya	河野　進	23
	水からのX線/テラヘルツ波増強を目指したレーザープラズマのコヒーレント励起	畑中 耕治	中央研究院（台湾）應用科學研究中心	中村 一隆	26
	Growth mechanism study on epitaxial $BiFeO_3$ grown on $LaSrAlO_3$ single crystal	In-Tae Bae	State University of New York at Binghamton	安井伸太郎	29
	Improving the Performance of R/C Structures with the Use of Seismic Isolation System	Iswandi Imran	Institut Teknologi Bandung	河野　進	31
	Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids	Jianbo HU	Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics Southwest University of Science and Technology	中村 一隆	34

International database on bi-directional tests on RC core walls	Katrin Beyer	EPFL, Switzerland	河野　進	36
Assessment procedure for residual capacity of earthquake-damaged reinforced concrete buildings	Kenneth J. Elwood	University of Auckland	河野　進	39
EFFECT OF LOADING DIRECTION ON SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS	Marc O. Eberhard	University of Washington	河野　進	42
Post-earthquake damage evaluation of RC columns eparability and residual capacity	Marco Di Ludovico	University of Naples Federico II	河野　進	44
Strengthening of Reinforced Concrete Columns with Sparsely Spaced Stirrups through Fiber Reinforced Polymer Jacketing to avoid Buckling of the Longitudinal Reinforcement	Marina L. Moretti	National Technical University of Athens	河野　進	47
Revised Building Code NBC 105: 2019 Seismic Design of Buildings in Nepal	Maskey Nath Prem	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野　進	49
繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発	南　正樹	忠南大学校　建築工学科	河野　進	51
Development of New Reinforced Concrete Wall System	Rafik Taleb	School of Engineering, University of Edinburgh	小原　拓	54
Understanding Unusual Magnetic Oxides	Tanusri Saha-Dasgupta	S. N. Bose National Centre for Basic Sciences	DAS Hena	57
Development of innovative dampers for seismic applications	Tony T.Y. Yang	The University of British Columbia	河野　進	60
Machine Learning-Based Fast Seismic Risk Assessment of Building Structures	Yao CUI	Dalian University of Technology	吉敷 祥一	63
High-pressure synthesis and possible negative thermal expansion study of ferroelectric oxide $CaFe_3Ti_4O_{12}$	Youwen Long	Insititute of physics, CAS	東　正樹	66
Hydrophobized copper phyllosilicates in the hydrogenation of levulinic acid	Yu-Chuan Lin	National Cheng Kung University	鎌田 慶吾	70
Energy behavior of reinforced concrete shear walls	Zeynep Tuna Deger	Istanbul Technical University	河野　進	72
Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices	Zhe Qu	Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration	吉敷 祥一	74
All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell	Zhipeng Li	Zynergy Technology Incorporation	安井伸太郎	77

一般共同研究B

天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形抑制	赤津　隆	佐賀大学	若井 史博	79
$CsNdNb_2O_7$の誘電特性評価と第一原理計算による安定結晶構造探索	赤松 寛文	九州大学 工学研究院	大場 史康	82
電子誘電体RFe_2O_4の常温電気分極	池田　直	岡山大学 大学院自然科学研究科	安井伸太郎	85
拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発	石井　建	北海道大学 大学院工学研究院	吉敷 祥一	86
電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論	石田 邦夫	宇都宮大学 工学部	中村 一隆	89

セラノスティクス応用に向けた磁気ナノ微粒子の磁気特性解明	一柳 優子	横浜国立大学	川路　均	92
免震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究	犬伏 徹志	近畿大学	佐藤 大樹	95
触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証	岩越 万里	株式会社BrainGild	原　亨和	98
ペロブスカイト型酸化物中におけるカチオンのサイト選択置換とその安定性	植田 和茂	九州工業大学 大学院工学研究院	神谷 利夫	99
超高圧下で誘起されるトポロジカル電子系の相転移に関する研究	大村 彩子	新潟大学 理学部	笹川 崇男	101
アパタイト型化合物の負熱膨張特性の研究	岡　研吾	近畿大学 工学部応用化学科	東　正樹	103
低温用熱電変換材料候補物質M_4SiTe_4 (M = Ta, Nb)の単結晶合成	岡本 佳比古	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	104
シリカ系材料の構造・欠陥と物性	梶原 浩一	東京都立大学 大学院都市環境科学研究科	平松 秀典	106
種々の先進材料の高エネルギー密度計測分野への応用	糟谷 紘一	応用ながれ研究所 レーザー技術総合研究所	川路　均	107
層状バナジウムカルコゲナイドにおけるスピン軌道電荷複合秩序状態	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	110
トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究	金子 晋久	産業技術総合研究所	笹川 崇男	111
衝撃波を利用した超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明	川合 伸明	熊本大学 産業ナノマテリアル研究所	中村 一隆	112
アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案	木村　睦	龍谷大学 先端理工学部	神谷 利夫	114
レーザ指向性エネルギー堆積法によるハイエントロピー合金基WC粒子分散型複合材料の積層造形	國峯 崇裕	金沢大学 理工研究域	安井伸太郎	117
元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発	小林 斉也	株式会社 Future Materialz	東　正樹	119
透明低光弾性酸化物ガラスの電気伝導に関する研究	斎藤　全	愛媛大学 大学院理工学研究科	平松 秀典	121
高力ボルト接合による山形鋼筋かい接合部耐力に関する載荷実験	薩川 恵一	愛知工業大学	吉敷 祥一	122
α-Tiにおける格子間原子拡散の第一原理計算	設樂 一希	接合科学研究所	熊谷　悠	124
酸素フリー窒化ケイ素焼結体の熱的および力学特性評価	篠田　豊	宇部工業高等専門学校 機械工学科	若井 史博	126
実測データを用いた各種建築物の減衰モデルに関する研究	白山 敦子	徳島大学	佐藤 大樹	128
キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発	新谷　亮	大阪大学 大学院基礎工学研究科	真島　豊	131
鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響	髙瀬 裕也	室蘭工業大学	西村康志郎	133
メタン選択酸化反応用触媒の開発	高鍋 和広	東京大学 大学院工学系研究科	鎌田 慶吾	136

負熱膨張性微粒子による熱膨張制御技術の開発	竹中 康司	名古屋大学	東　正樹	138
セラミックス製造法に由来するミクロ―マクロ構造評価と機械的特性への影響に関する研究	田中　諭	長岡技術科学大学	若井 史博	141
アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上	谷　昌典	京都大学	河野　進	143
充填ゼオライト型化合物における新規圧電体の創出	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	大場 史康	146
実構造部材を想定した2面同時暴露による鉄筋コンクリート部材の劣化挙動の把握	塚越 雅幸	福岡大学 工学部建築学科	吉敷 祥一	147
急速充放電リチウムイオン電池に向けた誘電体―活物質ナノ積層正極膜の開発	寺西 貴志	岡山大学	安井伸太郎	150
室温駆動端電子トランジスタの開発	寺西 利治	京都大学	真島　豊	152
多元系化合物半導体材料の熱電特性	永岡　章	宮崎大学 工学部環境・エネルギー工学研究センター	安井伸太郎	154
バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析	中島 清隆	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	157
不揮発性磁気メモリのための$L1_0$-FePd規則合金/グラフェン-トンネル接合の極微構造解析	永沼　博	東北大学	安井伸太郎	160
有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現	中村 貴宏	東北大学 多元物質科学研究所	真島　豊	161
鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討	中村 孝也	新潟大学	西村康志郎	163
ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定	西山 宣正	住友電気工業株式会社	若井 史博	166
実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究	野瀬 嘉太郎	京都大学 大学院工学研究科	大場 史康	168
損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き部材の端部領域設計手法の確立に関する研究	日比野 陽	名古屋大学	河野　進	170
$BaTiO_3$系強誘電体におけるドメイン構造の解明	符　徳勝	静岡大学 工学部電子物質科学科	安井伸太郎	172
ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発	福地　厚	北海道大学	片瀬 貴義	173
合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究	古川 森也	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	176
酸化セリウム触媒の高機能化に関する研究	北條　元	九州大学 大学院総合理工学研究院	東　正樹	178
開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発	前田 匡樹	東北大学 大学院工学研究科	吉敷 祥一	180
高温･高圧印加による新規非平衡材料の創製と構造評価	正井 博和	産業技術総合研究所	東　正樹	182
合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究	松井 良太	北海道大学 大学院工学研究院	西村康志郎	185
高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発	松田 和浩	名城大学	佐藤 大樹	187

光触媒応用を目指した傾斜組成エピタキシャル薄膜	丸山 伸伍	東北大学	安井伸太郎	190
イオン交換による新規マグネシウム含有化合物の探索	三浦　章	北海道大学	東　正樹	182
異種元素添加硫化物ナノ結晶合成に向けた最適元素探索	村田 秀信	大阪府立大学	熊谷　悠	193
強誘電体/強弾性体におけるドメイン界面構造と機能特性	森　茂生	大阪府立大学 大学院工学研究科	東　正樹	195
新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価	矢野 力三	名古屋大学 未来材料・システム研究所	笹川 崇男	198
免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期・長時間地震動および風外乱による応答評価	山下 忠道	Dynamic Control Design Office 山下一級建築士事務所	佐藤 大樹	201
イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析	山本 春也	量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所	中村 一隆	203
遷移金属イオンを含む酸化物の電子物性	山本　孟	東北大学 多元物質科学研究所	東　正樹	204
コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料へ適用可能な糖吸着材の探索	山本 啓博	無臭元工業株式会社	原　亨和	206
ジルコニアナノ粒子の焼結緻密化に及ぼす加熱条件および電場の影響	吉田 道之	岐阜大学	若井 史博	207
鉄酸化物薄膜におけるらせん磁性の安定化とそのエネルギー効率の良い制御法の開発	和達 大樹	兵庫県立大学 大学院物質理学研究科	片瀬 貴義	208

一般共同研究C

銀ナノ粒子表面上のサレン錯体色素のXPS測定	秋津 貴城	東京理科大学	原　亨和	210
ミクロ細孔結晶構造を有する複合金属酸化物の創出と酸触媒反応応用	上田　渉	神奈川大学 工学部物質生命化学科	原　亨和	211
安価な粉末ケイ素から作製したケイ素セラミックスを土台にした３層構造をもつ自己発熱型CO_2吸収シート作製の試み	大石 克嘉	中央大学 理工学部応用化学科	真島　豊	212
触媒反応を用いたバイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検討	大久保明浩	群栄化学工業株式会社	原　亨和	215
放射光X線ナノCTによるセラミックスのマルチスケール焼結プロセスの解明	大熊　学	物質・材料研究機構	若井 史博	217
イオン液体を用いた金属酸化物ナノシートの合成と電気物性評価	勝又 健一	東京理科大学	東　康男	220
π共役系分子を用いた液晶の光配向制御	木下　基	埼玉工業大学	東　康男	223
2価のスズを含む新しいチタン酸塩の合成と特性評価	熊田 伸弘	山梨大学 大学院医学工学総合研究部	東　正樹	225
鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価	柴山　淳	電力中央研究所 地球工学研究所構造工学領域	河野　進	227
水平二方向載荷下における長孔を有する鉄骨造屋根定着部の力学的性状	島田 侑子	千葉大学 大学院工学研究院	吉敷 祥一	228
震災後火災を経験する各種鋼材の高温時性能評価	焦　瑜	東京都市大学	吉敷 祥一	231

Al-リッチFe_2O_3-Al_2O_3固溶体の低温熱容量と相転移現象	高井 茂臣	京都大学 大学院エネルギー科学研究科	川路　均	234
鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構	中野 達也	宇都宮大学	吉敷 祥一	235
強誘電性鉄酸化物の研究	濵嵜 容丞	防衛大学校 応用科学群応用物理学科	安井伸太郎	236
薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製	一杉 太郎	東京工業大学	東　正樹	237
生体信号解析におけるフィルタ設計に関する研究	松浦 康之	岐阜市立女子短期大学	東　康男	239
鋼構造制振建物におけるコンクリートスラブ有効幅に関する検討	松田 頼征	工学院大学	佐藤 大樹	240
高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果	宗像 文男	東京都市大学 理工学部	川路　均	243
液中レーザアブレーションによる機能性ナノ粒子生成と光学的応用	和田 裕之	東京工業大学 物質理工学院	中村 一隆	244

ワークショップ

バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ	田中　論	長岡技術科学大学	若井 史博	245
卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ	脇谷 尚樹	静岡大学	片瀬 貴義	248

共同利用研究に関わる既発表論文 251

共同利用研究に関わる特許 267

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
東　正樹（p.1）

特定研究（2020年度）

「巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立」

研究代表者：東　正樹（東京工業大学フロンティア材料研究所）

― 研究目的 ―

鉛やビスマスは典型元素でありながらPb^{2+}とPb^{4+}（Bi^{3+}とBi^{5+}）という電荷の自由度を持っており、3d遷移金属と組み合わせること、周期表の順番にしたがって系統的な価数の変化を示す。我々はこれまでに$PbCrO_3$が$Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$の、$PbCoO_3$が$Pb^{2+}_{0.25}Pb^{4+}_{0.75}Co^{2+}_{0.5}Co^{3+}_{0.5}O_3$の特徴的な電荷分布を持つこと、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$の電荷分布を持つ$BiNiO_3$を改質すると巨大な負熱膨張が起こることなどを明らかにしてきた。しかしながら、$PbFeO_3$の電荷分布は解明されていなかった。

― 研究成果・効果 ―

透過型電子顕微鏡、放射光X線回折、中性子回折によって$PbFeO_3$の結晶構造を詳細に調べた。その結果、ペロブスカイト型構造（一般式ABO_3）のAサイトに、Pb^{2+}とPb^{4+}が1:1で秩序配列した結晶構造（図1）を持っていることが明らかになった。Pb^{2+}とPb^{4+}が1:1で含まれることは、SPring-8のビームラインBL09XUでの硬X線光電子分光実験によって、鉄イオンがFe^{3+}であることはメスバウアー分光実験でも確認した。Pb^{2+}とPb^{4+}の配列は層状と岩塩型の中間で、これまでに見つかっていなかった特殊な形である。この特殊なPb^{2+}とPb^{4+}の秩序配列のために、周囲の環境の異なる2種類の鉄イオンが存在し、そのことが418Kで磁化の方向が変化するスピン再配列につながることを、第一原理計算で明らかにした。

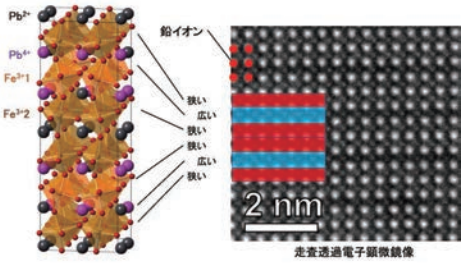


図1　$PbFeO_3$の結晶構造と、走査透過電子顕微鏡像の比較

X. Ye, J. Zhao, H. Das, D. Sheptyakov, J. Yang, Y. Sakai, H. Hojo, Z. Liu, L. Zhou, L. Cao, T. Nishikubo, S. Wakazaki, C. Dong, X. Wang, Z. Hu, H. Lin, C. Chen, C. Sahle, A. Efiminko, H. Cao, S. Calder, K. Mibu, M. Kenzelmann, L. Hao T., R. Yu, M. Azuma, C-Q. Jin, and Y-W. Long, Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide $PbFeO_3$, *Nature Communications* 2021, **12**, 1917.

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
大場 史康（p.3）

特定研究（2020年度）

「計算・データ科学による電子材料の機能解明と設計」

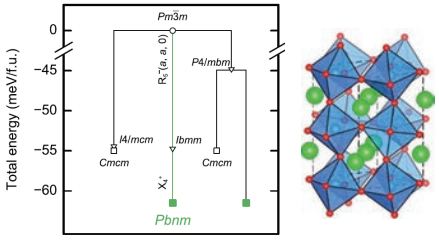
研究代表者：大場史康（東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所）

― 研究目的 ―

電子材料の真の理解と的確な設計には、機能の起源となる原子・電子スケールの構造まで掘り下げた考察が不可欠である。本課題では、最先端の計算・データ科学手法を駆使して、電子材料の原子・電子構造と機能の相関を解明することを目的とする。また、得られた知見をもとに新材料の設計・提案へと展開することを目指す。

― 研究成果・効果 ―

研究成果の一例として、アンチペロブスカイト複合アニオン化合物の結晶構造の予測例を右図に示す。バンドギャップを有し、八面体回転歪みを内包するM_3XN (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = P, As, Sb, Bi)物質群について、結晶構造・構造歪みや化学的傾向および電子構造・基礎物性の理論的検討を行った。その結果、八面体回転歪みによりマーデルングエネルギーが減少し、結晶が安定化すること、M_3XNの相安定性や八面体回転歪みの振幅がトレランスファクターにより記述できること等を明らかにした。また、Mg_3PNおよびSr_3PNについて、理論予測された電子・光学物性の観点から、可視光域の吸光・発光体への応用可能性を提案した。



第一原理格子動力学計算に基づいたアンチペロブスカイト複合アニオン化合物の結晶構造の予測（Mg_3PNの例）

発表論文：
1. Y. Mochizuki, H. J. Sung, A. Takahashi, Y. Kumagai, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 044601 (2020).
2. H. J. Sung, Y. Mochizuki, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 044606 (2020).
3. A. Takahashi, Y. Kumagai, J. Miyamoto, Y. Mochizuki, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 103801 (2020).

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
佐藤 大樹（p.5）

特定研究（2020年度）

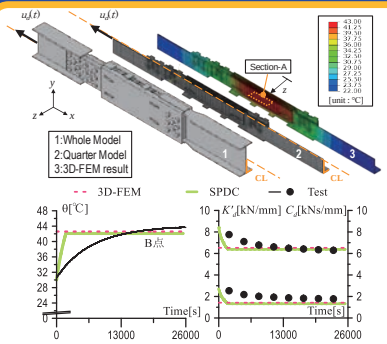
「繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築」

研究代表者：佐藤大樹（東京工業大学）

― 研究目的 ―

ダンパーには繰返しにより性能が変化するものもある。本研究課題では，建築構造設計のさらなる高度化を目指し，多数回の繰返しによるダンパーの性能変化を実験および解析により検討すると共に，その影響を考慮した建物応答の解析的検討を行う。

― 研究成果・効果 ―



3次元FEM（上段図）により粘弾性ダンパーを詳細にモデル化し，温度上昇（下段左図）だけでなくダンパー特性（下段右）を精度良く再現できる手法（3D-FEM)を構築した。また，定常時の熱伝導方程式を用いた簡便な計算式により，定常時の温度およびダンパー性能を評価できる手法を構築した。

本研究成果により，長周期地震動や台風など，継続時間の長い外乱に対して粘弾性ダンパーの性能低下を考慮した制振構造の高度化を実現できる。

発表論文・関連論文：奥田翔平，佐藤大樹，Dave M. Osabel：長時間風応答時の粘弾性ダンパーの動的特性変化の簡易予測，構造工学論文集，Vol.67B，pp.691-700，2021.3
奥田翔平，佐藤大樹，Dave M. Osabel：長時間加振時における実大複層粘弾性ダンパーの動的特性変化の簡易予測，日本建築学会大会学術講演梗概集，2021.9

国際共同研究A
Department of Physics, Renmin University of China
Hechang Lei（p.8）

International CRP 2020－Category A

Field-induced topological Hall effect and double-fan spin structure with a *c*-axis component in kagome antiferromagnetic compound YMn_6Sn_6

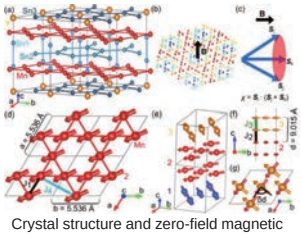
Project Coordinator Name: Hechang Lei
MSL Faculties: Toshio Kamiya

- Aims of Research -

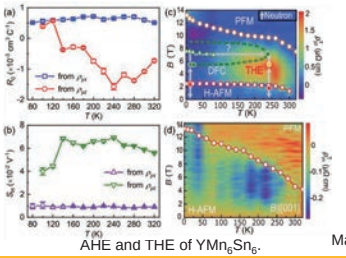
The original target of this project is exploration novel frustrated magnetic topological semimetals with exotic physical properties. Antiferromagnetic kagome metal YMn_6Sn_6 with T_N ~ 359 K is a good candidate to study this issue. We synthesize YMn_6Sn_6 single crystals by Sn flux method. Then study the AHE and THE by magnetotransport measurements. More importantly, combined with neutron diffraction, we map out the phase diagram of $\rho_{yz}^{T}(B)$ and magnetic transitions to further study the origin of THE.

- Results -

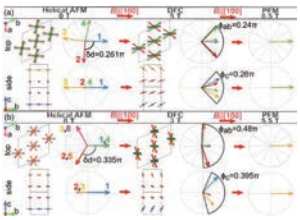
Kagome metal YMn_6Sn_6 shows a THE with in-plane magnetic field near room temperature, neutron diffraction results demonstrate that the observed THE is related to the field-induced DFC magnetic structure. Such a structure can only happen when the long range *c*-axial AFM exchange couplings are comparable with the in-plane ones. In addition, a large intrinsic AHE and anisotropic carrier type under different field directions have been observed in the fully polarized PFM state. These results indicate that, in addition to spin skyrmions, THE can also be induced from a uniform canted magnetic structure in a centrosymmetric lattice.



Crystal structure and zero-field magnetic structure of YMn_6Sn_6.



AHE and THE of YMn_6Sn_6.



Magnetic structure of YMn_6Sn_6 at 2K and 240K.

国際共同研究A
University of St Andrews
Phil D.C. King（p.12）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No. 48

International CRP 2020－Category A

Exploration of Novel Quantum Materials

Project Coordinator Name：Phil D.C. King (University of St Andrews)

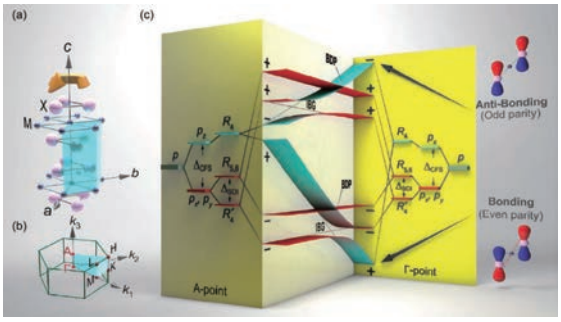
MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

We have demonstrated the concept of single orbital-manifold band inversions occurring along high-symmetry lines in topological electronic materials, which stabilizes multiple bulk and surface Dirac fermions [1]. In this work, we further studied the fundamental mechanisms driving the formation of kz-mediated topological ladders in the context of the 1T-structured transition metal dichalcogenides (TMDs).

- Results -

Figure illustrates the energetic hierarchy of the *p*-orbital-derived energy levels in TMDs at the Γ and A points of the Brillouin zone, for the relevant D3d octahedral symmetry, showing how the combination of crystal field splitting (CFS), spin orbit interaction (SOI), and bonding-anti-bonding splitting leads to multiple band crossings along Γ-A direction; some protected by rotational symmetry forming a bulk Dirac point (BDP) and some gapped by SOI, resulting in a local band gap with inverted parity (IBG).



Web page: https://www.st-andrews.ac.uk/physics/condmat/arpes/index.html

[1] M.S. Bahramy, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al*., Nature Materials **17**, 21 (2018).
[2] O.J. Clark, K. Okawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al*., Electron. Struct. **1**, 014002 (2019).

国際共同研究B
Technical University of Civil Engineering Bucharest
Andreea CASUTA（p.14）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.220

International CRP 2020－Category B

Enhancing seismic behavior of timber structures

Project Coordinator Name：Andreea Casuta

MSL Faculties: Associate Prof. Shoichi Kishiki

- Aims of Research -

The purpose of the project is to share information on the seismic behavior of timber structures researched in both Romania and Japan and to exchange successful practices applied for such structures for seismic resistance. Besides that, future collaboration is wanted, and for this purpose a project proposal was made, with Romanian UTCB as coordinator, and with Tokyo Institute of Technology as partner institution.

- Results -

The project proposal contains three other partners: University Grenoble Alpes (French), University of Minho (Portuguese) and the Buzau municipality (Romanian).
The proposed project is submitted under the work program H2020-LC-GD-2020 addressing the call “Building a low-carbon, climate resilient future: Research and innovation in support of the European Green Deal”, with the challenge to create a network of Centers of Excellence for Sustainable Traditional Buildings in the participating EU countries (Romania, France, Portugal), competent and capable to engage the rural areas on a strategically innovative path, based on the integrated competences created within the Teaming for Excellence between universities and local administration.
In this project (if successful), Tokyo Tech will have the advisor role, and will help the project team (UTCB) with the structural evaluation and experimental phase, including the acquisition part of the testing equipment.

国際共同研究B
University of Wyoming
David Mukai（p.17）

International CRP 2020—Category B

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipators

Project Coordinator Name: **David Mukai (University of Wyoming)**

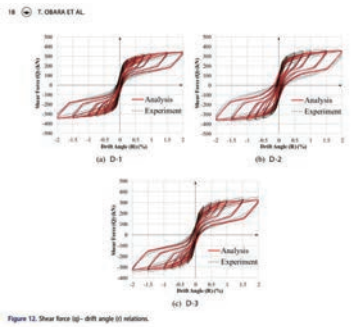
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The aims of this research are to develop and calibrate a numerical model for rocking concrete walls with energy dissipaters and apply this model to evaluate damage in earthquakes.

- Results -

The team was able to develop the numerical model, calibrate it, use it to model structures, and finally evaluate limit states of rocking concrete walls with dissipaters.



Taku Obara , Susumu Kono & David Mukai (2020): Damage Evaluation and Limit States of Rocking Concrete Walls with Energy Dissipaters, Journal of Earthquake Engineering

https://doi.org/10.1080/13632469.2020.1835748

国際共同研究B
National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University
Dragana Popović（p.18）

International CRP 2020—Category B

Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems

Project Coordinator Name: **Dragana Popović (Nat. High Mag.Field Lab.)**

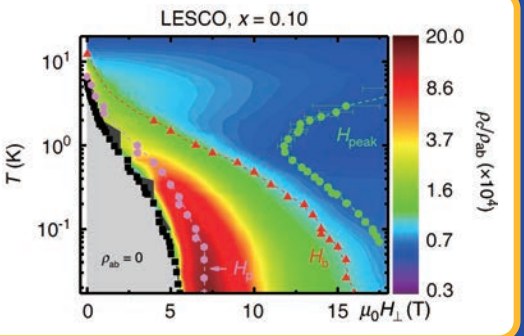
MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

In underdoped cuprates, the interplay of the pseudogap, superconductivity, and charge and spin ordering can give rise to exotic quantum states, including the pair density wave (PDW), in which the superconducting (SC) order parameter is oscillatory in space. The purpose of this study is to test the interlayer frustration, the crucial component of the PDW picture.

- Results -

We perform transport measurements on charge- and spin-stripe-ordered $La_{1.7}Eu_{0.2}Sr_{0.1}CuO_4$ and $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ in perpendicular magnetic fields ($H_\perp$), and also with an additional field applied parallel to CuO_2 layers ($H_{//}$). We detect several phenomena predicted to arise from the existence of a PDW, including an enhancement of interlayer SC phase coherence with increasing $H_{//}$. These data also provide much-needed transport signatures of the PDW in the regime where superconductivity is destroyed by quantum phase fluctuations.



[1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 11, 3323 (2020).
[2] Z. Shi, P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović, Science Advances **6**, eaay8946 (2020).

国際共同研究B
Universidad de Sonora
Francisco Brown（p.20）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.2

International CRP 2020－Category B

$InABO_4$ (A: trivalent cation element, B: divalent cation element) having the spinel structure at elevated temperatures under high pressure

Project Coordinator Name: Francisco Brown (Universidad de Sonora, Mexico)

MSL Faculties: Masaki Azuma

Summary:

$InFeZnO_4$, $InGaCoO_4$ and $InGaMgO_4$ were synthesized at 1300 ºC in air. $InFeCuO_4$ was obtained at 1100 ºC in air. The heating period was (3+3) days for each compound. They have the $YbFe_2O_4$ type structure. Next, the $InFeZnO_4$, the $InGaCoO_4$, $InFeCuO_4$ and the $InGaMgO_4$ were heated under P=6 (GPs) at T=1100 (ºC) and heating period (minute)=30 (minute). In the $InFeZnO_4$ and the $InGaCoO_4$, the spinel phases were formed with some amount of impurity. In the $InGaCuO_4$, a liquid phase appeared. In the case of the $InGaMgO_4$, there exists a small amount of impurity phase with the spinel phase having a(A)=8.571. The lattice constant is nearly equal to the averaged value of those of In_2MgO_4 and Ga_2MgO_4. We concluded, the $InGaMgO_4$ has an inversed spinel structure.

国際共同研究B
Institute of Engineering, Tribhuvan University
Gokarna Bahadur Motra（p.22）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.210

International CRP 2020－Category B

Retrofit of High-rise RC Buildings in Nepal

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra

MSL Faculties: Prof. Susumu Kono

- Aims of Research -

The main aim of the project is to evaluate the effectiveness of conventional strengthening techniques for high-rise buildings. Evaluate the possibility of using energy dissipative devices in high-rise buildings in Nepal

- Results -

Model-1 consists of the high-rise building with infill masonry walls. Model-2 consists of the high-rise building with RC shear walls at strategic locations. Model-3 consists of the high-rise building with viscous dampers at strategic locations. Model-5 consists of the high-rise building with friction dampers at strategic locations. Fundamental frequency of vibration at different cases, top storey's displacement, base shear and inter-storey drifts will be evaluated and compared. Effectiveness of using energy dissipative devices shall be evaluated based on fundamental frequency of vibration, top storey displacement, basem

shear and inter-storey drifts at different cases.

国際共同研究B
University of Peradeniya
H.A.D. Samith Buddika（p.23）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.206

International CRP 2020－Category B

Multi-spring model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures

Project Coordinator Name : Dr. H. A. D. Samith Buddika

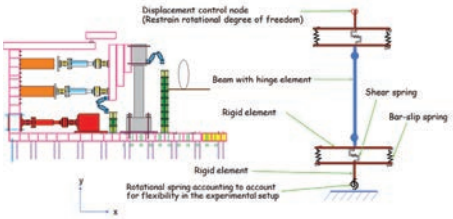
MSL Faculties : Prof. KONO Susumu

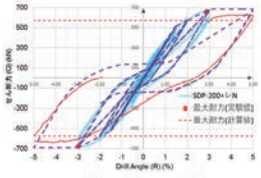
- Aims of Research

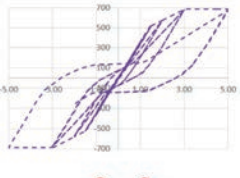
To develop a multi-spring macro model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures and validate with the full -scale

- Results -

A beam with hinge element is used to represent the beam concrete region. Bar-slip spring is used to model the reinforcement bar. Shear spring is used to model the shear stiffness of the beam. A rotational spring is used to account for flexibility in the experimental setup. The beam specimen is subjected to reverse cyclic loadings. Comparison of experimental results versus analytical results showed good agreement. Based on the further analysis the energy dissipation of the numerical model is due to nonlinear behavior of the concrete. Reinforcement steel behaved mainly elastic. Similar results are obtained for other specimens. Based on the results obtained the model is particularly suitable for simulating the response of concrete buildings in which slippage of longitudinal bars are significant under lateral loads.







Undergraduate Thesis to be published in 2021, Faculty of Engineering, University of Peradeniya, Sri Lanka

国際共同研究B
中央研究院（台湾）應用科學研究中心
畑中 耕治（p.26）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.55

国際研究B（2020年度）

「水からのX線/テラヘルツ波増強を目指したレーザープラズマのコヒーレント励起」

研究代表者：畑中耕治（中央研究院應用科學研究中心）

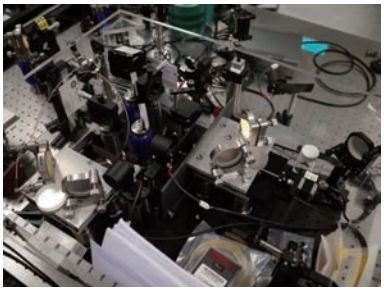
共同研究対応教員：中村一隆

ー 研究目的 ー

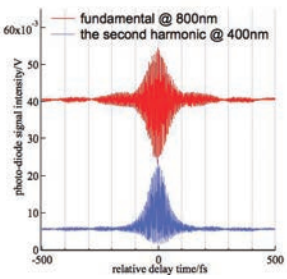
前年度に実施した予備実験で得た知見を元に精密干渉光学系を組み上げ、実際に水膜を対象としたダブルパルス照射実験を行い、プラズマ生成・緩和を通じて発生するX線の挙動を明らかにし、比較的大きなビーム径を有する高強度レーザーを用いる際の問題点を見い出すことを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

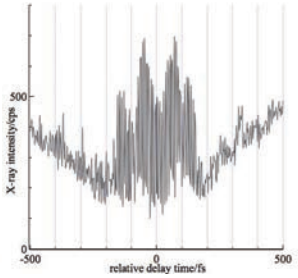
ダブルパルス励起のための精密干渉系



基本波/2倍波発生



X線発生



関連論文：H. Huang, T. Nagashima, T. Yonezawa, Y. Matsuo, S. H. Ng, S. Juodkazis, K. Hatanaka, Appl. Sci., 10, 2031 (2020), doi:10.3390/app10062031.
H. Huang, S. Juodkazis, E. G. Gamaly, T. Nagashima, T. Yonezawa, K. Hatanaka, (2021), under review.

国際共同研究B
State University of New York at Binghamton
In-Tae Bae（p.29）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.69

International CRP 2020－Category B

Growth mechanism study on epitaxial $BiFeO_3$ grown on $LaSrAlTaO_3$ single crystal

Project Coordinator Name: **In-Tae Bae (State University of New York at Binghamton)**

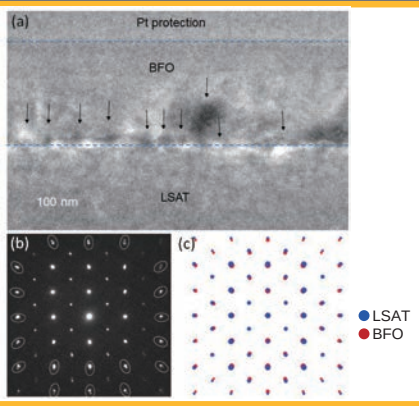
MSL Faculties: Shintaro Yasui

- Aims of Research -

This project aims to elucidate the role of ~2.8 % misfit strain that $LaSrAlTaO_3$ (LSAT) single crystal provides to epitaxially grown $BiFeO_3$ (BFO) overlayer in terms of (1) crystal structure change and (2) BFO domain structure. This will eventually provide a solid clue for us to be able to control the ferroelectric and magnetic properties of BFO through epitaxial lattice strain.

- Results -

An epitaxial BFO film was grown on (100) LSAT substrate by using ultrahigh vacuum radio frequency sputtering at 550 °C growth temperature.
Cross-sectional TEM image shown in (a) exhibits misfit dislocations as denoted by arrows. Selected area diffraction pattern acquired from an area including both BFO and LSAT as shown in (b) reveals the characteristic of relaxation of misfit strain as proved in the structure factor calculation based on unstrained BFO and LSAT as shown in (c).
Further study using x-ray reciprocal lattice space mapping is needed to obtain information about ferroelectric domain structure in the epitaxial BFO film.



国際共同研究B
Institut Teknologi Bandung
Iswandi Imran（p.31）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.212

International CRP 2020－Category B

Improving the Performance of R/C Structures with the Use of Seismic Isolation System

Name: **Iswandi Imran (Institut Teknologi Bandung)**

MSL Faculties : Susumu Kono

- Aims of Research -

This project aims to compare seismic performance of conventional fixed-base building with DCFP (Double Concave Friction Pendulum) base-isolated buildings under the same design code and seismic excitations (as the first stage of the study); and later to find the optimal design for DCFP bearings regarding the types of friction and bearing arrangements (as the second or final stage).

- Results -

In this research, a 40m tall, 10-story reinforced concrete building with a square plan of 30m is used as the reference structure for case study. The structure is designed as an office building located in Jakarta, the capital city, which is classified as Risk Category II and the site class SD (medium soil) according to the Indonesian Building Code (with R=7). The findings from this research:

1. Base-isolated building with DCFP bearing has better seismic performance compared to the conventional fixed-base building under the maximum considered earthquake (MCE) of Jakarta. The improvement of seismic performances is observed in the form of reductions of base shear force, top-story acceleration, amplification ratio and interstory drift ratio.
2. Structural performance based on formation of plastic hinges under the maximum considered earthquake (MCE) reveals that base-isolated buildings has the level of fully operational (FO) which is a significant performance improvement compared to Life Safety (LS) of the fixed base building.

国際共同研究B
Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics
Jianbo HU（p.34）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.54

International CRP 2020—Category B

Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids

Project Coordinator Name: **Jianbo HU (China Academy of Engineering Physics)**

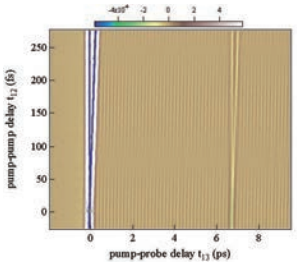
MSL Faculties: Kazutaka NAKAMURA :

- Aims of Research -

The aim of this project is to elucidate the ultrafast dynamics of optical phonons in inorganic materials, such as polar semiconductors, wide bandgap materials and oxides within picosecond time range using femotosecond infrared pulses.

- Results -

we performed the coherent control of the zone folded transverse acoustic (FTA) phonons in 4H-SiC using a pair of phase-locked femtosecond pulses.
Figure shows a 2D map of the transient. Along a pump-robe delay (t_{13}: horizontal axis), we can see the 6-THz coherent oscillation due to the photo-induced FTA phonons. By changing a pump-pump delay (t_{12}: vertical axis), the phonon intensity is enhanced or suppressed at integer or half-integer multiple of the vibrational period, respectively.



2D map of the transient reflectivity from 4H-SiC with double pulse excitation.

国際共同研究B
EPFL, Switzerland
Katrin Beyer（p.36）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.205

International CRP 2020—Category B

International database on bi-directional tests on RC core walls

Project Coordinator Name: **Prof. Katrin Beyer, EPFL, Switzerland**

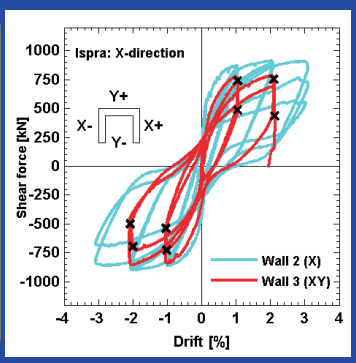
MSL Faculties: Prof. Susumu (Sam) Kono

- Aims of Research -

The aim of the research is to establish a catalogue of laboratory tests on bi-directional tests on RC walls. While such databases exist for uni-directional tests, it has yet to be established for bi-directional tests. All relevant data (cross sections, boundary conditions, force-displacement hysteresis) will be made publically available where possible.

- Results -

Our understanding of the seismic response of RC walls is largely based on findings from quasi-static cyclic tests, which allow to study the damage evolution in a systematic way. However, the large majority of these tests have been conducted as uni-directional tests and it is therefore important to understand in which aspects results from uni-directional tests differ from those of bi-directional tests. Tests on planar and non-planar walls showed that the stiffness is not significantly affected by bi-directional loading. For planar walls the strength is also rather independent of the load path while for non-planar walls the load path has an effect on the strength that is attained in the two principal directions.



国際共同研究B
University of Auckland
Kenneth J. Elwood（p.39）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.209

International CRP 2020－Category B

Assessment procedure for residual capacity of earthquake-damaged reinforced concrete buildings

Project Coordinator Name: Kenneth J. Elwood, University of Auckland, NZ

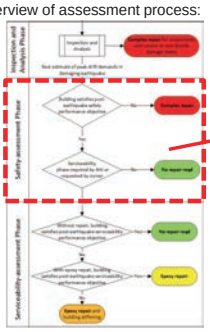
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

- Develop an assessment process to determine if an earthquake-damaged building needs to be repaired.
- Determine triggers for repair, either visual damage states, peak deformation demands or LCF limits.
- Estimate performance of earthquake-damaged building in service level earthquakes.

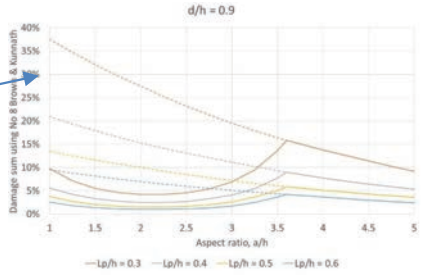
- Results -

Overview of assessment process:



Safety-Assessment phase (ductile frame):

Typical result of low-cycle fatigue check:



国際共同研究B
University of Washington
Marc O. Eberhard（p.42）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.211

International CRP 2020－Category B

EFFECT OF LOADING DIRECTION ON SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS

Project Coordinator Name: Marc Eberhard, University of Washington

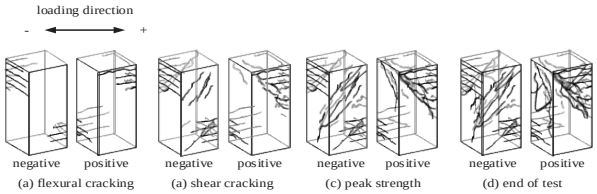
MSL Faculties: Professor Susumo Kono

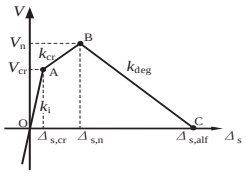
- Aims of Research -

A shear model will be modified to apply to deformation histories that are more general than the existing models. In particular, the methodology will be applied to columns that are deformed in direction other than their principal axes.

- Results -

Based on experimental results, a model is being developed to describe the shear force-deformation curve for reinforced concrete columns subjected to deformation that are not necessarily parallel to one of the column faces.





国際共同研究B
University of Naples Federico II
Marco Di Ludovico（p.44）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.204

International CRP 2020—Category B

Post-earthquake damage evaluation of RC columns reparability and residual capacity

Project Coordinator Name: **Marco Di Ludovico** **(University of Naples Federico II (Italy))**

MSL Faculties: Susumu Kono:

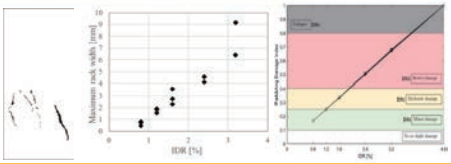
- Aims of Research -

The present project aims at the definition of a framework for assessing the residual capacity and the reparability of reinforced concrete (RC) structures in the aftermath of an earthquake. A methodology for the seismic damage quantification for existing RC columns has been developed in correlation with the variation of damage indicators (period elongation, stiffness degradation, residual drift, crack width).

- Results -

The first method for the seismic damage quantification has been preliminary applied on a dataset of RC columns with geometry and details typical of low-code structures, for a total of 1215 elements. Lower bounds (i.e., 16th percentile) of the distribution for each damage indicators have been computed to build the correlation matrix between changes in damage indicators for each identified seismic damage level for the dataset of column analysed. The correlation among damage levels, Interstorey Drift Ratio (IDR), period elongation, lateral stiffness degradation and residual drift ratio.
Preliminary results from the digital image processing are also derived for an RC column experimentally tested under quasi-static cyclic loading. At the end of each cycle, the IDR has been correlated with the maximum residual crack width.

	PERIOD ELONGATION	STIFFNESS DEGRADATION	RESIDUAL DRIFT RATIO
DAMAGE LEVEL	16th percentile	16th percentile	16th percentile
Minor	4%	12%	0.04%
Moderate	17%	39%	0.17%
Severe	40%	67%	0.75%
Complete	62%	83%	1.88%



国際共同研究B
National Technical University of Athens
Marina L. Moretti（p.47）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.201

International CRP 2020—Category B

Strengthening of Reinforced Concrete Columns with Sparsely Spaced Stirrups through Fiber Reinforced Polymer Jacketing to avoid Buckling of the Longitudinal Reinforcement

Project Coordinator Name: **Marina L. Moretti (National Technical University of Athens)**

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

This projects aims to explore the potential of using fiber reinforced polymer (FRP) jackets to strengthen existing reinforced concrete (RC) columns with inadequate transverse reinforcement against buckling of the longitudinal reinforcement. Another objective is the assessment of existing design models regarding their potential to predict the compressive strength of RC columns with sparsely spaced stirrups.

- Results -

Experimental results have been assembled from the literature, on the behavior of RC columns, as well as RC columns strengthened and repaired through fiber reinforced polymer jackets (FRP) subjected to axial compression. FRP-confined RC columns with a broad variety of characteristics have been included. Reliable existing design models have been sought and applied to predict the test results of the specimens of the database. The potential of the models to predict the effect of buckling of the longitudinal reinforcement on the axial compressive strength has been studied. Preliminary results demonstrate that FRP jackets considerably enhance the axial strength of RC columns with inadequate transverse reinforcement. Furthermore, repair of RC columns with buckled longitudinal reinforcement seems to be feasible, by replacing the crushed concrete through fiber reinforced structural cement-based repair mortar and subsequently by application of FRP jackets.

国際共同研究B
Institute of Engineering, Tribhuvan University
Maskey Nath Prem（p.49）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.207

International CRP 2020－Category B

Revised Building Code NBC 105: 2019 Seismic Design of Buildings in Nepal

Project Coordinator Nam: Prem Nath Maskey (Institute of Engineering)

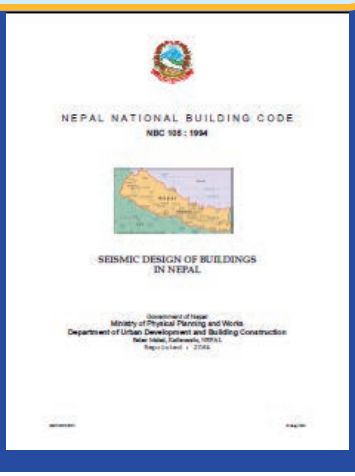
MSL Faculties:Susumu Kono

- Aims of Research -

The Project aimed at achieving the enhancement of the seismic code for building design in Nepal by learning the chronological development of Japanese ways of designing and regulating in the seismic codes and standard laws. The safety of people and mitigation of large damages during large earthquakes have been the key words of Japanese regulations.

- Results -

The study had facilitated in identification of the principles and strong base for formulating the seismic/structural design approach conducive to the typology of buildings and environment of Nepal. The interaction in Japan was supposed to facilitate in developing the updated form of the seismic code at par with any other international code. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Code and the rational ways to enhance it.



国際共同研究B
忠南大学校　建築工学科
南　正樹（p.51）

フロンティア材料研究所　共同利用研究 No.213

国際研究B（2020年度）

「繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発」

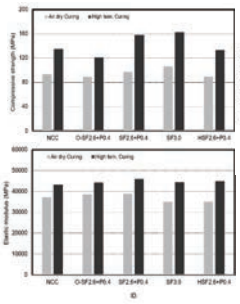
研究代表者：南　正樹（韓国 忠南大学校 建築工学科）

共同研究対応教員：河野 進

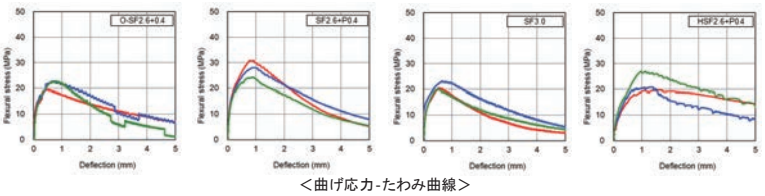
ー 研究目的 ー

本研究では、さまざまな産業副産物と廃棄資源の有効活用技術とUHPCの製造及び活用範囲を考慮したテーマである。超高性能コンクリート（Ultra High Performance Concrete, 以下UHPC）の開発のための基礎的な研究として材料物性を把握するための実験を行う。環境対応型UHPCに対する基礎資料の確保のために、施工性、圧縮強度、曲げ性能などについて検討する。

ー 研究成果・効果 ー



＜養生条件にる圧縮強度と弾性係数＞



＜曲げ応力-たわみ曲線＞

- 結合材の種類、繊維混入条件と養生条件に応じたUHPCの各種力学性能の検討を通じて目標性能を達成するための適切な配合条件を導出し、材料性能を改善するために追加的に検討する必要があるさまざまな影響因子を確認した。
- 有機繊維を活用したUHPCにおいて、混入繊維の構成割合、物理的性質、形状などがUHPCの力学特性に及ぼす影響についてデータを確保した。また、このような混入繊維とコンクリートマトリックスの相関関係の明確化のためにさらに検討されるべき事項を導出することができた。
- 産業副産物を活用したUHPCの配合設計の可能性を確認し、養生条件による影響を明確にした

発表論文：J.Nam et al.: Impact resistance, flexural and tensile properties of amorphous metallic fiber-reinforced cementitious composites according to fiber length, Construction and Building Materials, Vol. 271, 121872, 2021.2
その他，大会論文発表2件（韓国建設循環資源学会-2020.11，韓国建築施工学会-2020.11）

国際共同研究B
School of Engineering, University of Edinburgh
Rafik Taleb（p.54）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.235

International CRP 2020－Category B

Development of New Reinforced Concrete Wall System

Project Coordinator Name：Rafik Taleb (University of Edinburgh)

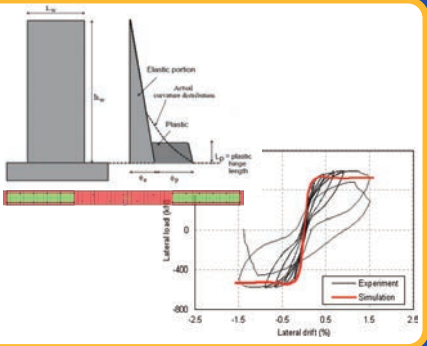
MSL Faculties: Taku OBARA

- Aims of Research -

The aim of this research is to evaluate fiber-based model in predicting the backbone curves and the ultimate displacement capacity for previously tested RC structural walls with comparison of 2D and 3D FE analusis. An analytical approach to estimate the ultimate displacement capacity or RC walls with confined boundaries was also proposed and validated based on experimental and fiber-analysis results.

- Results -

The fiber model based on the plastic hinge length and moment-curvature analysis present an easy and interesting alternative for FE method for simulating the envelop response curve for RC walls with confined boundaries.
An analytical approach was proposed to estimate the ultimate displacement of RC structural walls relating the ultimate displacement capacity to main key design parameters The accuracy of the proposed equation was verified with experimental data and results of fiber analysis. Although the proposed equation did not evaluate the experimental ultimate displacement with high accuracy, it would give a conservative estimates.



国際共同研究B
S. N. Bose National Centre for Basic Sciences
Tanusri Saha-Dasgupta（p.57）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.63

International CRP 2020－Category B

Understanding Unusual Magnetic Oxides

Project Coordinator Name：Tanusri Saha-Dasgupta (S.N.Bose Centre, India)

MSL Faculties: H. Das, M. Azuma

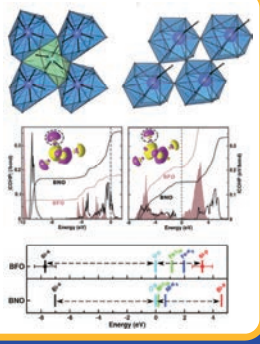
- Aims of Research -

To understand the interplay between breathing distortions and polar instability in transition metal perovskites with active A-sites like Bi or Pb.

- Results -

While $BiNiO_3$ or $PbCrO_3$ exhibit breathing distortion with checkerboard pattern of compressed and expanded Bi/PbO_{12} Polyhedra, in case $BiFeO_3$ or $PdVO_3$ off-centric movement Of A cation in the polyhedral cage is observed (see top panel of the Fig.).

Through calculated Wannier functions, crystal hamiltonian Orbital population (COHP) and Bi/Pb, Ni/Fe and O energy positions (see Fig) it was established that the preference of one distortion over another is dictated by O-2p-A-6p Hybridization, positioning of O 2p being dictated by B-O hybridization.



国際共同研究B
The University of British Columbia
Tony T.Y. Yang（p.60）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.208

International CRP 2020 －Category B

Development of innovative dampers for seismic applications, Name：Tony T.Y. Yang (The University of British Columbia) MSL

Faculty：KONO Susumu

Aims of Research

The aim of the research is to develop high performance metallic damper for earthquake engineering applications. Upon successful implementation, this research will facilitate high-performance earthquake-resilient buildings to be construction in Canada, Japan and elsewhere.

In this research, a simple metallic damper, named Honeycomb Structural Fuse (HSF), is proposed. HSF offers many advantages: 1) The use of the welded wide flange sections makes the HSF very easy to be fabricated into any shapes; 2) the use of the welded plate as the web of the HSF makes the HSF very stiff and very efficient to dissipate stable earthquake energy; 3) HSF is designed to be easily replaceable, hence making the structure equipped with HSF more resilient towards future earthquakes. In this research, detailed experimental testing was conducted. The result shows that the newly proposed HSF has stable energy dissipation capacity, where HSF can be used as a cost effective and efficient metallic damper.

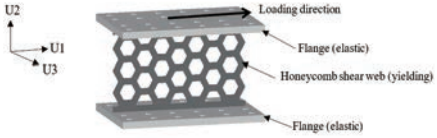


Figure 1: Concept of HSF

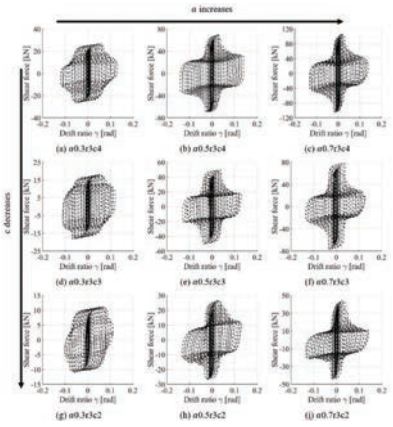


Figure 2: Force-deformation response of HSF

国際共同研究B
Dalian University of Technology
Yao CUI（p.63）

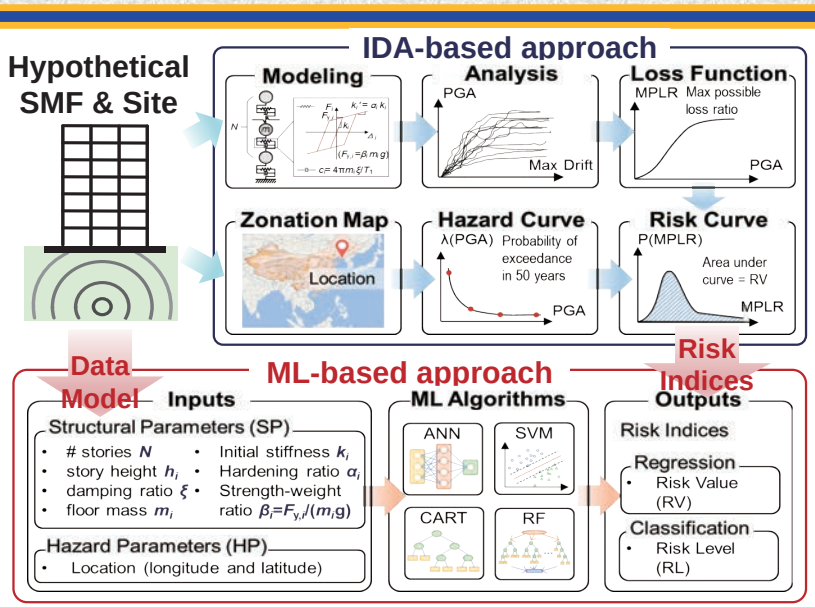
Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.216

International CRP 2020－Category B

Machine Learning-Based Fast Seismic Risk Assessment of Steel Moment Frame Office Buildings

Project Coordinator Name：Yao Cui (Dalian University of Technology)

MSL Faculties: Shoichi Kishiki;



国際共同研究B
Insititute of physics, CAS
Youwen Long（p.66）

International CRP 2020－Category B

High-pressure synthesis and possible negative thermal expansion study of ferroelectric oxide $CaFe_3Ti_4O_{12}$

Project Coordinator Name：Youwen Long (Insititute of physics, CAS)

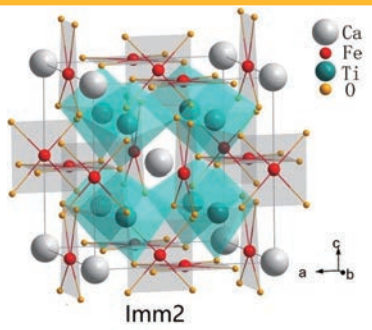
MSL Faculties：Masaki Azuma

- Aims of Research –

The aim of this project is applying high pressure and high temperature conditions to prepare high-quality $CaFe_3Ti_4O_{12}$ samples, investigating the detailed structural and physical properties especially the magnetic, dielectric, and ferroelectric properties, and then finding the possible negative thermal expansion coupled with the ferroelectric polarization.

- Results –

High-quality $CaFe_3Ti_4O_{12}$ perovskite samples with a good single phase were obtained. On the basis of SXRD data, the space group of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ was determined to be Im-3 at room temperature and polarized Imm2 at 100 K. The ferroelectric hysteresis loop proved the existence of ferroelectric polarization at the polarized phase. Furthermore, we collected XRD data at different temperatures, and found that the thermal expansion coefficient suddenly decreased below 110 K, which might couple with the ferroelectric polarization.



Imm2

国際共同研究B
National Cheng Kung University
Yu-Chuan Lin（p.70）

International CRP 2020－Category B

Hydrophobized copper phyllosilicates in the hydrogenation of levulinic acid

Project Coordinator Name：Yu-Chuan Lin

MSL Faculty: Keigo Kamata

- Aims of Research -

The aim of this study is to develop hydrophobic Cu catalysts derived from copper phyllosilicate, and applied them in the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone. The most effective catalyst can be recycled for more than three times with little deactivation (less than 5%) for a high conversion and GVL yield.

- Results -

A reduction-silylation-reduction method was developed to synthesize hydrophobic Cu catalysts derived from Cu phyllosilicates (CuPS). Triethoxy(octyl)silane (OTS) was used as the coupling agent. The OTS-grafted, reduced CuPS catalysts were applied in the hydrogenation of levulinic acid (LA) to γ-valerolactone (GVL). The most promising catalyst was synthesized by reducing CuPS at a high temperature (350 ^{o}C for 3 h), followed by OTS-grafting, and then by repeating the previous reduction step. High LA conversion (95.7%), GVL yield (85.2%), and stability (3 cycles with a 7.5% loss of initial activity) were obtained at a mild reaction condition (130 ^{o}C with a H_2 pressure of 12 bar). A high reduction temperature not only leads to a low oxidation state of Cu species but also suppresses the formation of silylation-induced acids. Moreover, the intrinsic activity of a reduced CuPS catalyst was nearly intact after subjecting to silylation and the second reduction treatment.

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c17612

国際共同研究B
Istanbul Technical University
Zeynep Tuna Deger（p.72）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.202

International CRP 2020－Category B

Energy behavior of reinforced concrete shear walls

Project Coordinator Name：Zeynep Tuna Deger (Istanbul Technical University)

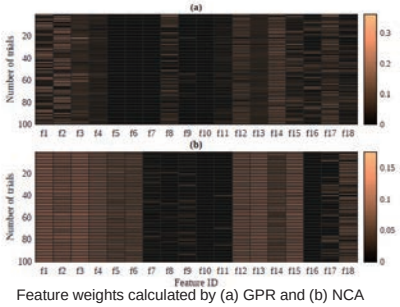
MSL Faculties :Susumu Kono

- Aims of Research -

This research focuses on energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls. The most influential wall design parameters on energy dissipation capacity will be assessed and a machine learning based predictive equation will be developed to estimate the energy dissipation capacity of RC shear walls. The proposed equations will be valuable in energy-based seismic design of shear wall buildings as the capacity will be easily calculated and available to be used once the input energy (demand) is known.

- Results -

- A machine learning method, namely: High Dimensional Model Representation (HDMR)), was used to investigate the most influential wall design parameters (e.g., material properties, reinforcement details) on energy dissipation capacity of shear walls, as well as to develop predictive models to estimate energy dissipation capacity.
- The ability of the proposed model to make robust and accurate predictions is validated based on unused data with prediction accuracies (the ratio of predicted/actual values) close to 1.00 (where 1.00 means perfect match) and high coefficient of determination values (R^2>0.90).



Feature weights calculated by (a) GPR and (b) NCA based on 100 training-test trials

国際共同研究B
Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration
Zhe Qu（p.74）

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.221

International CRP 2020－Category B

Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices | Project Coordinator Name： Zhe Qu

MSL Faculties: Shoichi Kishiki

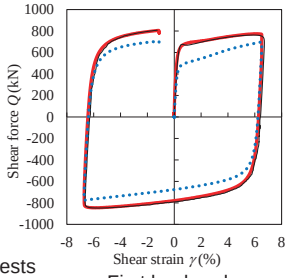
- Aims of Research -

Instead of the planned test for the year of 2020, which was affected by the pandemic, we aimed at the development and calibration of a one-dimensional rheological model to simulate the dynamic effect on the hysteresis of steel dampers, which provides basis for further investigation.

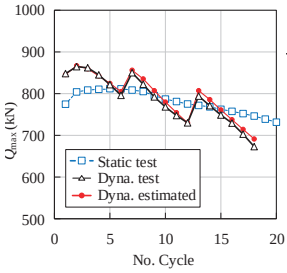
- Results -

The dynamic effect is modelled by a nonlinear dashpot in the one-dimensional rheological model, whose stress is the addition of a rate-dependent and a temperature-dependent terms. The results of a previous test were used to calibrate the parameter of the dashpot in a two-step procedure.

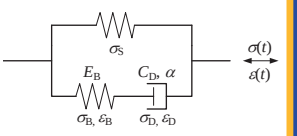
Dynamic loading tests on shear dampers



First load cycle



Subsequent load cycles



$$\tau_D = C_D \dot{\gamma}^{\alpha} + \mathrm{sgn}(\dot{\gamma}) F(T)$$

$$C_D = 0.6^{(\Sigma|d\gamma|-6)} + 10$$

$$F = 0.39(T - 20) \geq 0$$

1D rheological model

国際共同研究B
Zynergy Technology Incorporation
Zhipeng Li（p.77）

International CRP 2020－Category B

All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell

Project Coordinator Name : Zhipeng LI
MSL Faculties: Shintaro YASUI

- Aims of Research -

In order to push forward SOFC applications, one key approach is to reduce the operating temperature of traditional SOFC, and to develop new intermediate-temperature SOFC, which can work at 500 – 800 ºC. One promising and efficient way is to reduce the thickness of electrolyte, resulting in the developing of thin film SOFC in recent years. Therefore, in this research program, we try to use thin film technique to develop all solid state thin film SOFC devices. The pulsed laser deposition (PLD) has been widely used as the robust and efficient thin film technique in energy-related materials systems, such as lithium ion battery. We thereby try to apply this technique to be used for thin film SOFC fabrication in order to develop high quality thin film SOFC devices.

- Results -

First of all, we designed the all state thin film SOFC structure as layer by layer deposition. We use the mixture compound as the substrate. The electrolyte material is Gd doped ceria (GDC), and the anode material is the mixture of Ni and GDC. Therefore, we use the mixture of Ni-GDC as the substrate. Subsequently, the anode, electrolyte and cathode thin films are deposited by PLD layer by layer. The tomography of the full film stack was investigated by AFM, as shown in Figure 1. Subsequently, the detailed structures were studied by TEM. We succeed by depositing GDC layer on top of the Ni-GDC substrate, which can be used as the half cell of SOFC. The morphology of the GDC electrolyte on top of Ni-GDC substrate is shown Figure 2.

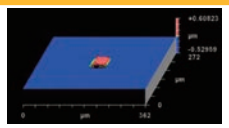


Figure 1 AFM imaging of a SOFC single cell after patterning.

In this work, we investigated possibilities of synthesizing all solid state thin file SOFC by using PLD thin film deposition. PLD-grown of Gd doped ceria (GDC) thin films on Ni-GDC substrate were conducted. In order to comprehensively study the all growth conditions, in the following studies, we plan to use different substrates, such as single crystal GDC, polycrystal GDC, and other transition metal-GDC compounds in more details, followed by SEM, TEM and electrochemical testing. Therefore, we can understand more about the electrochemical processes including structural transformations, anisotropy of ion diffusion, and interfacial reactions.

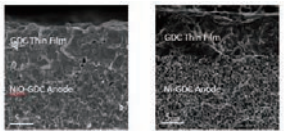


Figure 2 Gd doped ceria thin film deposited on Ni-GDC Anode substrate

一般共同研究 B
佐賀大学
赤津　隆（p.79）

一般研究B（2020年度）

「天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形抑制」

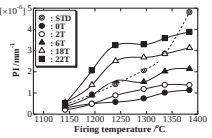
研究代表者：赤津　隆（佐賀大学）
共同研究対応教員：若井史博

ー 研究目的 ー

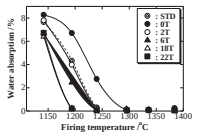
本研究では、アルミナ強化磁器に対し、蛙目粘土添加による焼結収縮阻害効果（ムライト結晶化の促進）と、タルク（滑石、$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$）添加による焼結収縮促進効果（高温における液相量の増加と粘性の低下）をバランスさせることで、緻密で変形しないアルミナ強化磁器を幅広い焼成温度範囲でつくることにチャレンジした。

ー 研究成果・効果 ー

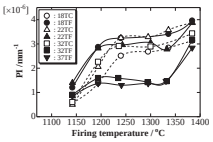
本研究の取り組みによって、焼結収縮阻害効果（蛙目粘土添加とコーディエライト結晶化）と焼結収縮促進効果（タルク添加）がうまくバランスする条件を定量的に明らかにし、緻密で変形しないアルミナ強化磁器が幅広い焼成温度範囲で作製することに成功した。具体的には、タルク2mass%添加したアルミナ強化磁器（2T）において、吸水率が0.5%以下かつPI値が1.5×10^{-6}/mm以下が、比較的幅広い焼成温度範囲（1240～1384℃）で成立することがわかった。さらに、微細化したタルクを32mass%添加したアルミナ強化磁器（32TF）において、1194～1336℃の焼成温度範囲で、吸水率が0.5%以下かつPI値が1.5×10^{-6}/mm以下が成立し、タルク粒子微細化によって特性が最適化する焼成温度範囲が低温側にシフトすることがわかった。

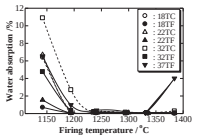


アルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす焼成温度の影響



アルミナ強化磁器の吸水率に及ぼす焼成温度の影響





発表論文：Dong HAO, Takashi AKATSU and Nobuaki KAMOCHI: Effect of cordierite crystallization on the water absorption and pyroplastic deformation of an alumina-strengthened porcelain that contains fine talc; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **128** [5], 284–290 (2020)
Dong HAO, Takashi AKATSU and Nobuaki KAMOCHI: Evaluation of the water absorption and pyroplastic deformation of alumina-strengthened porcelain with talc-addition; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **128** [4], 194–200 (2020)

一般共同研究 B
九州大学　工学研究院
赤松 寛文（p.82）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.12.1

一般研究B（2020年度）

「$CsNdNb_2O_7$の誘電特性評価と第一原理計算による安定結晶構造探索 」

研究代表者：赤松寛文（九州大学）

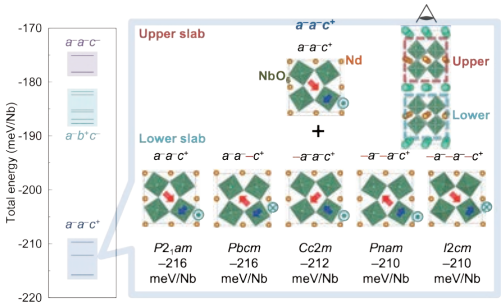
共同研究対応教員：大場史康

ー 研究目的 ー

最近、Dion–Jacobson(DJ)相$CsNdNb_2O_7$において、ハイブリッド間接型強誘電性が生じることが理論的に予測された。さらに、この物質が室温において極性結晶構造(空間群$P2_1am$)をもつことが実証された。しかし、これらの物質の強誘電性はこれまでに観察されていない。 本研究では、$CsNdNb_2O_7$の強誘電スイッチングの観察および第一原理計算による安定結晶構造探索 を行うことを目的とする。

ー 研究成果・効果 ー

固相反応法により作製した$CsNdNb_2O_7$緻密体試料おいて強誘電体に特徴的なヒステリシス挙動が見られたことから、この物質が室温で強誘電性を示すことが実証された。第一原理計算による安定結晶構造探索の結果、3結晶軸周りに酸素配位八面体が回転している結晶構造が最も安定であり、その中でもGlazer表記で$a^-a^-c^+$により表現される回転パターンが最も安定であることが明らかになった。さらに $a^-a^-c^+$パターンの中に5つの安定構造があり、それぞれの構造の空間群は、エネルギーの低い順に$P2_1am$、$Pbcm$、$Cc2m$、$Pnam$、$I2cm$となった。最安定構造(空間群$P2_1am$)は室温で実験的に観察された構造と一致した。



一般共同研究 B
岡山大学　大学院自然科学研究科
池田　直（p.85）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.66.1

一般研究B（2020年度）

「電子誘電体RFe_2O_4の常温電気分極」

研究代表者：池田直（岡山大学大学院自然科学研究科）

共同研究対応教員：安井伸太郎

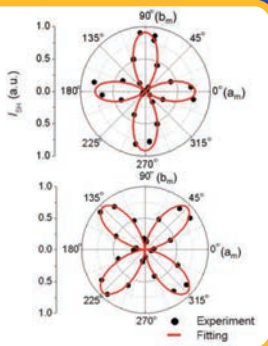
ー 研究目的 ー

イオン変位に起源を持たず強誘電性を示す、電子型強誘電体である $LuFe_2O_4$, $YbFe_2O_4$, YFe_2O_4について、圧電顕微鏡による電歪応答測定から、電子強誘電体の自発分極の常温での応答や、超高速あるいは超低エネルギーでの特徴的な応答の存在を見出す。

ー 研究成果・効果 ー

電子強誘電体は、電子の極性な分布から電気分極を形成する新しい強誘電体である。そのうち希土類複電荷酸化鉄材料、RFe2O4 (R=重希土類と、Y, Sc, In) は、鉄電子間相互作用の競合を起源として極性な電子分布が現れる。我々は化学当量の優れた $LuFe_2O_4$, $YbFe_2O_4$, YFe_2O_4 の単結晶や単結晶薄膜を合成し、常温における電気分極の存在を確定した(1) 。右図は本年公表した非線形光学応答（二次高調波発生）の測定データを示す。信号の偏光テンソル解析からCmの空間群をもつ自発分極の存在を確かめた。

だが20年度は、コロナ禍で関東圏への出張移動が制限されたため、可能な時期に実験ができなかった。21年度もこの研究を続け、昨年まで見出している数V/cmという抗電場の精密な解析や、超高速あるいは極低エネルギーの誘電分極応答の探索を引き続き行う。



発表論文: (1) Direct Evidence of Electronic Ferroelectricity in YbFe2O4 Using Neutron Diffraction and Nonlinear Spectroscopy, K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, Sci. Rep. 11 (2021) 4277.

一般共同研究 B
北海道大学　大学院工学研究院
石井　建（p.86）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 224

一般研究B（2020年度）

「拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発」

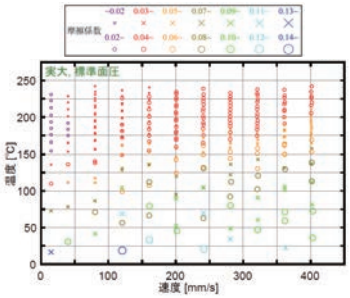
研究代表者：石井建（北海道大学大学院工学研究院）

共同研究対応教員：吉敷祥一

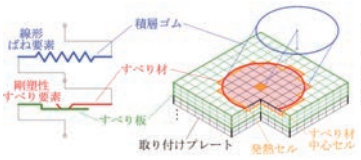
― 研究目的 ―

免震構造に対する需要拡大により、従来の想定を超えた範囲での安全性の検証が求められている。すでに普及している免震装置についても、実験によって新たに発見される特性が少なくないが、通常の構造解析プログラムではそれらの再現が困難である。本研究では拡張性の高い解析システムを開発し、かつ普及させることを目的とする。

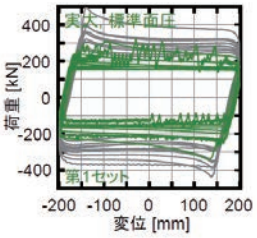
― 研究成果・効果 ―



弾性すべり支承の変速・温度漸増試験



力学モデルと熱伝導解析モデルの並列計算



力学特性の再現

入澤祐太, 和氣知貴, 石井建, 菊地優, 高田悠太: 弾性すべり支承の速度依存性と温度依存性の同時評価(その1 実験計画, その2 実験結果, その3シミュレーション解析), 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2021.

一般共同研究 B
宇都宮大学　工学部
石田 邦夫（p.89）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.56

一般研究B（2020年度）

「電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論」

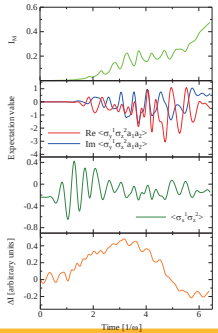
研究代表者：石田　邦夫（宇都宮大学）

共同研究対応教員：中村　一隆

― 研究目的 ―

本研究では電子・格子系に対する光照射した場合に特有の量子相関（もつれ）生成機構について、理論的に調べた。運動方程式の方法によって量子ダイナミクスを詳細に調べることによって、量子もつれ生成に主要な役割を果たす演算子を明らかにし、格子振動状態のコヒーレント制御に向けた指針を得る。

― 研究成果・効果 ―



量子相互情報量

フォノン間量子相関演算子

電子間量子相関演算子

プローブ光の応答

量子化された電磁場によって遠隔系間の量子相関が生成されることは、量子相互情報量の挙動から明らかとなっていた（2019年度成果）.

光子の消滅演算子cに関する運動方程式を逐次的に書き下すことにより、フォノン間・電子間に量子もつれをもたらす演算子$\sigma_y^1\sigma_z^2 a_1 a_2$, $\sigma_x^1\sigma_z^2$を見出した.これらは電磁場の量子化なしには現れない項で、量子相関生成の起源が明らかとなった.

散乱光に対してプローブ光を照射することにより、こうした量子相関ダイナミクスの実験的検証について議論を進めた.

発表論文・関連論文：
K. Ishida and H. Matsueda, “Two-step dynamics of photoinduced phonon entanglement generation between remote electron-phonon systems”, arXiv:2005.14615

一般共同研究 B
横浜国立大学
一柳 優子（p.92）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.18

一般研究B（2020年度）

「セラノスティクス応用に向けた磁気ナノ微粒子の磁気特性解明」

研究代表者：一柳優子（横浜国立大学）

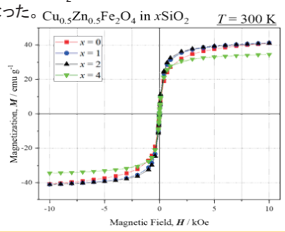
共同研究対応教員：川路均

ー 研究目的 ー

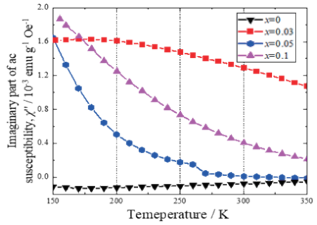
磁気ナノ微粒子を作製し、超常磁性転移温度および交流磁化率の温度i依存性を分析する。生体適合性を高めるためにSiO_2やPEGで微粒子を包含した。本研究ではSiO_2やPEGで包含された微粒子の磁気特性、発熱特性について解析を行い、医療応用・セラノスティクス応用を試みることを目的とした。また今回は、希土類元素をドープした磁気ナノ微粒子をSQUID磁束計を用いて、直流・交流磁化測定を行い、従来の粒子と比較した。ドープ量の変化による磁気特性にも注目した。

ー 研究成果・効果 ー

$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$をSiO_2包含した微粒子については、外部磁場に対する応答速度が非常に速いことがこれまでの研究によってわかっている。このふるまいは、新規イメージング手法として期待される Magnetic Particle Imaging（MPI）の 原理を考えると大変望ましく、診断(diagnostics)応用に適している。今回はSiO_2の量を変えることで、磁化に変化が現れることが明らかになった。



$NiFe_2O_4$に希土類元素のGdをドープ量した微粒子については、Gdのドープ量を変えて、交流磁化率測定を行った。粒径が5 nmに関わらずここまで高い値を出したものは珍しく、ハイパーサーミア応用に期待できる。またGdのドープ量に比例して、交流磁化率虚数部のピーク位置がシフトしていないことも判明し、この現象を解明していくことで、より研究が発展していくだろう。



発表論文・関連論文：
梨本健太朗, 児玉慶太, 澄田颯太, 青木孝太, 沖増光彦, 小原健太郎, 中澤健太, Nurul Adibah Saadon, 一柳優子：粒子間相互作用を考慮したCu-Zn ferrite磁気ナノ微粒子の磁性と局所構造解析, 第76回年次大会　日本物理学会　2021.3

一般共同研究 B
近畿大学
犬伏 徹志（p.95）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.227

一般研究B（2020年度）

「震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究」

研究代表者：犬伏徹志（近畿大学）

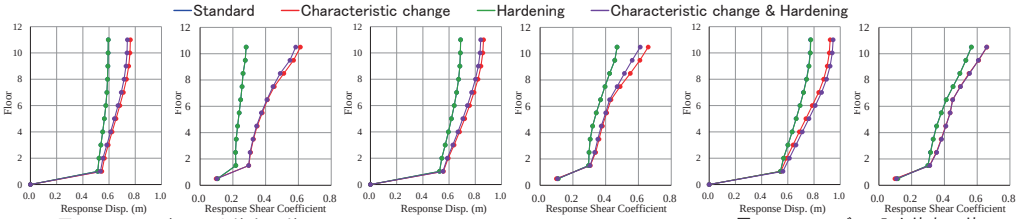
共同研究対応教員：佐藤大樹

ー 研究目的 ー

免震建物が長周期・長時間地震動を受けると、多数回の繰り返しによる免震部材の特性変化や、それに伴う免震層水平変位の増大によるハードニングが発生する恐れがある。本研究では、これらの要因を同時に考慮した場合の建物応答評価を行い、免震層応答変位や上部構造の応答の変化など、基本的な応答性状を把握する。本年度は擁壁との衝突を考慮した場合における建物応答について検討を行う。

ー 研究成果・効果 ー

建物モデル：10層および20層基礎免震建物（弾塑性多質点系等価せん断型モデル）
免震部材：鉛プラグ挿入型積層ゴム支承（LRB）＋弾性すべり支承（SSR）、高減衰ゴム系積層ゴム支承（HDR）＋弾性すべり支承
入力波：南海トラフ地震を想定した長周期地震動（大阪圏：OS1）



10層LRB+SSRモデル：入力倍率1.0倍　10層LRB+SSRモデル：入力倍率1.1倍　10層LRB+SSRモデル：入力倍率1.2倍

特性変化考慮 ⇒ 衝突速度大 ⇒ 変位・層せん断力への影響大

衝突後の免震層変位の評価が重要

一般共同研究 B
株式会社 BrainGild
岩越 万里（p.98）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.23

一般研究B（2020年度）

「触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証」

研究代表者：岩越万里（株式会社BrainGild）
共同研究対応教員：原亨和教授

ー 研究目的 ー

1）非可食バイオマス資源から糖類、 2）グルコースからHMF、 3）HMFからAMF或いはFDCA

これらそれぞれについて、原亨和教授の新型触媒プロセスを用いて、実用化レベルへの開発をめざす。そのために、個別プロセス実用化に興味ある企業・団体を探索し、共同研究体制を築き、推進して成果を出す。

ー 研究成果・効果 ー

1）秋田県企業と「モミガラ糖化残渣の肥料化」、東京の企業と「コーヒー抽出滓➡マンノース」、商社との商流検討などを行った。共同利用研究に1社が参加してきた。
2）「グルコース➡HMF」プロセスを上場企業に紹介し、共同利用研究に1社参加した。
3）マッチングに至らず

まとめ：
プロセスに興味を持ちつつも、自社内に研究開発する実働要員がない、という企業が多い。1社に実験補助サービスを行いプロセスへの関心を高めた。
引き続き潜在的顧客を掘り起こしていきたい。

一般共同研究 B
九州工業大学　大学院工学研究院
植田 和茂（p.99）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.16

一般研究B（2020年度）

「ペロブスカイト型酸化物中におけるカチオンのサイト選択置換とその安定性」

研究代表者：植田和茂（九州工業大学大学院工学研究院）
共同研究対応教員：神谷利夫

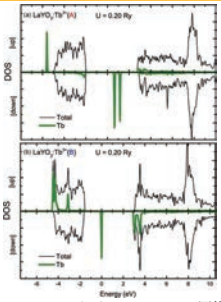
ー 研究目的 ー

最近、適切なペロブスカイト型酸化物母体を選択すると、希土類イオンをAまたはBサイトにサイト選択添加できることが明らかになり、サイト依存の発光・励起スペクトルが得られることがわかってきた。しかし、その詳細は十分理解されていない。本研究では、希土類イオンのサイト選択添加による電子構造への影響を知るために、BサイトをYが占有する$LaYO_3$で電子構造の計算を試み、Tbイオンのサイト選択添加でどのような電子構造の違いが生じるか調査することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

希土類イオンをAまたはBサイトのいずれにも置換でき、電子構造計算の負荷が少ないペロブスカイト酸化物母体として、$LaYO_3$を選択した。Wien2kコードを用いてLDA+Uにより、TbイオンをA,Bの各サイトに添加した$LaYO_3$の電子構造を計算し、状態密度を求め、サイト選択添加の影響を調べた。

内殻の4f軌道であるが、同じU_{eff}の値を用いても、Tbイオンの置換サイトに依存してTb 4f軌道の部分状態密度は大きく異なることがわかった。ただし、U_{eff}の値が適切であるかどうか検討の余地がある。また、置換サイトの局所構造がAとBサイトでは大きく異なるため、U_{eff}の値が置換サイトによって異なる可能性も十分考えられる。したがって、得られた計算の真偽については、今後、X線光電子分光などの各種実験の結果と併せて評価することが不可欠である。



Tbイオンを(a) A及び(b) Bサイトに置換した$LaYO_3$の状態密度およびTbの部分状態密度

発表論文・関連論文：K. Ueda, S. Tanaka, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 10890–10897.
K. Ueda, S. Tanaka, R. Yamamoto, Y. Shimizu, T. Honma, F. Massuyeau, S. Jobic, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 854–860.
K. Ueda, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, F. Massuyeau, S. Jobic, *J. Lumin.* 229 (2021) 117683.

一般共同研究 B
新潟大学　理学部
大村 彩子（p.101）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.52

一般研究B（2020年度）

「超高圧下で誘起されるトポロジカル電子系の相転移に関する研究」

研究代表者：大村彩子（新潟大学理学部）

共同研究対応教員：笹川崇男

ー 研究目的 ー

本研究の目的は、3次元ラシュバ物質BiTeX（X = Cl, Br, I）において理論予測されたバンドギャップの開閉を伴う“圧力誘起トポロジカル相転移”を実験的に明らかにすることである。昨年度はBiTeBrにおいてP = 3 GPaでトポロジカル相転移を確認した。今年度はBiTeIを対象として、高圧力下の電気抵抗測定やX線結晶構造解析、また実験的に得られた構造パラメータに基づくバンド計算を行い、トポロジカル絶縁体への相転移を解明する。

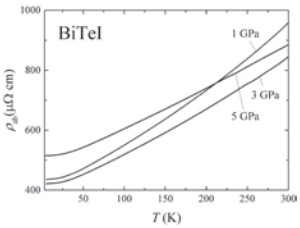
ー 研究成果・効果 ー

BiTeI における圧力誘起トポロジカル相転移を探索

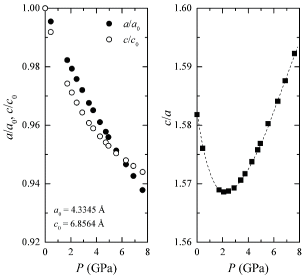
→ 実験結果に基づくバンド計算から *P* ～2 GPa で相転移を確認

- **結晶構造**
  → *P*3*m*1構造は*P* ~ 8 GPaまで安定
  c/*a*が2 GPa付近で極小を示す
- **電気抵抗率**
  → 測定した全ての圧力で金属的
  相転移付近、3 GPa以上で半導体的
  に変化したBiTeBrとは異なる振舞い
- **バンド構造**ー実験結果を初期値に利用
  → 2 GPa付近でバンドギャップが極小

高圧下での抵抗率の温度依存性



構造パラメータの圧力変化



一般共同研究 B
近畿大学　工学部応用化学科
岡　研吾（p.103）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.5.1

一般研究B（2020年度）

「アパタイト型化合物の負熱膨張特性の研究」

研究代表者：岡　研吾（近畿大学）

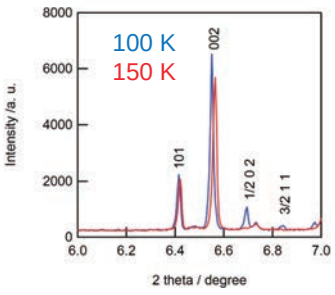
共同研究対応教員：東　正樹

ー 研究目的 ー

本研究では、新しい負熱膨張材料として、アパタイト型化合物に着目した。予備的な研究によりフッ素アパタイト$Pb_5(VO_4)_3F$が、150 K以下の温度で負熱膨張を示す事を発見している。本研究では、$Pb_5(VO_4)_3F$と類似のアパタイト化合物（$Sr_5(VO_4)_3F$, $Ba_5(VO_4)_3F$, $Pb_5(PO_4)_3F$）の特性を比較し、負熱膨張の起源を明らかにすることを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

放射光粉末X線回折実験を行い、$Pb_5(VO_4)_3F$が負熱膨張を示す低温領域の構造変化を調べた。その結果、フッ素アパタイト$Pb_5(VO_4)_3F$, $Sr_5(VO_4)_3F$, $Ba_5(VO_4)_3F$, $Pb_5(PO_4)_3F$のうち、$Pb_5(VO_4)_3F$のみが構造相転移を起こし、それが負熱膨張の原因であることがわかった。体積の大きな低温相となった原因としては、PbとVのサイト間電荷移動や強誘電転移などが考えられる。今後の研究で、$Pb_5(VO_4)_3F$の低温相への構造相転移の起源を明らかにしていきたい。



$Pb_5(VO_4)_3F$の放射光粉末X線回折パターン(0.4201 Å)

一般共同研究 B
名古屋大学　大学院工学研究科
岡本 佳比古（p.104）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.50

一般研究B（2020年度）

「低温用熱電変換材料候補物質M_4SiTe_4 (= Ta, Nb)の単結晶合成」

研究代表者：岡本 佳比古（名古屋大学　大学院工学研究科）

共同研究対応教員：笹川 崇男

― 研究目的 ―

熱電冷却は伝導電子によるヒートポンプであり、次世代の全固体冷却技術として期待される。しかし、従来材料を用いた性能向上が頭打ちであり、現状の実用は特殊用途に留まる。本研究では、研究代表者らが見出した新しい低温用熱電変換材料候補Ta_4SiTe_4およびNb_4SiTe_4の、これまで得られていないバルクサイズのp型・n型単結晶試料を合成することにより、これらの物質が次世代の実用材料の有力候補であることを示す。

― 研究成果・効果 ―

Ta_4SiTe_4の気相成長法による単結晶合成における結晶合成条件の最適化を行った。その結果、数100 μmの太さのTa_4SiTe_4単結晶を、数は多くないものの、比較的安定に合成することに成功した。合成された単結晶を用いて、反射率測定をはじめて行った。c軸と平行方向において垂直方向と比べて高い反射率が得られ、本物質に存在すると予想されている一次元的な電子構造を反映した実験結果が得られた。

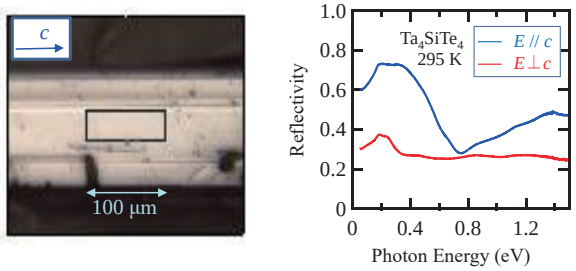


図. 左：気相成長法を利用して合成されたTa_4SiTe_4単結晶. 右：合成されたTa_4SiTe_4単結晶を用いて，室温で測定された反射率.

発表論文："Large Thermoelectric Power Factor in Whisker Crystals of Solid Solutions of the One-Dimensional Tellurides Ta_4SiTe_4 and Nb_4SiTe_4", Y. Yoshikawa, T. Wada, Y. Okamoto, Y. Abe, and Koshi Takenaka, *Applied Physics Express* **13**, 125505(1-4) (2020).
"High-Mobility Carriers Induced by Chemical Doping in the Candidate Nodal-Line Semimetal CaAgP", Y. Okamoto, K. Saigusa, T. Wada, Y. Yamakawa, A. Yamakage, T. Sasagawa, N. Katayama, H. Takatsu, H. Kageyama, and K. Takenaka, *Physical Review B* **102**, 115101 (2020).

一般共同研究 B
東京都立大学　大学院都市環境科学研究科
梶原 浩一（p.106）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 61

一般研究B（2020年度）

「シリカ系材料の構造・欠陥と物性」

研究代表者：梶原浩一（東京都立大学大学院都市環境科学研究科環境応用化学域）

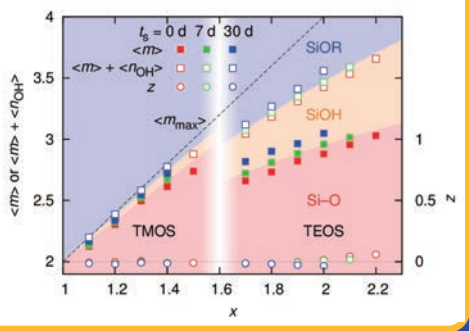
共同研究対応教員：平松秀典

― 研究目的 ―

シリカはSi–O結合を骨格とする化合物群であるが、Siが強い結合による三次元的な網目構造を構築するため構造の多様性が高い。また、このようなシリカ系材料の物性は、構造だけでなく、しばしば欠陥の影響を大きく受ける。本研究では、SiO_2の組成をもつ結晶や非晶質(シリカガラス)、ゼオライトなど多種のシリカ系材料の構造や欠陥を種々の分光法・測定手法を用いて解析し、それらの物性との互いの相関を明らかにすることを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

- アルコキシドの加水分解・重縮合反応の一般式を導いた。
- ケイ素アルコキシドと希酸のみを原料とする無共溶媒ゾル–ゲル反応溶液のNMR解析を行い、溶液中に水がほとんど残存しないこと、テトラエトキシシラン(TEOS)系では重縮合の極めて遅いSiOH基が多量に存在することを見出した(図)。水/TEOS比が1.7で作製した溶液は、室温30日間保存後も粘度がほとんど変化しない可使時間の長いシリカ成膜溶液となることを見出した。
- α-石英に形成された酸素ダングリングボンド(NBOHC)による赤い発光の発生には局所的な非晶質化が不可欠なこと、ゆえに非晶質化能をもつ粒子線照射を受けた指標として使用できることを指摘した。



発表論文・関連論文：K. Kajihara, K. Hiruta, K. Kanamura, "Cosolvent-free sol–gel dip-coating of silica films from tetraalkoxysilane–water binary systems: precursor solutions of long pot life and their characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy," J. Ceram. Soc. Jpn. 128, 772-782 (2020); L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, "Luminescence of non-bridging oxygen hole centers as a marker of particle irradiation of α-quartz," Radiat. Meas. 135, 106373 (2020)

一般共同研究 B
応用ながれ研究所　レーザー技術総合研究所
糟谷 紘一（p.107）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.19

一般研究B（2020年度）

種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用

研究代表者：　糟谷紘一（応用ながれ研究所　&　レーザー技術総合研究所）

共同研究対応教員：川路　均

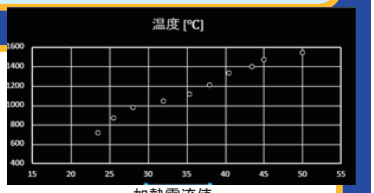
ー　研究目的　ー

東京工業大学フロンティア材料研究所の熱加熱装置を用いて諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量（喪失総質量）等を測定する。これらの結果を生かして、極限状態材料の損耗破壊監視計測法の確立を目指す。これらが本共同研究の最終目標である。本研究では、近く再開する高熱流照射のために、レーザー誘起超音波法による材料の肉厚測定関連計測装置の準備と、新規な方法の調査・提案を行った。

ー　研究成果・効果　ー

蒸着装置の上蓋ガラス容器内のタングステン板を通電加熱する時に、容器外部から温度を非接触で測定できるようになった。実験装置の概略図を図1 に示す。加熱電流値を変えた時のタングステン薄板温度変化結果を図 2に示す。また、加熱電源を急遮断した時のタングステン薄板の過渡的温度変化を図3に示す。これらにより、任意の容器内雰囲気条件下での試供材料温度設定ができるようになった。より小寸法の材料の場合には、開閉スイッチ付の蓄電池電源による自動車用のシガレットライターも加熱源として使える。レーザー誘起超音波材料試験装置による諸材料厚さ測定関連実験も試みた。厚さ測定を可能とするインパクトレーザーの閾値様の値が求まるがどうかを、表面損耗深さ的に調べる提案の実現を目指して、さらに研究を続ける。

図1　非接触温度計による蒸着装置容器内温度測定の装置配置写真



加熱電流値

図2　加熱電流値とタングステン薄板温度の関係

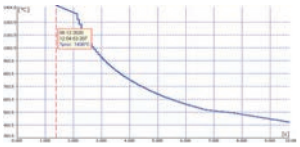


図3　タングステン薄板温度の過渡的変化

図4　レーザー誘起超音波材料試験装置

国際会議報告予定：K.Kasuya et al., Proc. XXIII Int. Symposium on High-Power Laser Systems and Applications, 20-24 September, Praha-Czech, 2 papers-submitted (2021).

一般共同研究 B
名古屋大学　大学院工学研究科
片山 尚幸（p.110）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.51

一般研究B（2020年度）

「層状バナジウムカルコゲナイドにおけるスピン軌道電荷複合秩序状態」

研究代表者：片山　尚幸（名古屋大学大学院工学研究科）

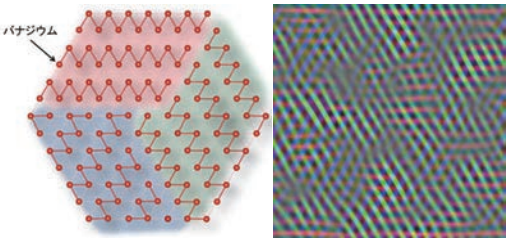
共同研究対応教員：笹川　崇男

ー　研究目的　ー

層状バナジウムカルコゲナイド系LixVS2では、層間に含まれるLi量xを変化させることで、スピン・軌道・電荷の複合自由度を自在に制御することができる。d2電子系のLiVS2では、低温でバナジウムが軌道秩序を伴う三量体を形成すること、三量体が消えたはずの高温ではバナジウムがジグザグ鎖の短距離秩序を形成しており、これが秒のオーダーで配向と空間配置を変化させるスローダイナミクスを示すことを明らかにしてきた[1]。このスローダイナミクスの定量的な理解のためには、ジグザグ鎖の相関長(~数100Å)よりも十分に大きい単結晶を育成し、ドメインサイズよりも細く絞った量子ビームを用いた時分割実験を行うことが有効である。本研究では、この実験に必須となる大型単結晶の育成を目的とした。

ー　研究成果・効果　ー

笹川研究室のマルチゾーン炉を利用した合成実験で得られたノウハウを活用して、大型単結晶を育成することに成功した。得られた結晶のサイズは最大で1mmと大きい。これにn-BuLiを利用した溶液反応を行うことにより、最終的にLiVS2の大型単結晶を得ることに成功している。得られた結晶を用いてSPring-8のBL37XUで時分割EXAFS実験を行っている。残念ながら、実験条件の不備のために目的とする成果は得られていないが、問題点の洗い出しが出来ている。次年度の実験で研究目的を完遂したいと考えている。また、結晶サイズは十分に大きく、たとえば、非弾性X線散乱実験を行うことも可能である。今後はこうしたダイナミクスを生み出すフォノンの研究も検討している。



(左) 高温常磁性相で現れるジグザグ鎖の3種類の配向パターン
(右) ジグザグ鎖の配向が時間空間的に揺らいでいることを示すSTEM測定の結果。図は1秒測定で得られた面内のドメインの空間配置を示す。このパターンが秒のオーダーで変化する。

発表論文・関連論文：[1] "Slow dynamics of disordered zigzag chain molecules in layered LiVS2 under electron irradiation" N. Katayama, K. Kojima, T. Yamaguchi, S. Hattori, S. Tamura, K. Ohara, S. Kobayashi, K. Sugimoto, Y. Ohta, K. Saitoh, H. Sawa, npj Quantum Materials 6 (2021) 16.

一般共同研究 B
産業技術総合研究所
金子 晋久（p.111）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.53

一般研究B（2020年度）

「トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究」

研究代表者：金子晋久（国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

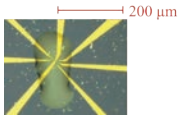
共同研究対応教員：笹川崇男

― 研究目的 ―

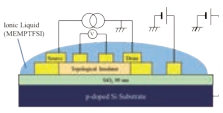
量子ホール効果は低温・強磁場中の二次元電子系においてホール効果が量子化される現象である。量子化ホール抵抗は高い普遍性を持つため、直流抵抗の一次標準に用いられている。本研究ではトポロジカル絶縁体における量子ホール効果の実現と精密測定による普遍性の検証を目指している。ここでは、量子伝導の実現に不可欠なキャリア制御技術の構築を目指す。

― 研究成果・効果 ―

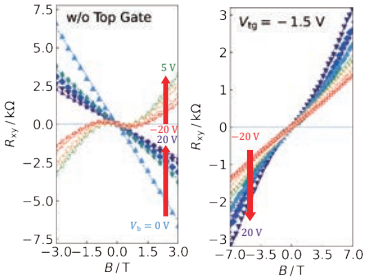
高いバルク絶縁性を持つトポロジカル絶縁体$Sn_{0.02}Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te_2S$（Sn-BSTS）の単結晶を作製し、電子線リソグラフィ法によりマイクロデバイスを作製した。Sn-BSTS薄片の上下面におけるキャリア濃度を独立に制御するため、上面にはイオン液体による電気二重層構造を形成し、下面にはSiO_2熱酸化膜を誘電層としたFET構造を形成した。T = 2 Kにおける測定でゲート電圧に依存し、符号の反転を伴うホール抵抗の変調が観測された。これはディラック点を超えフェルミ準位が制御されたことを示している。本研究では、2バンドモデルを用いたフィッティングによりキャリア数およびキャリア移動度の推定を行うことにも成功した。



デバイスの光学顕微鏡像



デバイス断面構造の模式図



異なるゲート電圧におけるホール抵抗R_{xy}
点線は2バンドモデルによるフィッティング

発表論文・関連論文：T. Misawa, N.-H. Kaneko, T. Sasagawa *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **32**, 405704 (2020).

一般共同研究 B
熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
川合 伸明（p.112）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.58

一般研究B（2020年度）

「衝撃波を利用した超高ひずみ速度変型下における降伏機構の解明」

研究代表者：川合伸明（熊本大学 パルスパワー科学研究所）

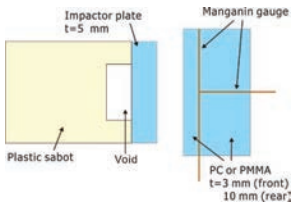
共同研究対応教員：中村一隆

― 研究目的 ―

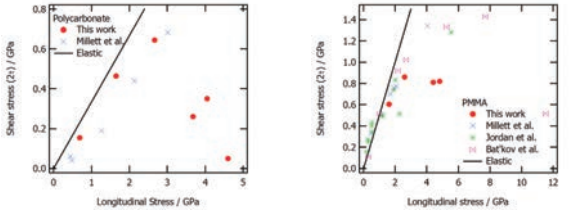
材料の変形・強度特性は、顕著なひずみ速度依存性を示し、ひずみ速度が10^4 /s以上にも達する衝撃圧縮下においては、静的な荷重条件とは全く異なる機械的特性を示す。本研究課題は、超高ひずみ速度変形下における強度・変形特性の評価を目的としている。本年度においては、高分子材料の衝撃強度特性を評価するため、PMMAおよびポリカーボネートの衝撃荷重下における最大せん断応力の測定・評価を行った。

― 研究成果・効果 ―

- 平面衝撃圧縮により達成される一軸ひずみ圧縮状態を利用し、衝撃波伝播方向とそれに垂直な応力の差から最大せん断応力を導出



平面衝撃圧縮実験配置図



PMMAおよびポリカーボネートにおける衝撃応力と内部せん断応力の関係

衝撃応力> 3 GPa の衝撃荷重条件において

- PMMAでは、一定の内部せん断応力値を示す。⇒弾塑性体的な変形挙動
- ポリカーボネートでは、衝撃応力の増加に伴い急激に内部せん断応力が低下し、衝撃応力 ≈ 5 GPaにおいて殆どせん断応力を保持できない状態となる。⇒高衝撃荷重下において流体的な変形挙動

一般共同研究 B
龍谷大学　先端理工学部
木村　睦（p.114）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.15

一般研究B（2020年度）

「アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案」

研究代表者：木村睦（龍谷大学 先端理工学部 電子情報通信課程）

共同研究対応教員：神谷 利夫

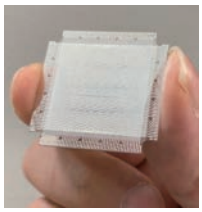
― 研究目的 ―

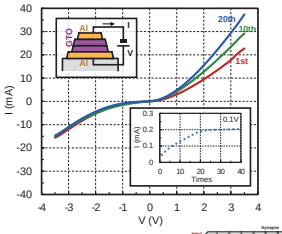
IGZOのみならずGTOなどといった新規材料も含め、アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案

メモリスタ・脳型集積回路・熱電素子 の 研究・試作・評価

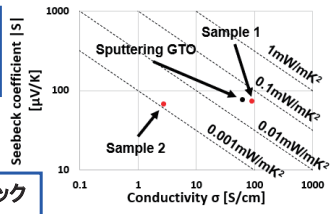
― 研究成果・効果 ―

GTOアナログ メモリスタ クロスバーアレイ

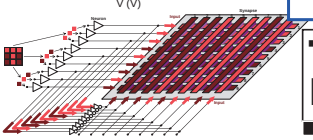


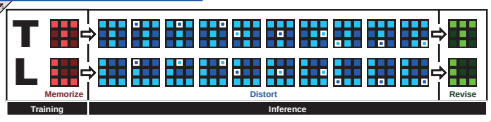


ミストCVD法による GTO薄膜の 熱電特性



ニューロモーフィック システム





発表論文：M. Kimura, Amorphous Metal Oxide Semiconductor Thin Film, Analog Memristor, and Autonomous Local Learning for Neuromorphic Systems, Scientific Reports, 11, 580, 2021
発表論文：荒牧 達也, ミストCVD 法により成膜したGa-Sn-O薄膜の熱電特性, 薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会, 116, 2020

一般共同研究 B
金沢大学　理工研究域
國峯 崇裕（p.117）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.72

一般研究B（2020年度）

「レーザ指向性エネルギー堆積法によるハイエントロピー合金基 WC粒子分散型複合材料の積層造形」

研究代表者：國峯崇裕（金沢大学　理工研究域　機械工学系）

共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

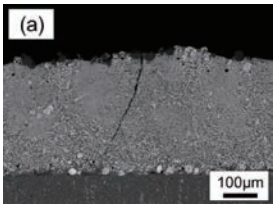
ハイエントロピー合金（High Entropy Alloy: HEA）は構成元素が5元素以上のほぼ等原子組成比を有した多元系固溶体合金と定義されており，高温での力学特性に優れているという点で近年注目されている．一方，WC-Co超硬合金は切削工具用材料などの用途に用いられるが，切削加工時には高温下にさらされるため，高温で高硬度・高靭性かつ高耐摩耗性を必要とされ，それらの向上が図られてきた．本研究では，WC-Co超硬合金中のCo結合材をHEAとしたWC-HEA超硬合金を開発する．

― 研究成果・効果 ―

付加製造（Additive Manufacturing: AM）の一種である指向性エネルギー堆積法（Directed Energy Deposition: DED）によってWC-HEA超硬合金の積層造形を実施した．

レーザ加工条件によってはWC相に加えて，W_2C相やM_6C（η相）と同じ結晶構造を有する反応相が同定されが，これらの反応相はHEAとWC粒子が反応して形成されたM_2C相やM_6C相であり，これらの相もハイエントロピー化されていることが明らかとなった．

今後はこれらの反応相を含めた微細組織制御を試み，機械的性質等を調査する予定である．



積層造形したHEA合金基WC粒子分散型複合材料の断面組織．

関連論文：T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada, Effects of laser-beam defocus on microstructural features of compositionally graded WC/Co-alloy composites additively manufactured by multi-beam laser directed energy deposition, Sci. Rep., **10** (2020) 8975, 1－11.

一般共同研究 B
株式会社 Future Materialz
小林 斉也（p.119）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.4

一般研究B（2020年度）

「元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発」

研究代表者：小林 斉也（株式会社 Future Materialz）

共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料粉末を、より高性能・高機能化するために、別の磁石材料との複合化を念頭に、従来のプレス圧力域を超えた超高圧領域で磁石成型体を作製し、複合的な磁石特性の獲得を目指す。

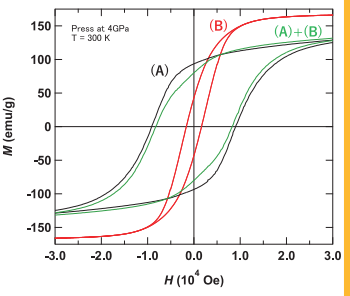
― 研究成果・効果 ―

一つは希土類元素を含んだ磁性材料粉末（A）、もう一方は弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料（B）である。これら2つの磁性材料粉末を種々の組成比で混合した原料を用いて5tonf/cm²までのプレス機で成型したものの、いずれも2種の材料が独立した磁化反転挙動を示し、結果として磁気曲線はスワン型を示すだけであった。

そこで、さらなる圧力下でこの複合磁性材料を成型することで新規特性の獲得の可能性を昨年度検討した。高圧力の発生が可能な東教授が構築してきた超高圧加圧法（トライエンジニアリング社製TRY-700）を利用することにより、5tonf/cm2では得られない磁気的な挙動を示す試料を得ることができた。1GPaの圧力下において成形体を作製し、その成形体密度とともに、微細構造解析や磁気特性評価を行い、その相関を探ったところ、80vol%以上の高密度パッキングされた成型体であり、磁気的な挙動は、両磁性材料間に非常に強いスピンカップリングが発生した複合的なものであった。

今年度は、さらに圧力を高めた4GPaで処理した試料の挙動を確認した。代表例として以下の図を示す。残念ながら、圧力を高めることによる1GPaとの相違はなかった。

今後、高圧プレス処理前に簡易的な磁気配向工程を加え、磁気的な挙動への影響を検討する予定である。



一般共同研究 B
愛媛大学 大学院理工学研究科
斎藤 全（p.121）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.60

一般研究B（2020年度）

「透明低光弾性酸化物ガラスの電気伝導に関する研究」

研究代表者：斎藤 全（愛媛大学 大学院理工学研究科）

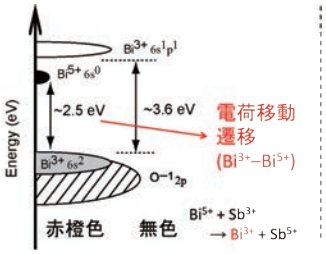
共同研究対応教員：平松秀典

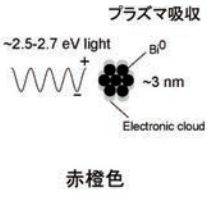
― 研究目的 ―

高屈折率酸化物ガラスとして、Bi^{3+}を高濃度に含有した酸化物ガラスが可視光域で着色する理由を考察するために、硬X線光電子分光、X線吸収スペクトルを求めて、酸化物ガラス中のビスマスイオンの価数状態を調査した。あわせて、異なるガラス作製プロセスを経て合成した、可視光域で着色しない酸化物ガラスとビスマスイオンの価数状態を比較した。なお、本内容は新型コロナ感染拡大状況の下で、昨年度のテーマの発展成果に相当する。

― 研究成果・効果 ―

着色の理由は、Bi^{3+}—Bi^{5+}イオン間の電荷移動吸収によるもの、あるいは別機構として、酸化物ガラス中に存在する微粒子Biによるプラズモン吸収によるものと結論付けられる。高屈折率・低光弾性酸化物ガラスの光学素子応用への展開が今後期待できる。





発表論文・関連論文：
A. Saitoh, K. Hayashi, K. Hanzawa, S. Ueda, S. Kawachi, J. Yamaura, K. Ide, J. Kim, G. Tricot, S. Matsuishi, K. Mitsui, T. Shimizu, M. Mori, H. Hosono, and H. Hiramatsu, Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 560 (2021) pp. 12072001-12072014.

一般共同研究 B
愛知工業大学
薩川 恵一（p.122）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.222

一般研究B（2020年度）

「高力ボルト接合による山形鋼筋かい接合部耐力に関する載荷実験」

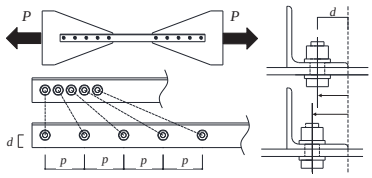
研究代表者：薩川 恵一（愛知工業大学）

共同研究対応教員：吉敷 祥一

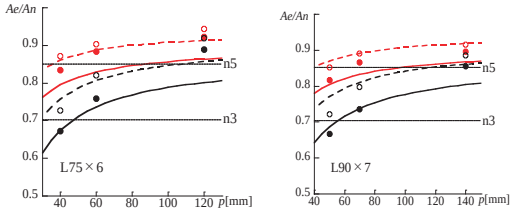
― 研究目的 ―

本研究では、山形鋼接合部の継ぎ手長さ及びへりあきを変数とした載荷実験を行い、筋かい接合部の最大耐力の推定することを目的とする。

― 研究成果・効果 ―



試験体概要



荷重変形関係

・ボルト本数が、同一であっても、ボルトピッチが長くなるに従い、接合部耐力の上昇がみられた。
・へりあき距離が、突出脚側に近づくに従い、接合部耐力の上昇がみられた。

発表論文・関連論文：
高力ボルト接合による山形鋼筋かい接合部耐力に関する載荷実験,日本建築学会,日本建築学会大会学術講演梗概集,2021.9

一般共同研究 B
接合科学研究所
設樂 一希（p.124）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.47

一般研究B（2020年度）

「α-Tiにおける格子間原子拡散の第一原理計算」

研究代表者：設樂 一希（大阪大学 接合科学研究所）

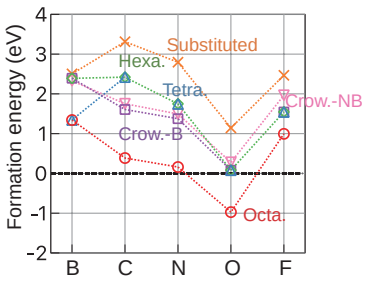
共同研究対応教員：熊谷 悠

― 研究目的 ―

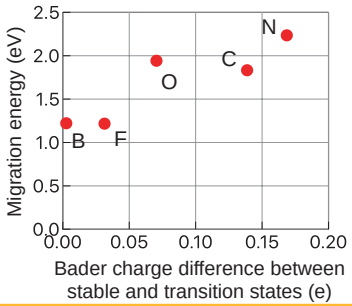
粉末冶金法による合金作製のプロセス設計においては，軽元素のTi格子内や界面での拡散挙動の理解が望まれているが，金属中の微量軽元素は実験では検出，分析が困難であることが多い．本研究では，粉末冶金プロセスの設計に必要不可欠なこれらの軽元素の拡散挙動を第一原理計算により原子レベルで明らかにし，優れた機械特性を有する軽元素固溶型Ti合金の設計指針を得ることを目的とした．

― 研究成果・効果 ―

各サイトの点欠陥の形成エネルギー



拡散の活性化エネルギーと添加元素の拡散過程での電荷変化の関係



安定状態と遷移状態での
Ti-溶質間の電子の授受が，
遷移エネルギーに大きな影響

一般共同研究 B
宇部工業高等専門学校　機械工学科
篠田　豊（p.126）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.33

一般研究B（2020年度）

「酸素フリー窒化ケイ素焼結体の熱的および力学特性評価」

研究代表者：篠田　豊（宇部工業高等専門学校　機械工学科）

共同研究対応教員：若井　史博

― 研究目的 ―

窒化ケイ素セラミックスでは焼結助剤として用いられる酸化物により粒界ガラス相が形成される影響で、その熱伝導率は大幅に低下する。焼結助剤を用いずに窒化ケイ素セラミックスを緻密化させるには焼結時に圧力を付与することが有効である。本研究では酸素含有量を制御した助剤無添加窒化ケイ素セラミックスを作製し、酸素含有量と熱伝導率及び機械特性との相関を明らかにすることを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

焼結助剤を用いずに、シリカ含有量のみを変化させた窒化ケイ素焼結体の作製に成功した。右図に酸素含有量と硬さ、ならびに破壊靭性値の関係を示す。含有酸素は粒界に偏析するか、あるいは、シリカガラスの状態で粒界3重点に存在すると考えられる。酸素含有量の増加とともに、硬さは低下し、破壊靭性値はわずかに増加することが分かる。従来のAlN放熱基板に比べると、硬さ、破壊靭性ともに劣るものではなく、強度面での信頼性については大きな問題がないと考えられる。そのため、室温でAlN程度の熱伝導率を実現できれば、温度の上昇と共に熱伝導率が顕著に低下するAlNに比べて、温度依存性の点で優位性を担保することができる。助剤無添加窒化ケイ素セラミックスの熱伝導率は、今後レーザーフラッシュ式熱伝導率測定装置を用いて測定を行う予定である。

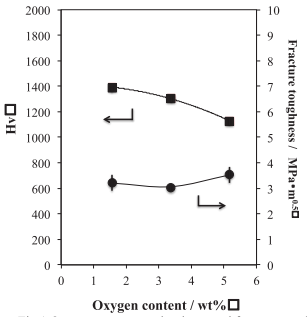


Fig.1 Oxygen contents *vs* hardness and fracture toughness.

一般共同研究 B
徳島大学
白山 敦子（p.128）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.226

一般研究B（2020年度）

「実測データを用いた各種建築物の減衰モデルに関する研究」

研究代表者：白山　敦子（徳島大学）

共同研究対応教員：佐藤　大樹

― 研究目的 ―

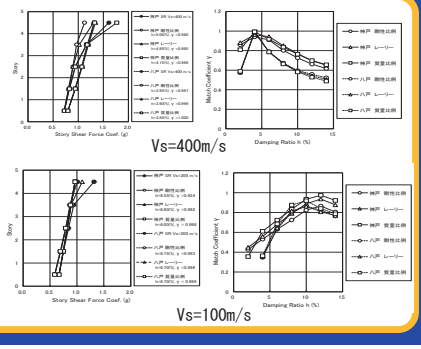
建築物における耐震設計や耐風設計において、減衰は建物応答に大きな影響を及ぼす重要な要因であるにもかかわらず、今なお、不明な点が多く残されている。実際の設計において、減衰モデルや減衰定数は、構造種別毎に慣用的なモデルや値が採用されることが多く、その値も概ね類似したものが使用されている。一般的に、建物の内部粘性減衰の設定は、慣例的に2～3%の減衰定数を想定して、剛性比例型減衰やレーリー型減衰を採用している。しかしながら、この内部粘性減衰は、建物の骨組や外装材、積載物による摩擦からの減衰と地盤との動的相互作用効果から得られる減衰に大別されるものの、解明されていない事象も多いため、簡易的に内部粘性減衰として一括評価されているのが現状である。そこで、本研究では、全次数に対するモード減衰を摩擦によるもの、地盤との動的相互作用による減衰をスウェイ・ロッキングばねとして分別評価し、それらのモデルと同等の応答が得られる基礎固定系建物の減衰モデルと減衰定数を探索・抽出する。

― 研究成果・効果 ―

検討方法は次の手順による。初めに、動的相互作用モデルの検討を行う。次に、基礎固定系モデルの内部粘性減衰を、剛性比例型減衰、レーリー型減衰、質量比例型減衰としたモデルについて、1次モードの減衰定数を変化させた時刻歴応答解析を行い、動的相互作用モデルにおける結果との一致の度合いを評価する。

図にVS=400 m/s，100m/sの各減衰モデルにおいてγが最も1に近い値となる減衰定数における最大応答層せん断力係数と減衰定数を横軸とし、減衰定数を2%から14%まで2%ごとにプロットしたγを示す。Vs=400m/sでの減衰定数は4～5%程度であり、一致係数はほぼ1.0となっている。Vs=300m/sでは、減衰定数は4.5～5.5%程度、Vs=200m/sでは6 .0～6.8%、Vs=100m/sでは9.0～12.0%程度である。

本検討では、減衰モデルに依存せず、基礎固定時に設定した粘性減衰定数により応答値が決定する傾向にある。したがって、5層モデルのような1次モードが支配的な低層建物では、応答解析を行う際に、1次の減衰定数を適正に設定することで、高次モードの影響を受けることなく、地盤の動的相互作用を考慮した応答値が簡易的にある程度の精度の下で求めることができるものと考える。



一般共同研究 B
大阪大学　大学院基礎工学研究科
新谷　亮（p.131）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.27

一般研究B（2020年度）

「キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発」

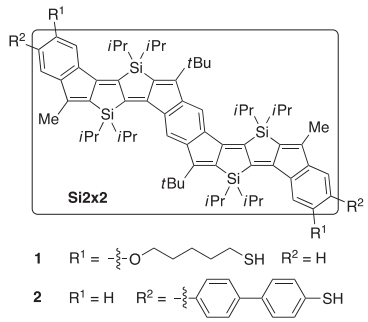
研究代表者：新谷　亮（大阪大学 大学院 基礎工学研究科）
共同研究対応教員：真島　豊

ー　研究目的　ー

単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスを構築するには、このような条件下で安定なπ共役有機化合物の開発・利用が必要である。本共同研究では、代表者が最近開発した新しい有機合成手法によって精密に構造制御された新規π共役化合物を用いた単分子電子デバイスを作製し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。

ー　研究成果・効果　ー

デバイス作製に用いる化合物として、今年度は特にケイ素架橋π共役化合物**Si2x2**を中心に検討し、その両端にアルカンチオール部位をもたせた分子**1**をヘテロエピタキシャル球状無電解金めっき白金ナノギャップ電極に固定化した。従来のシングルナノギャップ電極に変えて、シリコン基板に80～400の電極対をもたせ基板下からゲート変調をかけるボトムゲート式アレー型ナノギャップ電極を用いることで、デバイス作製における収率の大幅な向上が見られた。しかしながら、目的とする電極の両側を有機分子が架橋した形状のデバイスを再現よく作製するには、さらなる改善が必要であることがわかり、より剛直で明確に分子長が規定可能な構造をもつ分子**2**を新たに設計し、その合成を行った。今後は分子**2**およびその類縁体を用いたデバイス作製と機能評価を行う予定である。



一般共同研究 B
室蘭工業大学
髙瀬 裕也（p.133）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.234

一般研究B（2020年度）

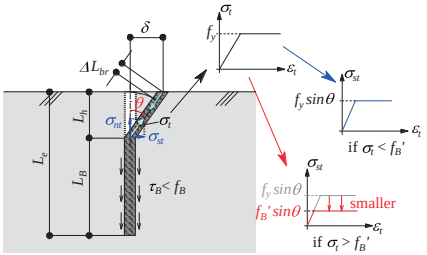
「鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響」

研究代表者：髙瀬 裕也（室蘭工業大学）
共同研究対応教員：西村 康志郎

ー　研究目的　ー

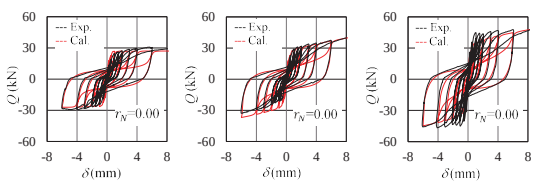
鉄筋コンクリート構造物では，様々なタイプのアンカーにより，部材と部材が接合される。地震時にはアンカー筋を介して，部材間のせん断力が伝達されるが，様々なタイプのアンカーによるダウエル効果を，統一的に評価可能な力学モデルは提案されていない。そこで本研究では，これまでの研究で開発したダウエルモデルを，定着方法の違いを考慮できるように修整する。

ー　研究成果・効果　ー



付着特性をカテナリー効果に組み込むための手法

f_B：付着強度，σ_t：鉄筋に生じる引張応力（σ_{st}，σ_{nt}はせん断成分と鉛直成分），δ：せん断変位，L_h：塑性ヒンジ点までの深さ



丸鋼先付アンカー　異形筋先付アンカー　異形筋あと施工アンカー

カテナリー効果に，定着部の付着強度を考慮することで，様々なタイプのアンカー筋のダウエル効果を，再現することができた

発表論文・関連論文：
菊地成美，松永健也，窪田凌平，高瀬裕也：付着特性の違いと多数回繰り返しせん断荷重がアンカー筋の力学挙動に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.2, pp.865-870, 2020

一般共同研究 B
東京大学　大学院工学系研究科
高鍋 和広（p.136）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.43

一般研究B（2020年度）

「メタン選択酸化反応用触媒の開発」

研究代表者：高鍋和広（東京大学大学院工学系研究科）

共同研究対応教員：鎌田慶吾

― 研究目的 ―

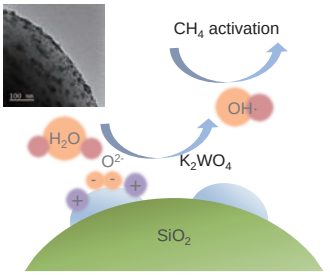
化学的に安定なメタンを転換する反応には、一般的に高温で安定な触媒が必要となる。メタンが有する4つの炭素―水素の結合のうち一つのみを選択的に酸化的解離する反応が可能になると、様々な有用な生成物の直接合成が可能になる。そのような高温で安定で高い表面積を保ち、高い選択性を有する触媒の開発を本研究の目的とする。メタンからメタノールなどの含酸素化合物や、エチレンなどのC_2以上の炭化水素の生成を目指す。

― 研究成果・効果 ―

K_2WO_4を活性点としたメタンの酸化カップリング反応

$2CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$

K種が高温酸素雰囲気下で過酸化物になっていることを突き止める。
（Near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopyを使用）
その過酸化物はCH_4を活性化するのではなくH_2Oを活性化してOHラジカルを発生、カップリング反応に選択的な反応経路を創出



$$2K_2O + O_2 = 2K_2O_2 \quad \Delta H_{O_2} = -266\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$O_2 + 2H_2O \overset{K_{OH}}{\rightleftharpoons} 4OH$$

$$CH_4 + OH \xrightarrow{k_{OH,CH_4}} CH_3 + H_2O$$

研究室URL: https://www.catec.t.u-tokyo.ac.jp

一般共同研究 B
名古屋大学
竹中 康司（p.138）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.5

一般研究B（2020年度）

「負熱膨張性微粒子による熱膨張制御技術の開発」

研究代表者：竹中康司（名古屋大学）

共同研究対応教員：東正樹

― 研究目的 ―

研究代表者が開発したマンガン窒化物やβ−$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$といった巨大負熱膨張材料を微粒子化し、エポキシ等の樹脂材料の熱膨張抑制を目指す。これにより、電子デバイスはじめ、産業の広い分野に存在する局所領域の熱膨張制御の強い要望に応える。負熱膨張材料を粉砕によって微粒子化する際の機能劣化の原因を突き止め、その解決を図る。とりわけ、材料組織型負熱膨張に対する、粉砕とその後の低温アニールの効果を検証する。

― 研究成果・効果 ―

材料組織効果型負熱膨張の場合の粉砕とアニールの効果

・β−$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$：　粉砕により、負熱膨張特性が劣化

X線回折から、構造ひずみの導入を確認

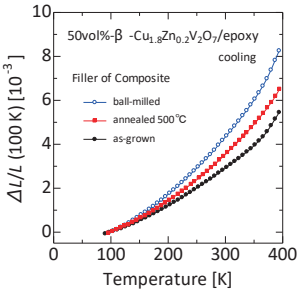
・粉砕後の低温・短時間アニール

導入された構造ひずみが解消され、負熱膨張特性が一部回復

⇒ 材料組織効果型でも粉砕法による微粒子合成の可能性

負熱膨張性微粒子によるエポキシ樹脂の熱膨張抑制

・$Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$、β−$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$で検証



50vol%-β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$/エポキシ樹脂複合材料の線熱膨張．
As-grown, ボールミル粉砕, 粉砕後アニール，3種のフィラーの比較．

成果の論文発表：
M. Ozeki, V. Warne-Lang, H. Tsukasaki, Y. Sakai, N. Katayama, Y. Okamoto, M. Azuma, S. Mori, and K. Takenaka,
Applied Physics Express 13(7) (2020) 075501 (5 pages).

一般共同研究 B
長岡技術科学大学
田中　諭（p.141）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.32

一般研究B（2020年度）

「セラミックス製造法に由来するミクロ―マクロ構造評価と機械的特性への影響に関する研究」

研究代表者：田中　諭（長岡技術科学大学）

共同研究対応教員：若井史博

― 研究目的 ―

研究では，焼結を抑える第二相粒子を添加することで焼結の進行の均一化を促して粗大欠陥の発達を抑え，セラミックスの信頼性を向上させることを目的とした．Al_2O_3に少量の部分安定化ZrO_2（PSZ）を添加して造粒し，成形から焼結までの構造変化をミクロとマクロなスケールで観察した．PSZ粒子はAl_2O_3とは殆ど固溶体を形成せずに粒界に存在してAl_2O_3結晶の粒成長を抑えることが知られている．本研究では，製造の各段階での内部構造の発達をミクロとマクロのスケールで観察して，その機構解明を行った．

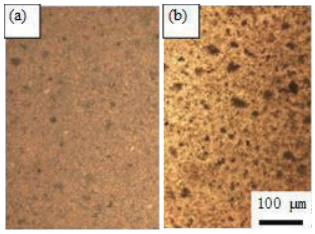
― 研究成果・効果 ―

PSZの添加は，観察の結果，焼結の進行を制御することができ，顆粒由来の粗大欠陥の発生を抑えることができた．全体を均一に焼結が進行させることに効果的である．

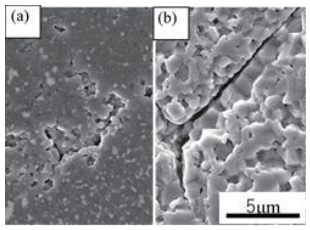
また，PSZは高温でのAl_2O_3の粒成長を抑えることにも寄与する．

その結果，セラミックス内の粗大欠陥の発達を抑え，強度及び信頼性が向上した．

顆粒を用いる一般的なセラミックス製造法において，信頼性を改善する方法として提案できる．



マクロな観察により，PSZを添加した系(a)では，顆粒由来の粗大欠陥の発生が抑えられている．



ミクロな観察では，PSZを添加した系(a)では，Al_2O_3の粒成長を抑え，き裂の成長も抑えられている．

発表論文・関連論文：　田中諭・井守優和　日本セラミックス協会2021年年会　2A23

一般共同研究 B
京都大学
谷　昌典（p.143）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.215

一般研究B（2020年度）

「アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上」

研究代表者：谷昌典（京都大学）

共同研究対応教員：河野進

― 研究目的 ―

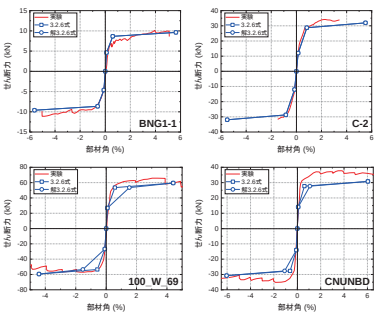
プレストレストコンクリート（以下，PC）構造は，その高い復元性や損傷制御性から地震後の継続使用性に優れた構造であり，特に，PC鋼材をアンボンドとすることで，PC鋼材の危険断面付近へのひずみ集中が抑えられ，より高い復元性を与えることが可能となる。本研究は，Multi-spring要素などの材端バネモデルや有限要素法を用いた数値解析に基づいて，アンボンドPC部材の耐力および変形性能の評価精度向上を目指し，構造性能評価に関する知見を収集することを主な目的とする。

― 研究成果・効果 ―

日本建築学会「プレストレストコンクリート造建築物の性能評価型設計施工指針（案）・同解説」の3折れ線による評価方法
→ アンボンドPCで特に普通鉄筋が無い場合には，PC鋼材の降伏強度や有効せいの取り扱いに不明な点が多い

既往のアンボンドPC梁部材を対象とした実験結果を用いて，評価式の精度を検証

- 普通鉄筋あり：いずれの評価式でも計算結果が実験の包絡線を比較的良好に追跡
- 普通鉄筋なし：全体的に(3.2.6)式の方が部材角を小さく評価し，実験値に近い結果



一般共同研究 B
名古屋大学　大学院理学研究科
谷口 博基（p.146）

一般研究B（2020年度）

「充填ゼオライト型化合物における新規圧電体の創出」

研究代表者：谷口博基（名古屋大学）
共同研究対応教員：大場史康

ー 研究目的 ー

持続可能な科学技術が望まれる昨今、優れた機能性と高い環境親和性を共に備えた革新的な材料の創製は、材料科学者に課せられた重要な課題である。本研究では、地殻に豊富に存在する高クラーク数元素を主な構成元素とするアルミネートソーダライト型の充填ゼオライト型酸化物に着目し、優れた圧電特性を備えた新規材料の開発に取り組む。

ー 研究成果・効果 ー

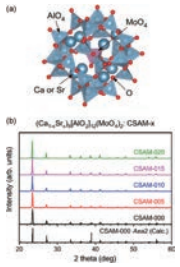


図１：(a) $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}\{MoO_4\}_2$ の結晶構造と(b) x = 0 ~ 0.20の試料の粉末X線回折パターン

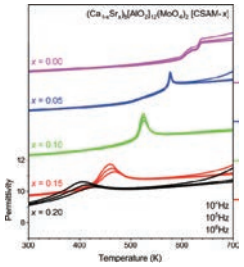


図２：$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}\{MoO_4\}_2$ の誘電率の温度変化

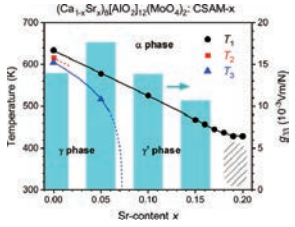


図３：$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}\{MoO_4\}_2$ の相図と圧電g定数

$(Ca_{0.95}Sr_{0.5})_8[AlO_2]_{12}\{MoO_4\}_2$ において$BaTiO_3$に匹敵する優れた圧電特性を見出した。

一般共同研究 B
福岡大学　工学部建築学科
塚越 雅幸（p.147）

一般研究B（2020年度）

「実構造部材を想定した2面同時暴露による鉄筋コンクリート部材の劣化挙動の把握」

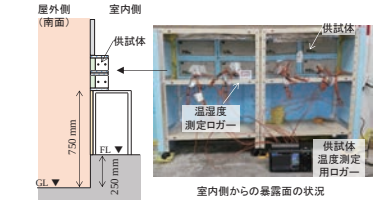
研究代表者：塚越雅幸（福岡大学 工学部 建築学科）
共同研究対応教員：吉敷祥一

ー 研究目的 ー

本研究では，室内外壁と地下部分のRC部材に作用する各種環境因子が,部材の劣化と構造耐力に及ぼす影響について，実験および解析的に検討を行う。劣化現象としては，中性化と塩害を想定し，その後の鉄筋腐食過程について，いくつかの仕上材料の影響についても検討する。さらに，すでに劣化している既存構造物への補修効果についても検討を行う。

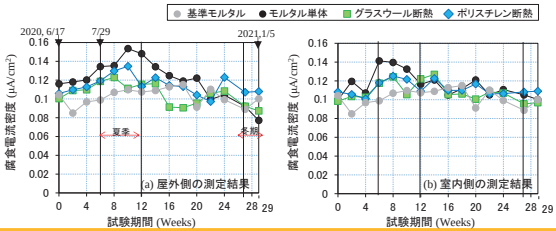
ー 研究成果・効果 ー

・実構造外壁の使用状況を模したRC試験体による、実環境下への暴露試験を実施



横方向から見た暴露試験体の概要　　室内側からの暴露面の状況

・室内外の部材の劣化の経時変化から、劣化因子の強度、耐久性向上のための仕上材の性能について提案



1) 野嵜 一磨, 塚越 雅幸, 上田　隆雄, 室内外2方向暴露したコンクリート中の夏季・冬季における鉄筋腐食性状に及ぼす表面仕上の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2020年8月
2) 野嵜 一磨, 塚越 雅幸, 船坂 健介,本田 悟, 外断熱・防水改修時のコンクリートの含水状態がその後の鉄筋腐食性状に及ぼす影響,日本建築学会九州支部研究報告集, 2021年3月 (建築学会)

一般共同研究 B
岡山大学
寺西 貴志（p.150）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.66

一般研究B（2020年度）

「急速充放電リチウムイオン電池に向けた誘電体ー活物質ナノ積層正極膜の開発」研究代表者：寺西貴志（岡山大学）

共同研究対応教員：安井伸太郎

ー 研究目的 ー

これまでの検討において，誘電体ー活物質ー電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)において活性なLi挿入脱離パスが形成されていることを見出した．本年度は，詳細にLiイオンの移動経路を特定するとともに，PLD法を用いて三相界面密度と電池特性の相関を議論することを目的とした．

ー 研究成果・効果 ー

一連の検証実験から，Liイオンの高速移動経路を特定した．誘電体SEIと電解液溶媒の誘電率が同程度の時，(i)電解液を拡散した溶媒和Liは，まず(ii)誘電体表面に吸着する．その後，(iii)同表面で脱溶媒和を起こし，(iv)誘電体表面での拡散を経て，(v)誘電体—活物質—電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)近傍に到着する．さらに，Liは(vi)最も近いインターカレーションサイトまで移動し，そこでの酸化還元反応を経た後，(vii)活物質内にインターカレーションする，という経路である(図1)．

Liイオンが上記移動経路を辿る場合，TPIの密度が界面電荷移動活性を決定づける1つの重要なパラメータとなると考えられる．PLD薄膜を用いて，TPI密度と急速充放電特性の相関について詳細に議論した．図2にTPI密度と50Cレート(72秒満充放電)放電容量の相関を示す〔TPI密度はLCO 1mm^{2}あたりに形成される三相界面長(μm/mm^2)と定義した〕．結果，TPI密度の増大に伴い，高レート特性は単調に増大した．このことは，TPIがLiイオンの高速移動経路における活性起点であり，TPI密度が急速充放電特性の改善に寄与する主要因子の一つであることを示している．

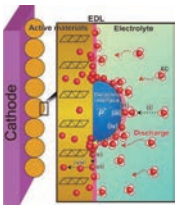


図1 Liイオンの高速電荷移動経路

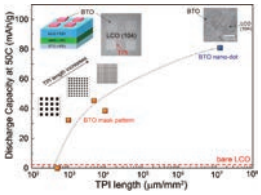


図2 TPI密度と50C放電容量の関係(PLD)

発表論文・関連論文：[1] T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143904 (2014). [2] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui, M. Itoh et al., *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700413 (2018). [3] S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, M. Itoh et al., *Nano Lett.*, **19**, 1688 (2019). [4] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui et al., *J. Power Sources* **494**, 229710 (2021).
2019.3.6 東工大・岡山大共同プレスリリース https://www.titech.ac.jp/news/2019/043711.html

一般共同研究 B
京都大学
寺西 利治（p.152）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.26

一般研究B（2020年度）

「室温駆動単電子トランジスタの開発」

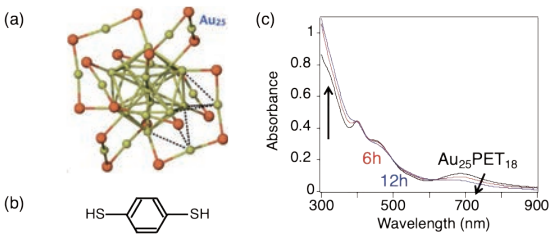
研究代表者：寺西利治（京都大学）

共同研究対応教員：真島豊

ー 研究目的 ー

本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温トランジスタ動作を目指し、寺西研究室において導電性の高い（トンネル抵抗の低い）種々の有機配位子を合成し、これらの配位子で表面修飾した熱力学的に安定なAu原子25個からなるAu_{25}クラスターを合成する。次に、Au_{25}クラスターを上記ナノギャップ電極間に化学結合により配置することにより、Au_{25}クラスターをクーロン島とした単電子トランジスタを作製し、常温動作単電子トランジスタを実現する。

ー 研究成果・効果 ー



Au_{25}クラスター(a)をナノギャップ電極へ化学結合した際のトンネル抵抗を下げるため、架橋配位子となるベンゼンジチオール(b)とAu_{25}クラスターとの配位子交換反応について検討した。その結果、Au_{25}クラスターの配位子に対し当量のベンゼンジチオールを用い6時間配位子交換すると、Au_{25}コアをほぼ維持したまま配位子が交換されることが分かった(c) 。これを$L1_0$-CoPt強磁性ナノギャップ電極へ化学結合することにより、室温駆動強磁性単電子トランジスタの創製が期待される。

学会発表：
鈴木航, 高畑遼, 寺西利治, "Au_{25}クラスターの配位子交換における位置選択性の制御", 日本化学会第101春季年会, A02-3pm-02.

一般共同研究 B
宮崎大学　工学部環境・エネルギー工学研究センター
永岡　章（p.154）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.67

一般研究B（2020年度）

「多元系化合物半導体材料の熱電特性」

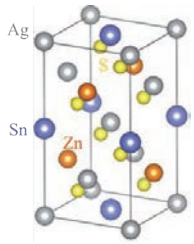
研究代表者：永岡章（宮崎大学　工学部　環境・エネルギー工学研究センター）

共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

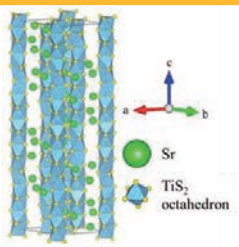
現在実用化されている熱電材料はBi系やPb系の化合物であり環境負荷が大きいため、「低コスト・安全性」と「熱電特性の向上」が求められる。本研究では、新規多元系熱電材料として注目されている環境調和したケステライト化合物Ag_2ZnSnS_4 (AZTS)とチムニーラダー型化合物$Sr_9Ti_8S_{24}$ (STS)の熱電特性に注目する。高品質な新規熱電材料のバルク結晶を用いて、信頼性のある熱電特性を明らかにすることを本研究の目的とする。

― 研究成果・効果 ―



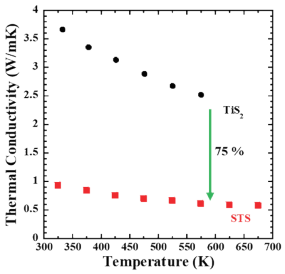
AZTS: ケステライト構造

a軸 = 5.78 Å、c軸 = 10.87 Å



STS: チムニーラダー構造

a軸 = 12.12 Å、c軸 = 42.30 Å



STS多結晶の熱伝導率温度変化

大きなユニットセル＝低熱伝導度達成へアドバンテージ

関連化合物TiS_2より75%低い熱伝導率の達成

発表論文・関連論文：A. Nagaoka, K. Yoshino, K. Kakimoto, and K. Nishioka, J. Crystal Growth **555** (2021) 125967.

一般共同研究 B
北海道大学　触媒科学研究所
中島 清隆（p.157）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.44

一般研究B（2020年度）

「バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析」

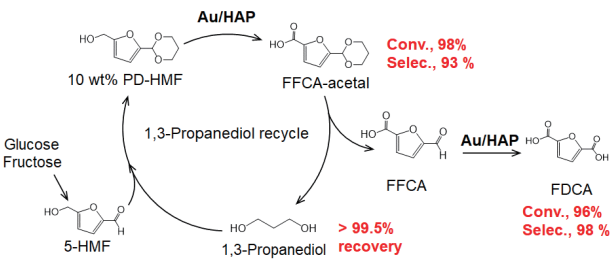
研究代表者：中島　清隆（北海道大学　触媒科学研究所）

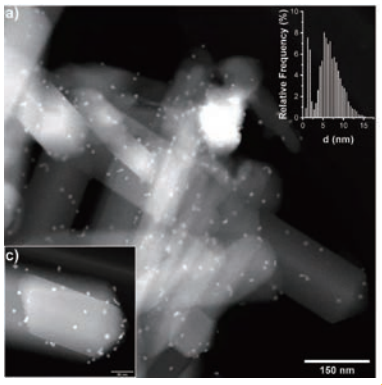
共同研究対応教員：鎌田　慶吾

― 研究目的 ―

塩基性酸化物担体であるヒドロキシアパタイト（HAP）を利用して担持Au触媒を合成し，酸素加圧下（0.5 MPa）にて2等量のNa_2CO_3を含む10 wt%の高濃度HMFアセタール水溶液からのフランジカルボン酸（FDCA）の選択合成を検討した．XPSおよびTEMを利用して構造解析を進め，活性ー構造相関を考察した．

― 研究成果・効果 ―





Au/HAPを用いた触媒反応により，高濃度（10 wt%）HMFアセタールから高いFDCA収率とジオール回収率を併せ持つ新しい多段階反応を開発した．HAP表面に高分散した均一サイズの金ナノ粒子（6-7 nm）が選択酸化反応の活性サイトとして機能したことが確認できた．

一般共同研究 B
東北大学
永沼　博（p.160）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.65

一般研究B（2020年度）

「不揮発性磁気メモリのための$L1_0$-FePd規則合金/グラフェン-トンネル接合の極微構造解析」

研究代表者：永沼 博（東北大学）
共同研究対応教員：安井 伸太郎

― 研究目的 ―

本研究はFePdとグラフェンの界面の平均構造を理解するために斜入射X線回折を用いた実験を行い、強磁性トンネル接合に必要な原子平滑界面が形成しているかを調べることを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

界面構造を東北大学の学内設備の走査型電子顕微鏡により解析することに成功した。ABF、DF、HADEF-STEM像を同時に観察することにより、原子番号の異なるカーボンとFeおよびPdの界面を判断することができた。広範囲で平滑な界面が形成しているかを判断するために斜入射X線回折は必須であるが、移動を伴う実験には制限のかかる時期が多く、測定をすることはできなかった。準備状況として、STEM観察によりグラフェンの層構造がわかったため簡単なシミュレーションにより斜入射X線回折の計算を行ったた。

一般共同研究 B
東北大学　多元物質科学研究所
中村 貴宏（p.161）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.28

一般研究B（2020年度）

「有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現」

研究代表者：中村貴宏（東北大学多元物質科学研究所）
共同研究対応教員：真島　豊

― 研究目的 ―

本研究では，有機分子修飾した高融点合金シングルナノ粒子を単電子島とした単電子トランジスタを作製し，同デバイスの室温安定動作を実現することを目的に研究を行う．申請者独自の手法であるレーザー誘起核生成法により金－白金合金ナノ粒子を作製する．作製した合金ナノ粒子に対して相間移動法により有機分子修飾を施すとともにサイズ分級を行い，表面修飾された金－白金合金シングルナノ粒子を単電子島として用いる．単電子トランジスタの室温動作のための要因をナノ粒子の金属物性の観点から検討し，単電子トランジスタの温度に伴う構造揺らぎと動作特性との関係について明らかにする．

― 研究成果・効果 ―

全率固溶合金ナノ粒子の表面修飾

レーザー誘起核生成法により作製した合金ナノ粒子に対して相関移動法を適用することで，表面がアルカンチオール修飾された全率固溶合金ナノ粒子の作製に成功した (**Fig. 1**).

合金ナノ粒子の熱安定性評価

金ナノ粒子は電子線照射によってアルカンチオールが分解された直後に融合・溶融するが，高融点の白金との合金ナノ粒子は長時間の電子線照射によってもその形態が変化せず熱安定性の向上が示唆された (**Fig. 2**).

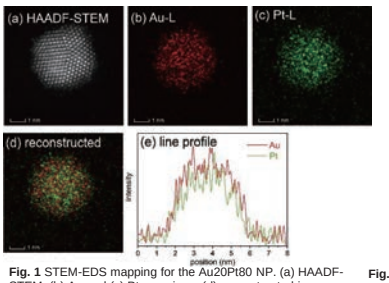


Fig. 1 STEM-EDS mapping for the Au20Pt80 NP. (a) HAADF-STEM, (b) Au and (c) Pt mappings, (d) reconstructed image, and (e) EDS line profile of Au and Pt of the Au20Pt80 NP (d).

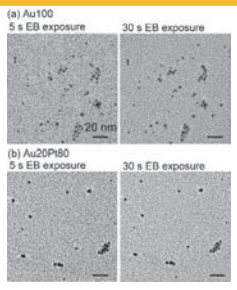


Fig. 2 TEM images of Au100 and Au20Pt80 alloy NPs after 5 and 30 sec electron beam (EB) exposure.

発表論文，T. Nakamura et al., KONA Powder and Particle RSC Advances, 9, 38882-38890 (2019). 他4件
学会発表，Y. Izawa, T. Nakamura et al., 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2020) 他8件

一般共同研究 B
新潟大学
中村　孝也（p.163）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.232

一般研究B（2020年度）

「鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討」

研究代表者：中村孝也（新潟大学）

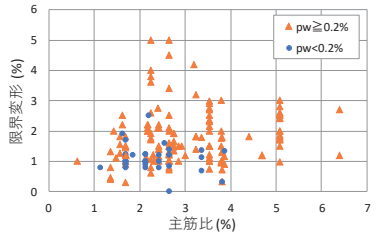
共同研究対応教員：西村康志郎

ー 研究目的 ー

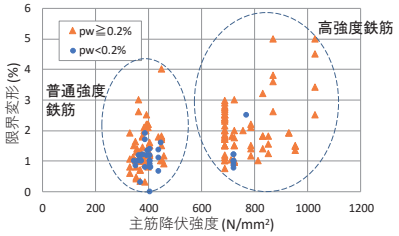
せん断破壊型鉄筋コンクリート柱を対象として，過去に実施された多数の実験結果を用いて限界変形と各種の実験変数（主筋比や軸力比等）との関係を調べることを目的とする。ここで，限界変形は大変形領域において水平力が最大耐力の80%まで低下したときの水平変形と定義する。検討に際して，過去に実施された多数のRC部材の実験結果を収集・分析した実験データベース[1)]に示された試験体を用いて検討する。

ー 研究成果・効果 ー

せん断補強筋比p_wが0.2%以上の柱では，主筋比が大きいほど限界変形が大きい。



主筋に高強度鉄筋を用いた柱の限界変形は普通強度の主筋を用いた柱よりも大きくなる傾向がある。



⇨ 限界変形時にはコンクリートが損傷し，主筋が軸力の多くを支持しているためと考えられる。

参考文献 1)向井智久，渡邊秀和，坂下雅信，田才晃，楠浩一，磯雅人，楠原文雄，西村康志郎，中村孝也，田尻清太郎，谷昌典：実験データベースを用いた鉄筋コンクリート造部材の構造特性評価式の検証（2020年版），国立研究開発法人建築研究所建築研究資料，2020.3

一般共同研究 B
住友電気工業株式会社
西山 宣正（p.166）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.31

一般研究B（2020年度）

「ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定」

研究代表者：西山　宣正（住友電気工業株式会社）

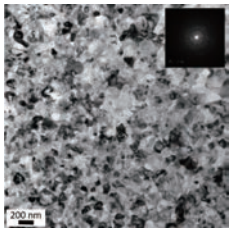
共同研究対応教員：若井　史博

ー 研究目的 ー

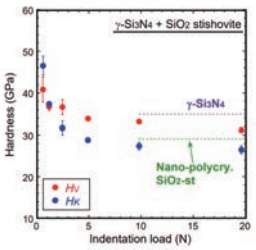
ダイヤモンドは全物質中最も硬い物質であり、立方晶窒化ホウ素はそれに次ぐ硬さを持つ超硬質物質である。ナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素は単結晶をしのぐ硬さを有し、さらにそれらの破壊靭性値は10 MPa $m^{1/2}$を超え、とても割れにくい物質であることが近年報告されている。本研究では、これらの物質の曲げ試験を実施し、それらの高靭化機構を明らかにすることを目指す。

ー 研究成果・効果 ー

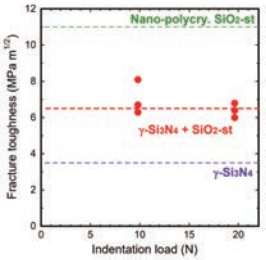
住友電工の大型超高圧プレスを用いて、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素の関連物質として、Si2N2Oシノアイトを出発物質として、第3の硬質材料であるスピネル型窒化ケイ素と最も硬い酸化物であるSiO2スティショバイトからなるナノナノ複合物質を合成し、その力学特性を測定した。



2 Si2N2O → Si3N4 + SiO2



ビッカース硬さ：33 GPa



破壊靭性：6.5 MPa m1/2

一般共同研究 B
京都大学　大学院工学研究科
野瀬 嘉太郎（p.168）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.12

一般研究B（2020年度）

「実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究」

研究代表者：野瀬嘉太郎（京都大学大学院工学研究科）

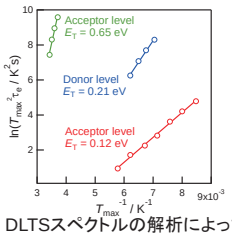
共同研究対応教員：大場史康

ー 研究目的 ー

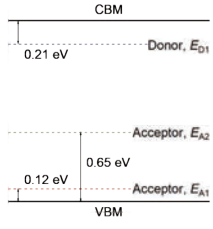
当研究グループでは，これまでにユビキタス元素から構成されるリン化物半導体を用いた太陽電池に関する研究を遂行し，世界で初めて発電に成功した。一方で，実用化にはさらなるエネルギー変換効率の向上が求められる。そこで本研究では，二元系，三元系のリン化物半導体を用いた太陽電池に関してデバイスにおける各種ヘテロ接合界面に関する研究を遂行し，得られた界面構造および物性と理論計算の結果とをつき合わせて高効率化への指針を得ることを目的とする。

ー 研究成果・効果 ー

DLTS法による欠陥準位の評価

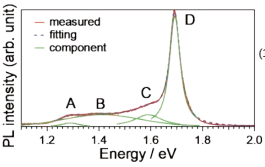


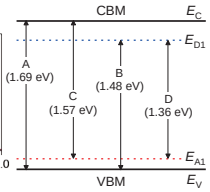
DLTSスペクトルの解析によって得られたアレニウスプロット



$ZnSnP_2$における欠陥準位

フォトルミセッセンスとの相関





- ✓ ブロードなPLスペクトルは，バンド間遷移に加えて，浅い準位が関係する遷移過程を考慮することで理解できる．
- ✓ 深い欠陥準位の要因となる欠陥の低減が課題．

発表論文等：
T, Kuwano, R. Katsube, K. Kazumi, Y. Nose , "Performance enhancement of $ZnSnP_2$ solar cells by a Cu_3P back buffer layer", *SOLMAT*, **221** (2021), 110891.
桑野太郎，勝部涼司，Steven Jonston, Adele C. Tamboli, 野瀬嘉太郎，第81回応用物理学会秋季学術講演会（2020年9月），オンライン
T, Kuwano, R. Katsube, Y. Nose, S. Jonston, A. C. Tamboli, PVSEC-30, Nov. 10, 2020, on-line.

一般共同研究 B
名古屋大学
日比野 陽（p.170）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.215.1

一般研究B（2020年度）

「損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き部材の端部領域設計手法の確立に関する研究」

研究代表者：日比野　陽（名古屋大学）

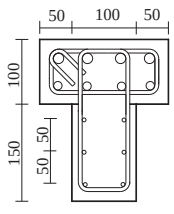
共同研究対応教員：河野進

ー 研究目的 ー

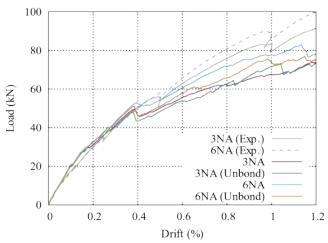
壁付き鉄筋コンクリート部材の損傷を抑制し，耐力と靭性を向上させるためには，壁端部や壁筋の詳細を工夫することが重要である。本研究では，壁付き鉄筋コンクリート部材の壁端部の詳細が構造性能に及ぼす影響を調査するための基礎的な研究として，壁縦筋の付着性状が，壁付き鉄筋コンクリート部材の構造性能に与える影響をFEM解析によって把握することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

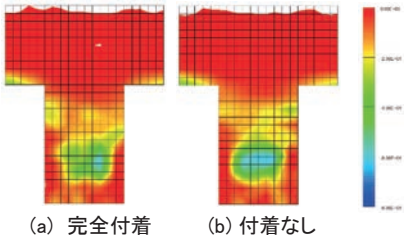
壁縦筋比が多くなる場合において，壁筋の付着による影響が生じる。完全付着の場合，壁筋により剛性が向上する。壁筋の付着がない場合，コンクリートの拘束効果が高まり，コンクリートの応力度が大きくなる。



解析モデルの断面



荷重ー変形角関係



(a) 完全付着　(b) 付着なし

コンクリートの主応力度

一般共同研究 B
静岡大学　工学部電子物質科学科
符　徳勝（p.172）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.68

一般研究B（2020年度）

「$BaTiO_3$系強誘電体におけるドメイン構造の解明」

研究代表者：符徳勝（静岡大学）

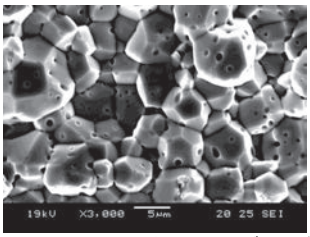
共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

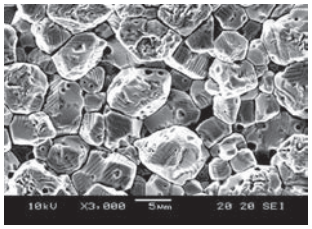
$BaTiO_3$セラミックスは室温において単結晶の数倍の誘電率を示す。その原因は完全に解明されていない。本研究では、$BaTiO_3$系セラミックスにおける強誘電体ドメイン構造を系統的に調査し、セラミックスの物性とドメイン構造の関係を解明することを目指す。

― 研究成果・効果 ―

$BaTiO_3$セラミックスのドメインの観察条件を検討



5%HNO_3



10%HCl
+
0.92%HF

酸で$BaTiO_3$セラミックスをエッチングした後に、走査型電子顕微鏡（SEM)観測法でドメインの観測条件を検討した。その結果、硝酸でエッチングした場合、粒径を観察することができたが、ドメインを観察することは出来ない。一方、HCl+HF混合液でエッチングを検討した結果、室温において10%HCl+0.92%HFの混合酸でエッチングすることで、$BaTiO_3$セラミックの粒径とドメインを同時に観察することができた。今後、HCl+HF混合液のエッチングで異なる粒径を持つ$BaTiO_3$セラミックスのドメイン密度と誘電率などの関係の解明に期待する。

一般共同研究 B
北海道大学
福地　厚（p.173）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 40

一般研究B（2020年度）

「ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発」

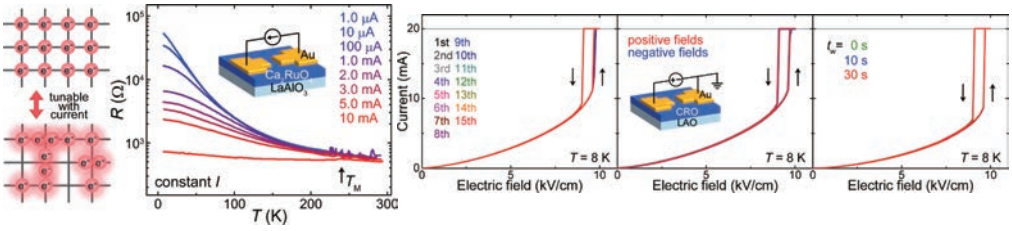
研究代表者：福地厚（北海道大学）

共同研究対応教員：片瀬貴義

― 研究目的 ―

強相関電子系物理学では近年、金属絶縁体転移現象を電場・電流等の電気的な制御パラメータによっても誘起可能な物質の存在が指摘されており、物性理解と抵抗変化を利用した電子デバイス応用の両面から大きな注目が集められている。本研究の目的は、層状ペロブスカイト物質Ca_2RuO_4を用いて電流誘起転移をエピタキシャル薄膜中で実現させる事で、電流誘起転移の機構解明と電子デバイス応用に向けた実験的な礎を築く事である。

― 研究成果・効果 ―



非真空固相エピタキシャル成長によって作製した$Ca_2RuO_4/LaAlO_3$ (001)薄膜で、エピタキシャル薄膜系としては初めて、電流誘起による絶縁体−金属転移の観測に成功した。作製したCa_2RuO_4薄膜では、転移の発生に起因して極めて安定な抵抗変化動作が得られる事が分かっており、今後のエレクトロニクス応用にも期待が持たれる。

発表論文・関連論文：
A. Tsurumaki-Fukuchi, K. Tsubaki, T. Katase, T. Kamiya, M. Arita, and Y. Takahashi,
"Stable and Tunable Current-Induced Phase Transition in Epitaxial Thin Films of Ca_2RuO_4", *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 28368 (2020)

一般共同研究 B
北海道大学　触媒科学研究所
古川 森也（p.176）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.45

一般研究B（2020年度）

「合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究」

研究代表者：古川　森也（北海道大学触媒科学研究所）

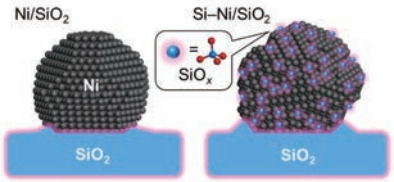
共同研究対応教員：鎌田　慶吾

ー 研究目的 ー

水素化・脱水素反応は有用な工業反応であるが、PtやPd等の高価な貴金属が使用されており、安価なNi等の卑金属による代替が求められている。これまでの研究で、バルクの$NiSi_2$金属間化合物をフッ酸処理することにより、合金表面にシリカで修飾されたNiナノ粒子が生成し、水素化反応に高い活性を示すことを見出していた。本研究ではより高効率な系への展開を目指し、担持Niナノ粒子をシリカで修飾し、同様の活性点構造を担持系で構築すること、およびそれらを用いて高効率な水素化脱水素の系を開発することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

Ni/SiO_2触媒にSi(OEt)4のエタノール溶液を用いてシリカ源を含浸担持し、500℃で焼成、還元することによりSi-Ni/SiO_2触媒を調製した。本触媒は水素キャリアとして有望視されているメチルシクロヘキサンの脱水素反応において、元のNi/SiO_2に比べ50倍の転化率およびTOFを示した。また逆反応であるトルエンの水素化にも20倍近い転化率およびTOFを示し、本触媒が水素化脱水素に極めて有効であることが示された。詳細なキャラクタリゼーションの結果、Ni/SiO_2ではNiナノ粒子は球状・当方的な形状をしており、



主にテラスサイトが表面に露出している一方、Si-Ni/SiO_2ではNiナノ粒子がいびつかつ異方的な形状をしており、主にステップサイトが表面に露出していることが判明した。またDFT計算の結果、ステップサイトはメチルシクロヘキサンのC-H活性化の障壁がテラスサイトよりも低く、高活性であることが判明した。以上の結果から、シリカ修飾によりNiのステップサイトが安定化され、反応性の高い活性点が多く形成されることにより、触媒活性が劇的に向上したものと結論した。

一般共同研究 B
九州大学　大学院総合理工学研究院
北條　元（p.178）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.9.1

一般研究B（2020年度）

「酸化セリウム触媒の高機能化に関する研究」

研究代表者：北條元（九州大学大学院総合理工学研究院）

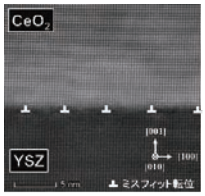
共同研究対応教員：東正樹

ー 研究目的 ー

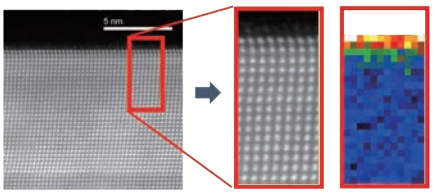
酸化セリウム(CeO_2)は種々の不均一触媒、または金属担持触媒の担体として利用されている。これまでの研究により、触媒活性と表面の酸素空孔量との相関が明らかになりつつある。本研究ではCeO_2触媒の更なる高機能化の指針の確立を目的とし、モデル触媒としてCeO_2薄膜をYSZ(001)単結晶基板上に作製し、STEM-EELSを用いてその原子構造・電子状態を調べた。

ー 研究成果・効果 ー

- CeO_2薄膜とYSZ基板の界面にはミスフィット転位が周期的に導入されており、CeO_2薄膜の面内格子は基板の拘束から十分に緩和していることを確認。
- CeO_2薄膜の内部の領域ではCeは4価で存在する。一方で、表面の2原子層程度の領域ではCeは3価の状態で存在する。すなわちCeO_2薄膜表面には酸素空孔が存在することが明らかとなった。



CeO_2薄膜とYSZ基板の界面領域のHAADF-STEM像



CeO_2薄膜の表面近傍におけるCeのM吸収端のM_5/M_4強度比マップ。Ceの価数分布に対応している。

一般共同研究 B
東北大学　大学院工学研究科
前田 匡樹（p.180）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.217

一般研究B（2020年度）

「開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発」

研究代表者：前田匡樹（東北大学大学院工学研究科都市・建築学専攻）
共同研究対応教員：吉敷祥一

ー 研究目的 ー

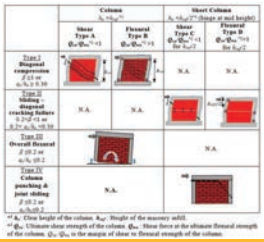
開発途上国では経済発展により都市化が進行する一方で、低強度・低品質な建築物が数多く存在し、地震などの災害により甚大な人的・経済的被害が発生するリスクが急激に高まっている。そこで、開発途上国の各国の技術レベル、設計規準・慣行、施工品質、経済や文化的背景に基づいて、日本が誇る耐震診断・耐震改修技術を、改良し、また、新たな技術を開発し、開発途上国の建築及び都市の耐震化に資すること。

ー 研究成果・効果 ー

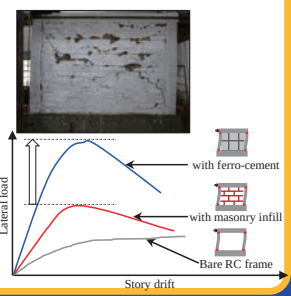
①ダッカの建物の調査と診断

-1

②耐震診断マニュアルの開発



③フェローセメント補強壁の実験



発表論文・関連論文：D. Sen, H. Alwashali, Z. Tafheem, M.S. Islam, M. Maeda, M. Seki, "EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND CAPACITY EVALUATION OF FERRO-CEMENT LAMINATED MASONRY INFILLED RC FRAME", 17th World Conference on Earthquake Engineering, 17WCEE Sendai, Japan - September 13th to 18th 2020.
SATREPSプロジェクトURL: https://www.maedalab-tohoku-u.com/stareps

一般共同研究 B
産業技術総合研究所
正井 博和（p.182）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 6

一般研究B（2020年度）

「高温・高圧印加による新規非平衡材料の創製と構造評価」

研究代表者：正井博和（産業技術総合研究所）
共同研究対応教員：東正樹

ー 研究目的 ー

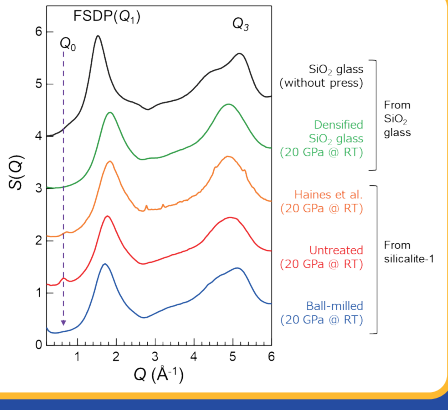
ガラスやゼオライトといった非平衡酸化物材料におけるネットワークは、種々の作製条件に依存し変化する。昨年度の共同利用研究により、(1) 高圧印可試料は、原料のシリカライト中の周期性を一部残した状態でアモルファス化すること、及び、(2) 原料における水酸基濃度に依存して、圧力印加した試料における結晶化挙動が異なることを見出した。本年度は、原料の表面処理と高圧印可試料における構造との相関を明らかにすることを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

室温で20 GPaの高圧を印可して作製した非晶質材料に関して、原料のゼオライト（シリカライト-1）に対するボールミル処理の効果を検証した。高圧印可後の試料に対してSPring-8 BL04B2ラインで高エネルギーX線回折実験を実施し以下の知見を得た。

1. シリカライト-1を原料として高圧で作製された非晶質において低Q側に確認されていたQ_0ピークが、ボールミル後のシリカライト-1を用いて作製された試料においては消失し、密度の変化が確認された。
2. ボールミル処理により、出発原料におけるシリカライト-1の特徴が消失し、よりシリカガラスに近いアモルファス状態となっていることが確認された。

トポロジーの異なるSiO_2ガラスの設計指針が得られた。



一般共同研究 B
北海道大学　大学院工学研究院
松井 良太（p.185）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.233

一般研究B（2020年度）

「合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究」

研究代表者：松井良太（北海道大学大学院工学研究院）

共同研究対応教員：西村康志郎

― 研究目的 ―

鋼構造建築物では、鉄筋コンクリート床スラブが接合された合成梁が多用される。合成効果を考慮して合成梁を設計すると、純鋼梁より耐力や剛性を大きく評価でき、実情に即しているために合理的である。本研究では、デッキプレートの溝方向や、頭付きスタッドの本数をパラメータとして、デッキプレート付合成梁の繰返し載荷性能を実験的に検証した。

― 研究成果・効果 ―

中層鋼構造建築物を想定し、柱梁接合部を抽出したT形架構の試験体を製作した。試験体2、4では、デッキ合成スラブを梁と直交に、試験体3では、デッキを梁と平行に配置した。図1に各試験体の荷重−変形関係を示す。試験体2は、試験体4よりスタッド本数が多いが、載荷途中で床スラブが梁と離間し、試験体4より最大耐力や塑性変形能力が下回った。試験体3は、3体中最も大きな最大耐力を示したが、試験体4より塑性変形能力は劣った。以上より、合成スラブの仕様により、合成梁の構造性能に違いが見られることを確認した。

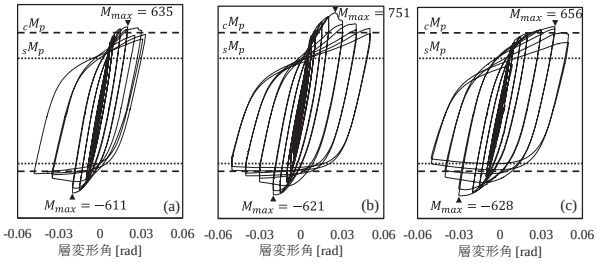


図1　荷重−変形関係: (a) 試験体2; (b) 試験体3; (c) 試験体4

発表論文・関連論文：松井良太, 高橋裕人, 岡崎太一郎, 西村康志郎：デッキプレート付合成梁の繰返し載荷実験　その1　実験計画と実験結果, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2021.9（発表予定）

一般共同研究 B
名城大学
松田 和浩（p.187）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.228

一般研究B（2020年度）

「高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発」

研究代表者：松田和浩（名城大学）

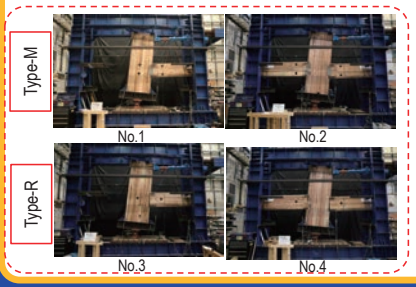
共同研究対応教員：佐藤大樹

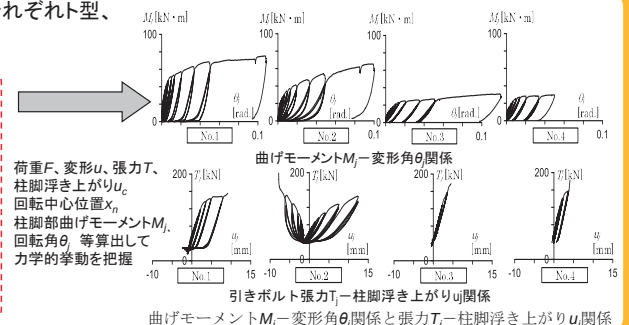
― 研究目的 ―

セルフセンタリング機能を持つロッキング壁柱と摩擦ダンパーを併用したCLT制振架構の実験研究を行い、残留変形が少なく、エネルギー吸収性能が高い架構を開発している。その研究では架構としての挙動を把握しているが、架構の構成要素の挙動をより詳細に把握する必要がある。本研究では、柱梁接合部の実験を行い、その力学的挙動を把握する。

― 研究成果・効果 ―

耐震タイプ(Type−M)と制振タイプ(Type−R)それぞれT型、十字型の力学的挙動を把握した。





曲げモーメントM_jー変形角θ_j関係と張力T_jー柱脚浮き上がりu_j関係

一般共同研究 B
東北大学
丸山 伸伍（p.190）

一般研究B（2020年度）

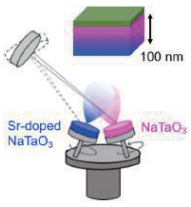
「光触媒応用を目指した傾斜組成エピタキシャル薄膜」

研究代表者：丸山伸伍　（東北大学 大学院工学研究科）
共同研究対応教員：安井伸太郎

ー　研究目的　ー

膜厚方向に組成を意図的に変化させた傾斜組成薄膜は、均一な組成の薄膜と比較してその組成変調構造に由来する新しい物性等が期待されることから近年注目されてきている。本研究では、光触媒材料として有望な$NaTaO_3$を母材料に、Srドーピング濃度を連続的に傾斜組成したエピタキシャルSr–$NaTaO_3$薄膜をパルスレーザ堆積法により作製し、その構造や物性を調査することを目的とした。

ー　研究成果・効果　ー



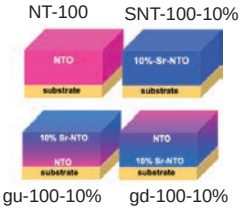


図1. ガルバノ走査型PLD装置による原料ターゲットの高速打ち分けと作製した傾斜組成薄膜の模式図

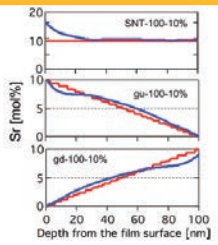


図2. SIMS深さプロファイル

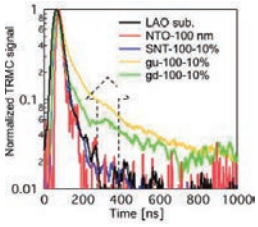


図3. TRMC信号の減衰

ガルバノ走査型PLD[1]によって高速にターゲットを打ち分けることで傾斜組成試料を作製し（図1）、二次イオン質量分析(SIMS)からほぼ設計通りの線形な傾斜組成（図2）が出来ていることを確認した。時間分解マイクロ波分光(TRMC)法により、傾斜組成試料における光励起キャリアの寿命が、均一ドープ(SNT-100-10%)よりも長いことが分かった[2]。

発表論文・関連論文：
[1] S. Maruyama , N. Sannodo , R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi , M. Lippmaa, and Y. Matsumoto, Rev. Sci. Instrum., 90, 093901 (2019).
[2] R. Konno, S. Maruyama, T. Kosaka, R. Katoh, R. Takahashi, H. Kumigashira, N. Ichikuni, H. Onishi, Y. Matsumoto, Chem. Mater., 33, 1, 226–233 (2020).

一般共同研究 B
北海道大学
三浦　章（p.182）

一般研究B（2020年度）

「イオン交換による新規マグネシウム含有化合物の探索」

研究代表者：三浦　章（北海道大学）
共同研究対応教員：東 正樹

ー　研究目的　ー

マグネシウムイオン電池は資源的な制約がすくないため、次世代の二次電池の候補である。しかし、固体中でマグネシウムイオンが動く材料は限られており、物質探索を進める必要がある。本研究では、マグネシウムイオンのイオン交換反応を利用した新規マグネシウム化合物の探索を行った。

ー　研究成果・効果　ー

1）マグネシウムアンチモン硫化物

ナトリウムアンチモン硫化物と塩化マグネシウムとのイオン交換反応を常圧・高温で試みた結果、硫黄が飛んで気化し、三価の硫化アンチモンが生成することがわかった。

2）マグネシウムチオシアナミド

有機溶媒中でイオン交換、乾燥したところ$Zn(SCN)_2$や$Mg(SCN)_2 \cdot 2H_2O$に類似の回折ピークが観測されたが、指数付けには成功しておらず、単相試料合成条件の再検討が必要と考えられる。

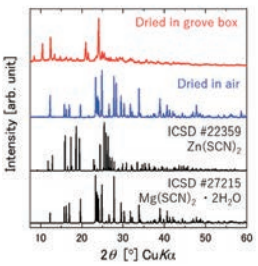


図　イオン交換によって合成を試みた$Mg(SCN)_2$のXRDパターン

3－3）マグネシウムクロム硫化物からの電気化学的反応

マグネシウムクロム硫化物とマグネシウムイオン伝導体を接合し、電圧を印可することでマグネシウムイオンの脱離を試みた。450℃で行ったところ、クロム硫化物と酸化マグネシウムの生成が確認され、スピネル構造からのマグネシウムの引き抜いた構造は観測されなかった。

一般共同研究 B
大阪府立大学
村田 秀信（p.193）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.46

一般研究B（2020年度）

「異種元素添加硫化物ナノ結晶合成に向けた最適元素探索」

研究代表者：村田 秀信（大阪府立大学）

共同研究対応教員：熊谷 悠

― 研究目的 ―

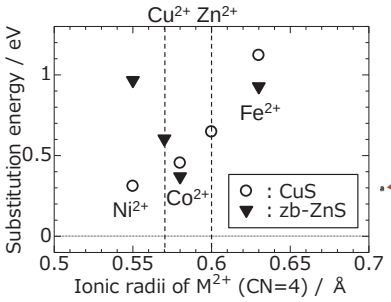
硫化物は可視光域に吸収を持つことや、極めて高いLiイオン伝導性を発現することなどにより、あらためて脚光を浴びている。我々の研究グループでは水酸化物ナノ粒子を硫化する液相硫化法による硫化物ナノ粒子合成の研究を進めている。新規機能発現のためにナノ粒子への異種元素添加を試みるにあたり、本研究では第一原理計算により硫化物母結晶と添加異種元素の組み合わせのスクリーニングを行った。

― 研究成果・効果 ―

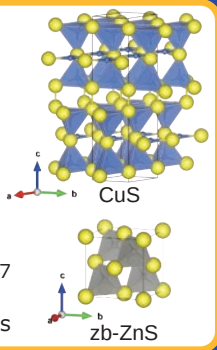
固溶エネルギーの計算方法

- 平面波基底PAW法(VASP code)
  - カットオフエネルギー: 600 eV
  - 交換相関相互作用: GGA–PBE
  - スーパーセルモデル・希薄近似
- 反応式：A_xS_x + MS → $A_{x-1}MS_x$ + AS

母結晶の陽イオンとのイオン半径差により、固溶エネルギーが急峻に増大



Examples of substitution energies



一般共同研究 B
大阪府立大学 大学院工学研究科
森 茂生（p.195）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.8

一般研究B（2020年度）

強誘電体/強弾性体におけるドメイン界面構造と機能特性

研究代表者：森 茂生（大阪府立大学 大学院工学研究科）

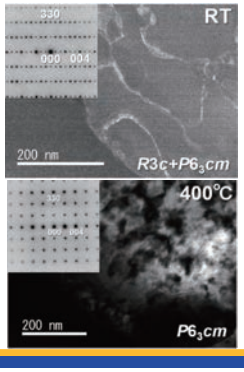
共同研究対応教員：東 正樹 教授

― 研究目的 ―

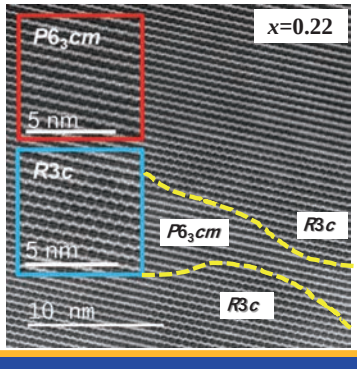
近年、強誘電体や強弾性体のドメイン境界において、磁性、誘電性や超伝導特性などバルク構造と異なる特異な機能性が発現することが報告され、ドメイン境界に特有な結晶構造や機能性の発現に関する研究が盛んに行われている。本研究では、六方晶強誘電体$HoMnO_3$およびMnサイトの一部をTiで置換した$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$ = 0 ~ 1.0)を作製し、結晶構造、ドメイン構造およびドメイン境界の局所構造について、透過型電子顕微鏡法および走査透過型電子顕微鏡法を用いて調べた。

― 研究成果・効果 ―

$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$=0.3)のドメイン構造の温度変化



$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$=0.22)のドメイン構造のHAADF-STEM像



本研究では、$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$ = 0 ~ 1.0)を作製し、結晶構造、ドメイン構造およびドメイン境界の局所構造について調べた。

(1) Ti置換量の増加とともに、x>0.2試料では、六方晶$P6_3cm$構造から菱面体$R3c$構造へと構造変化することがわかった.

(2) $R3c$構造によるドメイン境界に$P6_3cm$構造が存在しており，2相共存状態として特徴づけられることが明らかとなった.

(3) TEMを用いた構造変化のその場観察を行い、x=0.3試料では、約400℃において六方晶$P6_3cm$構造と菱面体$R3c$構造の2相共存状態から六方晶$P6_3cm$構造の単相状態へ変化することがわかった。この変化は本物質に含まれる過剰酸素の放出と相関していることが示唆された.

一般共同研究 B
名古屋大学　未来材料・システム研究所
矢野 力三（p.198）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.51.1

一般研究B（2020年度）

「新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価」

研究代表者：矢野力三（名古屋大学　未来材料・システム研究所）

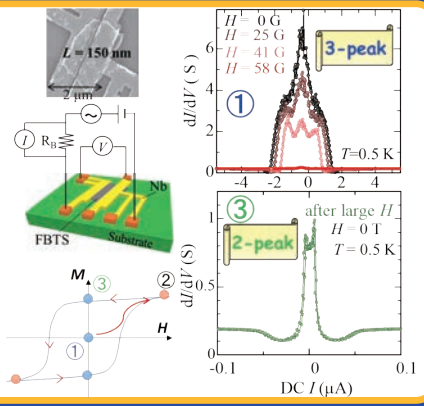
共同研究対応教員：笹川崇男

― 研究目的 ―

新奇超伝導状態では人類未発見の素粒子や準粒子の発現、量子コンピューターへの応用などが期待されている。ところがそのような超伝導状態を発現する理想的な研究舞台が確立していない。本研究はそのような超伝導状態の確立を目指して研究を行った。研究の舞台として特に磁性をドープしたトポロジカル絶縁体と通常の超伝導体の接合に着目し、その超伝導近接効果で出現する超伝導状態と磁性との関連性について調査した。

― 研究成果・効果 ―

へき開した磁性ドープトポロジカル絶縁体(Fe-Bi_2Te_2Se: FBTS)の単結晶と超伝導体の接合を左図のように作製し、極低温での輸送特性を調査した。磁化によって出現する超伝導特性の制御が見込めることから、磁場を印加する前でのコンダクタンス測定と(①)、磁化を変えうる大きな磁場を印加し(②)、その後ゼロ磁場まで戻したときの測定(③)という①と③におけるコンダクタンス測定の比較を行った。すると、以前観測した特異な超伝導状態を表す3本ピークのコンダクタンスの形状だったもの(右上図)が、③の時には2本ピークの構造へと変化したのを確認した(右下図)。通常の超伝導状態では単純な1本のピーク構造のみが出現することと比較すると、今回の測定は①と③ともに特殊であるが別の超伝導状態が実現している可能性がある。そしてその超伝導状態が残留磁化または磁気ドメインに応じて変化していることを示唆しており、超伝導状態の制御が可能であることを意味している。今後はどのような超伝導であるのかの検証実験をさらに進めていく。



一般共同研究 B
Dynamic Control Design Office　山下一級建築士事務所
山下 忠道（p.201）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.229

一般研究B（2020年度）

「免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期‖長時間地震動および風外乱による応答評価」

研究代表者：山下 忠道（Dynamic Control Design Office山下一級建築士事務所）

共同研究対応教員：佐藤 大樹

― 研究目的 ―

本研究では、長周期地震動に対する免震部材の繰り返し特性変化を考慮した免震建物の応答を簡易評価するため、免震部材の累積吸収エネルギーを一括評価して特性変化率を求める簡易応答評価法(以下、「簡略法」と称す)を用いて、長周期地震動に対する免震建物の振動特性や設置層置の違いに着目した検討を行う。

― 研究成果・効果 ―

検討した地震波は，南海トラフ地震を想定した大阪圏(OS1，OS2，OS3)，名古屋圏(CH1)の長周期地震動と，比較対象として乱数位相の告示波(Kokuji-R)とした。長周期地震動について，HDRの繰り返しの影響を考慮するために，事前に標準状態で解析を行いゴム体積当たりの吸収エネルギー(以下E/Vr)を求める。E/Vrは，建物モデルの固有周期が短いA(0.5秒)modelで免震層位置による差は小さいが，B(1.0秒)，C(2.0秒)modelで免震層を上階に設置するほど，下部構造の影響を受けて大きくなる。また、E/Vrの増加に伴い，HDRの水平特性変化も大きくなり，Cmodelの13層免震で，CH1の地震波による剛性の変化率が−25%，減衰の変化率が−20%となっており、免震層の応答が顕著に大きくなる場合があることを確認した。

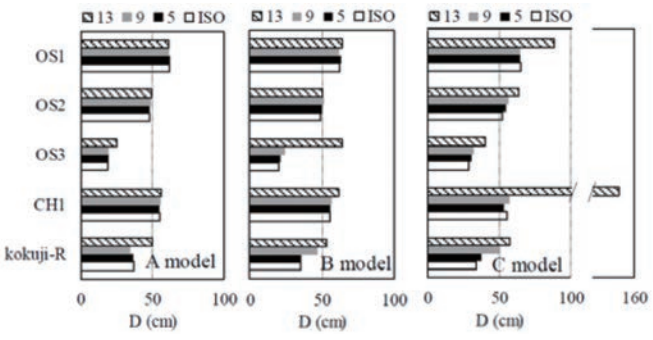


図1 免震層の最大応答変位(OS1, OS2, OS3, CH1,Kokuji-R)

一般共同研究 B
量子科学技術研究開発機構　高崎量子応用研究所
山本 春也（p.203）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 57

一般研究B（2020年度）

「イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析」

研究代表者：山本春也（量子科学技術研究開発機構　高崎量子応用研究所）

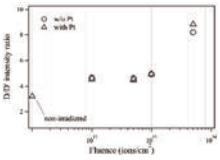
共同研究対応教員：中村一隆

― 研究目的 ―

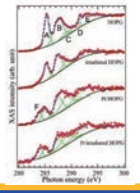
Arイオンビーム照射された炭素基板上に堆積されたPt微粒子は酸素還元反応触媒として高い活性を示すことが見出されているが，高活性をもたらすメカニズムは明らかにされていない．そのため，高活性の起源と予想されるイオンビーム照射炭素担体とPt微粒子との界面構造を詳細に調べる必要がある．そこで本研究では，イオンビーム照射した高配向性熱分解グラファイト（HOPG）表面上にPt微粒子を堆積した試料に対してラマン分光測定及びX線吸収端微細構造（XANES）測定を行うことで，Pt微粒子を堆積したイオンビーム照射HOPGの欠陥構造及び電子構造を調べることを目的とした．

― 研究成果・効果 ―

イオン注入装置を用いて380 keV Ar^+をHOPGに照射した後、スパッタ蒸着によりPtナノ微粒子を堆積し，作製した試料に対してラマンスペクトル及びC-K端XANESスペクトルを取得した．



ラマンスペクトルに観察されるDピーク・D'ピークの面積強度比であるD/D'値によると，5.0×10^{13} ions/cm^{2}よりも大きいフルエンスでは，空孔欠陥だけでなくsp^{3}欠陥も生成され始めることが示された．



1.0×10^{14} ions/cm^{2}のイオン照射によって形成されるイオンビーム誘起欠陥がPtからCへの電荷移動によるPt–C結合の形成を促進することが示された．

発表論文：
T. Kimata, K. Kakitani, S. Yamamoto, T. Yamaki, T. Terai, K.G. Nakamura, “Platinum nanoparticles on HOPG surface modified by 380 keV Ar^+ irradiation: TEM and Raman studies” *Radiation Effects and Defects in Solids* 175, 433 (2020).
H. Okazaki, K. Kakitani, T. Kimata, A. Idesaki, H. Koshikawa, D. Matsumura, S. Yamamoto, T. Yamaki, “Changes in electronic syructure of carbon supports for Pt catalysts induced by vacancy formation due to Ar^+ irradiation” *Journal of Chemical Physics* 152, 124708 (2020).

一般共同研究 B
東北大学　多元物質科学研究所
山本　孟（p.204）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.7.1

一般研究B（2020年度）

「遷移金属イオンを含む酸化物の電子物性」

研究代表者：山本孟（東北大学多元物質科学研究所）

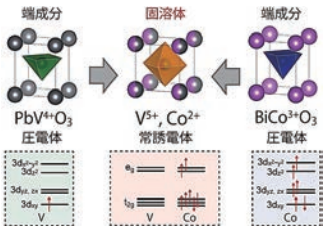
共同研究対応教員：東正樹

― 研究目的 ―

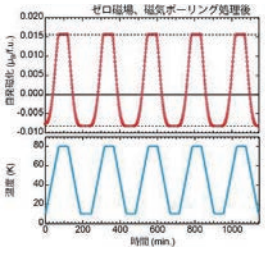
最大で10万気圧以上の圧力を発生する超高圧合成化学と放射光X線や中性子を用いた量子ビーム実験、強相関電子物理学に基づく電子物性制御を駆使して、革新的な機能性物質を創出してきた。

― 研究成果・効果 ―

本年度は、以下の2つの発見があった。



$(1-x)PbVO_3$–$xBiCoO_3$固溶体における極性–非極性構造変化と電子状態の変化[1]



$CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O_3$における相分離した電子状態に起因した温度変化磁化反転現象[2]

発表論文・関連論文：1. Chem. Mater. 32, 6892-6897 (2020).　東北大、東工大、KEK、JASRIからプレスリリース発表
2. Applied Physics Letters, 117, 112404 (2020).

一般共同研究 B
無臭元工業株式会社
山本 啓博（p.206）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.22

一般研究B（2020年度）

「コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料へ適用可能な糖吸着材の探索」

研究代表者：山本　啓博（無臭元工業株式会社）

共同研究対応教員：原　亨和

― 研究目的 ―

本研究では、高値で取引されている高付加価値糖であるマンノースを、未利用バイオマスであるコーヒーかすを原料として低コストかつ高収率に製造すると共に、得られたマンノースを糖吸着能を持つ飼料原料に吸着させることで、安価なマンノース含有飼料を提供し畜産業に資することを目指し、糖吸着能を有する吸着材料を探索することを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

未利用バイオマスを糖化処理して得られたマンノース含有液のマンノース濃度は1wt%程度であり、家畜飼料へのマンノース吸着量は低くなるため、マンノース吸着率が高い粉末活性炭を用いて吸脱着し高濃度マンノース溶液を作成することを検討した。
マンノース脱着試験は、マンノース1wt%溶液30mLに活性炭を3g添加し、室温1時間(600 rpm)撹拌し固形分を回収した。マンノース溶液中のマンノース減少量から吸着マンノース量を決定した。回収活性炭2 gを溶媒4 mLに分散し、左記表の条件で脱着処理を行った。
回収活性炭からのマンノース脱着試験を試みたところ、蒸留水ではマンノースはほとんど脱離しなかったが、エタノールではマンノース脱離量は増加し、活性炭に吸着したマンノースの57%を脱離することに成功した。

回収活性炭からのマンノース脱着試験結果

脱着条件	固形分2g中の吸着マンノース量	脱着したマンノース量	マンノース脱着率	脱着後溶液のマンノース濃度
蒸留水 80℃, 1 h	149 mg	7.6 mg	5%	0.19 wt%
エタノール r.t., 1 h	119 mg	67.9 mg	57%	1.7 wt%
エタノール r.t., 2 h	133 mg	75.3 mg	57%	1.9 wt%
エタノール 50℃, 1 h	133 mg	79.8 mg	60%	2.0 wt%

一般共同研究 B
岐阜大学
吉田 道之（p.207）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.34

一般研究B（2020年度）

「ジルコニアナノ粒子の焼結緻密化に及ぼす加熱条件および電場の影響」

研究代表者：吉田道之

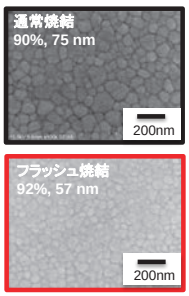
共同研究対応教員：若井史博

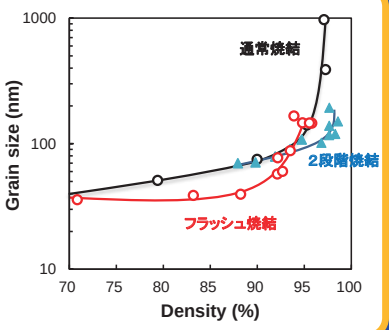
― 研究目的 ―

外部電場のアシストにより数百℃/秒という極めて速い昇温が可能なフラッシュ焼結を高速焼成のモデル実験として，短時間で焼結緻密化が可能なジルコニア粉体の設計指針を得ることを目的とする．立方晶ジルコニアナノ粒子のフラッシュ焼結において，緻密化に伴う微構造変化（密度と粒子径の関係）を明らかにし，通常の焼成方法および2段階焼結法の結果と比較した．

― 研究成果・効果 ―

- フラッシュ焼結の条件を最適化することで相対密度96%，平均粒子径150nmの焼結体を，わずか5秒の処理時間で得ることに成功した．ナノ粒子とフラッシュ焼結の組み合わせは，終期焼結段階での結晶粒成長を抑えた緻密な焼結体を短時間で作製する手法として極めて有効であることが分かった．
- ナノ粒子の焼結によって形成される微構造は焼成条件に敏感で，多様な経路を辿って緻密化を実現できることが分かった．





発表論文・関連論文：
吉田道之,長谷川明里：立方晶ジルコニアナノ粒子のフラッシュ焼結,日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム講演予稿集, 2020.9
Michiyuki Yoshida, Akari Hasegawa : Flash sintering of 10YSZ nano-particles, Materials Science and Engineering Congress (MSE2020), 2020.9

一般共同研究 B
兵庫県立大学　大学院物質理学研究科
和達 大樹（p.208）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.39

一般研究B（2020年度）

「鉄酸化物薄膜におけるらせん磁性の安定化とそのエネルギー効率の良い制御法の開発」

研究代表者：和達大樹（兵庫県立大学　大学院物質理学研究科）

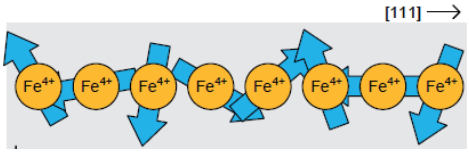
共同研究対応教員：片瀬貴義

ー 研究目的 ー

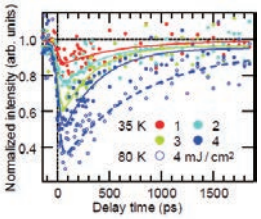
本研究では、クラーク数上位元素である鉄Feが磁性を担うFeペロブスカイト酸化物に注目し、レーザーによるらせん磁性のエネルギー効率の良い制御法の開発を目的とする。Feペロブスカイト酸化物の特に薄膜試料で強磁性～らせん磁性を光により自由に制御し、レーザーによる新たな磁性ダイナミクス観測を通じてのエネルギー効率の良いスピン制御法が開発したいと考えた。

ー 研究成果・効果 ー

$SrFeO_3$薄膜のらせん磁性



$SrFeO_3$薄膜の時間分解共鳴軟X線散乱



共鳴軟X線散乱の結果から、$SrFeO_3$薄膜はバルクと同様に左図のようならせん磁性を持つことがわかり、酸素の挿入により4価が実現していることが分かった。その後、時間分解測定を行い、右図のような結果を得た。超短パルスレーザーにより、ps程度の非常に短い時間でらせん磁性を壊すことができることが分かった。現在、ほかのFe系との比較などより、エネルギー効率に関する検討を進めている。

発表論文・関連論文：
山本航平,片瀬貴義, 和達大樹など：英語論文を準備中。

一般共同研究 C
東京理科大学
秋津 貴城（p.210）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.24

一般研究C（2020年度）

「銀ナノ粒子表面上のサレン錯体色素のXPS測定」

研究代表者：秋津貴城（理学部第二部化学科）

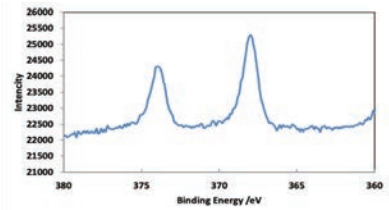
共同研究対応教員：原　享和

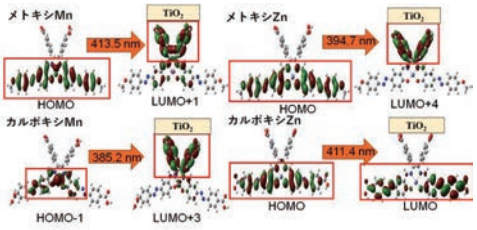
ー 研究目的 ー

銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による光学吸収波長を拡張する目的で、吸着基や金属の違いで吸収波長の異なる種々のサレン型錯体を合成し、銀ナノ粒子基板の表面上にキラルアゾサレン錯体を吸着させて、その電子状態を解明することを目指す。

ー 研究成果・効果 ー

計画通りに実験ができなかった関係で、昨年度測定した銀ナノ粒子＋酸化チタン＋金属錯体のXPSスペクトルのDFT計算による考察が中心となった。酸化チタンのTi 2p軌道は錯体が吸着すると高エネルギー側にシフトした（右図）。吸着基の-COOHは電子求引基であり、Ti 2p軌道が安定化することが明らかになった。表面プラズモン共鳴との関連は、他の過渡分光法等との組み合わせによって解明を進めている。





一般共同研究 C
神奈川大学　工学部物質生命化学科
上田　渉（p.211）

一般研究C（2020年度）

「ミクロ細孔結晶構造を有する複合金属酸化物の創出と酸触媒反応応用」

研究代表者：上田　渉（神奈川大学工学部物質生命化学科）
共同研究対応教員：原　亨和

ー 研究目的 ー

WとTeやSeの複合系の金属酸化物にユニット合成方法論を展開して新しい細孔構造結晶の金属酸化物が創出でき、さらに構造単位をワイヤ状で分離して金属酸化物ナノワイヤを得ることができる。このような酸化物の物質群は広い構造多様性を示し、そのことは新しい触媒機能を導出する可能性を高めている。本年度は、WとTeやSeの複合系の金属酸化物ナノワイヤを対象に、ナノワイヤ表面を金属酸化物でコートし、酸触媒機能の向上を図り、これを触媒としたセルロースの転換反応を実施することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

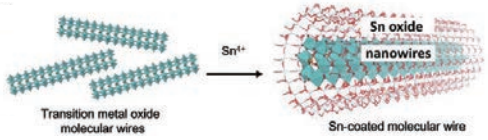


図1　W-Te-O ナノワイヤ表面の酸化スズによるコート

Wの酸素八面体が6個環状に繋がり、その中心にTeやSeが位置するヘキサゴナルユニットが一次元に連結した棒状単位がさらに金属イオンを介して連結し、三次元結晶となる。このものは適切な酸処理を行うと、棒状単位が完全に分離し、金属酸化物ナノワイヤを形成する（ここまでの成果は論文等で既に発表済み）。このナノワイヤは容易に水などの液体に分散し、触媒能を示すことができる。本研究ではさらなる触媒機能の向上を目的に、金属酸化物ナノワイヤを金属酸化物で表面コートする方法の開発を行った。金属酸化物として酸化スズを選択したところ、金属酸化物ナノワイヤを塩化スズ水溶液に分散させるだけで容易に金属酸化物ナノワイヤが酸化スズで表面コートすることがわかった。このものを触媒としてセルロースの水中転換反応を実施したところ、セルロースからレブリン酸を一段で、好収率で与えることを見出した。

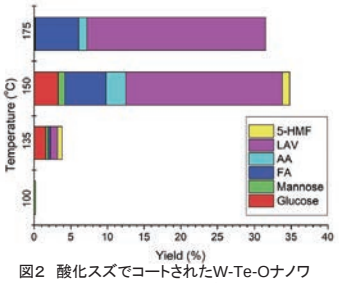


図2　酸化スズでコートされたW-Te-Oナノワイヤ触媒によるセルロースの転換反応

発表論文・関連論文：Tin oxide-coated transition metal oxide molecular wires for biomass conversion, Z. Zhang, H. Tateno, M. Hara, W. Ueda, *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 5147-5151

一般共同研究 C
中央大学　理工学部応用化学科
大石 克嘉（p.212）

一般研究C（2020年度）

「安価な粉末ケイ素から作製したケイ素セラミックスを土台にした3層構造をもつ自己発熱型CO_2吸収シート作製の試み」

研究代表者：大石克嘉（中央大学理工学部応用化学科）
共同研究対応教員：真島　豊

ー 研究目的 ー

本研究課題では，通電により実現する自己発熱型CO_2吸収材の1つである$\{Si/SiO_x/Li_4SiO_4\}$を，より安価で単位質量あたりのCO_2吸収量が拡充されたシート状の自己発熱型CO_2吸収材にバージョンアップさせるための新たな製造方法の開発を目指す。今回，Siシートセラミックス板の作製用のSi粉末を，これまで使用してきた日本NER社製の粒径0.9μmのSi粉末の代わりに，レアメタリック社製の粒径の大きなSi粉末を使用して，Siシートを作製を試みた。

ー 研究成果・効果 ー

伝導性Si系自己発熱型CO_2吸収ユニット$\{Si/SiO_x/Li_4SiO_4\}$（下図1）のベース部分を成す伝導性固体Si焼結体の製造工程について検討した。安価なSi粉末からSi焼結体を製造する際，カーボンヒータ加熱式の電気炉を使用すると，Siの酸化を十分に防ぐ事が出来るものの，SiからSiCが生成してしまい，得られるSi焼結体は十分に緻密化せずその質はかなり劣化してしまう。これに対して，カーボンヒータ加熱式ではない電気炉を使用して，高純度アルゴン中もしくは，高真空中で熱処理を行うと，良質なSi焼結体を容易に得る事が出来た。現在，得られたSi焼結体の表面上にCO_2吸収物質であるLi_4SiO_4層を作製中である。

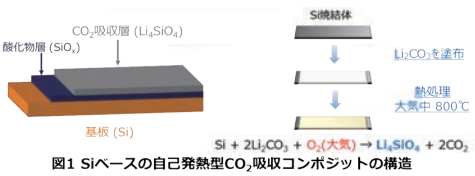


図1 Siベースの自己発熱型CO_2吸収コンポジットの構造

関連論文：Analysis of CO_2 absorption reaction of Li_4SiO_4 on the basis of Madelung potential of Li site in crystal structure, K. Oh-ishi*, R. Kobayashi, K. Oka, J. Ceram. Soc. Japan, 2017, 125 [5], 383-386.

一般共同研究 C
群栄化学工業株式会社
大久保 明浩（p.215）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.74

一般研究C（2020年度）

「触媒反応を用いたバイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検討」

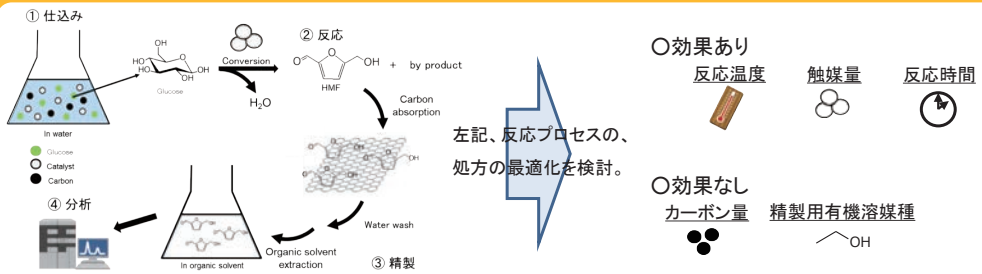
研究代表者：大久保明浩（群栄化学工業株式会社）

共同研究対応教員：原亨和

― 研究目的 ―

機能性バイオポリマーの市場は拡大が見込まれているが、既存のバイオマスポリマーは性能面もしくはコスト面で課題がある。原亨和教授が開発のリン酸チタニア触媒を用いることで、機能性バイオポリマーに有用な原料であるヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を、グルコースから効率的に合成できる。その合成プロセスを、もみ殻などの非可食バイオマス資源⇒グルコース⇒HMFに変換させる一貫プロセスに組み込むことを最終目的とし、グルコースからHMFを合成するプロセスパートに関する検証をラボスケールにて共同で実施し、スケールアップの検討に繋げることを目的とした。

― 研究成果・効果 ―



バッチ処方での反応プロセス最適化を2021年も継続。完了後、最終的な目標である『非可食バイオマス資源⇒グルコース⇒HMFに変換させる一貫プロセス構築』に本反応を組み込むことを前提とし、バッチ反応検証が終了した段階で、触媒,カーボンを固定相として流通させる反応へシフトする。

一般共同研究 C
物質・材料研究機構
大熊　学（p.217）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.71

一般研究C（2020年度）

放射光X線ナノCTによるセラミックスのマルチスケール焼結プロセスの解明

研究代表者：大熊 学（所属）物質・材料研究機構

共同研究対応教員：若井 史博 教授

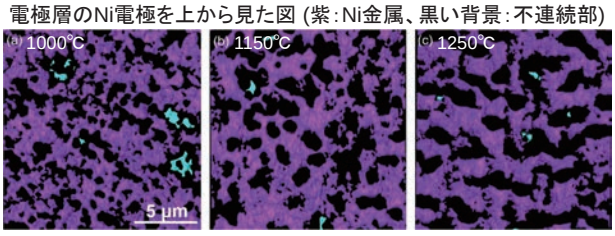
― 研究目的 ―

電子デバイスの3次元構造解析が、性能や耐久性の向上、高信頼性設計に役立つ事例として、積層セラミックスコンデンサー(MLCC)の電極形成プロセス観察について紹介する。

走査型電子顕微鏡(SEM)と放射光X線CTにより焼成過程における複雑な電極層の微構造形成機構を解明する。

― 研究成果・効果 ―

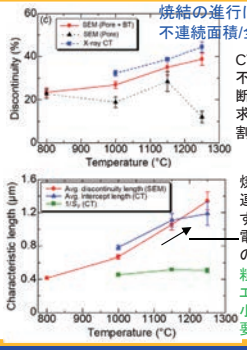
電極層のNi電極を上から見た図 (紫：Ni金属、黒い背景：不連続部)



電極は連続ではなく、複雑な網目状の構造

黒い背景の不連続部の面積は焼結温度の上昇ともに増加

静電容量は理想的な平行電極板の場合より低下



焼結の進行に伴い
不連続面積/全電極面積は増加

CTから定義した
不連続部の面積率は
断面のSEM観察から
求めた不連続部の
割合と良く一致。

焼結温度とともに不
連続部の面積が増加
する現象は、
電極ネットワーク構造
の粗大化と関連

粗大化に及ぼす表面
エネルギーの効果は
小さく、それ以外の
要因が存在する

発表論文・関連論文：
G. Okuma, N. Saito, K. Mizuno, Y. Iwazaki, H. Kishi, A. Takeuchi, M. Uesugi, K. Uesugi, F. Wakai, Microstructural evolution of electrodes in sintering of multi-layer ceramic capacitors (MLCC) observed by synchrotron X-ray nano-CT, Acta Materialia, 206, 116605 (2021).
大熊 学, 斎藤 直哉, 水野 高太郎, 若井 史博, 放射光X線ナノCTによる電子デバイスの信頼性解析：MLCCの電極構造形成プロセス, セラミックス 2021年1月号 39-43

一般共同研究 C
東京理科大学
勝又 健一（p.220）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.36

一般研究C（2020年度）

「イオン液体を用いた金属酸化物ナノシートの合成と電気物性評価」

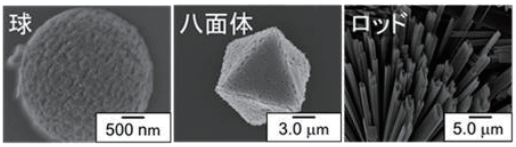
研究代表者：勝又健一（東京理科大学）

共同研究対応教員：東康男

ー 研究目的 ー

イオン液体の分子構造と不揮発性で高い融点という特徴を利用することで、酸化ジルコニウム単結晶ナノシートを合成できることを見出した。しかしながら、合成条件の詳細な検討とナノシート形成メカニズムについて明確になっていない。本研究では、イオン液体を用いたジルコニア単結晶ナノシートの合成について、種々の合成条件を検討し、その形成メカニズムについて明らかにすることを目的とした。

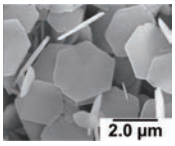
ー 研究成果・効果 ー



フッ素系イオン液体とエチレングリコールの組み合わせ

↓

上記の比率とイオノサーマル処理時間を変化させることで様々な形態の前駆体が得られる。

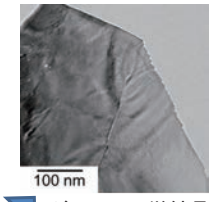


フッ素系イオン液体とヘキサメチレンジアミンの組み合わせ

↓

プレート状の前駆体

焼成



ジルコニア単結晶ナノシート

発表論文・関連論文：Tetsuya Yamada, Yuta Kubota, Yuki Makinose, Norihiro Suzuki, Kazuya Nakata, Chiaki Terashima, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada, Akira Fujishima, Ken-ichi Katsumata, "Single Crystal ZrO_2 Nanosheets Formed by Thermal Transformation for Solid Oxide Fuel Cells and Oxygen Sensors", *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (2019) 6866-6873.

一般共同研究 C
埼玉工業大学
木下　基（p.223）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.38

一般研究C（2020年度）

「π共役系分子を用いた液晶の光配向制御」

研究代表者：木下基（埼玉工業大学）

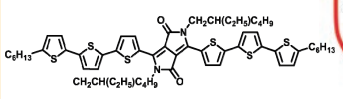
共同研究対応教員：東　康男

ー 研究目的 ー

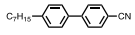
これまでにπ共役系色素である液晶性オリゴチオフェンを用いて，光を照射するだけで液晶の配向変化を誘起し，緻密な配向制御により光学部材へ応用可能なことを示した。しかしながら，光配向可能な色素としてはオリゴチオフェン系しか検討されておらず，色素の構造と配向変化の相関については未解明である。本研究では，π共役系分子集合体の光配向手法をいかに有機半導体に展開することを目的として，ジケトピロロピロール色素の光配向挙動について検討を行った。

ー 研究成果・効果 ー

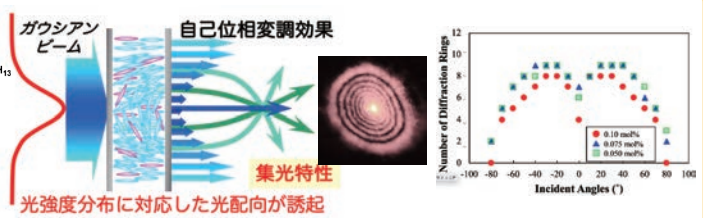
光配向挙動の検討



SMDPPEH



7CB



ジケトピロロピロール色素の光配向挙動について検討を行ったところ，液晶と相溶可能なSMDPPEH は液晶中において色素が光配向することを見出した。手持ちのレーザー光の光強度が7.0mW程度の出力しか得られなかったため，さらに高い光強度では配向変化を大きく誘起できる可能性がある。今後，有機半導体デバイスへ応用するためには光強度についても詳細な検討が必要であると考えている。

一般共同研究 C
山梨大学　大学院医学工学総合研究部
熊田 伸弘（p.225）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.9

一般研究C（2020年度）

「2価のスズを含む新しいチタン酸塩の合成と特性評価」

研究代表者：熊田伸弘（山梨大学）

共同研究対応教員：東　正樹

― 研究目的 ―

SnはPbと同じ14族に属しその酸化物では2価あるいは4価の原子価を取ることができる。そこで非鉛圧電体の可能性を求めてペロブスカイト型$Sn^{2+}TiO_3$の合成が試みられているが、未だ同化合物の報告はされていない。申請者もソフト化学的手法を用いて同化合物の合成を試み、Sn^{2+}を含むSn_2TiO_4を合成することができた[1]。最近、同じようなソフト化学的手法を用いてイルメナイト型$SnTiO_3$が合成できることが報告された[2]。本研究では水熱反応や高圧法などの合成手法によってSn_2TiO_4およびイルメナイト型$SnTiO_3$以外のSn^{2+}を含むチタン酸塩の探索することを目的としている。さらに、その生成物について粉末X線回折、透過型電子顕微鏡などを用いて結晶構造を解明するとともに、電子構造を第一原理計算によって明らかにすることで新たな機能性無機材料の開発を目指す。

― 研究成果・効果 ―

出発物質に3種類のアルカリチタン酸塩($Li_2Ti_3O_7$, $Na_2Ti_3O_7$, $K_2Ti_4O_9$)およびSnF_2を用いて80～200℃の温度範囲で2日間の水熱反応を試みた。$Li_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合には120℃でSn_2TiO_4がほぼ単一相として合成できた。SPring-8の放射光粉末X線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、報告されている空間群$P4_2/mbc$(#135)として、格子定数はa = 8.5034(2), b = 5.9280(1)Åで、R因子はR_{wp} = 2.06%となり、Sn_2TiO_4であることが確認できた。一方、$Na_2Ti_3O_7$および$K_2Ti_4O_9$を出発物質に用いた場合には160℃でパイロクロア型相が合成できた。しかし、出発物質に関わらず不純物相としてSnO_2およびアナターゼ型TiO_2が認められた。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた方が$K_2Ti_4O_9$を出発物質に用いた場合より不純物相が少なかった。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いて合成されたパイロクロア型相を通常の粉末X線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、空間群Fd-3m(#227)として、格子定数はa = 10.3860(2)Åで、R因子はR_{wp} = 8.04%となり、パイロクロア型相であることが確認できた。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成相のRietveld解析の粉末X線回折パターンを**図1**に示す。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成相の化学組成はRietveld解析では$Sn_{1.69}Ti_2O_{6.15}$となった。SEM-EDXによる組成分析では$Na_2Ti_3O_7$および$K_2Ti_4O_9$のどちらを出発物質に用いた場合でのNaおよびKは検出されず、$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成物のSn/Ti比は0.88であり、Rietveld解析から求めたSn/Ti=0.85に近い値であった。 また、可視光照射下でのフェノール分解による光触媒活性は認められなかった。

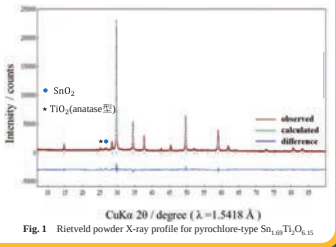


Fig. 1　Rietveld powder X-ray profile for pyrochlore-type $Sn_{1.69}Ti_2O_{6.15}$

参考文献：1) N. Kumada, et al., Mater. Res. Bull., 44, 1298–1300 (2009). 2) L. Diehl, et al., Chem. Mater., 30, 8932–8938 (2018).

一般共同研究 C
電力中央研究所　地球工学研究所構造工学領域
柴山　淳（p.227）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.215.2

一般研究C（2020年度）

「鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価」

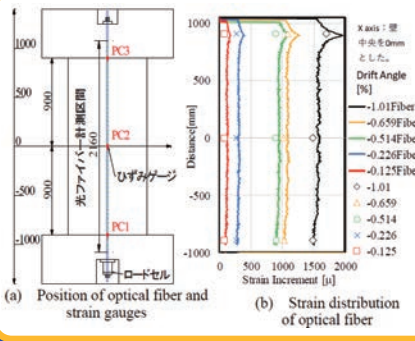
研究代表者：柴山淳（電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域）

共同研究対応教員：河野進

― 研究目的 ―

地震で多くの被害が報告されがちな鉄筋コンクリート造建物であるが，都市構造物には欠かせない利点を有している．地震に対する鉄筋コンクリート造部材の損傷について再度検討を行い，どのような損傷が問題で，どのようにすれば損傷を低減できるかについて考察を行うことが重要である。本研究では，鉄筋コンクリート造部材の実験においてこれまでに使われなかった光ファイバーセンサを用いて，損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発する。

― 研究成果・効果 ―



(a) Position of optical fiber and strain gauges　(b) Strain distribution of optical fiber

コンクリートと直接的な接触がないアンボンドPC鋼棒では、
ひずみが一様化すると予想されたが、 光ファイバーセンサを用いて
これまでになく詳細に計測したひずみの分布を分析した結果、
構造体の変形が大きくなると、シース管との接触によりPC鋼棒の
ひずみが局所化が発生した可能性があることを明らかにした。
今後このようなデータを収集することで、損傷を精度よく評価できる
ようになること，簡単なモデルで精度よく予測できるようになること，
残存性能を評価できるようにつながる。

発表論文・関連論文：
植村 一貴、小原 拓、河野 進、柴山 淳：PC 鋼材の緊張力に着目したアンボンドPCaPC 造壁の曲げ耐力に関する実験的研究、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）、pp.725-726、2020.9

一般共同研究 C
千葉大学　大学院工学研究院
島田 侑子（p.228）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.218

一般研究C（2020年度）

「水平二方向載荷下における長孔を有する鉄骨造屋根定着部の力学的性状」

研究代表者：島田　侑子（千葉大学大学院工学研究院　建築学コース）

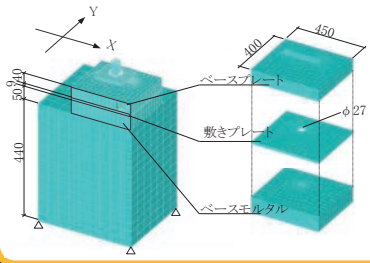
共同研究対応教員：吉敷　祥一

― 研究目的 ―

ベースプレートに長孔を有してローラー支承とした鉄骨屋根接合部（以下，長孔定着部）は長孔の可動域を超えた鉄骨屋根の応答変位により，アンカーボルトの破断，ベースプレートやモルタル等の損傷が生じるが，水平二方向からの地震入力を受けて，長孔側面にアンカーボルトが衝突した場合の破壊は明らかではない．長孔定着部および補強を施した長孔定着部を対象に水平二方向載荷を受けた場合の力学的性状を検討する．

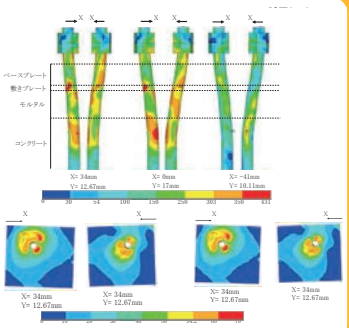
― 研究成果・効果 ―

載荷実験の事前検討として，FEMにより楕円載荷の場合の影響を確認した．



試験体名	載荷方向	入力型	軸力 (KN)	初期変位 X 方向接触
A-100	一方向	-	100	-
A-200		-	200	-
B-3-100	二方向	3:1	100	-
B-3-200		3:1	200	-
B-2-100		2:1	100	-
B-4-100		4:1	100	-
C-3-100-a	二方向	3:1	100	×
C-3-100-b		3:1	100	○

二方向載荷の場合はアンカーボルトにねじれの影響と残留応力発生
最終的にアンカーボルトの変形により、接触点が2点となりスライド不可となった



一般共同研究 C
東京都市大学
焦　瑜（p.231）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.219

一般研究C（2020年度）

「震災後火災を経験する各種鋼材の高温時性能評価」

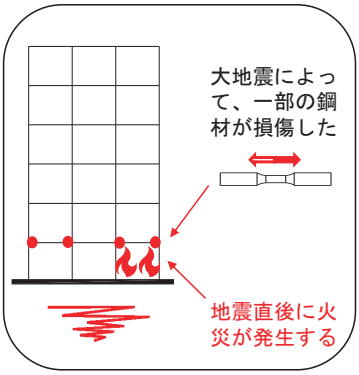
研究代表者：焦瑜（東京都市大学）

共同研究対応教員：吉敷　祥一

― 研究目的 ―

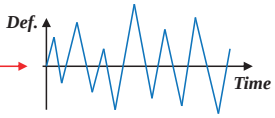
大地震に伴う火災が起こる確率が高く、強震によって火災が発生する前から損傷を受けた鋼構造の耐火性能を正確に評価するには、まずは最も基本となる塑性化が進んだ各種鋼材の高温時性能を至急解明する必要がある。本研究では、震災後火災を考慮した予歪の導入による損傷をさせた鋼材の高温引張試験を行い、ある程度塑性化が進んだ鋼材の高温時力学性能を明らかにするための予歪載荷履歴を提案する。

― 研究成果・効果 ―



・ 鋼構造骨組の地震応答解析

最も損傷が大きい鋼部材の変形履歴を求める



・ 鋼部材の面内数値解析

損傷した鋼材の歪履歴を求める

・ 大地震によって損傷した鋼材の高温時力学特性を調べるための**予歪載荷履歴**

- 一定歪振幅4%で30回繰り返す（損傷：D値20%）
- 一定歪振幅4%で61回繰り返す（損傷：D値40%）
- 一定歪振幅6%で12回繰り返す（損傷：D値20%）
- 一定歪振幅6%で23回繰り返す（損傷：D値40%）

一般共同研究 C
京都大学　大学院エネルギー科学研究科
高井 茂臣（p.234）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.20

一般研究C･(2020年度)

「Al-リッチFe_2O_3-Al_2O_3固溶体の低温熱容量と相転移現象」

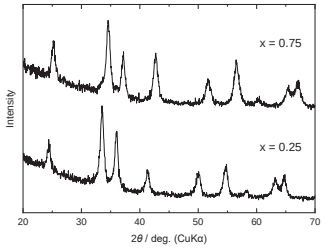
研究代表者：高井 茂臣（京都大学大学院エネルギー科学研究科）

共同研究対応教員：川路 均

ー 研究目的 ー

コランダム型構造を示すα-Fe_2O_3およびα-Al_2O_3は，格子定数の違いから固溶範囲は極めて狭いことが知られている．近年我々は，遊星型ボールミルを用いたメカノケミカルな手法により$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$の組成全域で固溶体を形成できることを明らかにしてきた．本年度は移動制限等の影響で，熱容量測定までは至っていないが，ここでは，合成結果についてのみ示す．

ー 研究成果･効果 ー



$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$のX線回折パターン

いずれもピークはブロードではあるが，不純物相は見られなかった．また，Al-リッチなx = 0.75の方がピークが高角度側に存在することから，Alの置換によって格子定数が小さくなることも確認できる．

一般共同研究 C
宇都宮大学
中野 達也（p.235）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.225

一般研究C（2020年度）

「鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構」

研究代表者：中野達也（宇都宮大学 地域デザイン科学部 建築都市デザイン学科）

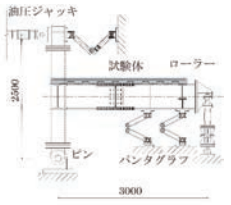
共同研究対応教員：吉敷祥一

ー 研究目的 ー

小規模鋼構造建築物では普通ボルト接合が用いられており，近年，鉄鋼系住宅では天井高の高い居住空間のニーズが高まっている。しかし，普通ボルトによる梁継手はすべりを生じ，骨組の層間変形角の増加は無視できない。そこで本研究では，床スラブによるすべりの拘束効果を実験的に検討することを目的とする。

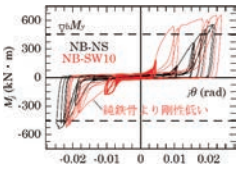
ー 研究成果･効果 ー

床スラブの有無をパラメータとした載荷実験を実施



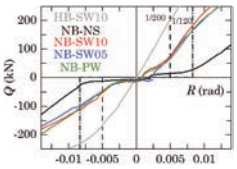
載荷セットアップ

床スラブによる梁継手ボルト接合部のすべりの拘束効果を実験的に確認



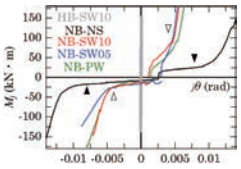
梁継手の弾塑性挙動

床スラブ付き試験体の支圧開始点に相当する層間変形角は，純鉄骨試験体のそれに比べて半分程度



包絡線（層間変形角）

床スラブと梁の接合形式による差異は小さく，支圧後の剛性にも大差はみられない



包絡線（継手回転角）

大場稜平，中野達也，他：普通ボルトによる梁継手の力学性状（その3），日本建築学会大会学術講演梗概集，構造Ⅲ，2021.9（投稿予定）

一般共同研究 C
防衛大学校　応用科学群応用物理学科
濵嵜 容丞（p.236）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.68.1

一般研究C（2020年度）

「強誘電性鉄酸化物の研究」

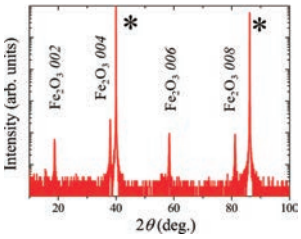
研究代表者：濵嵜　容丞（防衛大学校　応用科学群　応用物理学科）

共同研究対応教員：安井　伸太郎

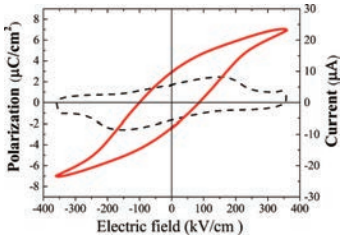
― 研究目的 ―

強誘電性、強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料は、低消費電力デバイスへの応用が期待される。しかし、多くの材料が室温以下でしか両秩序を持っておらず、室温で両秩序を示す材料は非常に少ない。そこで、磁気交換相互作用の強い鉄酸化物に着目し、新規マルチフェロイック物質を探索した。

― 研究成果・効果 ―



X線回折パターン



P-E ループ

準安定相であるマルチフェロイックε-Fe_2O_3をエピタキシャル成長させることで安定化させ、物性評価を行った。室温で明瞭な強誘電性ヒステリシスループを確かめることに成功した。

一般共同研究 C
東京工業大学
一杉 太郎（p.237）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No. 10

一般研究C（2020年度）

「薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製」

研究代表者：一杉 太郎（東京工業大学）

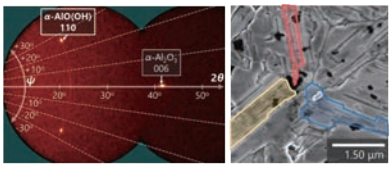
共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

超高圧下では大気圧下では合成できない物質を合成することができる。しかし、多く物質は高圧下のみで存在し、大気圧下に取り出せない。そこで、エピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜では、基板単結晶から生じた応力によってバルクでは不安定な構造を安定化することができる。本研究は、薄膜形成後に薄膜全体に超高圧を印加する点が独創的である。本年度は、単結晶表面における高圧相物質の配向結晶成長と、バデライト型TiO_2の安定化に取り組んだ。

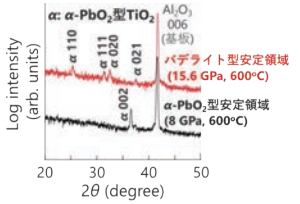
― 研究成果・効果 ―

単結晶基板の表面トポタキシャル反応を用いた高圧相物質の配向結晶成長



結晶の骨格を維持して反応が進行するトポタキシャル反応を単結晶に対して行うことで、配向結晶を育成できる。本研究では、圧媒体内の水分とAl_2O_3(001)基板を反応させ、高圧相物質であるα-AlO(OH)の配向結晶成長に成功した。

高圧相バデライト型TiO_2の大気圧下回収の検討



バデライト型TiO_2の安定領域で超高圧処理を行ったところ、多結晶体のα-PbO_2型(減圧相)を得ることに成功した。現状では、バデライト型は得られなかった。

発表論文・関連論文：Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Masayuki Matsuhisa, Yuji Wada, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama and Taro Hitosugi. Impact of Surface Roughness on Recrystallization of an α-Al_2O_3(001) Single Crystal to α-AlO(OH) Diaspore Microcrystals. *ACS Omega* **5**, 23520 (2020).

一般共同研究 C
岐阜市立女子短期大学
松浦 康之（p.239）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.37

一般研究C（2020年度）

「生体信号解析におけるフィルタ設計に関する研究」

研究代表者：松浦 康之（岐阜市立女子短期大学）

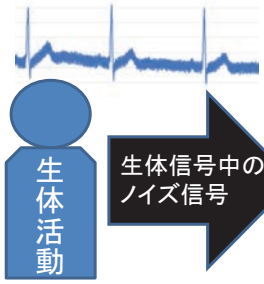
共同研究対応教員：東 康男

― 研究目的 ―

一般的に、生体信号計測では、体動や呼吸といったノイズに対して、ローパスフィルタを用いたノイズ処理が行なわれている。しかし、このカットオフ周波数の設定によって、本来抽出すべき情報を抽出できず、必要な生体信号を得られていないと言った課題がある。本研究では、ノイズ解析手法の課題について整理したうえで、生体信号評価のための標準的なノイズ解析手法の基礎的研究の蓄積を行うことを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

生体信号解析の概念図



適切な信号処理・解析（フィルタ設計）

- ・LPFによるノイズ除去（カットオフ周波数の妥当性）
- ・数値シミュレーション（疑似乱数列を用いたノイズの比較検討）
- ・個人間ばらつきの考慮

- ・新たな生体反応指標の開発
- ・生体活動センシングパラメータの検証
- ・個人推定アルゴリズムの開発

※今年度はコロナ禍の影響で、当初予定していた研究内容を進めることができなかった。当初予定していた実験については、人と人との接触を伴うため、今年度については実験そのものを中止せざるを得ず、フィルタ設計に関する文献調査と検討のみに留まった。

一般共同研究 C
工学院大学
松田 頼征（p.240）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.230

一般研究C（2020年度）

「鋼構造制振建物におけるコンクリートスラブ有効幅に関する検討」

研究代表者：松田頼征（工学院大学）

共同研究対応教員：佐藤大樹

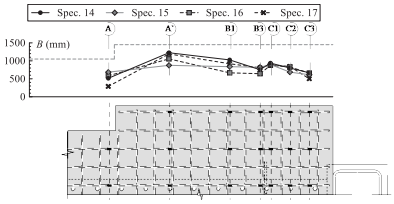
― 研究目的 ―

本研究の目的は、制振構造における合成梁を対象に、どの程度の有効幅が発揮されるかを実験と解析から明らかにすることである。鉄骨部とスラブ形状にパラメータを与えた実験から、スラブの有効幅がどのように変化するかを明らかにする。合成梁に複曲率曲げを与えた既往実験を再現できる解析モデルを作成し、パラメトリックスタディを実施する。解析モデルは、スラブをシェル要素とし、実験の荷重変形関係を再現できるものとする。パラメトリックスタディはガセットプレートの有無・形状、スタッドのずれ剛性、軸力の有無であり、これによってスラブ有効幅がどのように変化するかを分析する。

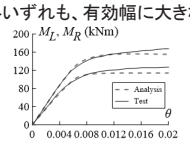
― 研究成果・効果 ―

1. 実大部分架構実験の鉄筋に生じる歪値から有効幅を算出
   - ・スラブ厚さ（Spec.14）
   - ・梁ウェブ厚さ（Spec.15）
   - ・補剛スチフナ（Spec.16）
   - ・梁継手（Spec.17）

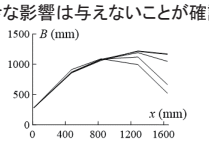
   } 有効幅の値は概ね同等



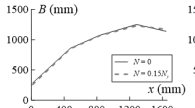
2. 複曲率曲げを与えた既往実験を有限要素解析で再現し、スタッドのずれ剛性、圧縮軸力の有無、ガセットプレートの有無をパラメータに、有効幅に及ぼす影響を確認
   →いずれも、有効幅に大きな影響は与えないことが確認された。



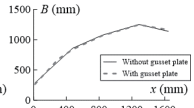
実験と解析の荷重変形関係



ずれ剛性の影響



圧縮軸力の影響



ガセットプレートの影響

一般共同研究 C
東京都市大学　理工学部
宗像 文男（p.243）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.21

一般研究C（2020年度）

「高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果」

研究代表者：宗像文男（東京都市大学　理工学部）
共同研究対応教員：川路　均　教授

ー 研究目的 ー

窒化ケイ素結晶とSUS316Lのコンポジット材料の混練速度を変えて自己組織化材料組織の構築が可能であるか検討を行った。得られた材料組織は混練速度の変化に対応し、窒化ケイ素フラクタル凝集体を形成していた。この材料組織に対してマルチフラクタル解析を実施したところ、混練速度の変化に伴う粒子の凝集分散により、フラクタル一般次元Dq（q＝0，1，2）が系統的に変化し、粒子形態と粒子配置が系統的に変化することが示された。

ー 研究成果・効果 ー

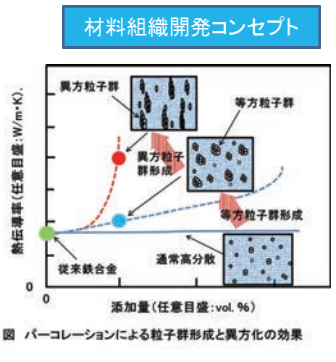
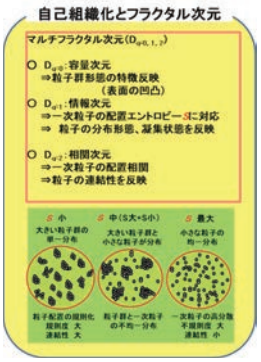


図　パーコレーションによる粒子群形成と異方化の効果



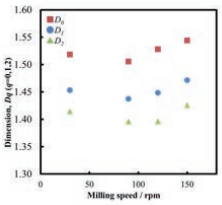


図　混練速度に対するフラクタル一般次元 Dq(q=0,1,2) の変化

【まとめ】練速度の変化に対応しフラクタル一般次元Dq（q＝0，1，2）が系統的に変化することを確認した。
【今後】粒子群の異方性形態と熱物性についてフラクタル次元との相関性について検討、材料設計指針の提案に結びつけたい。

一般共同研究 C
東京工業大学　物質理工学院
和田 裕之（p.244）

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.59

一般研究C（2020年度）

「液中レーザアブレーションによる機能性ナノ粒子生成と光学的応用」

研究代表者：和田裕之（東京工業大学 物質理工学院）
共同研究対応教員：中村一隆

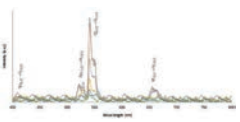
ー 研究目的 ー

レーザーアブレーションを用いた材料創成は大変注目されており、高い結晶性で元素をドープした機能性ナノ粒子の生成が可能で、医療、エネルギー、エレクトロニクス等の幅広い分野での応用が期待されている。本研究では、各種機能性ナノ粒子を作製し、医療分野ではがん治療やバイオイメージング、エネルギー分野では太陽電池、エレクトロニクス分野では白色発光ダイオードへの応用を検討する。

ー 研究成果・効果 ー

医療分野 (がん治療)

$NaYF_4$:Er,Yb

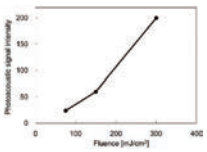


Upconversion spectra of $NaYF_4$:Er,Yb nanoparticles (λ_{ex}: 980 nm).[1)]

・母体結晶が低フォノンエネルギーであるため緑色発光を確認
・生体適合性が高い球状ナノ粒子が生成

医療分野 (バイオイメージング)

フタロシアニン (Pc)

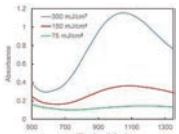


Photoacoustic intensity of nanoparticles as a function of laser fluence[2)]

・光音響信号の発生を確認
・高フルエンスで信号が増加

医療分野 (バイオイメージング)

CuS

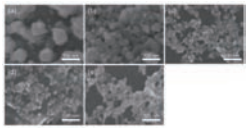


Absorption spectra of nanoparticle solution at each laser fluence.[3)]

・高フルエンスで吸光度が増加とブルーシフトを確認

エネルギー分野 (太陽電池)

Cu_2ZnSnS_4



SEM images of nanoparticles (laser fluence: (a) 118, (b) 158, (c) 208, (d) 258, and (e) 308 mJ/cm^2).[4)]

・高フルエンスで微細化
・別途物質で生成機構を解明[5)]

1) Koro Yagi, Kazuki Mori, Osamu Odawara, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. 32 (2020) 022062.
2) Teruki Akimori, Kentaro Nakamura, Tsuyoshi Asahi, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. 32 (2020) 022070.
3) Kazuki Isoda, Ryuga Yanagihara, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada IEICE Trans. Electronics, in press.
4) Li Kun, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. in press.
5) Rie Tanabe-Yamagishi, Yoshiro Ito, Haohao Wang, and Hiroyuki Wada, Appl. Phys. Express 13 (2020) 075008.

ワークショップ
長岡技術科学大学
田中　諭（p.245）

フロンティア材料研究所　共同利用研究 No.35

ワークショップ（2020年度）

「バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ」

開催日時：2021年1月21日
場所：長岡技術科学大学（オンライン）
研究代表者：田中諭（長岡技術科学大学）
共同研究対応教員：　若井史博

ー　研究目的　ー

粉体プロセスで作られるバルクセラミックス各分野の研究者が一同に会して，セラミックスの高信頼性化を実現するための具体的な議論をし，次世代バルクセラミックス開発のための基盤技術と基礎科学の構築することを目的とする．

ー　研究成果・効果　ー

バルクセラミックスの信頼性は，構造材料だけでなく電子セラミックスでも同様に重要である．特に，開発を行う研究者においては特性に加えて，その信頼性の確保も同様に重要な課題であり，苦労されている方も多い．そこで，電子セラミックスにおける信頼性に関する最近のトピックから基礎的な内容について議論した．結晶粒子の力学特性，非破壊評価，積層セラミックコンデンサの絶縁劣化箇所の可視化，放射光X線ナノCTによる電子デバイスの信頼性解析といった内容となった．42名の参加があり，企業の参加割合が64%であった．

講演内容
「積層セラミックコンデンサにおける絶縁劣化箇所の特定と可視化」井澤 一欽（京セラ株式会社）
「SPring-8放射光X線ナノCTによる電子デバイスの信頼性解析　」 大熊学 （物質材料研究機構）
「マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミックスのメソスケール力学特性評価」多々見純一（横浜国立大学）
「波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス内部構造の非破壊評価技術」 高橋拓実（KISTEC）

バルクセラミックス研究会URL　https://mst.nagaokaut.ac.jp/ceramsci/Bulkceramics/bulk%20ceram.html

ワークショップ
静岡大学
脇谷 尚樹（p.248）

フロンティア材料研究所　共同利用研究 No.41

ワークショップ（2020年度）

「卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ」

開催日時：令和3年1月9日（土）
場所：オンライン（zoomを利用）
研究代表者：脇谷　尚樹（静岡大学）
共同研究対応教員：片瀬 貴義 准教授

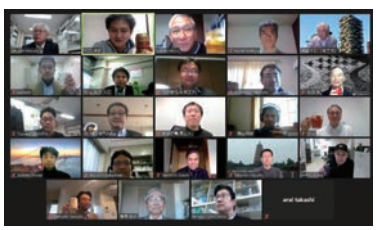
ー　研究目的　ー

薄膜、微粒子、バルク等幅広い形態の種々の機能性セラミックスについてプロセッシングを最適化することにより卓越した機能を発現させることを目指す。この目的を達成するため、本ワークショップでは多くのセラミックスの研究者によってプロセッシングが結晶構造、微構造、ナノ構造、バンド構造やその他の物性に及ぼす影響について議論・検討を行う。

ー　研究成果・効果　ー

（1）[2020年度プロセス研究会] 講演者：鈴木久男 教授（静岡大学）、水谷惟恭 名誉教授（東京工業大学）、川口昂彦 助教（静岡大学）、参加者24名、参加機関：14機関

（2）今年度で10年目のワークショップとなったプロセス研究会であるが、これまでにも劣らず熱のこもった議論がなされた。今年度は感染症拡大の影響で対面開催ができず、オンライン開催となったが、この数年の間では最も多い24名の参加があった。今年度で退官となる鈴木教授によるこれまでのアルコキシドの反応制御を駆使した高性能セラミックスのプロセッシングに関する研究内容や、昨今の大学を取り巻く環境を俯瞰しつつ今年度のコロナ禍による影響と今後の大学教育・研究の在り方について情報交換がなされた。これにより、研究の幅が広がった・新しい知見を得られた、などの意見が数多く聞かれ、参加者にとって有意義な研究会となった。



図：オンライン開催した研究会の集合写真

巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立

東京工業大学フロンティア材料研究所　東　正樹

1　はじめに

ペロブスカイト型酸化物は、強誘電性、圧電性、超伝導性、巨大磁気抵抗効果、イオン伝導など、多彩な機能を持つため、盛んに研究されている。こうした機能は、3d 遷移金属が担っており、その価数やスピン状態によって変化する。一方鉛やビスマスは典型元素でありながら Pb^{2+} と Pb^{4+}（Bi^{3+} と Bi^{5+}）という電荷の自由度を持っており、3d 遷移金属と組み合わせること、周期表の順番にしたがって系統的な価数の変化を示す。我々はこれまでに $PbCrO_3$ が $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$ の、$PbCoO_3$ が $Pb^{2+}_{0.25}Pb^{4+}_{0.75}Co^{2+}_{0.5}Co^{3+}_{0.5}O_3$ の特徴的な電荷分布を持つこと、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ の電荷分布を持つ $BiNiO_3$ を改質すると巨大な負熱膨張が起こることなどを明らかにしてきた。しかしながら、$PbFeO_3$ の電荷分布は解明されていなかった。

2　研究目的

$PbFeO_3$ の結晶構造を電荷分布を明らかにするのが本研究の目的である。

3　研究成果

$PbFeO_3$ の結晶構造を、走査透過電子顕微鏡、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 での放射光 X 線粉末回折実験と、スイスポールシェラー研究所・米国オークリッジ国立研究所での高分解能中性子回折実験によって詳細に調べた。その結果、ペロブスカイト型構造（一般式 ABO_3）の A サイトに、Pb^{2+} と Pb^{4+} が 1:1 で秩序配列した結晶構造（図 1）を持っていることが明らかになった。

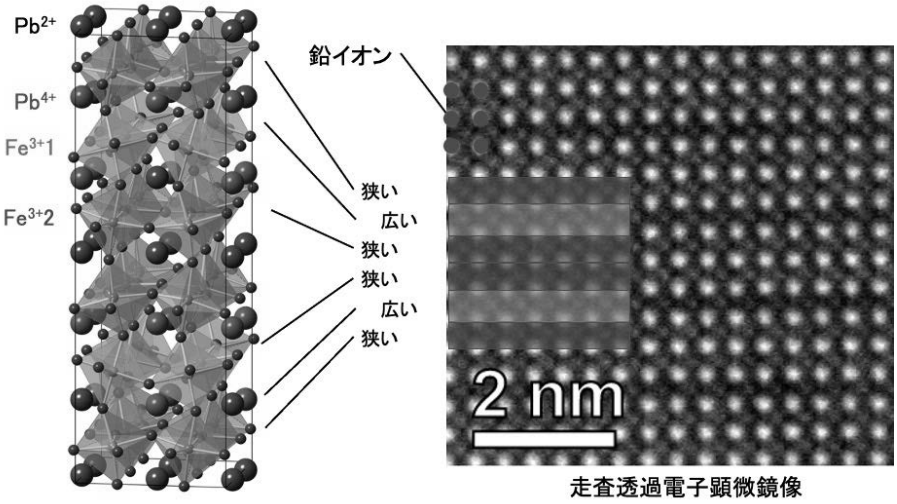


図 1　$PbFeO_3$ の結晶構造と、走査透過電子顕微鏡像の比較。Pb^{2+} のみの層と、Pb^{2+} と Pb^{4+} が 1:3 の層 2 枚が交互に積み重なるため、後者に挟まれた Fe1 と、前者と後者の間の Fe2 が存在する。また、静電反発のため、Pb^{4+} を含む Pb-O 層間の間隔が広くなっている。

Pb^{2+}と Pb^{4+}が 1:1 で含まれることは、SPring-8 のビームライン BL09XU での硬 X 線光電子分光実験によって、鉄イオンが Fe^{3+}であることはメスバウアー分光実験でも確認した。Pb^{2+}と Pb^{4+}の配列は層状と岩塩型の中間で、これまでに見つかっていなかった特殊な形である。この特殊な Pb^{2+}と Pb^{4+}の秩序配列のために、周囲の環境の異なる 2 種類の鉄イオンが存在し、そのことが 418K で磁化の方向が変化するスピン再配列につながることを、第一原理計算で明らかにした。

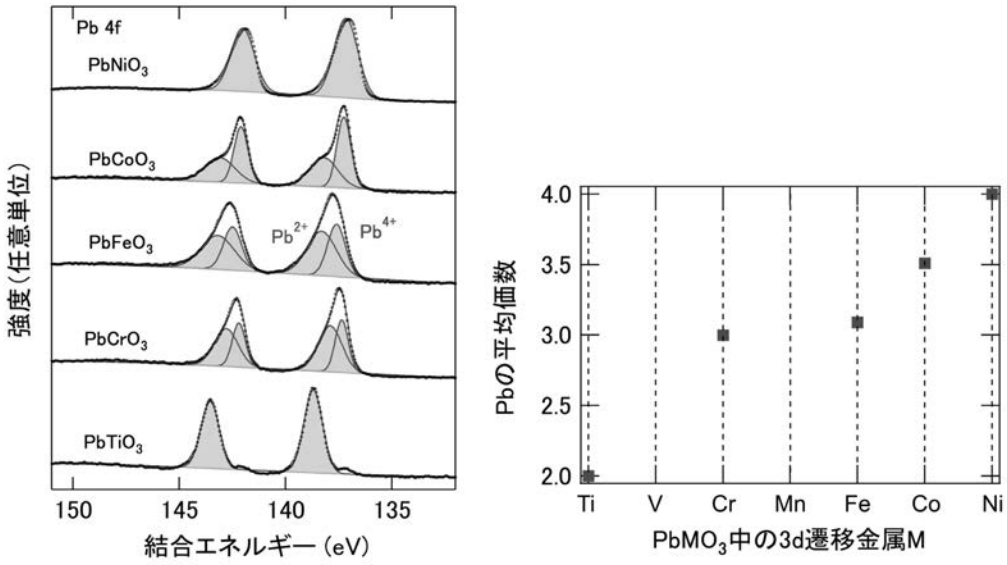


図 2　硬 X 線光電子分光実験の結果と、決定した Pb イオンの平均価数。$PbFeO_3$ では Pb^{2+}と Pb^{4+}が 1:1 で存在し、平均価数が 3 価であることがわかる。

4　ま　と　め

$PbFeO_3$ が $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Fe^{3+}O_3$ という特異な電荷分布を持つことが明らかになった。今後、$BiNiO_3$ 同様、$PbFeO_3$ に化学置換を施すことで、温度の上昇で $Pb^{2+}Fe^{4+}O_3$ への変化が起きるようにすることができれば、負熱膨張の発現も期待される。

Xubin Ye, Jianfa Zhao, Hena Das, Denis Sheptyakov, Junye Yang, Yuki Sakai, Hajime Hojo, Zhehong Liu, Long Zhou, Lipeng Cao, Takumi Nishikubo, Shogo Wakazaki, Cheng Dong, Xiao Wang, Zhiwei Hu, Hong-Ji Lin, Chien-Te Chen, Christoph Sahle, Anna Efiminko, Huibo Cao, Stuart Calder, Ko Mibu, Michel Kenzelmann, Liu Hao Tjeng, Runze Yu, Masaki Azuma, Changqing Jin, and Youwen Long, Observation of novel charge ordering and spin reorientation in perovskite oxide $PbFeO_3$, *Nature Communications* 2021, **12**, 1917.

計算･データ科学による電子材料の機能解明と設計

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所　大場史康

1　はじめに

電子材料の真の理解と的確な設計には、機能の起源となる原子・電子スケールの構造まで掘り下げた評価と考察が不可欠である。その際、種々の実験手法に加えて、計算・データ科学手法が有効と考えられる。昨今の手法開発の進展がスーパーコンピュータの演算能力向上と相俟って、計算・データ科学手法によるアプローチは材料研究・開発において重要な役割を果たすようになってきた。また、実験・計算・データ科学手法を融合させたマテリアルズインフォマティクスは、材料研究・開発のデジタルトランスフォーメーションのための基盤技術としても期待を集めている。

2　研究目的

上記の背景を踏まえ、第一原理計算をはじめとした最先端の計算手法ならびにデータ科学手法を駆使して、電子材料を主な対象として、その原子･電子構造と機能の相関を解明することを目的とする。また、得られた知見をもとに電子材料の俯瞰的な理解および設計へと展開することを目指す。

3　研究成果

これまでに開発してきた電子材料の基礎物性および格子欠陥特性の高精度計算手法を基盤として、材料特性の系統的な予測に適した手法の開発を進めた。具体的には、半導体や絶縁体のバンドギャップおよびバンドアライメントを高精度かつ高速に計算する手法をペロブスカイト酸化物等の様々な半導体・絶縁体に適用することで、その有効性を示した。また、バンドギャップおよび表面での真空準位に対する価電子帯上端の位置、伝導帯下端の位置の組成、結晶構造、表面方位依存性を評価した。さらに、様々な観点から計算結果を解析することで、バンドアライメントを決定する主要な因子を考察した。

また、図 1 に示すようにアンチペロブスカイト複合アニオン化合物の結晶構造の予測に応用した。バンドギャップを有し、八面体回転歪みを内包する M_3XN (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = P, As, Sb, Bi)物質群について、結晶構造・構造歪みや化学的傾向および電子構造・基礎物性の理論的検討を行った。その結果、八面体回転歪みによりマーデルングエネルギーが減少し、結晶が安定化すること、M_3XN の相安定性や八面体回転歪みの振幅がトレランスファクターにより記述できること等を明らかにした。また、Mg_3PN および Sr_3PN について、理論予測された電子・光学物性の観点から、可視光域の吸光・発光体への応用可能性を提案した。

さらに、多様な酸化物・カルコゲナイド、窒化物・ニクタイドを対象にバンドギャップや誘電率等の基礎物性の系統的な第一原理計算を実行し、その結果を機械学習することで物性予測モデルの構築を行った。このような物性予測モデルをスクリーニングプロセスに導入することで、より多様な候補物質の評価とスクリーニングが可能になった。また、機械学習結果の解析により、主要な記述子を抽

出するなど、材料の設計・探索指針に関わる知見を得た。

4　ま　と　め

電子材料の俯瞰的な理解と設計・探索への応用を目的として、第一原理計算を主体とした計算科学手法の開発と系統的な計算結果の機械学習による予測モデルの構築を行った。本研究において手法の高度化・汎用化を進めたことで、より現実的な物質・材料探索に向けた計算機中での候補物質のハイスループットスクリーニングが可能になるとともに、材料設計・探索に関わる知見の獲得につながったと考えている。

発表論文

1. Y. Mochizuki, H. J. Sung, A. Takahashi, Y. Kumagai, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 044601 (2020).

2. H. J. Sung, Y. Mochizuki, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 044606 (2020).

3. A. Takahashi, Y. Kumagai, J. Miyamoto, Y. Mochizuki, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 103801 (2020).

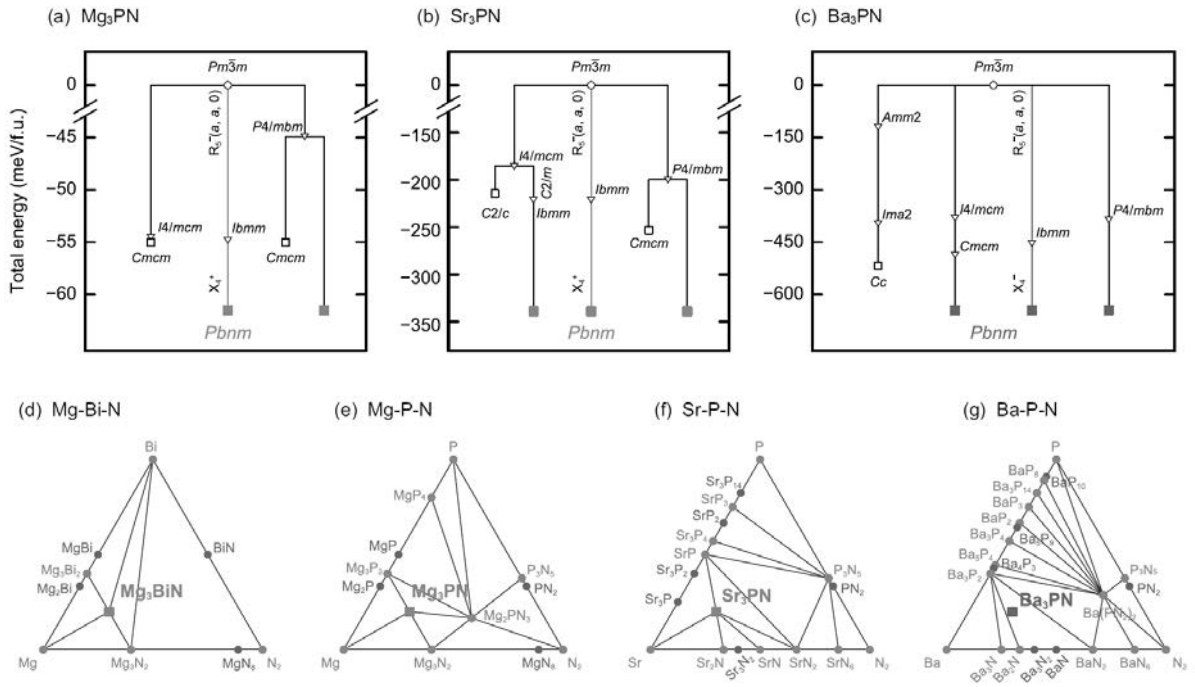


図 1.　第一原理格子動力学計算に基づいたアンチペロブスカイト複合アニオン化合物の結晶構造と状態図の予測 [1]

繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築

東京工業大学　佐藤大樹

1　はじめに

近年，高い確率で南海トラフ地震が発生することが知られている。南海トラフ地震のような長周期地震動が発生した場合，超高層建物に多数回の繰返しの振動が生じる。建物の安全性を高める技術として，地震エネルギーを吸収するダンパーを用いた制振構造や免震構造がある。ダンパーには繰返しにより性能が変化するものもある。本研究課題では，建築構造設計のさらなる高度化を目指し，多数回の繰返しによるダンパーの性能変化を実験および解析により検討すると共に，その影響を考慮した建物応答の解析的検討を行う。本報告ではその中で粘弾性ダンパーでの検討結果について報告する。

2　研究目的

粘弾性ダンパーは，粘弾性体の温度依存性により熱伝導・伝達の影響を大きく受け，振動時に剛性や粘性などの動的特性が変化することが特徴として挙げられる[1)]。そのため，粘弾性ダンパーを有する建物では，熱伝導・伝達の影響による動的特性変化を考慮して設計する必要があり，考慮するための評価手法に関する研究が進められている[2)~4)]。しかし，それらは，2 層せん断型粘弾性ダンパーを対象としており，複層せん断型粘弾性ダンパー（以後，複層ダンパー）への評価手法の適応方法について明らかではない。そこで本論では，3 次元 FEM 解析手法[2)]による検討を手掛かりに既往の動的特性変化の簡易予測手法[4)]を拡張させた手法を提案し，実験値[5)]との比較によりその精度を確認する。

3　研究成果

3.1　実験概要

文献 5)の複層ダンパーの長時間正弦波加振実験の概説を行う。詳細は文献 5)を参照されたい。Fig.1 に，長時間加振実験で使用した複層ダンパーの詳細図および温度計測点を示す。また，Table 1 に実験の入力正弦波の諸元，実験時の周辺温度，複層ダンパーの諸元をまとめたものを示す。ただし表中にて，t_a：加振時間，A_r：振幅，f_r：振動数，l：ダンパー長さ，A_s：せん断面積，d_v：粘弾性体厚，n：層数，V：粘弾性体体積を表す。実験では，Table 1 で示した正弦波で Fig.1 の複層ダンパーを 26000 秒間加振し，各時間における反力および Fig.1 に示す 4 箇所の計測点での温度を計測した。

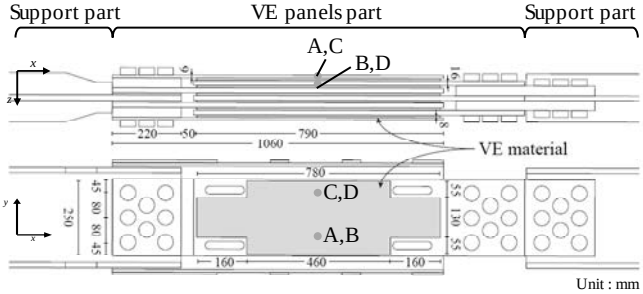


Fig. 1 Full-scale viscoelastic damper specimen with the temperature measurement locations

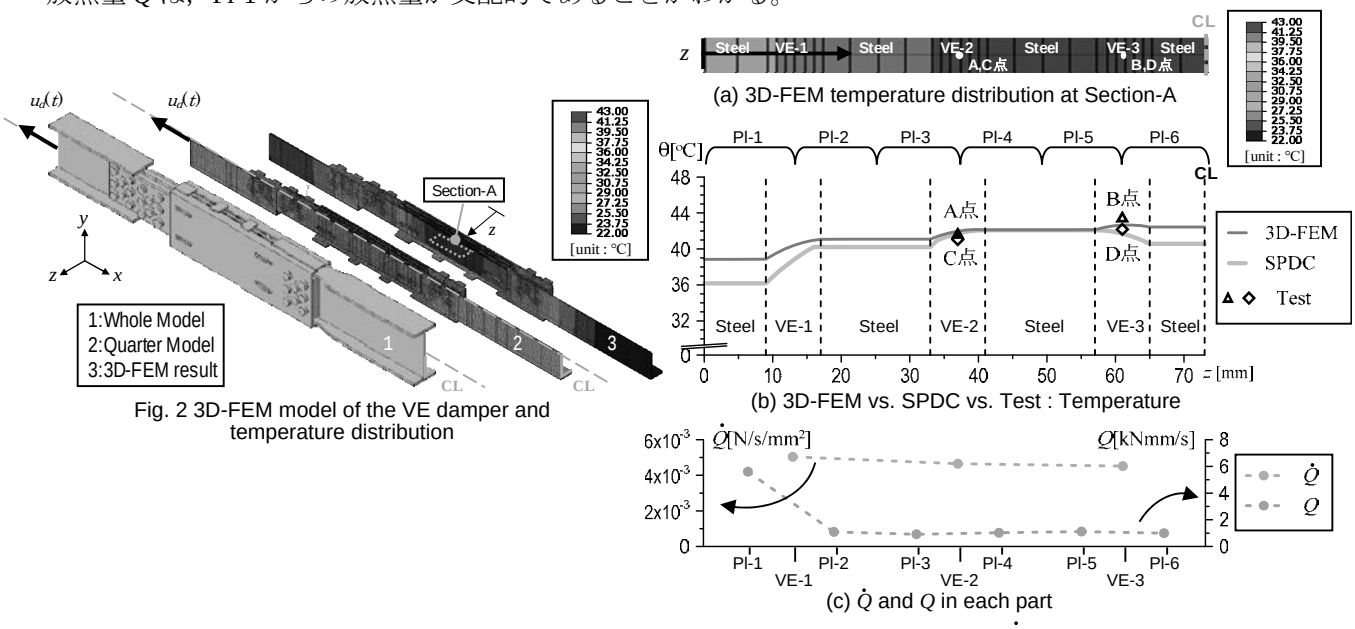
Table 1 Test information

Input wave				Ambient temperature [℃]	
Case	t_a [s]	A_r [mm]	f_r [Hz]	Support part	VE panels part
A-3L	26000	5.66	0.277	22	30

VE damper test specimen						
Specimen	l [mm]	A_s [mm^2]	d_v [mm]	n [層]	As/n [mm^2]	V [mm^3]
D2-3F	4024.5	9.12×10^5	8	6	1.52×10^5	7.29×10^6

３．２　３次元 FEM 解析(定常時応答解析)による検討

定常応答解析 [2]による複層ダンパーの検討を行う。定常応答解析とは，3 次元 FEM プログラムによる静的弾性解析と定常熱伝導解析を繰り返し行い，定常状態における正弦波変形を受けるダンパーの温度分布，各要素の歪，ダンパー全体の貯蔵・損失剛性を求める解析手法である。なお定常状態とは，粘弾性ダンパーの長時間振動時に，エネルギー吸収による発熱量と放熱量が釣り合い，温度および動的特性値が一定になる状態のことを指す。解析手法の詳細は文献 2)を参照されたい。Fig.2 に本解析で使用した解析モデルを示す。本モデルは，Fig.1 のダンパーを基に ABAQUS ver. 2017[6]上で作成した。ただし，実際の解析では，XY 平面および XZ 平面においてモデルが対称であることに注目し，計算時間の短縮を図るため実大のモデル（Whole）の 1/4 のモデル（Quarter）を使用している。本解析では，実験 [5]に倣い，支持部（Support part）に X 方向強制変位 $u_{d,max}$ = 5.66 mm を一定の振動数 f_r = 0.277 Hz で与え，その反力を F_d とした。また，鋼板の接着面，および対称面以外に熱伝達を設定し，周辺温度は実験に従い設定した。Fig.2 に定常状態における温度状態図を示す。Fig.2 より，粘弾性体において，厚み方向（z 軸）における温度変化は大きいものの，それに直交する方向（x, y 軸）では温度が一定であることが確認できる。Fig.3(a)に，Fig.2 で示した Section-A における z 軸方向の温度状態図を示す。ただし，Section-A は Fig.1 で示した計測点を通るような断面である。Fig.3(a)より，粘弾性ダンパーの中心側（Center Line : CL）に向かうにつれ，温度が上昇する傾向があることがわかる。Fig.3(b)に，Fig.3(a)の z 軸における内部温度分布図と文献 5)の実験値を合わせて示す。ただし，示す実験値は，文献 5)における加振時間 t_a = 26000 s のときの各点それぞれの計測値である。Fig.3(b)より，粘弾性体のみの内部温度分布に注目すると，VE-3 にてピークを持つ 2 次関数的な温度分布であることが確認できる。熱は温度が高い所から低い所へ流れていくことを考えると，VE-3 を中心に内側と外側に熱が流れていると考えられる。Fig.3(c)に各粘弾性体における内部発熱量 $\dot{Q}$ および各鋼板（Pl）からの熱伝達による放熱量 Q を合わせて示す。ただし，各鋼板の放熱量 Q は，Fig.3(b)中に示す範囲における側面からの放熱量の合計である。Fig.3(c)より，内部発熱量 $\dot{Q}$ は，粘弾性体に依らず，おおむね一定であることが確認できる。また，Fig.3(c)より，各鋼板の放熱量 Q は，Pl-1 からの放熱量が支配的であることがわかる。



(a) 3D-FEM temperature distribution at Section-A

Fig. 2 3D-FEM model of the VE damper and temperature distribution

(b) 3D-FEM vs. SPDC vs. Test : Temperature

(c) $\dot{Q}$ and Q in each part

３．３　複層ダンパーの動的特性簡易予測法

文献 4)にて，2 層せん断型粘弾性ダンパーを粘弾性体の一次元体と捉えることで，粘弾性ダンパーの動的特性を簡易的に予測できる手法―SPDC 手法―が示された。本章では，複層ダンパーの一次元体化の手法を示し，文献 4)の簡易予測法を適応することで，複層ダンパーの動的特性を簡易的に予測する。ただし，SPDC 手法の詳細は文献 4)を参照されたい。Fig. 4 に，複層ダンパーの一次元体へのモデル化の概要を示す。鉄板は熱伝導率が粘弾性体に比べ極めて大きく（約 230 倍），定常状態において温度が一定であるとし，熱がダンパーの中心側と外側 2 方向に流れるとする。また，x，y 軸方向では温度分布が一定であり，各粘弾性体の発熱量もおよそ一定あることから，粘弾性体のみを厚み方向に合成した一次元体を考え，その両端から熱が放熱され，定常状態になるとする。ただし，θ_1，θ_2 はそれぞれ定常状態時の粘弾性体の最も外側，最も内側の温度である。また一次元体化時の熱伝達係数α_{c1}, α_{c2}は，3D-FEM における Pl-1 ~ Pl-3 の放熱量の合計および Pl-4 ~ Pl-6 の放熱量の合計がそれぞれ両端からの放熱量と等しくなるような値として，α_{c1} = 0.023 N/s/cm/℃, α_{c2} = 0.007 N/s/cm/℃とした。以上より，SPDC により予測値を算出し実験値と比較する。収斂回数 N は収束するのに十分な回数として N = 30 とした。Fig. 3(b)に定常状態における SPDC による内部温度分布の予測値と実験値および解析値を合わせて示す。両端で誤差が確認されるものの，その他の部分では精度よく温度分布が予測できていることがわかる。Fig. 5 に，B 点における温度時刻歴の実験結果と解析結果，および SPDC の予測値を，Fig.6 に貯蔵剛性 K'_d，粘性係数 C_d の時間変化の実験結果と解析結果，および SPDC による予測値を重ねて示す。SPDC によって精度よく，複層ダンパーの温度と動的特性値が予測できていることがわかる。

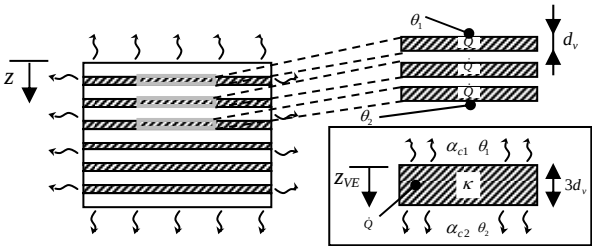


Fig. 4 1D model of VE damper

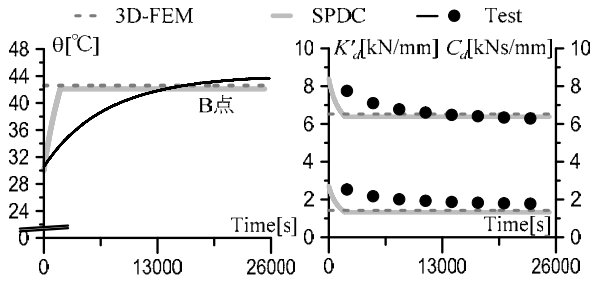


Fig. 5 3D-FEM vs. SPDC vs. Tests : Temperature

Fig. 6 3D-FEM vs. SPDC vs. Tests: K'_d & C_d

４　ま　と　め

本報告では繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築の一つとして，粘弾性ダンパーでの検討結果について報告した。3 次元 FEM 解析結果をもとに，複層ダンパーの一次元体化の手法を検討し，複層ダンパーの動的特性の簡易予測手法を提案し，その有用性を確認した。

参考文献

1)　日本免震構造協会：パッシブ制振構造 設計・施工マニュアル 第 3 版，2013. 1
2)　笠井和彦ら：継続時間が長い外乱での温度上昇と熱伝導・伝達を考慮した粘弾性ダンパーの解析手法，日本建築学会構造系論文集，第 599 号，pp. 61-69，2006. 1
3)　佐藤大樹ら：風応答振動時における粘弾性ダンパーの特性及び正弦波による簡易評価手法，日本建築学会構造論工学論文集，第 80 巻，第 710 号，p571-581，2015 年 4 月
4)　奥田翔平ら：長時間風応答時の粘弾性ダンパーの動的特性変化の簡易予測，日本建築学会構造工学論文集，第 80 巻，第 710 号，p571-581，2021 年 4 月
5)　杉山暢方:長時間の風外力と長周期地震動における実大粘弾性ダンパーの特性評価実験及び解析手法の提案，東工大卒業論文集，2015 年
6)　ABAQUS Manual, Hibbitt, Karlsson and Sorensen, Inc;1997.
7)　Osabel Dave : Study of Full-Scale Multi-Layered Viscoelastic Dampers under Long Duration Harmonic Loading (Part 2: Analytical Investigation using Three-Dimensional Finite Element Model) 日本建築学会関東支部，2018. 3

Field-induced topological Hall effect and double-fan spin structure with a *c*-axis component in kagome antiferromagnetic compound YMn_6Sn_6

Project Coordinator Name: Hechang Lei

Affiliation: Department of Physics, Renmin University of China

1 Introduction

Two-dimensional magnetic kagome lattice materials are of great interest because they are candidates for quantum spin liquid, flat electronic bands, and topological electronic and magnetic behavior. For kagome metals, calculations reveal topologically protected linearly dispersive electronic bands near the Dirac points and flat bands as confirmed by angle-resolved photoemission spectroscopy experiments. The massive Dirac or Weyl node points in kagome metals exhibit striking magneto-electric phenomena, such as large intrinsic anomalous Hall effects (AHEs) and chiral anomalies. On the other hand, a real-space Berry phase originating from a magnetic field-induced skyrmion lattice [Fig. 1(b)] or a noncollinear spin texture with nonzero scalar spin chirality[$\chi = \boldsymbol{S}_i \cdot (\boldsymbol{S}_j \times \boldsymbol{S}_k) = 0$, where $\boldsymbol{S}_i$, $\boldsymbol{S}_j$, $\boldsymbol{S}_k$ are the three nearest spins] [Fig. 1(c)] can act as a fictitious magnetic field to give rise to the topological Hall effect (THE) . In contrast to the strong interplay between magnetism and topological electronic structure in momentum space, the noncollinear spin texture (real-space Berry phase)-induced electromagnetic responses of conduction electrons in kagome metals are still not well understood. Thus, we study the THE in antiferromagnetic (AFM) kagome metal YMn_6Sn_6, then map out the field-temperature phase diagram and understand the influence of a field-induced novel magnetic structure on magnetoelectric response in topological kagome metals.

2 Aims of Research

The original target of this project is exploration novel frustrated magnetic topological semimetals with exotic physical properties. Antiferromagnetic kagome metal YMn_6Sn_6 with paramagnetic-AFM transition temperature T_N ~ 359 K is a good candidate to study the relation between topological electron structure and magnetic frustrated structure. We synthesize YMn_6Sn_6 single crystals by the Sn flux method. Then study the AHE and THE by magnetotransport measurements. More importantly, combined with neutron diffraction, we map out the phase diagram of $\rho_{yz}^{T}(B)$ and magnetic transitions to further study the origin of THE.

3 Results

We synthesized YMn_6Sn_6 single crystals by the Sn flux method. We used X-ray diffraction (XRD) patterns to determine the structure and physical phase. Then, we used Quantum Design PPMS-14 T to measure magnetization and electrical transport properties. On the other hand, neutron scattering measurements were performed to study the magnetic structure under field.

YMn_6Sn_6 has a layered hexagonal $MgFe_6Ge_6$-type centrosymmetric structure (space group *P*6/*mmm*, No. 191) composed of Y-Sn3, Mn-Sn1 and Sn2 layers stacking along the *c* axis. The Mn spins in each kagome bilayer are collinear ferromagnetic (FM) and confined within the layer [Fig. 1], they rotate from one bilayer to the next bilayer by δd degrees, where d is the distance between adjacent layers of moments aligned FM, and have no moments along the *c*-axis.

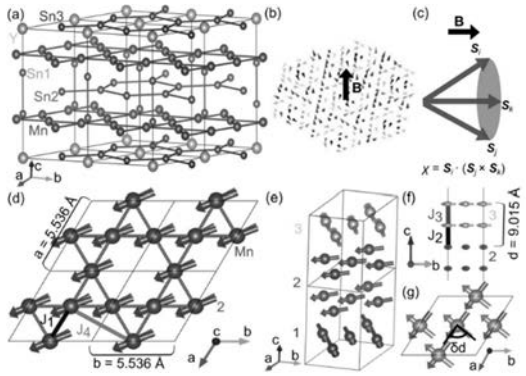


Figure 1. Crystal structure and zero-field magnetic structure of YMn_6Sn_6.

Next, we study the AHE and THE of YMn_6Sn_6. For B ||[100], when the field is larger than magnetic transition field B_{t1}, $\rho_{yz}(B)$ curve shows an obvious hump [Fig. 2(a)]. Such behavior is distinctly different from the nearly linear increase and gradual saturation behaviors of $M(B)$ [Fig. 2(c)], indicating there is an extra effect in this field rang. In contrast, the $\rho_{yx}(B)$ increases gradually and then becomes saturated with increasing out-plane field [Fig. 2(d)], similar to the $M(B)$ curves [Fig. 2(f)]. The R_0 and S_H determined from the linear fit of the curves of $\rho_H(B)/B$ vs. $\rho(B)^2M(B)/B$ when $B > B_{sat,e}$ is shown in Figs. 3(a) and (b). The $R_0(T)$ shows opposite sign under various magnetic field directions, indicating magnetic field may have a significant effect on the electronic structure of YMn_6Sn_6 at PFM state. Both $S_H(T)$ obtained from $\rho_{yx}(B)$ and $\rho_{yz}(B)$ are positive. In addition, the relatively large values of σ_{xy}^A (~ 45 S cm^{-1}) and σ_{zy}^A (~ 300 S cm^{-1}) with weak dependence on longitudinal conductivity σ, confirming the AHE is dominant when the THE vanishes at the fully polarized FM state.

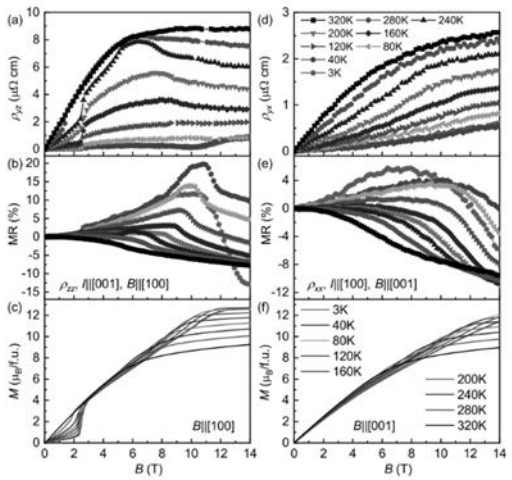


Figure 2. (a) Hall resistivity $\rho_{yz}(B)$, (b) Magnetoresistance MR and (c) $M(B)$ as a function of magnetic field at various temperatures when B || [100]. (d) Hall resistivity $\rho_{yx}(B)$, (e) Magnetoresistance MR and (f) $M(B)$ as a

function of magnetic field at various temperatures when B || [001].

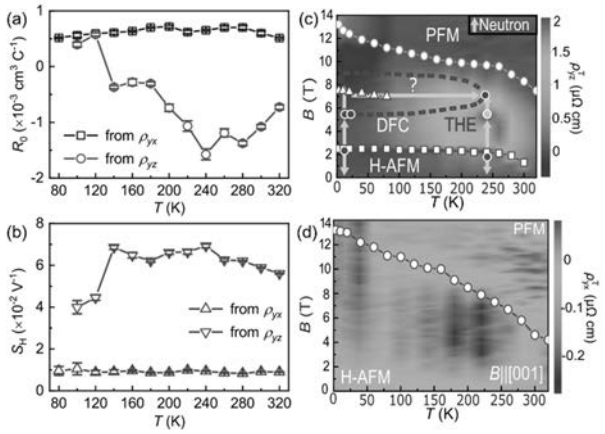


Figure 3. Temperature dependence of (a) $R_0(T)$ and (b) $S_H(T)$ derived from $\rho_{yx}(B)$ and $\rho_{yz}(B)$. (c) Phase diagram of YMn_6Sn_6 for B || [100] with a contour plot of $\rho_{yz}^T(T, B)$. (d) The contour plot of $\rho_{yx}^T(T, B)$ for B || [001].

Our neutron diffraction results demonstrate that the observed THE for B || [100] is not due to a magnetic skyrmion lattice, but instead from an in-plane field-induced double-fan spin structure with c-axis components (DFC). The phase diagram of $\rho_{yz}^T(B)$ and magnetic transitions is shown in Fig. 3(c). When $B > B_{t1}$, the Mn moments undergo a spin flop transition at $B \sim 2.2$ T at 2 K and $B \sim 1.8$ T at 240 K to a new DFC structure, contributing to the THE. When $B > B_{sat,e}$, the PFM state cannot host a topologically non-trivial spin structure, thus the THE disappears. On the other hand, the relatively small $\rho_{yx}^T(B)$ [Fig. 3(d)] between H-AFM and PFM states could be ascribed to the possible non-collinear spin configuration when Mn moments tilt gradually towards c-axis for B || [001].

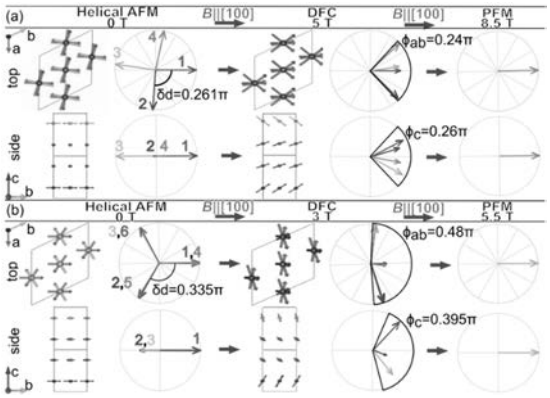


Figure 4. (a) and (b) The magnetic structure at 2 K and 240 K with applied field from the top and side views.

To model the DFC structure, we consider a double fan structure with two sinusoidal functions representing the in-plane and out-of-plane components of the spin. As shown in Fig.4 (a), below 2.2 T, the H-AFM structure at 2 K has in-plane rotation angle $\delta_d = 0.261\pi$ and no c-axis canting. Above 2.2 T, the DFC spin structure emerges within-plane fan spread $\phi_{ab} = 0.24\pi$ and c-axis spread $\phi_c = 0.26\pi$ at 5 T. Above 8.5 T is the PFM state. At 240 K

and above 1.8 T [Fig.4 (b)], the DFC spin structure is described at 3 T with ϕ_{ab} = 0.48π and ϕ_c = 0.395π. Above 5.5 T is the PFM state. When considering three spins $\boldsymbol{S}_i$, $\boldsymbol{S}_j$, and $\boldsymbol{S}_k$ from three consecutive unit cells, the spin chirality χ at 2 K, 5 T is -0.726 and increases in magnitude to -0.864 at 240 K, 3 T .

4 Conclusion / Summary

In summary, kagome metal YMn_6Sn_6 shows a THE with in-plane magnetic field near room temperature, neutron diffraction results demonstrate that the observed THE is related to the field-induced DFC magnetic structure. Such a structure can only happen when the long range c-axial AFM exchange couplings are comparable with the in-plane ones. In addition, a large intrinsic AHE and anisotropic carrier type under different field directions have been observed in the fully polarized PFM state. These results indicate that, in addition to spin skyrmions, THE can also be induced from a uniform canted magnetic structure in a centrosymmetric lattice.

Exploration of Novel Quantum Materials

Phil D.C. King
University of St Andrews

1. Team Members

Tokyo Institute of Technology: K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa
University of St. Andrew: O. J. Clark, J. Feng, L. Bawden, J. M. Riley, I. Markovic, F. Mazzola, V. Sunko, D. Biswas
The University of Tokyo: M.S. Bahramy
Suranaree University of Technology: Worawat Meevasana
Diamond Light Sourc: T. K. Kim, M. Hoesch
Synchrotron SOLEIL: J. E. Rault

2. Introduction & Aims of Research

Materials hosting Dirac cones in their electronic structures are desirable for their high carrier mobilities, potential to realise anomalous quantum hall effects and for the broader study of massless Dirac fermions in laboratory environments. In most cases, the band inversions which stabilise these phases result from the crossing of electronic states derived from different atomic orbital-manifolds. On the other hand, in our recent papers [1,2], we have demonstrated the concept of single orbital-manifold band inversions occurring along high-symmetry lines, which stabilizes multiple bulk and surface Dirac fermions. In this work, we further studied the fundamental mechanisms driving the formation of k_z-mediated topological ladders in the context of the 1T-structured transition metal dichalcogenides (TMDs).

3. Results

Figure 1 shows the energetic hierarchy of the *p*-orbital-derived energy levels at both the Γ (k = (0, 0, 0)) and A (k = (0, 0, π/c)) high-symmetry points of the Brillouin zone, for the relevant D_{3d} octahedral symmetry. Starting from triply degenerate (neglecting spin) $p_{x,y,z}$ orbitals, the crystal field splitting (CFS) acts to separate them into an A_1 (p_z) and E ($p_{x,y}$) symmetry manifolds. The spin‑orbit interaction (SOI) modifies the energetic separation of A_1 and E as well as further splitting the latter into the $p_{x,y}$-derived $R_{5,6}$ and R_4, where R_i denotes a double group representation, with spin‑orbit coupling included. The p_z-derived band has R_4 symmetry.

A series of band crossings of the *p*-orbital-derived states occurs as a function of varying out-of-plane momentum. The crossing of the p_z-derived state with the top of each of the $p_{x,y}$-derived spin‑orbit split pair remains protected. These crossings are between R_4 and $R_{5,6}$ bands, which give different eigenvalues under the operation of C_{3v}; their wavefunctions are therefore orthogonal and their crossing points can be described as lattice protected bulk Dirac points. The other crossings are, however, gapped by spin‑orbit coupling. Normally, one would consider such gaps to be topologically trivial, given that they both originate within

p-orbital manifolds, and atomic *p*-orbitals are always of odd parity. However, there are two chalcogen atoms within the unit cell, located symmetrically about the transition metal which sits at the inversion centre (*M*-point). Bonding and anti-bonding states formed from these two *p*-orbitals enforce specific phase relations between the *p*-orbitals on the two sites, leading to states which can then have either even (+) or odd (-) parity. We show this explicitly for the p_z orbitals in Figure 1(c), where the bonding and anti-bonding combinations are of even parity, and odd parity, respectively. Hence a band parity inversion can readily be realised within a single orbital manifold as a function of band dispersion along the k_z-axis.

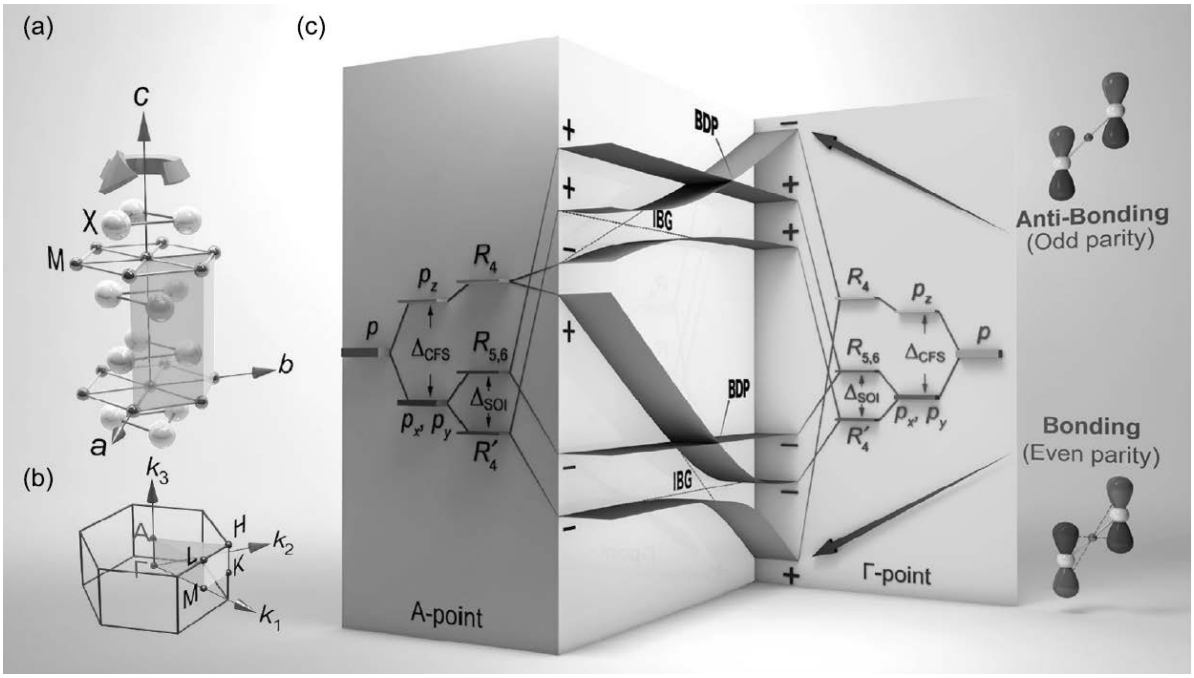


Figure 1 (a) Crystal structure of the 1T-type MX_2 compounds, composed of a transition metal *M* at the origin, six-fold coordinated to chalcogen atoms *X*. (b) The first Brillouin zone of 1T-MX_2 and its corresponding high-symmetry *k*-points. (c) Schematic diagram of k_z-mediated topological ladders, stemming from the chalcogen *p*-orbital manifold.

[1] M.S. Bahramy, O.J. Clark, B.-J. Yang, J. Feng, L. Bawden, J. M. Riley, I. Markovic, F. Mazzola, V. Sunko, D. Biswas, S. P. Cooil, M. Jorge, J.W.Wells, M. Leandersson, T. Balasubramanian, J. Fujii, I. Vobornik, J. Rault, T. K. Kim, M. Hoesch, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, T. Eknapakul, W. Meevasana, and P.D.C. King, "Ubiquitous Formation of Bulk Dirac Cones and Topological Surface States from a Single Orbital Manifold in Transition-metal Dichalcogenides", Nature Materials **17**, 21 (2018).

[2] O.J. Clark, M.J. Neat, K. Okawa, L. Bawden, I. Markovic, F. Mazzola, J. Feng, V. Sunko, J.M. Riley, W. Meevasana, J. Fujii, I. Vobornik, T.K. Kim, M. Hoesch, T. Sasagawa, P. Wahl, M.S. Bahramy, and P.D.C. King, "Fermiology and Superconductivity of Topological Surface States in $PdTe_2$", Phys. Rev. Lett. **120**, 156401 (2018).

[3] O.J. Clark, F. Mazzola, I. Markovic, J. M. Riley, J. Feng, B.-J. Yang, T. Okuda, J. Fujii, I. Vobornik, T.K. Kim, K. Okawa, T. Sasagawa, M.S. Bahramy, and P.D.C. King, "A General Route to Form Topologically-protected Surface and Bulk Dirac Fermions along High-Symmetry Lines", Electron. Struct. **1**, 014002 (2019).

Enhancing seismic behavior of timber structures

Project Coordinator Name: Andreea CASUTA
Affiliation: Technical University of Civil Engineering Bucharest

1 Introduction

Romania is a country with moderate to high seismic activity, and even if big earthquakes occur every 40-50 years, they are not as often as in Japan, thus population is not so aware of the seismic danger. Basically, the earthquake occurs once or twice in a lifetime for one person. The last big earthquake was in 1977, so recently Romania started to prepare for the next earthquake. Within this objective, a governmental collaboration was established between Romania and Japan, generated by the research collaboration between UTCB and Tokyo Institute of Technology.

2 Aims of Research

The purpose of the project is to share information on the seismic behavior of timber structures researched in both Romania and Japan and to exchange successful practices applied for such structures for seismic resistance. Besides that, future collaboration is wanted, and for this purpose a project proposal was made, with Romanian UTCB as coordinator, and with Tokyo Institute of Technology as partner institution. The project contains three other partners: University Grenoble Alpes (French), University of Minho (Portuguese) and the Buzau municipality (Romanian). The proposed project is submitted under the work program H2020-LC-GD-2020 addressing the call "Building a low-carbon, climate resilient future: Research and innovation in support of the European Green Deal", with the challenge to create a network of Centers of Excellence for Sustainable Traditional Buildings in the participating EU countries (Romania, France, Portugal), competent and capable to engage the rural areas on a strategically innovative path, based on the integrated competences created within the Teaming for Excellence between universities and local administration. In this project (if successful), Tokyo Tech will have the advisor role, and will help the project team (UTCB) with the structural evaluation and experimental phase, including the acquisition part of the testing equipment. Tokyo Tech supports this project and will assist also in the promotion part, by joining workshops and seminars, helping to increase the level of confidence in the Romanian research results. The total requested budget is approx. 16 mil euros.

3 Results

Within the work done for the project proposal application, both Romanian and Japanese professors collaborated successful, and set the basis of future research themes. Even if this application will not be successful, the experience was good and the applicants learned a lot about writing research proposals for EU funding, which is quite complicated.

The houses typologies envisaged by the project are the traditional ones, which need to be protected and adapted to current needs. The corresponding houses for each EU participating country are shown in Fig. 1 to 3.

Fig. 1 - Romanian traditional building (*paianta*)

Fig. 2 - French earthen traditional building - Levrat house

Fig. 3 - Portuguese schist traditional building

4 Conclusion / Summary

The collaboration between Tokyo Institute of Technology and Technical University of Civil Engineering Bucharest is beneficial for both. For the Japanese university due to the opportunity to promote their knowledge to foreign countries and for the Romanian university due to the opportunity to improve the research and engineering practices.

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipaters

Project Coordinator Name: David Mukai

Affiliation: University of Wyoming

1 Introduction

In this project, the team will develop numerical models for rocking walls with energy dissipators and use these models to carry out simulations of these walls. These simulations will be calibrated with experimental work already conducted by the Kono group. After being calibrated, these models will be used to carry out multiple simulations to better understand the behavior of these walls, optimize the walls (particularly the energy dissipaters), and ultimately impact the design of rocking walls with energy dissipators. The societal impact will be lives saved, valuable infrastructure preserved, and recovery from earthquakes made quicker.

2 Aims of Research

The primary aims of this research are:

1. Develop a numerical model for rocking concrete walls with energy dissipaters.
2. Calibrate this model with results from KONO/OBARRA
3. Model walls found in Literature Review (Step 1) for validation
4. Conduct simulations of building with traditional walls and rocking walls with energy dissipaters.
5. Estimate impact of rocking walls with energy dissipaters by looking at damage levels.

3 Results

This project has resulted in a calibrated numerical model for rocking walls with energy dissipaters, multiple parameter studies of walls with energy dissipaters.

4 Conclusion / Summary

The team was able to develop the numerical model, calibrate it, use it to model structures, and finally evaluate limit states of rocking concrete walls with dissipaters. This has resulted in a publication:

Taku Obara , Susumu Kono & David Mukai (2020): Damage Evaluation and Limit States of Rocking Concrete Walls with Energy Dissipaters, Journal of Earthquake Engineering,
DOI: 10.1080/13632469.2020.1835748
https://doi.org/10.1080/13632469.2020.1835748

We are still progressing to the final goal of proposed changes to AIJ guidelines.

Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems

Dragana Popović
National High Magnetic Field Laboratory
Florida State University

1. Team Members

Tokyo Institute of Technology: T. Sasagawa

National High Magnetic Field Laboratory: Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic

2. Introduction & Aims of Research

In underdoped cuprates, the interplay of the pseudogap, superconductivity, and charge and spin ordering can give rise to exotic quantum states, including the pair density wave (PDW), in which the superconducting (SC) order parameter is oscillatory in space. However, the evidence for a PDW state remains inconclusive and its broader relevance to cuprate physics is an open question. The purpose of this study is to test the interlayer frustration, the crucial component of the PDW picture.

3. Results

We perform transport measurements on charge- and spin-stripe-ordered $La_{1.7}Eu_{0.2}Sr_{0.1}CuO_4$ and $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ in perpendicular magnetic fields ($H_\perp$), and also with an additional field applied parallel to CuO_2 layers ($H_{/\!/}$). Fig. 1(a) shows the comparison of ρ_c/ρ_{ab}, as a function of T and $H_\perp$. We detect several phenomena predicted to arise from the existence of a PDW, including an enhancement of interlayer SC phase coherence with increasing $H_{/\!/}$. These results are summarized in the sketch of the phase diagram, shown in Fig. 1(b). $H_\perp$ suppresses the 3D superconductivity (gray) and decouples (dotted line) the CuO_2 layers at $H_\perp = H_p(T)$. Strong SC phase fluctuations persist in the planes up to $H_{c2}(T)$ (short-dashed line). The behavior in the pink region, the precursors of which appear already in $H = 0$ at $T > T_{0c}$ (see dashed lines), is consistent with the presence of SC puddles in CuO_2 planes. An additional, in-plane field enhances the interlayer coupling for $H_p(T) < H_\perp < H_{c2}(T)$, consistent with the presence of PDW correlations (thin hatched lines). Except for the thick solid line, other lines do not represent phase boundaries, but correspond to finite-temperature crossovers.

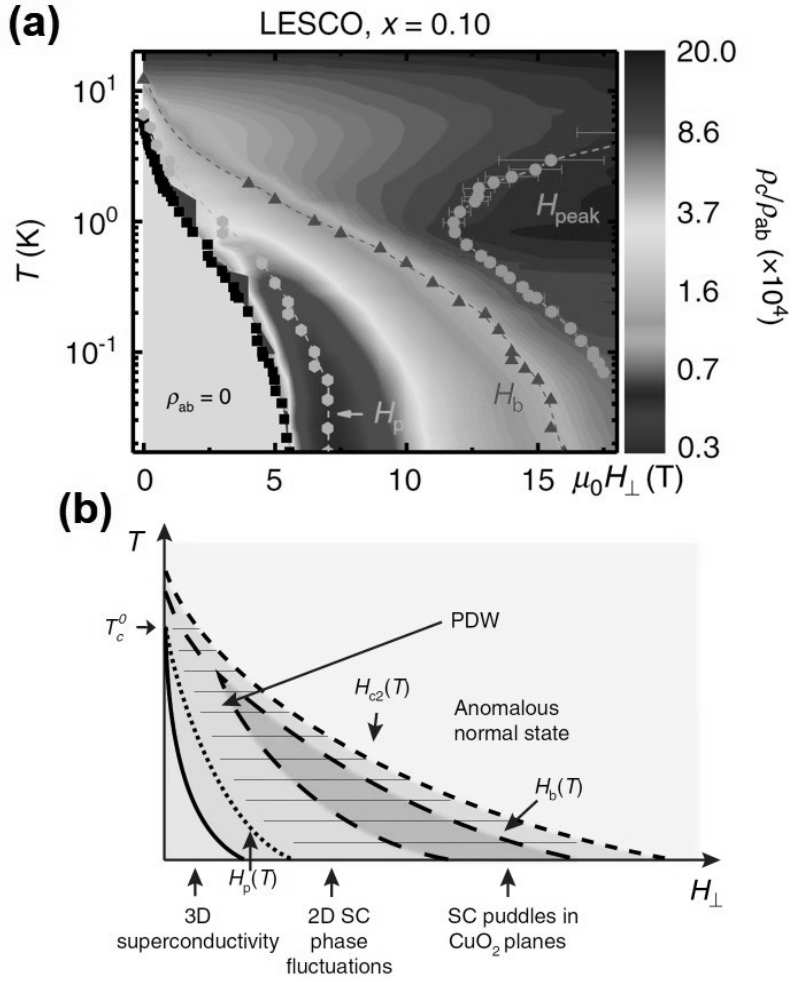


Figure 1 (a) Anisotropy and the in-plane resistivity for different T and $H_\perp$. The color map shows ρ_c/ρ_{ab} in $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ (LESCO) with x =0.10. Black squares: $T_c(H_\perp)$; $\rho_{ab} = 0$ for all $T < T_c(H_\perp)$. Green dots: $H_{peak}(T)$, i.e. fields above which the in-plane magnetoresistance (MR) changes from positive to negative; it has been established that $H_{peak}(T) \sim H_{c2}(T)$, i.e. the upper critical field. The error bars reflect the uncertainty in defining the MR peak within our experimental resolution. Pink dots: $H_p(T)$, the layer decoupling field; red triangles: $H_b(T)$, where superconducting (SC) correlations are established in the planes as the SC transition is approached from the normal state. (b) Schematic T-$H_\perp$ phase diagram.

[1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, T. Sasagawa, and D. Popović, "Pair Density Wave at High Magnetic Fields in Cuprates with Charge and Spin Orders", Nature Commun. **11**, 3323 (2020).

[2] Z. Shi, P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović, "Vortex Phase Diagram and the Normal State of Cuprates with Charge and Spin Orders", Science Advances **6**, eaay8946 (2020).

[3] P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popovic, "Collective Dynamics and Strong Pinning in the Charge-Density-Wave-Ordered Phase in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$", Phys. Rev. Lett. **120**, 156602 (2018).

$InABO_4$ (A: trivalent cation element, B: divalent cation element) having the spinel structure at elevated temperatures under high pressure

Francisco Brown Bojorqez, Fernando Cubillas and Noboru Kimizuka

Departamento de Investigaciones en Polimeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora C.P.8000 Mexico,

The collaborator at Tokyo Institute of Technology: Prof. Masaki Azuma

１　**Introduction:**　化学組成 A_2BO_4 (A:　三価陽イオン元素、B:二価陽イオン元素）を持つ化合物の多くは、スピネル型構造をもつことが知られている。常圧下で $InABO_4$ は、スピネル型構造および $YbFe_2O_4$[1] 型の層状構造をとることも知られている。例えば、$InFeCoO_4$ はスピネル構造を、$InGaZnO_4$ は $YbFe_2O_4$ 型構造をとることが報告されている。擬 2 元系 In_2MgO_4(spinel-type)-Ga_2MgO_4(spinel type)[2,3,4] 系には、$InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-type) が 1300 (^oC)で存在する（大気中で）。この層状構造を持つ化合物のモル当たりの体積は、In_2MgO_4(spinel-type)および Ga_2MgO_4(spinel-type)のモル当たりの体積の平均値と比較すると大きい。高圧下では $InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-tpe)は、spinel 型構造をとると容易に予測される。

２　**Aims of Research :**大気圧下 1300 ^oC で 3 日間加熱し、急冷後得られた試料を乳鉢中で粉砕しさらに 3 日間加熱した。以下の固相反応を行った。

(1-1) $In_2O_3+3Ga_2O_3+4MgO= 2Ga_2MgO_4$(spinel-type)$+2InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-type)

(1-2)$In_2O_3+Ga_2O_3+2MgO=2InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-type, 六方晶系:a(A)=3.304, c(A)=25.81)

(1-3) $3In_2O_3+Ga_2O_3+4MgO=2In_2MgO_4$(spinel)$+ 2InGaMgO_4$ (YbFe2O4-type)

(2-1)In_2O_3＋Fe_2O_3＋2ZnO=$2InFeZnO_4$ ($YbFe_2O_4$-type, 六方晶系:a(A)=3.321, c(A)=26.09)

(2-2)In_2O_3＋Ga_2O_3＋2CoO=$2InGaCoO_4$ ($YbFe_2O_4$-type, 六方晶系:a(A)=3.309, c(A)=25.86)

(2-3)In_2O_3＋Fe_2O_3＋2CuO=$2InFeCuO_4$ ($YbFe_2O_4$-type, 六方晶系:a(A)=3.355, c(A)=24.82)

スピネル相を得るために上記の反応生成物を高温度・高圧下で加熱した。

３Results:

(1)2$InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-type), a(A)=3.304, c(A)=25.81 の単一相を高温度高圧下で処理した。処理条件は、T(oC)=1100. P(GPa)=6, 加熱時間は 30 分である。スピネル構造を持つ相を得た。その格子定数は、a(A)=8.571 である。スピネル相以外の相も僅かに存在した。

(2)$InFeZnO_4$ ($YbFe_2O_4$-type)および $InGaCoO_4$ ($YbFe_2O_4$-type)は共に消失しスピネル相が生成したがスピネル相の単一相は得られなかった。(3) $InGaCuO_4$($YbFe_2O_4$-type)は、融液が生成し、相の同定が不可能であった。$InGaMgO_4$ の $YbFe_2O_4$ 型の構造では、In は 6 配位位置を(Ga+Mg)は 5 配位位置をとる。酸素の積層構造は ABA である。スピネル型では In, Ga および Mg は 6 配位置或は4配位置を占める。酸素の積層構造は、…ABCABC…である. A イオンの cite preference 効果が明瞭に構造を決定していることが明らかである。

４ Conclusion / Summary: $InGaMgO_4$ ($YbFe_2O_4$-type)を高圧下で加熱しスピネル相を初めて得た。$InFeMgO_4$ および $InFeCoO_4$ は、大気圧下でスピネル相が生成する。A イオンの cite preference 効果が結晶構造を決定している因子であることが明らかにされたと結論する。 In_2MgO_4 は逆スピネル構造をとり、(InMg)は 6 配位位置に存在し、In は 4 配位位置に存在すること、Ga_2MgO_4 も逆スピネル構造をとり、(GaMg)は 6 配位位置をとり Ga は 4 配位置をとることが既に報告されている[3]。$InGaMgO_4$ のスピネル型構造では、$(In_{1-x}Ga_xMg)$ $(0\leq x\leq 1)$が 6 配位置をとり、$(In_xGa_{1-x})(0\leq x\leq 1)$が 4 配位置をとることは明らかである。いずれにしても逆スピネル構造である。

References

(1) K. Kato et al, Z. Krist, **141**(1975) 278-284

(2) N. Kimizuka et al, Hand-Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 13, Chapter 90, (1990) 283-384

(3) T. Moriga et al. J. Solid State Chemistry, **142**(1999) 206-213

(4) J. Barbier, J. Solid State Chemistry **82** (1989)115-

Retrofit of High-rise RC Buildings in Nepal

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra

Affiliation: Institute of Engineering, Tribhuvan University

1 Introduction

Most of the high-rise (greater than seven storeys) buildings in Kathmandu Valley were out of service during 2015 Gorkha, Nepal, Earthquake. Brick infills in between the RC columns were severely damaged leading to human casualty despite load resisting system got minor to moderate damage. However, acceleration in upper storeys crossed the humans' tolerable level. Hence, there is urgent need to strengthen such structures to mitigate risk of being collapse during next seismic hazard. There should be design guidelines and manuals for implementation of strengthening techniques. Engineers and builders need to train on retrofitting issues via conduction of seminars and workshops. In this aspect, the lessons learnt from the implementation of different strengthening techniques from the Japanese structural engineers would be beneficial. How these issues have been addressed in the Japanese seismic design codes can help for the implementation of these techniques in Nepal.

2 Aims of Research

1. Evaluate the effectiveness of conventional strengthening techniques for high-rise buildings.
2. Explore the possibility of using energy dissipative devices in retrofitting high-rise buildings in the Nepalese context.
3. Develop a guideline to retrofit high-rise buildings.

3 Results

Model-1 consists of the high-rise building with infill masonry walls. Model-2 consists of the high-rise building with RC shear walls at strategic locations. Model-3 consists of the high-rise building with viscous dampers at strategic locations. Model-5 consists of the high-rise building with friction dampers at strategic locations. Fundamental frequency of vibration at different cases, top storey's displacement, base shear and inter-storey drifts will be evaluated and compared. Effectiveness of using energy dissipative devices shall be evaluated based on fundamental frequency of vibration, top storey displacement, base shear and inter-storey drifts at different cases.

4 Conclusion / Summary

Based on the results obtained from different models conclusions will be drawn.

Multi-spring model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures

Project Coordinator Name: Dr H. A. D. Samith Buddika

Affiliation: Senior Lecturer, Faculty of Engineering, University of Peradeniya

1 Introduction

Most analytical studies of the hysteretic behavior of reinforced concrete (RC) members to date have been based on the simplifying assumption of perfect bond between steel and concrete. Bond-slip influences the global response and results in a reduction in stiffness and hysteretic dissipation capacity. Several experimental investigations have been carried out to study the behavior of reinforced concrete beam-column joints with bond-sip behavior. However, very few analytical models have been developed for the analysis of such beam-column joints subjected to earthquakes. As nonlinear analysis procedures become more common in practice the need for an accurate and reliable representation of the nonlinear response of strength degrading systems becomes more important.

Several models accounting for bond-slip between longitudinal bars and surrounding concrete is available in the literature. Each model differs from each other primarily in terms of the level of approximation and the computational effort required in predicting the RC structural response. Essentially, all bond-slip models may be classified into two groups: (1) solid models, suitable for two- or three-dimensional continuum finite-element analyses and (2) one-dimensional models, based on beam theory and suitable for two-dimensional frame analyses.

In this study, a multi-spring macro model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures will be developed and validate with the full -scale cyclic results data available in the Kono Laboratory at Tokyo Institute of Technology. Using a state-of-the-art bond-slip constitutive model, the current research introduces a set of zero-length elements that computes the localized member-end deformations accounting for the bond-slip response at each reinforcing bar layer of a given RC section. Along with the material properties and anchorage conditions, the proposed nonlinear model will also account for cyclic degradation and rebar yielding effects.

2 Aims of Research

The Aim of the project is to develop a multi-spring macro model to account for bond-slip of reinforcement bars in the beam-column joint region of reinforced concrete structures and validate with the full -scale laboratory test results.

3 Results

Experimental setup and proposed finite element model is shown in Figure 1. A beam with hinge element is used to represent the beam concrete region. Bar-slip spring is used to model the reinforcement bar. Shear spring is used to model the shear stiffness of the beam. A rotational spring is used to account for flexibility in the experimental setup. Figure 2. Shows the Details of the specimen #07 used for comparison in this article. The beam specimen is subjected to reverse cyclic loadings. Comparison of experimental results versus analytical results obtained from OpenSees is shown in Figure 3. The numerical results obtained showed good agreement with the experimental results. Based on the further analysis the energy dissipation of the numerical model is due to nonlinear behavior of the concrete. Reinforcement steel behaved mainly elastic. Similar results are obtained for other specimens. Based on the results obtained the model is particularly suitable for simulating the response of concrete buildings in which slippage of longitudinal bars are significant under lateral loads.

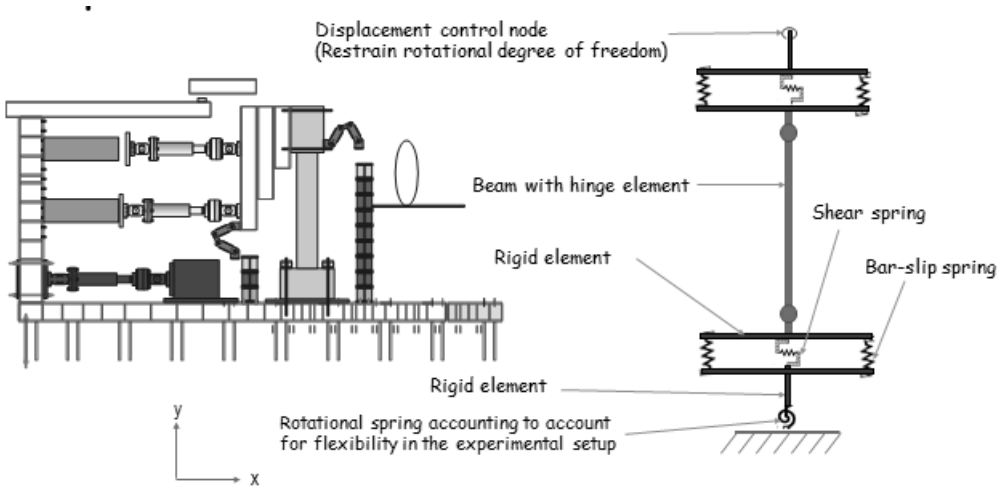


Figure 1. Experimental setup and proposed finite element model.

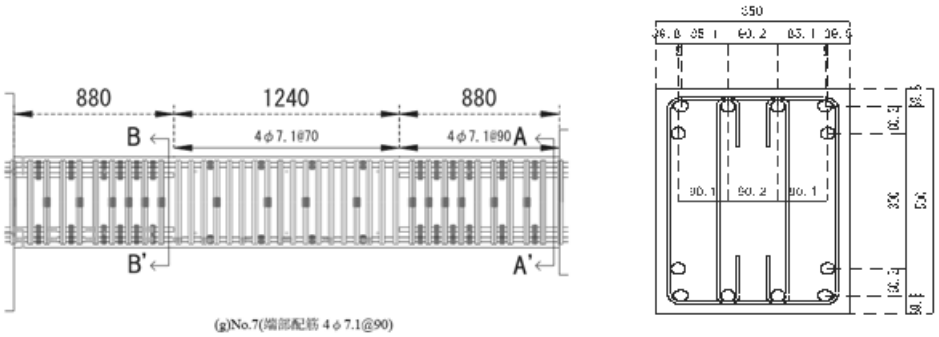


Figure 2. Details of the specimen #07 used for comparison.

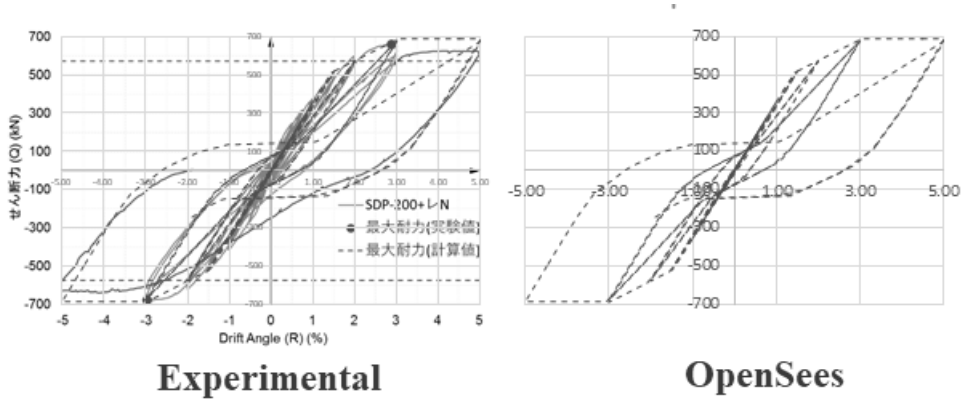


Figure 3. Comparison of experimental results versus analytical results obtained from OpenSees.

4 Conclusion

The model was particularly suitable for simulating the response of concrete buildings in which slippage of longitudinal bars was significant under lateral loads. The model formulation overcomes issues related to numerical convergence and drastically reduces the computational efforts in simulating the response of entire RC structures.

水からのX線/テラヘルツ波増強を目指した レーザープラズマのコヒーレント励起

中央研究院(台湾)應用科學研究中心　畑中耕治

1　はじめに

高強度レーザーパルスと特に凝縮系との相互作用の結果、各種非線形光学過程とともにプラズマ生成やアブレーションが誘起されることは良く知られており [1]、より高い励起光強度で励起条件を適切に設定することで各種水溶液からX線（keV程度）発生が誘起されることも報告されている [2, 3]。近年では波長軸の対極にあるテラヘルツ波(meV程度)の各種溶液からの発生も報告されており[4,5]、応用を見据えたテーブルトップでのX線との同時発生も期待されている [6]。新たな二波長光源としての可能性だけでなく基礎的にも興味深く、水を対象としたテラヘルツ波発生に関する研究例は緒に就いたばかりで未だ不明な部分が多く残されている。関与する現象であるレーザープラズマを空気中で効率よく励起するための手法としてのコヒーレント励起に関しては実験的研究例が見当たらない。

2　研究目的

我々の研究グループではこれまでに蒸留水からのテラヘルツ波・X線同時発生[7-9]に関して報告してきた。本年度は、i）前年度までに得られたダブルパルス励起実験での知見を元に、干渉条件においてダブルパルス励起を行うための精密干渉光学系を組み上げその基本的動作確認を行うとととともに、ii)高強度励起を指向した比較的大きなビーム径を有する励起パルスを用いた場合の実験的問題点をX線発生実験を通じて見い出すことを目的とした。

3　研究成果

組み上げたマイケルソン型干渉計を図1に示す。用いるフェムト秒レーザー（>35fs, 800nm, 1 kHz, 2.5 mJ/pulse, RGA付き, Coherent, Inc.）は凸凹ミラーでそのビーム直径を1-inch程度まで拡大させた後に励起光として用いており、その大きさを考慮した光学系で組み上げた。さらに２光束を同軸あるいは平行する分離した２光束として励起できる設計とした。出射される２光束はともに直線横偏光とした。また一部にピエゾ制御のミラーホルダーを採用し、外部から電動で光学調整が可能なシステムとした。パルス幅に関してはMIIPS (multiphoton intrapulse interference phase scan) システムでチャープフリーの最短パルスとしたものの、波面制御は行っていない。その結果、空間においてビーム全面で同位相とすることが比較的難しく、後述する実験結果の原因のひとつになっていると考えられる。この実験系を用いて用意したダブルパルスを用いて基本波ならびに２倍波で生成する干渉パターンを測定した（図２）。ここでは1-fsおきにデータを取得した。十分な消光比が得られていないのは上述の波面制御を行っていないことがひとつの原因であると考えている。また relative delay time が比較的大きな時間領域において信号が検出されているのはRGA由来のマルチパルスがその原因と考えている。1光束当たりの励起パルスの強度を0.1 mJ/pulseとし同軸で対象試料である膜厚17-μmの水膜に焦点距離5-cmの非軸放物面鏡で集光照射した。得られるX線の強度をガイガーカウンターで

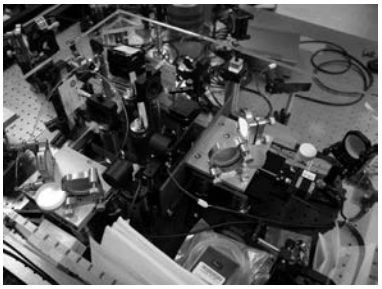


図１ 構築した干渉計

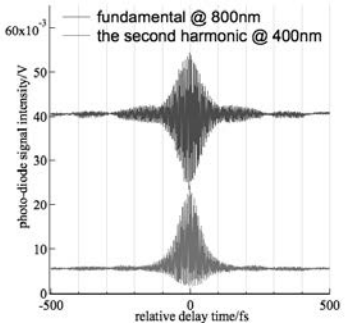


図２ 干渉パターン（ω，2ω）

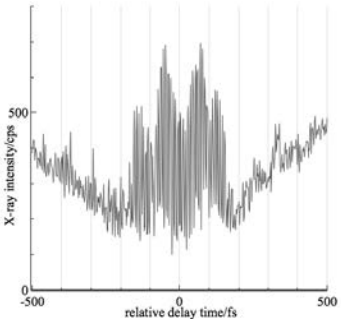


図３ X 線強度の遅延時間依存性

測定した結果を図３に示す。relative delay time の絶対値が大きい時間領域から小さい時間領域に向け X 線強度が減少し、relative delay time=0 附近で X 線強度が大きく振動する現象はこの実験条件で再現性をもって観測された。X 線発生においては空気中での実効的な焦点位置と水膜表面との相対位置の調整が不可欠であり、集光の立体角を決めるビーム径に関してその最適値を得る必要があると考えられる。

4　まとめ

本研究では精密干渉光学系を組み上げその基本的性能を確認した上で、水膜を対象試料としたダブルパルス励起条件下での X 線発生実験を試みた。コヒーレント励起に由来する現象を顕著に示す結果を得るためには、ビーム径が大きさならびに焦点深度の深さに関する設定を最適化する必要があることを明らかにした。関連する研究内容に関しては論文発表[8, 9]ならびに学会発表[10, 11]を行っており、また関連するコロイド分散水溶液を試料とする実験結果についても論文発表[12, 13]を行っている。

文献

1. Hatanaka, K.; Tsuboi, Y.; Fukumura, H.; Masuhara, H., “Nanosecond and femtosecond laser photochemistry and ablation dynamics of neat liquid benzenes”, ***J. Phys. Chem. B*** **2002**, *106*, 3049–3060.

2. Hatanaka, K.; Fukumura, H., “X-ray emission from CsCl aqueous solutions when irradiated by intense femtosecond laser pulses and its application to time-resolved XAFS measurement of I^- in aqueous solution”, ***X-ray Spectrometry*** **2012**, *41*, 195–200.

3. Masim, F. C. P.; Porta, M.; Hsu, W. H.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Balcˇytis, A.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Au nanoplasma as efficient hard X-ray emission source”, ***ACS Photon***. **2016**, *3*, 2184–2190, and references therein.

4. Dey, I.; Jana, K.; Fedorov, V.Y.; Koulouklidis, A.D.; Mondal, A.; Shaikh, M.; Sarkar, D.; Lad, A.D.; Tzortzakis, S.; Couairon, A., “Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids”, ***Nat. Commun***. **2017**, *8*, 1184.

5. Qi, J.; Yiwen, E.; Williams, K.; Dai, J.; Zhang, X.-C., “Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water”, ***Appl. Phys. Lett.*** **2017**, *111*, 071103.

6. Zhang, X.C.; Shkurinov, A.; Zhang, Y., “Extreme terahertz science”. ***Nat. Photon***. **2017**, *11*, 16–18.

7. Huang, H.H.; Nagashima, T.; Hsu, W.H.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Dual THz wave and X-ray generation from a water film under femtosecond laser excitation”, ***Nanomaterials*** **2018**, *8*, 523.

8. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Yonezawa, T.; Matsuo, Y.; Ng, S. H.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow”, ***Applied Sciences*** **2020**, *10*, 2031.

9. H. Huang, S. Juodkazis, E. G. Gamaly, T. Nagashima, T. Yonezawa, K. Hatanaka, “Circularly-polarized THz wave emission from underdense plasma: ablation of a micro-thin water flow”, **2021**, under review.

10. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Active polarization control of plasma-based THz wave emission from water flow”, O6-OE-003, **The 2021 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan**, January 27-29, 2021, Chung Yuan Christian University, Taoyuan, Taiwan.

11. 畑中耕治, “高強度レーザーと水で操る光子発生:硬 X 線からテラヘルツ波まで”, F05-20p-VI-04（招待講演）, **レーザー学会第 41 年次大会**, 2021 年 1 月 18-20 日, オンライン開催.

12. Huang, H. H.; Chau, Y. –T. R.; Yonezawa, T.; Nguyen, M. T.; Zhu, S.; Deng, D.; Nagashima, T.; Hatanaka, K., “THz Wave Emission From ZnTe Nano-Colloidal Aqueous Dispersion Irradiated by Femtosecond Laser”, ***Chemistry Letters*** **2020**, *49*, 597.

13. Y. –T. R. Chau, H. –h. Huang, M. T. Nguyen, K. Hatanaka, T. Yonezawa, “THz wave emission from the Cu_2O/Cu interface under femtosecond laser irradiation”, ***Appl. Phys. Exp.*** **2021**, *14*, 012006.

Growth mechanism study on epitaxial $BiFeO_3$ grown on $LaSrAlO_3$ single crystal

Project Coordinator Name: In-Tae Bae
Affiliation: State University of New York at Binghamton

1 Introduction

$BiFeO_3$ (BFO) is by far the most widely studied multiferroic material because of its unique property, i.e., the combination of a large spontaneous polarization and G-type antiferromagnetism at well above room temperature, implies substantial potential in spintronics and smart energy applications. Thus, significant research efforts have been made to improve the polarization and magnetic properties within epitaxially grown BFO film via so called "*strain engineering*" strategy. With this approach, the epitaxial BFO films grown on single crystalline perovskite oxide substrates are under the biaxial strain originating from the lattice mismatch with the substrates. As a result, the crystal structures within the BFO films change from its equilibrium, i.e., rhombohedral (with space group of *R3c*), to others. Since this crystal structure changes is tightly bound to ferroelectric and magnetic properties in BFO, extensive studies have been performed to propose more than a few "*strain engineered*" metastable phases in BFO. However, the crystallographic details in the metastable phases remain elusive primarily due to the complexity of the BFO crystal structures.

2 Aims of Research

In this project, we utilize a unique methodology that combines transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and structure factor calculation to investigate crystal structural details within an epitaxial BFO film and to quantitatively evaluate lattice mismatch between the epitaxial BFO film and $LaSrAlTaO_3$ (LSAT) substrate.

3 Results

Figure 1(a) is a cross-sectional BF TEM image of BFO film grown on LSAT substrate. It shows ~150 nm BFO layer grown on LSAT substrate with the lattice imperfection induced contrasts at BFO/LSAT interface as denoted by arrows. In order to acquire crystal structure information within BFO layer and its epitaxial relation with LSAT substrate, selected area electron diffraction (SAED) patterns for BFO layer only, i.e., from circle 1, and BFO layer with LSAT, i.e., from circle 2, were obtained as shown in Figs. 1(b) and 1(c), respectively. In addition, a SAED pattern for LSAT substrate is also acquired from an area away from the BFO/LSAT interface with the same size aperture to use as a reference for crystal orientation and camera length calibration as shown in Fig. 1(d). Fig. 1(b) matches [211] zone axis of rhombohedral BFO by clearly showing the rhombohedral signature Bragg's reflections as denoted by red arrows, whereas Fig. 1(d) corresponds to [011] zone axis of cubic LSAT substrate as expected. While Fig. 1(b) clearly indicates *no*

crystal structure modification occurs within the BFO film, it is worth to investigate whether the BFO film is under lattice strain or not. Thus, a SAED pattern is obtained from an area that include both BFO film and LSAT substrate (see circle 2) as shown in Fig. 1(c). Note that the pattern clearly shows the diffraction spots of BFO and LSAT splitting along the radial direction with respect to the direct beam located at the center of the pattern as denoted by dotted circles. This is the clear sign that indicate the most of the lattice strain caused by lattice mismatch between BFO and LSAT is *not* stored in BFO but rather relaxed by the formation of lattice imperfections.

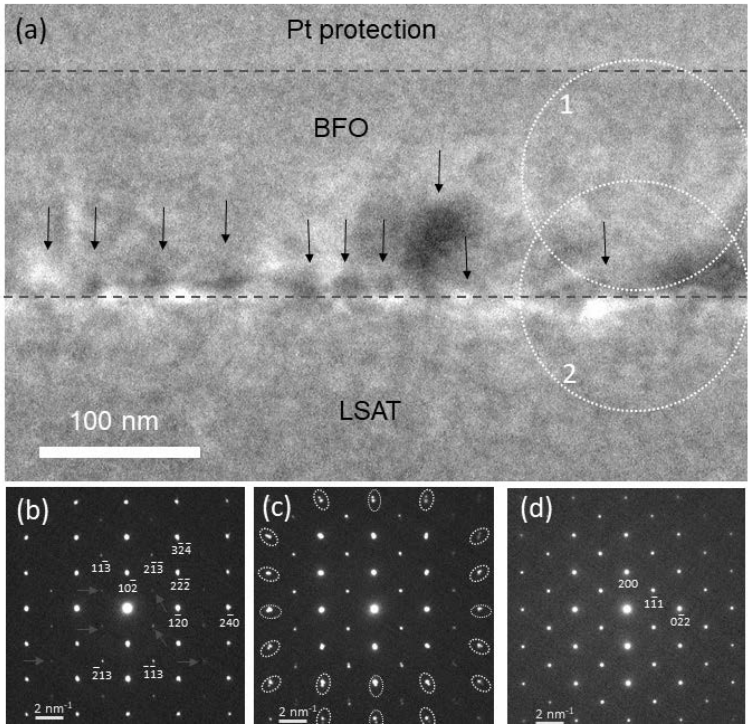


Fig. 1 (a) A cross-sectional BF TEM image of BFO layer grown on LSAT substrate along $[011]_{LSAT}$ zone axis. Lattice imperfection-induced contrasts are denoted with arrows. The SAED patterns from BFO only, BFO plus LSAT, and STO only are shown as (b), (c), and (d), respectively.

4 Conclusion / Summary

The lattice strain effect on an epitaxial BFO film grown on (100) LSAT substrate is investigated with TEM. A cross section BF TEM image shows ~150 nm thick BFO film with lattice imperfection associated contrast at BFO/LSAT interface. The SAED pattern acquired from BFO reveals rhombohedral crystalline symmetry, i.e., no crystal structure modification within BFO film. Another SAED pattern that include both BFO and LSAT clearly indicates that most of the lattice strain originating from the lattice mismatch between BFO and LSAT is not stored within BFO, but rather relaxed through lattice imperfections. Further studies with structure factor calculation and X-ray reciprocal space mapping are required to reveal the epitaxial relationship between BFO and LSAT substrate. This will lead to (1) quantitative lattice mismatch evaluation and (2) domain structure information that would provide the configuration of ferroelectric polarization orientation.

Improving the Performance of R/C Structures with the Use of Seismic Isolation System

Project Coordinator Name: Iswandi Imran
Affiliation: Institut Teknologi Bandung

1 Introduction

While seismically isolated buildings in most earthquake-prone countries such as Japan, the United States and New Zealand still principally use the laminated rubber bearings, the friction pendulum bearings have been employed for practical use in many isolated buildings in the United States and other countries since the early 1990s. The use of seismic isolation, protective and control system is still very rare in Indonesia. There are several factors contribute to this, such as general lack of knowledge and benefits of such systems, unfamiliarity with the design procedure, and common perception of the unfavorable cost-benefit construction of seismic isolation building compared to conventional fixed-base building. The most recent seismic design code of Indonesia, however, has accommodated design using seismic isolation system, and there have been several buildings designed using seismic isolation systems. Among the few seismically isolated structures, the elastomeric type is mainly used as isolators. The use and advantages of friction pendulum bearings has not been explored. This is mainly due to the unfamiliarity with the products, design procedure and implementation of seismic code in the design procedure.

2 Aims of Research

This research describes a study on the use of double concave friction pendulum (DCFP) for base-isolation of typical reinforced concrete building in Indonesia. The study details the design procedure using DCFP isolation system following Indonesian recent building and seismic codes and presents case study on typical design of fixed-base and base-isolated reinforced concrete building of using finite element simulations. The objectives of simulations are twofold; one is to compare seismic performance of conventional fixed-base building with DCFP base-isolated buildings under the same design code and seismic excitations (reported here as the first stage of the study); the other is to find the optimal design for DCFP bearings regarding the types of friction and bearing arrangements (the second or final stage).

3 Results

In this research, a 40m tall, 10-story reinforced concrete building with a square plan of 30m is used as the reference structure for case study, as shown in Figure 1. The structure is designed as an office building located in Jakarta, capital city, which is classified as Risk Category II and the site class SD (medium soil) according to the Indonesian Building Code (R=7). Materials for the structure are reinforced concrete with the standard compressive strength of 35 MPa and reinforcement bar of ASTM A615M Grade 60. The structural elements of the building can be seen in Fig. 2.

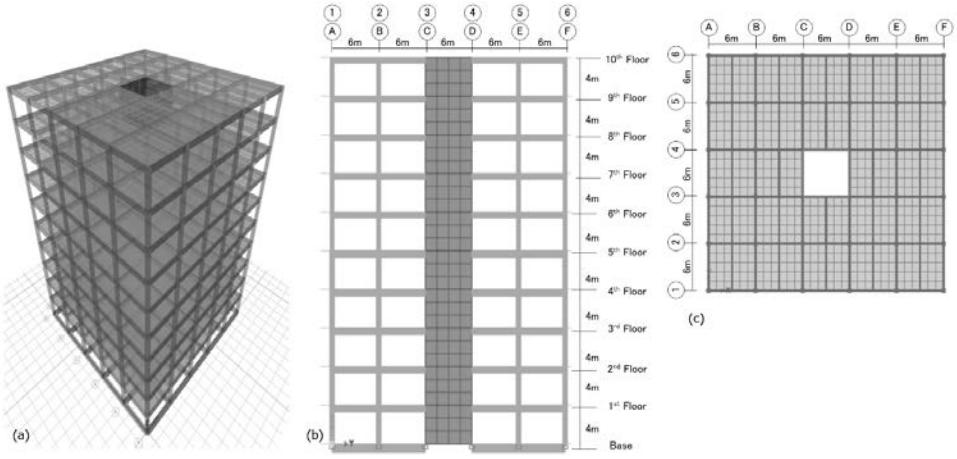


Figure 1. Building model (a) Oblique view, (b) side view of the reference building, (c) building plan view.

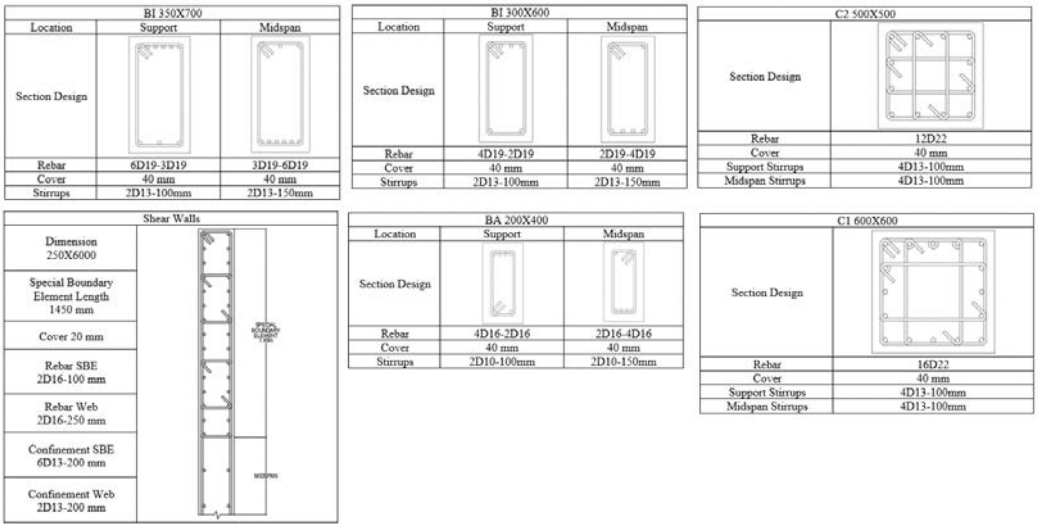


Figure 2. Reinforcements for beams (BI: main beam, BA: secondary beam), columns (C2) and shear walls.

The base-isolated structure is modelled with the same specifications as the final design of the fixed-base structural model. Then, the most suitable type of DCFP bearing is selected based on the vertical bearing capacity of each bearing type. To investigate the effect of DCFP bearings, two structural models are analyzed (Table 1). Table 2 shows the design parameters of DCFP used. Figure 3 shows the scaling of seven ground motions used for the analysis to the MCEr response spectra of Jakarta

Table 1. Details on FE model of fixed base structure and model for base-isolated building.

Conventional Fixed-base Building without isolation	
Model A	Elastic behavior, by using response modification, R=1.
Model B	Inelastic (elastoplastic) behavior
Building with DCFP isolation	
Model C	Medium friction DCFP bearings at all base nodes.

From the analysis, the fixed-base building Model A has the largest base shear for all earthquakes. This is understandable because the model is run under elastic behavior assumption. On the other hand, the fixed-base Model B shows remarkable reduction of base shear due to inelastic behavior of the structural components.

The base-isolated model (Model C) generally have smaller peak base shear forces for all earthquakes. As expected, the isolation enables reduction in earthquake forces since the introduction of DCFP bearings with its effective horizontal stiffness smaller than that of the fixed-base building effectively lengthens the natural period of the structure thus reducing the among of inertia force.

Table 2. Building Model C. Details on arrangement of DCFP bearings and its design parameters

Group Nodes	DCFP Type	Friction Type	DOF	K_{eff}, kN/m	K_i, kN/m	μ-fast	μ-slow	Rate Parameter
Corners	NSSSB-M(L)-60-250-950N	Medium	Z	5400000	5400000			
			X	763.3	32722.2	0.043	0.019	0.019
			Y	763.3	32722.2	0.043	0.019	0.019
Exterior	NSSSB-M(L)-60-300-950N	Medium	Z	7500000	7500000			
			X	1099.3	47122.2	0.043	0.019	0.019
			Y	1099.3	47122.2	0.043	0.019	0.019
Interior	NSSSB-M(L)-60-350-950N	Medium	Z	9700000	9700000			
			X	1496.4	64144.4	0.043	0.019	0.019
			Y	1496.4	64144.4	0.043	0.019	0.019
Shearwalls	NSSSB-M(L)-60-250-950N	Medium	Z	5400000	5400000			
			X	763.3	32722.2	0.043	0.019	0.019
			Y	763.3	32722.2	0.043	0.019	0.019

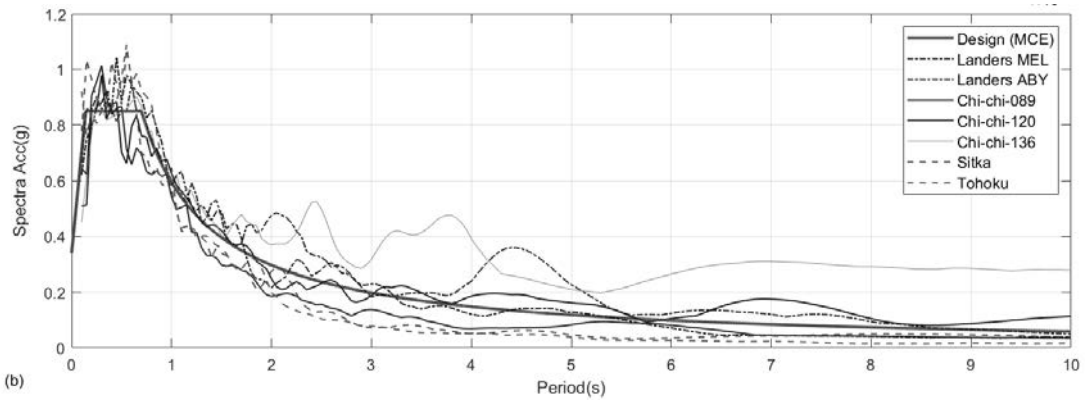


Figure 3. Response spectra of seven ground motions matched to response spectra for MCE in Jakarta.

4 Conclusion / Summary

1. Base-isolated building with DCFP bearing has better seismic performance compared to the conventional fixed-base building under the maximum considered earthquake (MCE) in Jakarta. The improvement of seismic performances is observed in the form of reductions of base shear force, top-story acceleration, amplification ratio and interstory drift ratio.
2. Structural performance based on formation of plastic hinges under the maximum considered earthquake (MCE) reveals that base-isolated buildings has the level of fully operational (FO) which is a significant performance improvement compared to Life Safety (LS) level of the similarly designed conventional fixed base building.

Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids

Jianbo HU
Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics
Southwest University of Science and Technology

1 Introduction

Coherent phonons can be generated by irradiation of an ultrashort optical pulse, which duration is shorter than vibrational period of the phonons, and observed using time-resolved reflection measurements. The dynamics of phonons can be detected in real time by using the coherent phonon spectroscopy. Furthermore, its dynamics can be coherently controlled using a pair of femtosecond optical pulses.

2 Aims of Research

The aim of this project is to measure frequencies and their lifetimes of the Raman-active optical phonons in inorganic materials, such as polar semiconductors, wide bandgap materials, and metal oxides, within picosecond time range and control the phonon amplitude using a pulse train. Especially, we will study dopant effects on lifetimes of quantum coherence in a bulk semiconductor. For wide bandgap materials, we will study pulse-width and detuning effects on amplitudes of coherent optical phonons in order to check the impulsive stimulated Raman scattering process in the coherent-phonon generation mechanism. In this year, we performed the coherent control of the zone folded transverse acoustic (FTA) phonons in 4H-SiC using a pair of phase-locked femtosecond pulses.

3 Results

Figure 1 shows a 2D map of the transient reflectivity from the 4H-SiC obtained by using a pump-probe protocol with a pair of phase-locked femtosecond pulses. Along a pump-robe delay (t_{13}: horizontal axis), we can see the 6-THz coherent oscillation due to the photo-induced FTA phonons. By changing a pump-pump delay (t_{12}: vertical axis), the phonon intensity is enhanced or suppressed at integer or half-integer multiple of the vibrational period, respectively. Figure 2 shows change in the phonon intensity (a) obtained by Fourier transformation along the pump-probe delay, as a function of the pump-pump delay and an optical interference (b) and FRAC (frequency resolved auto correlation) (c) between the two pulses. The phonon intensity shows a fast

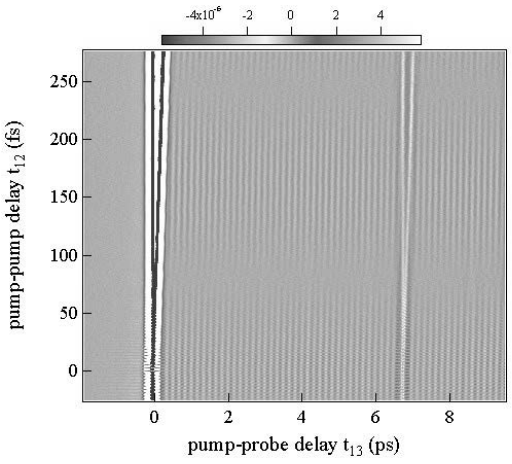


Fig.1 2D map of the transient reflectivity from 4H-SiC with double pulse excitation.

oscillation with approximately 2.7 fs on the phonon interference pattern with a period of approximately 167 fs. The fast oscillation is due to the optical interference between the two pump pulses, which corresponds to the interference patter in Fig. 2(b).

4 Conclusion / Summary

The 6-THz FTA phonons in 4H-SiC were excited and controlled by the pair of phase-locked femtosecond pulses and detected using the transient reflection measurements. By comparing the interference patterns in the FTA phonons and optical pulses, an electronic coherence may be relaxed within the pulse duration.

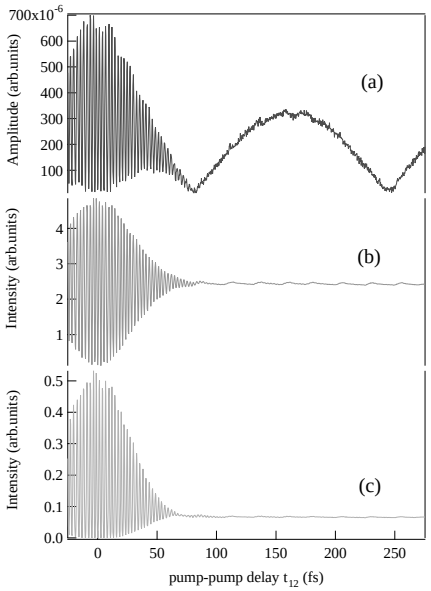


Fig.2 The intensity of the FTA phonons (a), an interference pattern of two pump pulses (b), and FRAC signals (c).

International database on bi-directional tests on RC core walls

Project Coordinator Name: Prof. Katrin Beyer
Affiliation: EPFL, Switzerland

1 Introduction

In the laboratory, most component tests are carried out under uni-directional horizontal loading to simulate earthquake effects rather than bi-directional loading while earthquakes impose horizontal displacements in both directions. Bi-directional loading is expected to be particularly relevant for core walls, which are designed to carry shear forces in the two horizontal directions. Biaxial loading tests of reinforced concrete (RC) walls constitute less than 0.5% of all quasi-static cyclic tests that have been conducted. Bi-directional tests require larger and more complex test setups than uni-directional tests. Most of the bi-directional tests on RC walls that have been carried out world-wide have been carried out in Japan. The objective of this project is to continue the work on a database for bi-directional tests on RC walls and include in particular also the precious data from tests in Japan.

2 Aims of Research

The aim of the research is to establish a catalogue of laboratory tests on bi-directional tests on RC walls. While such databases exist for uni-directional tests, it has yet to be established for bi-directional tests. For this purpose, the cross sections of walls, and the static and kinematic boundary conditions applied during the tests should be collected. In addition, the force-displacement hysteresis should be digitized and made publically available where possible.

3 Results

For all planar wall tests, lateral stiffness and peak lateral strength was not significantly affected by the bi-directional loading when compared to uni-directional loading (see Fig. 1). The wall widths were small compared to the wall length; therefore, the out-of-plane displacement caused only small additional strain demands. These additional strain demands were, however, sufficient to trigger failure at a lower displacement. Results show that, for the five pairs that enable direct comparisons, bi-directional loading reduced the in-plane drift capacity by 16-25%; with an average reduction of 20%. This very limited data set seems to suggest that deformation capacities derived from uni-directional tests may need to be reduced to account for bi-directional loading. The data set seems, however, too limited and inconsistent to draw any conclusions that go much beyond such a qualitative statement.

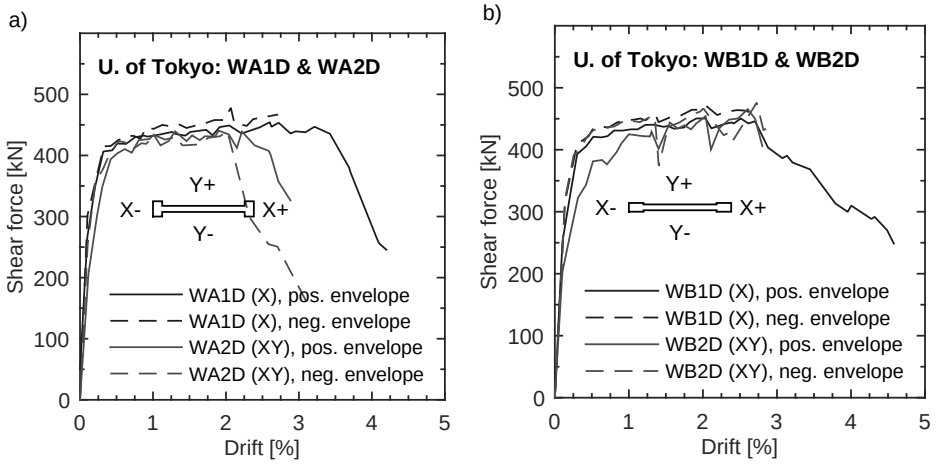


Fig. 1 - Comparison of force-displacement envelopes of uni- and bi-directional tests on rectangular or nearly rectangular wall sections of tests from the University of Tokyo.

The Ispra-tests are some of the few where identical core walls were subjected to three different loading histories. These core walls had a U-shaped cross section and were subjected to loading in the Y-direction (Wall 1), in the X-direction (Wall 2) and loading in the X and Y direction (Wall 3) (Fig. 2). In all three walls, longitudinal bar buckling and rupture were observed; however, for Wall 3, more severe concrete spalling and crushing in compression was observed for the bi-directional test relative to the uni-directional tests. Shear compression failure of the compression flange was observed under diagonal loading during the 2% drift cycle for Wall 3, whereas the two walls subjected to uni-directional loading failed during cycles with 3% amplitude (Fig 2). If one considers the displacement capacity in the principal directions, the displacement capacity for bi-directional loading was only 67% of that for uni-directional loading (2%/3%=0.67); however, if displacement capacity along the diagonal direction, the reduction in drift capacity is only 6% (2.82%/3.0%=0.94). The comparison of results highlights the importance of the properly (or reasonably) assessing the displacement (or deformation) demands of non-planar walls.

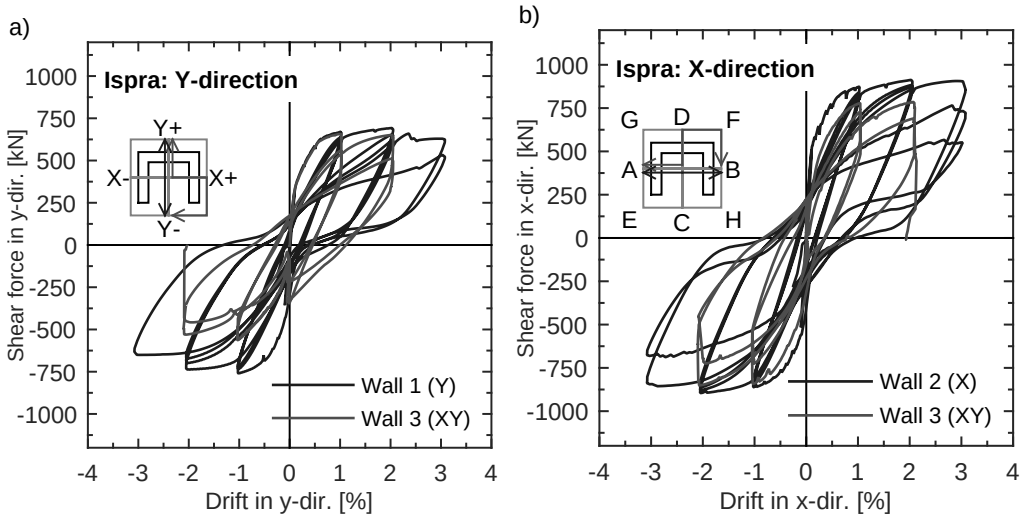


Fig. 2 - Ispra tests on U-shaped walls: Comparison of force-displacement hysteresis for uni-directional loading against force-displacement hysteresis from bi-directional loading (clover leaf pattern): a) Parallel to flanges, b) Parallel to web.

4 Conclusion / Summary

Our understanding of the seismic response of RC walls is largely based on findings from quasi-static cyclic tests, which allow to study the damage evolution in a systematic way. However, the large majority of these tests have been conducted as uni-directional tests and it is therefore important to understand in which aspects results from uni-directional tests differ from those of bi-directional tests. Tests on planar and non-planar walls showed that the stiffness is not significantly affected by bi-directional loading. For planar walls the strength is also rather independent of the load path while for non-planar walls the load path has an effect on the strength that is attained in the two principal directions. The in-plane deformation capacity of planar walls subjected to bi-directional loading is approximately 20% smaller than that of walls subjected to uni-directional loading. For non-planar walls similar reductions were observed. However, the displacement capacity in the diagonal direction under bi-directional loading is similar than the displacement capacity in the principal direction under uni-directional loading. These results are based on observations from five pairs of planar walls and two pairs of non-planar walls. The tests differed largely in terms of geometry, axial load ratios, setups, failure modes and bi-directional load paths. It is therefore difficult to derive general rules from this reduced data set and further experimental as well as numerical research on the effect of bi-directional loading on RC wall response is needed.

Assessment procedure for residual capacity of earthquake-damaged reinforced concrete buildings

Project Coordinator Name: Kenneth J. Elwood

Affiliation: University of Auckland

1 Introduction

The goal of this project is the development of guidance for repair of earthquake damaged concrete buildings. To date the project has focussed on when simple repairs (e.g. epoxy injection) are sufficient to ensure adequate future performance of earthquake-damaged ductile concrete frames and developing a process for engineers to determine whether this is the case. The process entails checks on system, component, and low-cycle fatigue behaviour. Studies underpinning these checks show that simple (or no) repairs are sufficient provided that:

- Storey drift does not exceed 2.0%, or
- Component chord rotation does not exceed 0.02 radians and low-cycle fatigue demands are insignificant according to criteria defined in the study.

2 Aims of Research

To date the project has focussed on identifying when simple repairs (i.e. epoxy injection, patch repair of spalling, and similar repairs) are sufficient to ensure adequate future performance of earthquake-damaged ductile concrete frames (i.e. frames able to sustain a displacement ductility of at least μ = 3 and expected to form a beam sway mechanism). The inspection and assessment framework developed to determine whether simple repairs are sufficient is summarized in Figure 1a. This framework includes an inspection and analysis phase aimed at estimating the peak drift demands imposed during a damaging earthquake. These drift estimates are then used as the basis for assessing the impact of the damaging earthquake on the future performance of structural components of the frame. Both future life safety and (optionally) serviceability performance is considered. The outcomes of these assessments determine whether adequate performance of the building during a future earthquake would be expected following only simple (or no) repair, or whether complex repairs are required.

As shown in Figure 1b, the safety-assessment phase of the framework comprises checks on the maximum drift sustained by the building (‘system check’ - purple diamond), the maximum chord rotation imposed on beams (‘component check’ - blue diamond), and the extent of fatigue demand on longitudinal reinforcement (‘fatigue check’). Three studies underpin these checks, namely:

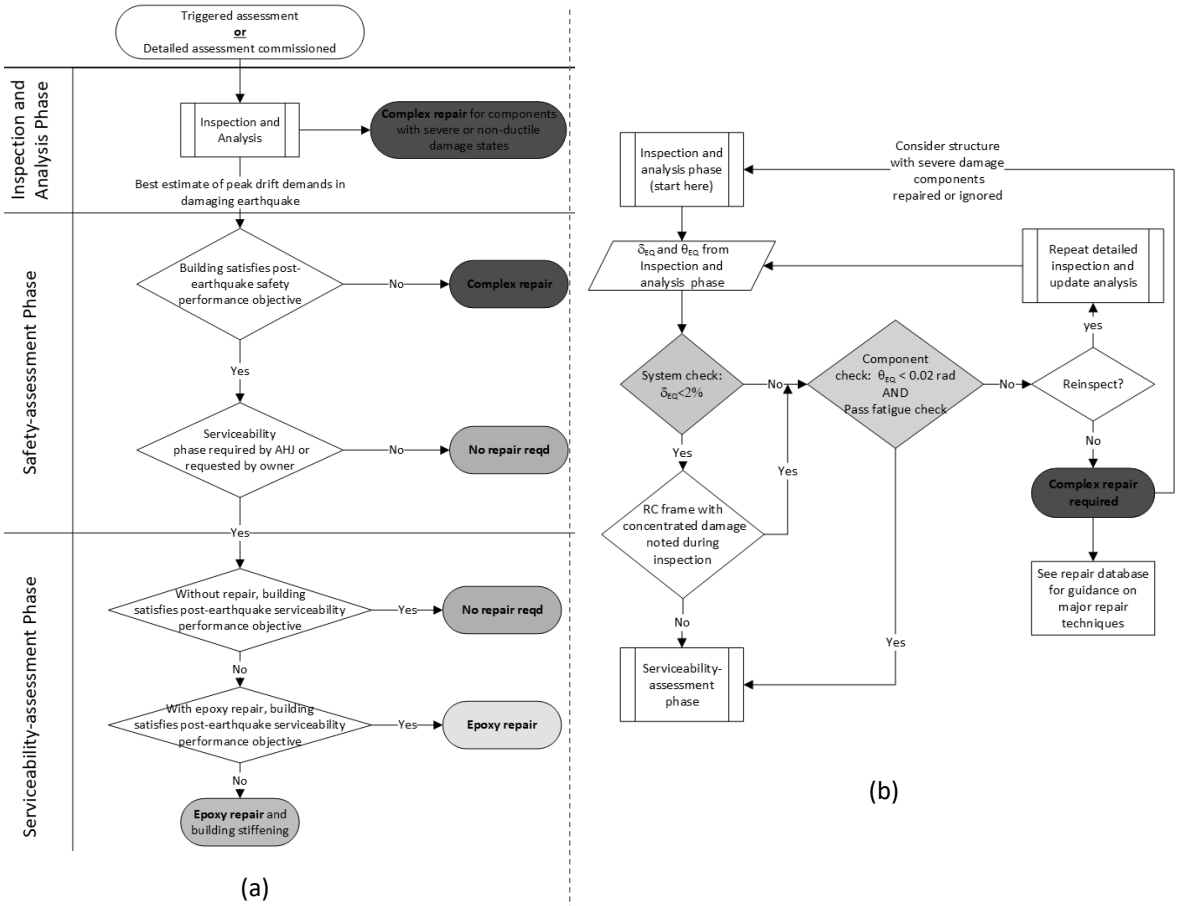


Figure 1: (a) Assessment framework flowchart and (b) safety-assessment phase

- Analytical studies (underpinning the system check) to determine storey drift limits below which simple repairs are sufficient to ensure that future performance is not impaired,
- Consideration of experimental studies to determine component deformation limits below which simple repair is sufficient, and
- Studies to determine when reinforcement low cycle fatigue can be considered inconsequential.

Below sample results from the LCF study are briefly described.

3 Results

Assessment of fatigue damage has focused on the damage expected in components subjected to the 0.02 radian chord rotation identified as the component deformation limit. Taking this rotation as the maximum deformation for the deformation history discussed previously, the strains for each deformation increment have then been calculated for cantilever elements with varying aspect ratios. The resulting fatigue demand corresponding to this strain history has then been calculated using fatigue life relationships (Brown and Kunnath 2004; Marder 2018) that are typical of range of relationships available in the literature. The calculations undertaken assume a triangular distribution of curvature along the element until yield. The effective yield curvature has been calculated with account made for non-flexural sources of deformation such as shear and bar slip (Opabola and Elwood 2020). Plastic deformation was assumed to occur within an effective plastic hinge length between 30% and 60% of the member depth centred on the base of the

cantilever. The fatigue damage calculation is affected by the reinforcement compression strain. This is not readily calculable due to its dependence on the tensile strain arising from previous displacement. For this study it has been assumed that the compression strain is equal to -0.5 times the tensile strain, but not more than -0.01.

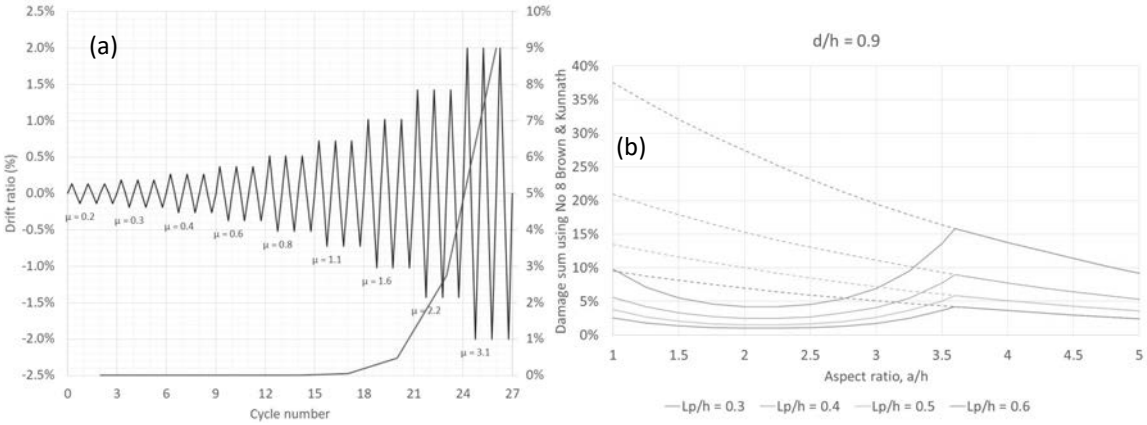


Figure 2: (a) Fatigue damage progression for cantilever element with aspect ratio of a/d = 4, d/h = 0.9, and lp/h = 0.4, and (b) Impact of aspect ratio and plastic hinge length on fatigue damage sum

Output from an example analysis is shown in Figure 2a. This shows:

- Blue line - typical displacement history used, comprising 3 cycles per displacement increment with a maximum chord rotation (drift) of 2.0%, and
- Red line - Miner’ s fatigue damage sum, determined using Brown & Kunnath (2004) parameters for No. 8 bars and with the total damage sum reaching 9% at the end of the deformation history.

The results of a parametric analysis is shown at the right of Figure 2b where the variation of fatigue sum at end of the adopted loading protocol is plotted against aspect ratio (a/h) for different effective plastic hinge lengths. Solid lines show the damage sums calculated including account of non-flexural (shear and bar-slip) deformation characteristics, while dashed lines show how the fatigue damage sums with reducing aspect ratio if these sources of deformation are ignored.

4 Conclusion / Summary

The results indicate that the fatigue damage sum does not exceed approximately 10%, provided the effective plastic hinge length is 0.4h or greater. This conclusion was not sensitive to the parameters used, including the fatigue life relationship, meaning that fatigue is unlikely to be consequential provided:

- The maximum chord rotation is less than 0.02 rad,
- The significant duration ($D_{5\text{-}95}$) of the damaging earthquake was less than 45 seconds, and
- The effective plastic hinge length is greater than 0.4 times the member depth when calculated on the basis commonly adopted in New Zealand (NZSEE et al. 2018).

EFFECT OF LOADING DIRECTION ON SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS

Project Coordinator Name: Marc O. Eberhard
Affiliation: University of Washington

1 Introduction

The shear failure of a reinforced concrete (RC) column during an earthquake can lead to the rapid degradation of its lateral-load capacity, its axial-load carrying capacity, and on occasion, the partial or total collapse of a structure. To prevent such shear failures in new structures, seismic design codes in Japan, the United States and elsewhere usually have a large factor of safety against shear failure.

This high level of safety used in the design of new structures is difficult to achieve economically in many existing structures, because many of the design and evaluation equations for shear strength are inadequate. The exisiting equations are often excessively conservative, apply only to a particular type of column failure. In any case, they cannot be used easily to estimate the likelihood of shear failure, because the demand and resistance statistics have not been quantified.

2 Aims of Research

The proposed collaborative project will build on recently published work (Hua et al., 2019, which was also presented at TIT) on the estimating of the likelihood that a column will fail in shear when subjected to large lateral deformation demands. In the 2020 collaboration, the researchers planned to modify the current evaluation methodology to apply to columns that are deformed in a general direction, not just along one of the principal axes of a column.

Two results were expected.

1. The combination of UW data and data from Japan will result in a combined database that will be valuable to numerous researchers.

2. A shear model will be modified to apply to deformation histories that are more general than the existing models. In particular, the methodology will be applied to columns that are deformed in direction other than their principal axes.

3 Results

The Covid-19 pandemic made it impossible for to visit Tokyo Institute of Technology in 2020. Instead much of my time was spent preparing remote classes and continuing existing research projects remotely. Our team made little progress on the collaboration this past year.

4 Conclusion / Summary

I have received both doses of the vaccine and look forward to visiting Japan in 2021. Depending on the travel restrictions and time availability, I may travel to the World Conference of Earthquake Engineering (or to TIT) to collaborate with Professor Kono and his students.

Reference.

Hua, J., Eberhard, M.O., Lowes L.N., and Gu, Xianglin (2019). "Modes, Mechanisms and Likelihood of Seismic Shear Failure in Rectangular Reinforced Concrete Columns. Journal of Structural Engineering, ASCE, December.

Post-earthquake damage evaluation of RC columns reparability and residual capacity

Project Coordinator Name: Marco Di Ludovico

Affiliation: University of Naples Federico II (Italy)

1 Introduction

The performance of structures deteriorate due to ageing problems and further damages can occur due to extreme events such as earthquakes. After an earthquake, the damage identification and quantification is of extreme interest for structural engineers, especially if aftershocks are expected. Currently, several methodologies are available for the damage detection. Visual inspections are the most widely adopted and are carried out by experienced engineers for post-earthquake damage evaluation of buildings. This method is time-consuming and may even be subjected to the personal judgement of the surveyor. Non-destructive damage detection methods such as acoustic, magnetic-field, and thermal-field methods can detect damages that are not visible from visual inspections. For these methods, a priori knowledge of the possible damage location is required, and the structural members that requires inspection needs to be accessible, which hinders their use in post-earthquake damage evaluations. Vibration-based monitoring systems, which detect damage by observing changes in the dynamic characteristics of a structure represent another suitable methodology for damage identification and quantification. Up to now, no correlation exists between results from visual inspection, non-destructive methods and vibration systems and their correlation to a damage classification is needed for a proper damage/reparability assessment of damaged buildings.

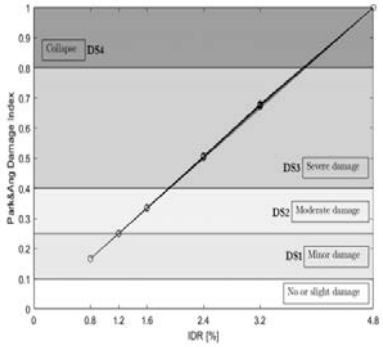
2 Aims of Research

One of the most controversial problems in the aftermath of damaging earthquakes is the lack of agreed and transparent policies for acceptable structural safety levels and reparability. Indeed, the technical difficulties for the assessment of the safety level for damaged buildings avoided the development of sound and agreed re-occupancy criteria meeting engineering consensus. As a matter of fact, apart from the Japanese Guidelines for post-earthquake damage evaluation, tagging procedures after relevant seismic events the post-earthquake usually assess the safety level from visual inspections, with an expert judgement about the damage level, extension and the related building usability. The present project aims at the definition of a framework for assessing the residual capacity and the reparability of reinforced concrete (RC) structures in the aftermath of an earthquake. A methodology for the seismic damage quantification for existing RC columns has been developed. A correlation matrix among several damage indicators, such as fundamental period elongation, lateral stiffness degradation and residual drift ratios, and a well-assessed seismic damage classification has been derived from numerical analyses. Damage levels are defined, based on the damage index proposed by Park & Ang, which combines accumulated damage due to lateral deformations

and hysteretic energy dissipation during the seismic excitation. In parallel, a second damage quantification method able to measure the residual crack width from digital image processing has been also developed.

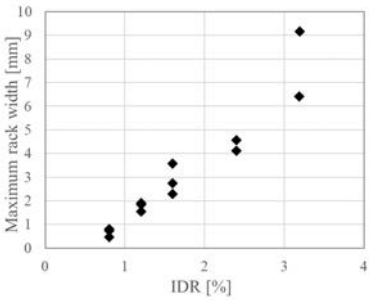
3 Results

The first method for the seismic damage quantification has been preliminary applied on a dataset of RC columns with geometry and details typical of low-code structures, for a total of 1215 elements. Lower bounds (i.e., 16th percentile) of the distribution for each damage indicators have been computed to build the correlation matrix between changes in damage indicators for each identified seismic damage level for the dataset of column analysed. The correlation among damage levels, Interstorey Drift Ratio (IDR), period elongation, lateral stiffness degradation and residual drift ratio, as shown below:



	PERIOD ELONGATION	STIFFNESS DEGRADATION	RESIDUAL DRIFT RATIO
DAMAGE LEVEL	16th percentile	16th percentile	16th percentile
Minor	4%	12%	0.04%
Moderate	17%	39%	0.17%
Severe	40%	67%	0.75%
Complete	62%	83%	1.88%

Preliminary results from the digital image processing are also derived for an RC column experimentally tested under quasi-static cyclic loading. At the end of each cycle, the IDR has been correlated with the maximum residual crack width, and results are shown below:



4 Conclusion / Summary

The proposed methodological framework appears a sound technique to correlate the changes in damage indicators for structures in relation with the occurred seismic damage. The fundamental period elongation can be simulated through sequential pushover-modal analysis on refined FEM model, providing ranges of variation of period elongation as a function of imposed IDR or damage level. The ranges of variation of residual drift ratios and stiffness degradation were also derived according to the same damage

classification. Stiffness degradation greater than 22% is associated to a minor damage, while a stiffness degradation greater than 42% indicates a moderate damage level. A stiffness reduction higher than 68% means a severe damage, and a degradation greater than 83% is associated with the complete damage.

The digital image processing for the damage quantification of structural members from residual crack widths also appears a sound technique that needs to be further developed.

Future research works will look at further improving the two methods for extending the damage quantification to repairability and residual life estimation.

Strengthening of Reinforced Concrete Columns with Sparsely Spaced Stirrups through Fiber Reinforced Polymer Jacketing to avoid Buckling of the Longitudinal Reinforcement

Project Coordinator Name: Marina L. Moretti

Affiliation: National Technical University of Athens

1 Introduction

The vast majority of existing reinforced concrete buildings in seismic prone countries have been constructed according to older code principles and, therefore, are liable to suffer significant damage in the event of an earthquake. Typical cause of damage that may lead even to collapse of buildings is the inappropriate transverse reinforcement, especially in the vertical structural elements, which results in buckling of the longitudinal reinforcement. A lot of research has been performed since the 1980s regarding the beneficial effect of the application of fiber reinforced polymer jackets (FRP) on the performance of axially loaded concrete elements. Use of FRP jackets has also been studied as a strengthening method of weak reinforced concrete (RC) columns. A number of researchers have commented upon the fact that in the case of axially loaded RC columns with sparsely spaced stirrups which are strengthened by FRP jacketing, the occurrence of buckling of the longitudinal bars may cause premature failure of the FRP jacket. The use of FRP jackets is a very practical method for increasing the confinement of RC columns with sparsely spaced stirrups. Important benefits of FRP jacketing are (a) minimal alteration of the initial lateral stiffness of columns, (b) ease of application, (c) significant enhancement of the confinement properties of columns and, hence, reduction of the risk of buckling especially for columns with a cross-section aspect ratio close to one. Therefore, contrary to RC jackets, FRP jackets do not affect the distribution of lateral forces as compared to the respective forces assumed in the original design of the structure. Hence, the need to investigate the potential of applying FRP jackets for the retrofit design of existing substandard RC columns.

2 Aims of Research

This projects aims to explore the potential of using fiber reinforced polymer (FRP) jackets to strengthen and/or repair existing reinforced concrete (RC) columns with inadequate transverse reinforcement against buckling of the longitudinal reinforcement. Another objective is the assessment of the predictive capacity of existing design models regarding their potential to predict the compressive strength of RC columns with sparsely spaced stirrups when buckling occurs.

3 Results

Test results from substandard RC columns have been assembled from the literature, regarding the behavior of RC columns, as well as of RC columns strengthened and repaired through FRP jackets

subjected to axial compression. FRP-confined RC columns with a broad variety of characteristics have been included. Reliable existing design models have been sought and applied to predict the test results of the specimens of the database. The important experimental and analytical work of Professor S. KONO and his research group on the occurrence of buckling of reinforcement in the absence of sufficient transverse reinforcement has been studied and combined to experimental and analytical research that has been carried out in Greece. Figure 1 depicts the stress-strain diagrams of axially loaded FRP-jacketed RC columns with sparsely spaced stirrups, strengthened by application of one layer of carbon FRP jacket: of two specimens without previous damage (O_) and one specimen initially damaged and subsequently repaired and jacketed and then axially loaded up to failure (r_). Pre-existing damage leads to reduced stiffness, but to overall enhanced strength and ductility as compared to a similar column, without damage and without FRP jacket.

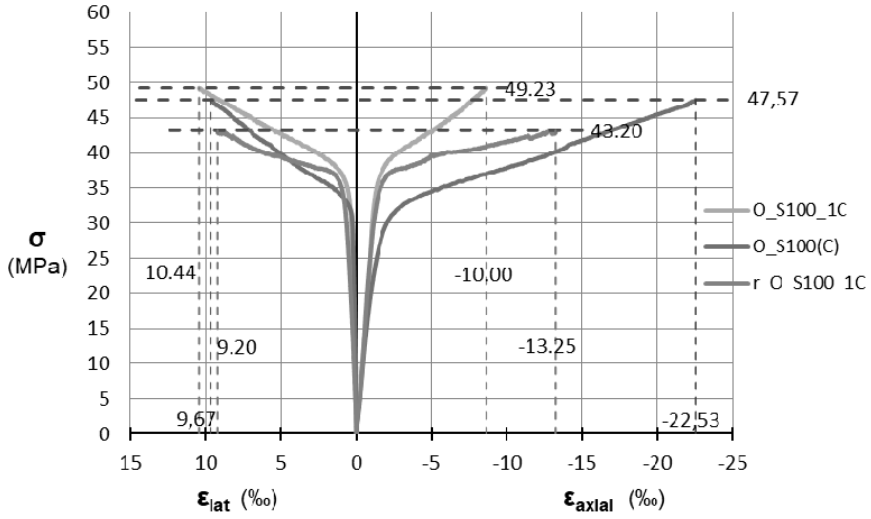


Fig. 1 Stress-strain diagram of FRP-jacketed RC columns with circular cross section with one layer of carbon FRP jacket; without previous damage (O-), previously damaged, repaired and strengthened (r_).

4 Conclusion / Summary

The preliminary results of the present experimental research demonstrate the potential of FRP jackets to considerably enhance the axial strength of RC columns with inadequate transverse reinforcement. The enhancement in axial strength, taking into account also the negative effect of buckling, may be estimated by introducing appropriate factors in existing design models. Furthermore, repair of RC columns with buckled longitudinal reinforcement seems to be feasible by replacing the crushed concrete through fiber reinforced structural cement-based repair mortar and subsequently by application of FRP jackets.

Revised Building Code NBC 105: 2019 Seismic Design of Buildings in Nepal

Prem Nath Maskey
Institute of Engineering, Tribhuvan University

1 Introduction

A Building Code is a set of rules that specify the minimum acceptable level of safety for constructed objects including buildings. The building code with seismic provisions is essential for countries lying in seismically vulnerable regions. The Seismic code for design of buildings in Nepal, first developed and published in 1994, had not been reviewed and updated until the present time. In view of the development in research and technology and new knowledge learnt from the past large earthquakes in the region and the world in last 25 years, the updating of the document was essential. It was envisaged that the lessons learnt from the Japanese structural and seismic design code could greatly enhance the updating process of the National Nepal Building Code: 1994 Seismic Design of Buildings in Nepal.

2 Aims of Research

The proposed research was aimed at enhancement of the updating of the existing seismic code of Nepal. The principal objectives were to:

1. Determine the level of seismic hazard and related spectral acceleration values.
2. Identify the formulation of empirical formulae for natural time period of buildings.
3. Adoption of the Probabilistic Approach in the code.
4. Identify the rational methods of seismic analysis and design.
5. Load combination cases and load factors for earthquake loads.
6. Determine the provisions for ductility, redundancy and over strength.

3 Results

The study had facilitated in identifying principles and strong base for formulating the seismic/structural design approach conducive to the typology of buildings and environment of Nepal. The interaction in Japan had facilitated in developing the updated form of the seismic code at par with any other international code. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Code and the rational ways to enhance it.

4 Conclusion / Summary

The study and the interaction with Prof. S. Kono and other personalities participating in the collaborative research along with the participants from the Laboratory for Materials and Structures have become very much helpful vide discussions on the methods and possible damages during earthquake, and incorporation of them in the revised Nepalese code as a collaborative research. The seismic provisions stipulated in the Japanese codes and standard laws appear stringent and conservative, however it has exhibited the minimum damages of buildings in the big earthquakes in the past. This is a strong lesson to other parts of the world in terms of earthquake safety, particularly the two levels of earthquake design. However, the recent development of research and technology is needed to incorporate in the stipulation during the revision.

繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発

韓国 忠南大学校 建築工学科　南 正樹

1　はじめに

超高性能コンクリート（Ultra High Performance Concrete, 以下 UHPC）は、W/B が低く構成材料が比較的に高価であるため、一般のコンクリート、高強度コンクリート、高性能コンクリートに比べてコストが上昇して適用範囲が多様化されていない。構造材料として非常に優れた性能を持っている UHPC の実用化の範囲を拡大させるためには、従来の材料設計とアプローチではなく、新しい概念の試みが必要である。このような背景から、大きく 3 つの概念で、本研究の必要性を示すことができる。（1）産業副産物と廃棄資源の積極的な活用を通じた UHPC の環境対応に付与する。（2）UHPC の革新的な軽量素材を適用し、活用範囲を拡大する。（3）経済性を考慮した UHPC の新しい実用化案を提示する。したがって、環境に優しい素材を活用した軽量 UHPC の開発と実用化のためには、材料の選定、性能設計に基づいて、材料レベルでの構造レベルまで長期にわたり明確な検証が必要である。

2　研究目的

本研究では、さまざまな産業副産物と廃棄資源の有効活用技術と UHPC の製造及び活用範囲を考慮したテーマであり、環境にやさしい素材を活用した軽量、UHPC を開発し、これを実用化することができる技術を提示することを最終目標としている。建設構造材料の環境対応を向上させ、多機能性 UHPC の開発し、その活用範囲を拡大することを目的とする。そこで、今回では新しい UHPC の開発のための基礎的な研究として材料物性を把握するための実験を行う。基本的な施工性、圧縮強度、曲げ性能などについて検討する。

3　研究成果

表-1 実験計画

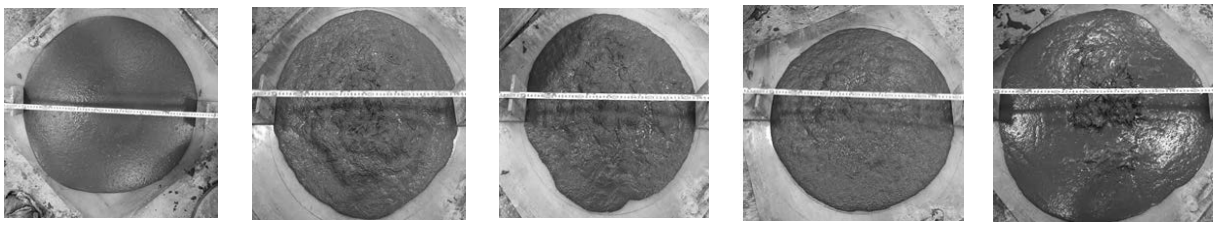
Specimen ID.	Binder*	Fiber type & dosage (% by volume)**			Evaluation items
		SF (L13)	P (L12)	HSF (L60)	
NCC	C + FA + GGBS + SF	-	-	-	- Slump flow(mm) - Compressive strength(MPa) - Elastic moulus(MPa) - Flexural strength(MPa)
O-SF2.6+P0.4	C + SF	2.6	0.4	-	
SF2.6+P0.4	C + FA + GGBS + SF	2.6	0.4	-	
SF3.0		3.0	-	-	
HSF2.6+P0.4		-	0.4	2.6	

* C : Cement, SF : Silica fume, FA : Fly ash, GGBS : Ground Granulated Blast furnace Slag

** SF : Smooth steel fiber, P : Polyvinyl alcohol fiber, HSF : Hooked steel fiber

表-１に本研究の実験計画を示す。結合材は、セメント+シルリカヒュムとセメント+フライアッシュ+高炉スラグ+シルリカヒュムに設定した。使用繊維はスムース型鋼繊維、PVA 繊維、フック型鋼繊維の 3 つとした。評価項目は、スランプフロー、圧縮強度、弾性係数、曲げ強度とした。

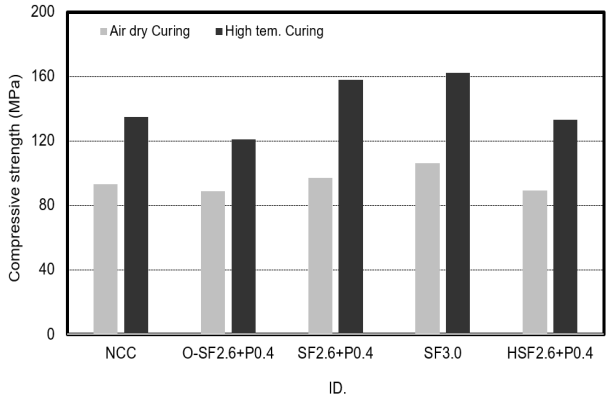
図-１に示すように、すべての試験体は目標スランプフロー600±50㎜の範囲を満足している。繊維の混入により、スランプフローは減少する傾向が見られた。O-SF2.6+ P0.4 の場合、目標スランプフロは満足したが、結合材の粘性が大きいため、施工性は低下する傾向が現れた。



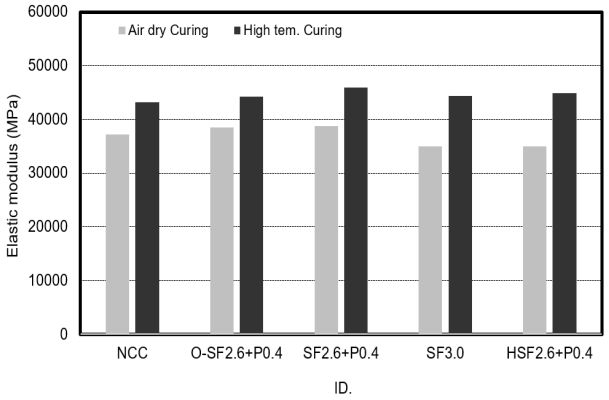
650mm (a) NCC　590mm (b) O-SF2.6+P0.4　585mm (c) SF2.6+P0.4　610mm (d) SF3.0　640mm (e) HSF2.6+P0.4

図-１　スランプフロー

図-2 に示すように、圧縮強度は高温養生をした場合、材齢 7 日で目標圧縮強度 120MPa を上回ることが分かった。OPC とシリカフュームのみを使用した試験体は、高温養生後 121MPa で最も低い圧縮強度が測定され、高温養生による効果が最も小さいことが分かった。一方、弾性係数は産業副産物とセメントを使用して繊維をハイブリッドした SF2.6+ P0.4 で最も高いことと示し、その差は少なかった。一般常温養生と高温養生による圧縮強度と弾性係数の評価結果、弾性係数に比べて圧縮強度の場合には、高温養生有無による強度発現程度の差が大きいことが分かった。



(a) 圧縮強度

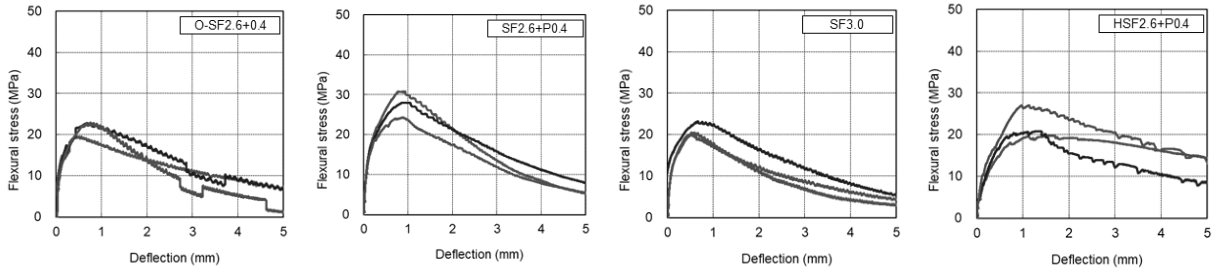


(a) 弾性係数

図-2 養生条件にる圧縮強度と弾性係数

図-3 のようにスムース鋼繊維の単独補強に比べて有機繊維をハイブリッドした試験体での効果的な曲げ性能が見られた。また、フック型鋼繊維に比べてスムース鋼繊維を補強した試験体の曲げ性能向上の効果が大きく、3 成分系セメントを使用する場合、OPC のみを使用した試験体に比べて、最大応力点

が増加する傾向が見られた。



(a) O-SF2.6+P0.4　(b) SF2.6+P0.4　(c) SF3.0　(d) HSF2.6+P0.4

図-3 曲げ応力 - たわみ曲線

4 ま と め

(1)結合材の種類、繊維混入条件と養生条件に応じた UHPC の各種力学性能の検討を通じて目標性能を達成するための適切な配合条件を導出し、材料性能を改善するために追加的に検討する必要があるさまざまな影響因子を確認した。

(2)有機繊維を活用した UHPC において、混入繊維の構成割合、物理的性質、形状などが UHPC の力学特性に及ぼす影響についてデータを確保した。また、このような混入繊維とコンクリートマトリックスの相関関係の明確化のためにさらに検討されるべき事項を導出することができた。

(3)産業副産物を活用した UHPC の配合設計の可能性を確認し、養生条件による影響を明確にした。

Development of New Reinforced Concrete Wall System

Project Coordinator Name: Rafik Taleb
Affiliation: School of Engineering, University of Edinburgh, UK

1 Introduction

Reinforced concrete structural walls are frequently used as the primary component of the lateral load -resisting system in buildings located in earthquake prone regions because of their substantial contribution to building lateral stiffness, strength, and flexural ductility when properly designed. To achieve this goal, designers should provide adequate strength and displacement capacity. Hence, several experimental and analytical studies were conducted to investigate the behavior of RC structural walls under lateral loads in order for designers to predict their structural performance when subjected to severe seismic excitations.

Based on previously conducted experimental research program that was undertaken in order to study the effects of end regions confinement on the seismic performance of moderate aspect ratio type of structural walls. Four 40%-scale RC walls having different cross sectional configurations and transverse reinforcement at their confined end regions of were constructed and tested under lateral cyclic reversed loading. The test specimens included two specimens with boundary columns, BC40 and BC 80, and two other specimens with rectangular shape section, NC40 and NC 80 (Taleb et al, 2014). It was shown that damaged regions due to concrete crushing in rectangular walls tended to spread horizontally towards wall center and was limited in height. It was also shown that boundary columns could effectively enhance the wall performance by increasing its ultimate deformation capacity and reducing damage level in the wall panels.

2 Aims of Research

Different numerical methods were used and for simulating the behavior of the previously tested RC walls with confined boundaries. A nonlinear 2D and 3D finite elements models were built in order to simulate the load-displacement relations under monotonic loading as well as cracking and damage patterns. A sectional fiber model combined with plastic hinge length was used to simulate the backbone curves and the ultimate displacement with less computational cost compared to 3D FE analysis. Fiber-model includes also the shear displacement component.

3 Results

The FE models were able to simulate the backbone curves with good accuracy as well as the ability of boundary columns in reducing damage level. The 3D FE model simulated very well the ultimate deformation compared to 2D models. The fiber-based model was able to provide relatively accurate backbone curves with very good estimation of ultimate displacement with less

computational cost compared to 3D FE model. – Damage pattern and comparison of simulated backbone load-displacement curve to experimental cyclic response for 2D and 3D FE models and fiber-based model.

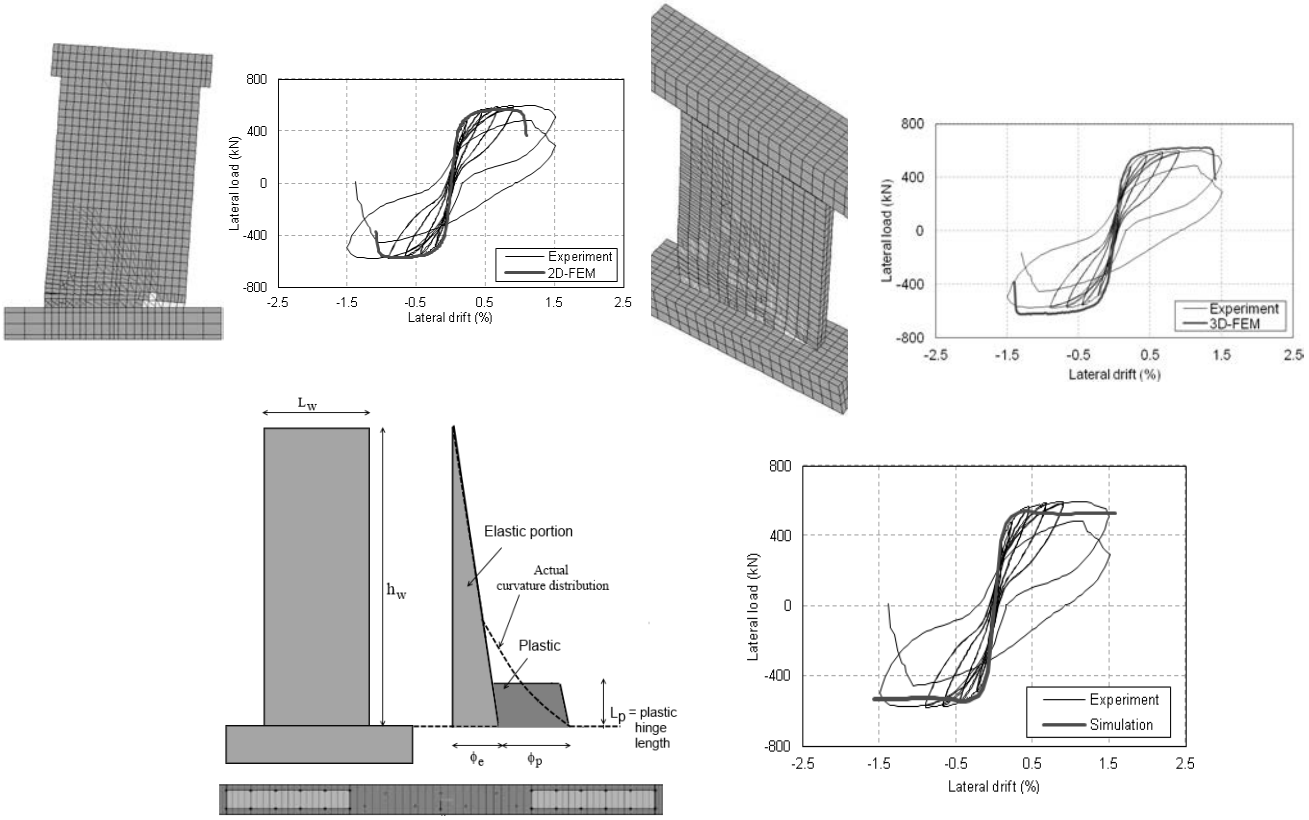


Fig 1 – Damage pattern and comparison of simulated backbone load-displacement curve to experimental cyclic response for 2D and 3D FE models and fiber-based model.

An analytical equation for RC wall to estimate the ultimate displacement capacity was also proposed and verified based on existing experimental results and fiber-based analysis. Key design parameters affecting displacement capacity were identified. The main key design parameters are the wall length and shear span, axial load ratio, and transverse reinforcement ratio at confined boundaries. Although the proposed equation did not evaluate the experimental ultimate displacement with high accuracy for each individual RC walls, it would give a conservative estimation of the displacement capacity.

4 Conclusion / Summary

- The built 2D and 3D FE models were able to simulate the entire steps of the nonlinear behavior of the concrete wall such as elastic region, cracking, steel yielding and peak load with relatively good accuracy. 3D model could simulate the ultimate deformation points with very good accuracy; however, the 3D nonlinear FE models are time consuming.
- The fiber model based on the plastic hinge length and moment-curvature analysis present an easy and interesting alternative for FE method for simulating the envelop response

curve for RC walls with confined boundaries.

- An analytical equation is proposed to estimate the ultimate displacement of RC structural walls with rectangular cross section. The proposed equation relate the ultimate deformation to main key design parameters that is wall length and shear span, axial load ratio, and transverse reinforcement ratio at confined boundaries. The accuracy of the proposed equation was verified with experimental data and results of fiber analysis. Although the proposed equation did not evaluate the experimental ultimate drift with high accuracy, it would give a conservative estimation.

Understanding Unusual Magnetic Oxides

Tanusri Saha-Dasgupta

S. N. Bose National Centre for Basic Sciences, Kolkata, INDIA

1 Introduction

The physical properties of transition metal (TM) perovskites of general formula ABO_3, are believed to be dictated by the B-site TM d-electrons and the O p-electrons. A-sites on the other hand is belived to play the passive role of spectators, providing cohesion in the structure, introducing the size effect through a tolerance factor and ensuring charge neutrality. This conventional viewpoint gets modified when the A-sites are occupied by cations like Bi or Pb. The focus was to understand the magnetic TM oxides containing Bi or Pb. In particular, $BiNiO_3$ at ambient condition was reported to exhibit insulating behavior (S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M.Sakata, and K. Kato,J. Mater. Chem.12,3733(2002)), while $LaNiO_3$, with La^{3+} having similar size as Bi^{3+}, is a metal. This is suggestive of the active role of Bi compared to the passive role of La. The focus of this research program was to understand such TM oxides containing Bi or Pb at A-site.

2 Aims of Research

Recent experiments on $BiNiO_3$ (S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M.Sakata, and K. Kato,J. Mater. Chem.12,3733(2002)) and $PbCrO_3$ (R. Yuet al.,J. Am. Chem. Soc.137, 12719 (2015)), reveal a fascinating behavior. The insulating $BiNiO_3$ at ambient condition becames metallic at a critical pressure of 3.5 GPa, with a significant 2.5% volume contraction. Similarly $PbCrO_3$ was reported to exhibits an insulator-to-metal transition at 2.5 GPa pressure with a colossal 7.8% volume collapse. Our first motivation was to understand the microscopic origin of these insulator-to-metal transitions.

On the other hand, the formally trivalent Bi in ABO_3 perovskite ideally contains a lone pair of $6s^2$ electrons. The $6s^2$ lone pair has been implicated for the ferroelectric properties of $BiFeO_3$ or $BiCoO_3$, through their stereochemical activity, which manifests itself in off-centric polar movement of the A-cation within the AO_{12} cage. The second motivation was to understand under what condition the $BiNiO_3$-like behavior is achieved and what condition drives the stereochemical activity as in $BiFeO_3$; whether there exists a common platform describing both phenomena in Bi containing TM oxides. Interestingly, a parallel almost exists between Bi and Pb compounds.

3 Results

Using combination of density functional theory and model study following results were obtained,

- The insulator-to-metal transitions in $BiNiO_3$ and $PdCrO_3$ was explained in terms of strong hybridization between extended 6s orbital of Bi/Pb and O 2p orbital, forming a ligand hole at the O site, that permits a Bi/Pb-O breathing mode instability and resultant checkerboard pattern of compressed and expanded AO_{12} polyhedra. The Bi cation in compressed polyhedra is associated with two holes and the Bi cation in expanded polyhedra has a negligible hole component, thereby fixing the occupancy of Ni e_g states at half-filling and driving the Mott insulating state. Pressure tuning the oxygen energy produces a volume-collapsed Mott insulator to metal transition via shift in covalency. Based on our study, we proposed a general class of insulating TM perovskite compounds, namely A-site hybridization driven insulators, which may also include materials like $TlMnO_3$ or $InMnO_3$ which has A sites with extended 6s or 5s orbitals.

  REF: PHYSICAL REVIEW LETTERS122,016404 (2019).

- Instability toward breathing distortion as in $BiNiO_3$/$PdCrO_3$ or polar distortion as in $BiFeO_3$ is dictated by relative mixing of O p states with filled A-site s state and empty A-site p states. Choice of B-site tunes the position of effective O p states by influencing the B-O hybridization. Replacement of Fe by Ni at the B-site of $BiFeO_3$ thus triggers breathing distortion instead of polar. This general picture may get modified in the presence of orbital degeneracy at the B-site, which can lead to polar distortion of B-O sublattice, dominating over the instabilities at A-O sublattice.

  REF: PHYSICAL REVIEW RESEARCH 2, 013333 (2020).

4 Conclusion / Summary

We proposed the concept of hybridization-switching induced Mott transition which is relevant to a broad class of ABO_3 perovskite materials like $BiNiO_3$ and $PbCrO_3$ that feature extended 6s orbitals on the A-site cation (Bi or Pb), and a strong A-O covalency induced ligand hole. Using ab initio electronic structure and slave rotor theory calculations, we showed that such systems exhibit a breathing phonon driven A-site to oxygen hybridization-wave instability which conspires with strong correlations on theB-sitetransition metal ion (Ni or Cr) to trigger a Mott insulating state. This class of systems is shown to undergo a pressure induced insulator to metal transition accompanied by a colossal volume collapse due to ligand hybridization switching.

Parallel to $BiNiO_3$ or $PbCrO_3$, the stereochenical activity of Bi or Pb has been held responsible for ferroelectric, polar distortions in compounds like $BiFeO_3$ or $PbVO_3$. The microscopic origins of both distortions have been argued to stem from the hybridization between Bi(Pb) and O. Employing first-principles calculations, together with a variational solution of the first-principles-inspired model Hamiltonian, we investigated the interplay of two types of distortion instabilities in Bi/Pb-based transition metal perovskites. Our study revealed that in the absence of orbital degeneracy of the B site, the preference

of one over the other is dictated by the relative positioning of O 2p level with respect to the A-site 6p level. Closeness of the two levels favors polar distortion over the breathing and vice versa, level positioning of O 2p being dictated by the strength of B-O hybridization.

Development of innovative dampers for seismic applications

Project Coordinator Name: Tony T.Y. Yang
Affiliation: The University of British Columbia

1 Introduction

Metallic dampers are commonly used in earthquake engineering application to dissipate the sudden surge of earthquake energy. In this research, a novel metallic damper, named Honeycomb Structural Fuse (HSF), for seismic applications is proposed. The HSF utilizes commonly available welded wide flange sections with honeycomb-shape perforations on web. The HSF is designed to dissipate earthquake energy through plastic deformation of the web in shear, while the flanges remain elastic. The HSF can be fabricated into different shapes to fit different structural demands.

2 Aims of Research

To investigate the seismic performance of the HSF, a total of nine specimens with different honeycomb cell wall aspect ratios (cell wall thickness to cell wall center length) and honeycomb cell combinations (number of rows and columns) were manufactured and tested under displacement-based static cyclic loading. Fig. 1 shows a concept of the Honeycomb Structural Fuse (HSF). The HSF is designed to dissipate the earthquake energy through inelastic shear deformation of the web panel, while the end plates remain elastic. To understand the seismic behavior of the HSF, a series of HSF were experimentally tested. Table 1 shows the summary of the tested specimens. Fig. 2 shows the typical specimen geometry. Fig. 3 shows the setup for the HSF. The setup is restrained by the pantograph on the right and an out-of-plan restraint on the left. The pantograph is designed to prevent the setup from rotating in plane without restraint in the U2 direction. Hence, HSF can be tested in pure shear with double curvature bending when the actuator is loading in the U1 direction. The use of the out-of-plane restraint and fin prevents the setup from translating and rotating out of plane. The specimens are connected to the loading beam and the reaction frame using bolts connections through HSF flanges.

3 Results

Fig. 4 shows the summary of the experimental results obtained from the cyclic loading for the HSF. The result shows HSF can dissipate stable energy dissipation which can be used for as efficient metallic dampers for earthquake engineering applications.

4 Conclusion / Summary

A series of HSF specimen were conducted experimentally. The experimental results show that the HSF can dissipate stable energy dissipation. The HSF hysteretic shape is affected by the slenderness ratio and is independent to the aspect ratio. Preliminary results show that the

proposed HSF can be used as efficient energy dissipation damper for seismic applications.

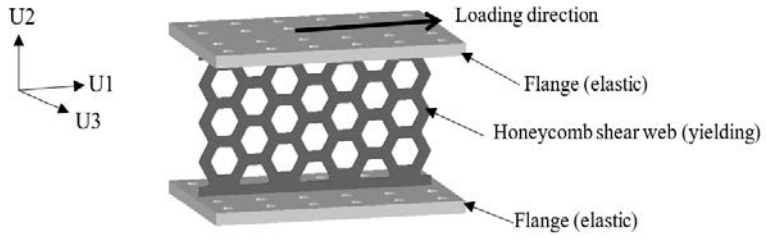


Fig. 1 Concept of HSF

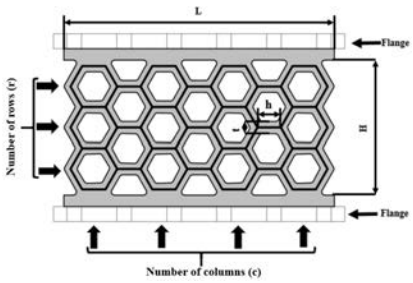
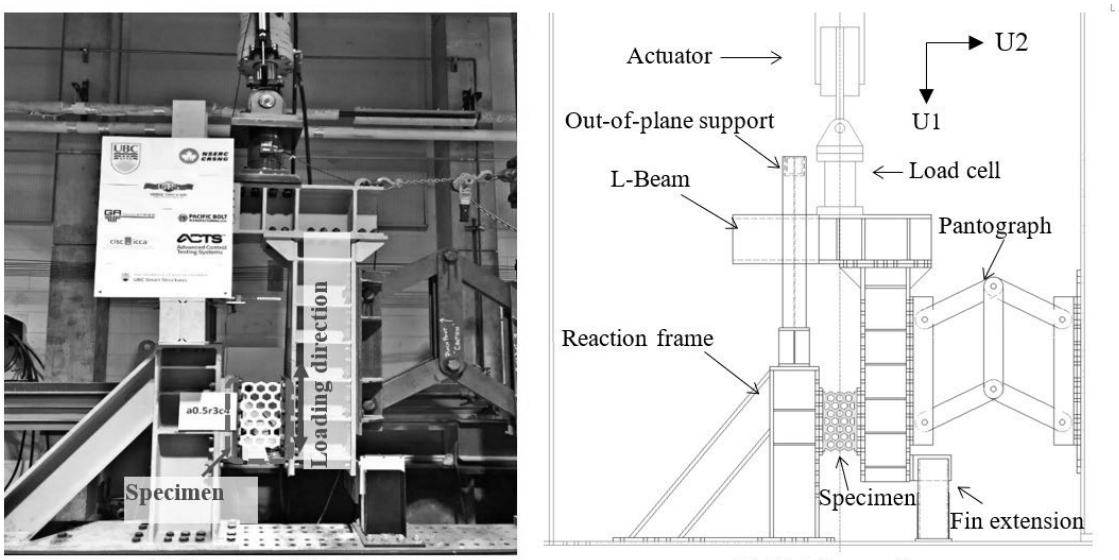


Fig. 1 Notation used for HSF

Table 1 Typical specimen geometry

Specimen	Cell wall Thk.	Cell wall (center) length	Cell wall aspect ratio	Cell Rows	Cell Columns	Overall Height	Overall Length
	t [mm]	h [mm]	α= t/h	r	c	H [mm]	L [mm]
a0.3r3c4	11.2	37.2	0.3	3	4	203.2	418.0
a0.5r3c4	17.8	35.7	0.5	3	4	203.2	411.5
a0.7r3c4	24.2	34.4	0.7	3	4	203.2	405.4
a0.3r3c3	11.2	37.2	0.3	3	3	203.2	307.1
a0.5r3c3	17.8	35.7	0.5	3	3	203.2	304.4
a0.7r3c3	24.2	34.4	0.7	3	3	203.2	302.0
a0.3r3c2	11.2	37.2	0.3	3	2	203.2	196.1
a0.5r3c2	17.8	35.7	0.5	3	2	203.2	197.4
a0.7r3c2	24.2	34.4	0.7	3	2	203.2	198.6



(a) Experimental setup (b) Notation used

Fig. 3 Experimental setup

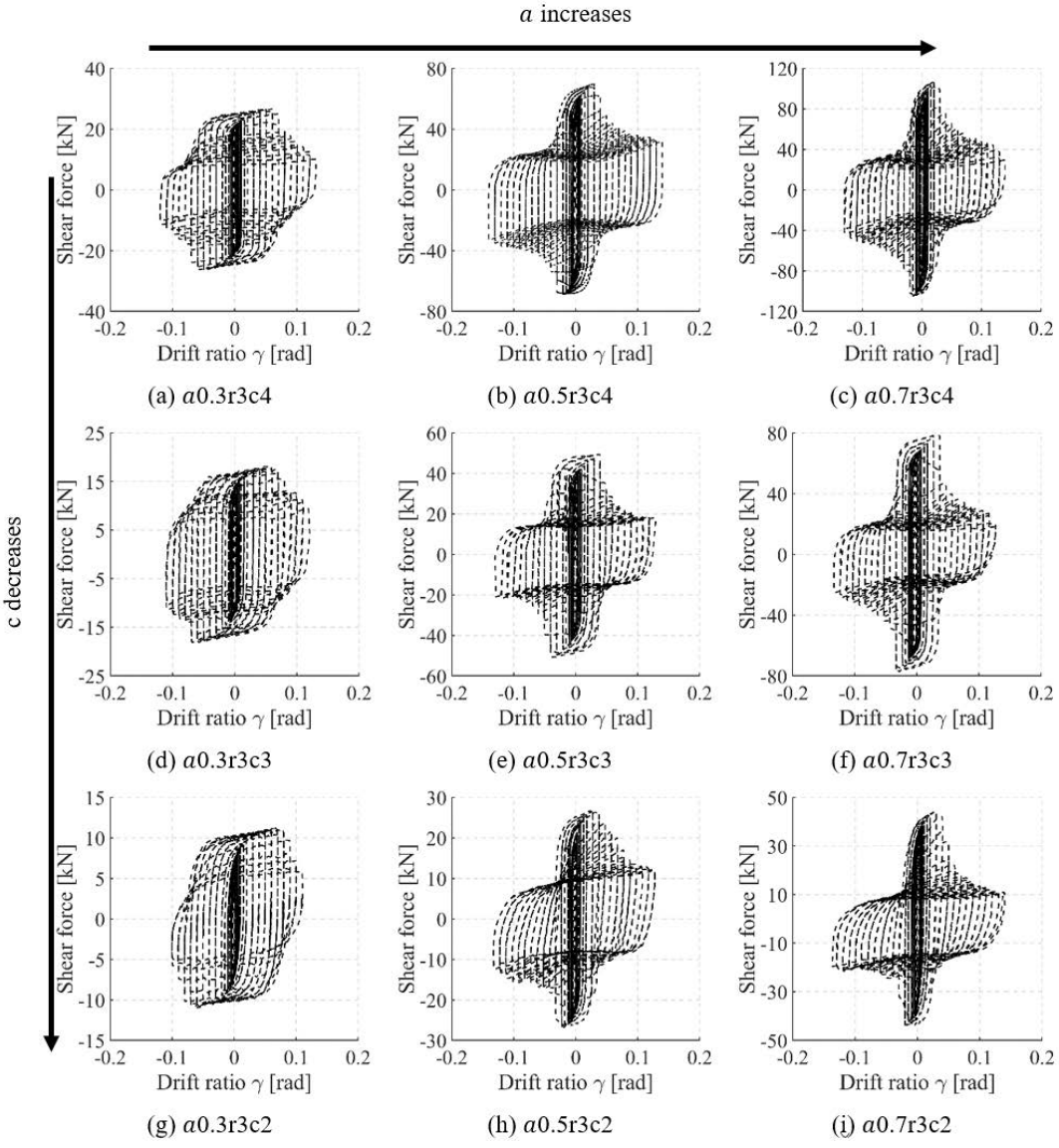


Fig. 4 Experimental results

Machine Learning–Based Fast Seismic Risk Assessment of Building Structures

Yao CUI
Dalian University of Technology, P.R. China

Abstract: Risk-wise seismic design requires an explicit assessment of the potential life-span earthquake-induced loss of building structures. Existing probabilistic methods face the dilemma between accuracy and efficiency. A machine learning (ML)–based fast seismic risk assessment method is proposed. An incremental dynamic analysis (IDA)–based assessment is conducted to prepare a robust data set. Seismic hazard and structural features are selected as inputs while the seismic risk throughout design working life is the output. A proof-of-concept study of steel moment frames (SMFs) proves the accuracy and efficiency of the proposed method. The artificial neural network achieves the best performance.

1. Introduction

The state-of-art probabilistic seismic risk assessment method as summarized in FEMA P-58-1 [FEMA, 2018] involves extensive nonlinear response history analysis (NLRHA) under multiple ground motion records of various levels of intensity, which is computationally expansive. In the preliminary design, the building plan changes frequently and the long modeling time and high computational costs hamper its application in routine engineering practice.

Owing to the rapid development of Artificial Intelligence (AI) techniques and computing power, ML has emerged as a powerful tool to discover knowledge from data in structural and earthquake engineering [Salehi and Burgueño, 2018; Xie *et al.*, 2020]. Although ML has been widely used for engineering risk assessment in many fields [Hegde and Rokseth, 2020], few studies investigated the seismic risk of building structures. This study attempts to provide fresh insights into an ML-based fast seismic risk assessment of building structures that greatly easy the computational burden for application.

2. ML–Based Fast Seismic Risk Assessment

Fig. 1 displays the flowchart for the ML-based fast seismic risk assessment. The key idea is using ML to mapping the hazard parameters (HPs) and structural parameters (SPs) to the risk measures in terms of the risk values (RVs) for regression and risk levels (RLs) for classification. With the trained FRAT, structural engineers can acquire the seismic risk without the resource-hungry and computationally expensive modeling and analysis process.

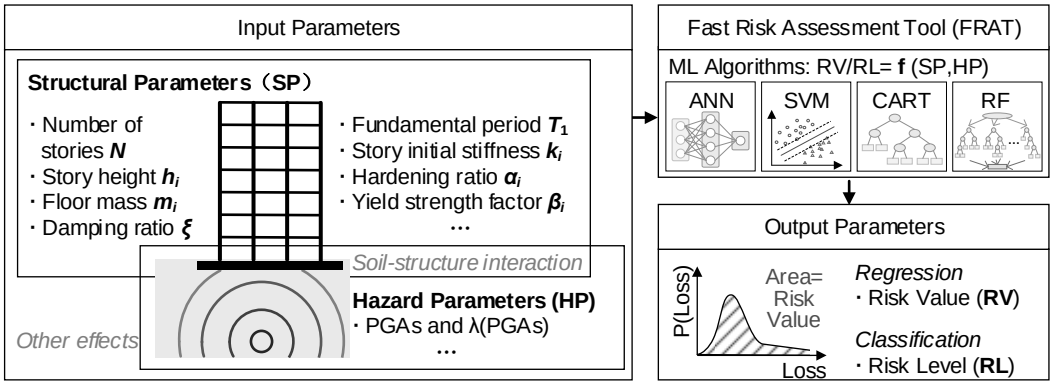


Figure 1. Flowchart for the ML-based fast seismic risk assessment.

In this study, HPs and SPs are selected as inputs. The former depicts the seismic hazard of the site of interest during the design working life. The latter consists of the major characteristics that determine the seismic response and damage of building structures. This preliminary study aims to verify the feasibility of the ML approach based on a proof-of-concept study of SMFs. The flowchart of the IDA-based seismic assessment for data set preparation is displayed in Fig. 2. RV is the cumulative loss probability during design working life, which is 50 years for the ordinary buildings [MOHURD and AQSIQ, 2016]. RLs are categorized according to the owner's concerns and more intuitive and comparable than the RVs. And the difference between regression and classification lies in whether the

target variable is continuous or discrete values. As for ML algorithms, they work as the mapping relation *f* in the function RV/RL = *f* (HP, SP).

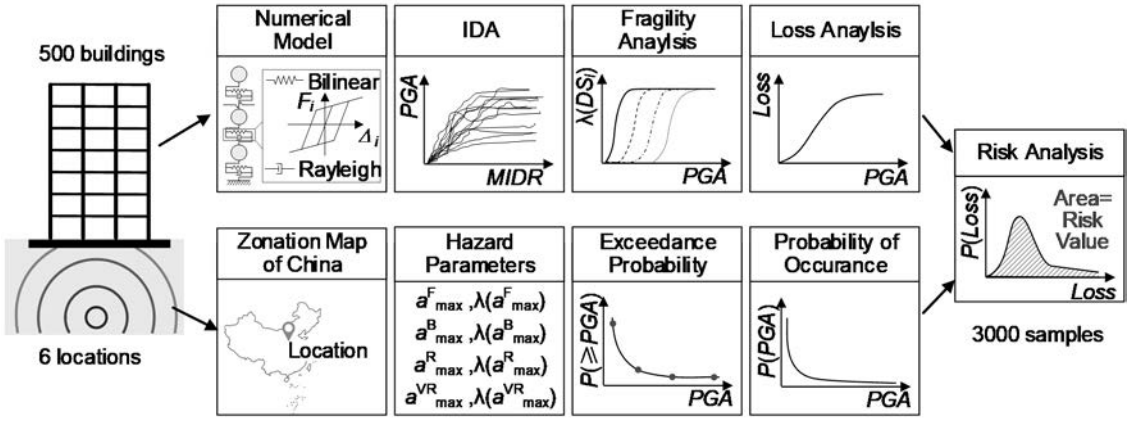


Figure 2. Flowchart for the IDA-based seismic risk assessment.

The HP is acquired from the seismic ground motion parameters zonation map of China [AQSIQ, 2015]. Six hypothetical locations are selected to represent the six fortification intensity. The SPs are generated according to the design practice. From a pilot study on the size of the data set, 500 buildings are enough for this proof-of-concept study to guarantee accuracy. Hence, a total of 3000 samples are obtained by assuming that each of the 500 SMF office buildings is constructed at six different locations. Lumped mass shear models were built for each SMF and analyzed for seismic response. By IDA-based assessment method, the RV and RL distribution was derived as shown in Fig. 3.

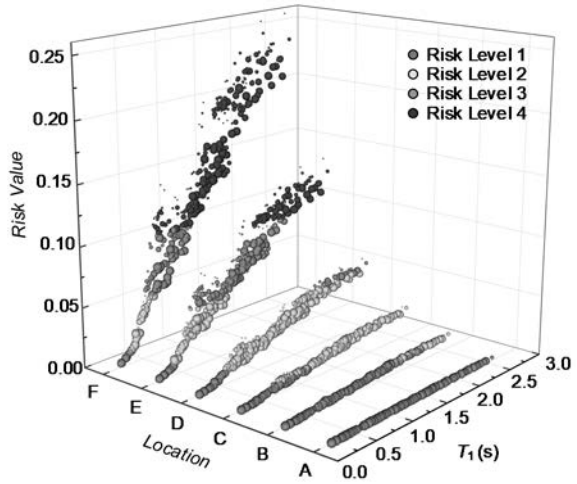


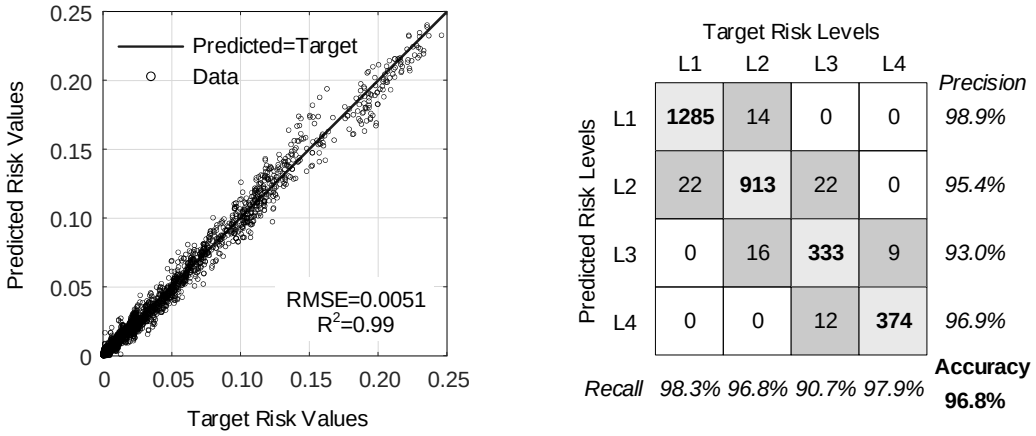
Figure 3. Distribution of the output parameters with respect to the location and fundamental period.

3. ML-based Fast Risk Assessment Tool (FRAT)

Due to the exploratory nature, the samples were greatly idealized and simplified. The actual relationship between the inputs and outputs must be more complicated. However, even for this proof-of-concept study, it is difficult or even impossible for humans to quantify the seismic risk without extensive analyses. Therefore, despite the limitations, it can still provide a fresh insight into the potential of the ML-based fast seismic risk assessment. This proof-of-concept study investigated the applicability of four common algorithms, namely the artificial neural network (ANN), support vector machine (SVM), classification and regression tree (CART), and random forest (RF).

The Statistics and Machine Learning Toolbox of MATLAB 2019b [MathWorks Inc., 2019] was adopted to train FRAT. A resampling procedure of 5-fold cross-validation was conducted for SVM, CART, and RF. As for ANN, the holdout method was conducted, which separated the data set into three subsets: training set (70%), validation set (15%), and testing set (15%). The performance of the regressors was measured by the predicted versus target RVs

while the performance of the classifiers was measured by the confusion matrices. ANN achieved the best accuracy for both regression and classification methods (Fig. 4).



(a) (b)

Figure 4. (a) Predicted versus target RVs; (b) Confusion matrices.

4. Conclusions

This study proposed a ML-based fast seismic risk assessment, offering an alternative approach to solving the dilemma between accuracy and efficiency. A proof-of-concept study of SMFs proved the feasibility and efficiency of the ML-based method. A robust simulation data set was established based on an IDA-based assessment procedure. Four common algorithms were used to build the FRAT, whose interpretability and generalization ability of the trained FRAT were discussed in detail.

ML-based fast seismic risk assessment was proved feasible to provide a fast, simple, and reliable evaluation of the seismic risk without heavy computational burden, which accounts for the seismic hazard throughout the design working life and record-to-record variability. ML algorithms including ANN, SVM, CART, and RF achieved high prediction accuracy. ANN performed best on the current data set with the lowest MRSE of 0.0051 for regression and the highest accuracy of 96.8% for classification. Hence, ANN was promising for the training of FRAT.

Due to the exploratory nature, this proof-of-concept study involved many simplifications and assumptions. The current FRAT was limited to assess the 50-year PLR of symmetric and regular SMFs with uniformly distributed SPs. Further studies involving broader types of structural systems could shed more light on the fast seismic risk assessment of building structures. A more realistic numerical model including the deterioration behavior will develop the understanding of the influence of ductility. And a more careful consequence assessment considering the effect of acceleration, residual drift, etc., will support a more holistic decision making.

References

AQSIG (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China). [2015] *Seismic Ground Motion Parameters Zonation Map of China*, *GB18306-2015*, Standards Press of China, Beijing, China. (in Chinese)

FEMA. [2018] *Seismic Performance Assessment of Buildings: Methodology (2nd ed.)*, *Rep. FEMA P-58-1*, Washington, D.C.

Hegde, J., and Rokseth, B. [2020] "Applications of machine learning methods for engineering risk assessment – A review," *Safety Science* **122**: 104492.

MathWorks, Inc. [2019] *Statistics and Machine Learning Toolbox™ User's Guide*, Natick, MA.

MOHURD, and AQSIG. [2016] *Code for seismic design of buildings*, *GB50011-2010*, China Architecture & Building Press, Beijing, China. (in Chinese)

Salehi, H., and Burgueño, R. [2018] "Emerging artificial intelligence methods in structural engineering," *Engineering Structures* **171**, 170–189.

Xie, Y., Ebad Sichani, M., Padgett, J. E., and DesRoches, R. [2020] "The promise of implementing machine learning in earthquake engineering: A state-of-the-art review," *Earthquake Spectra* **36**(4), 1769–1801.

High-pressure synthesis and possible negative thermal expansion study of ferroelectric oxide $CaFe_3Ti_4O_{12}$

Project Coordinator Name: Youwen Long (Insititute of physics, CAS)

Affiliation: Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences

1 Introduction

A-site ordered perovskite oxides with chemical formula $AA'_3B_4O_{12}$ attract considerable attention due to the special crystal structure and interesting physical properties, such as intermetallic charge transfer, half metallicity, charge disproportionation, colossal magnetoresistance, magnetoelectric multiferroicity, negative thermal expansion, and giant dielectric constant, etc. In this structure, a transition-metal cation with first-order Jahn–Teller effect such as Cu^{2+} or Mn^{3+} is favorable to occupy the square-planar A' site. $CaFe_3Ti_4O_{12}$ is one of the exceptions with an Fe^{2+} located at the A'-site. Unfortunately, a single-phase $CaFe_3Ti_4O_{12}$ is absent as yet, which restricts the understanding for the intrinsic structure and physical properties.

In the current research, we made many efforts to prepare high-quality $CaFe_3Ti_4O_{12}$. Fortunately, a single-phase sample with space group Im-3 was obtained at high pressure and high temperature conditions. Considering that the analogous perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$ shows extraordinarily high and almost temperature-independent dielectric constant, the dielectric property of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ has been measured. To our surprise, $CaFe_3Ti_4O_{12}$ shows a sharp and frequency-independent dielectric peak at 107 K, strongly suggesting a ferroelectric phase transition. Therefore, a structural phase transition from the high-temperature non-polar Im-3 to a polar structure should take place at 107 K. In this CRP-B project, we plan to measure the temperature dependent electric polarization, and at fixed temperatures to measure the ferroelectric hysteresis loops. In addition, we will also use the high-resolution synchrotron x-ray diffraction to study the structural phase transition and determine the detailed polar structure. On account of ferroelectric polarization is possible to induce negative thermal expansion, we will also investigate the thermal expansion of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ by variable temperature synchrotron and other thermal-volume measurements.

2 Aims of Research

A-site ordered perovskite oxides with chemical formula $AA'_3B_4O_{12}$ exhibit special crystal structure and interesting physical properties. In this structure, the ions with first-order Jahn–Teller effect like Cu^{2+} and Mn^{3+} are favorable to accommodate at the square-planar A'-site. $CaFe_3Ti_4O_{12}$ is a rare exception, where the Fe^{2+} occupies the A'-site. Therefore, the emergent physical properties of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ are very intriguing. However, such kinds of study are absent at present. The main aim of this project is applying high pressure and high temperature conditions to prepare high-quality $CaFe_3Ti_4O_{12}$ samples, investigating the detailed structural and physical properties especially the magnetic, dielectric, and ferroelectric properties, and then finding the possible negative thermal expansion coupled with the ferroelectric polarization.

3 Results

We tried many conditions using high pressure and high temperature method to synthesize single-phase $CaFe_3Ti_4O_{12}$ samples, and finally we obtain the optimal reaction conditions. Starting materials of high purity (>99.9%) CaO, Fe, Fe_2O_3 and TiO_2 with an 1:1:1:4 mole ratio were thoroughly mixed in an agate mortar within an argon-filled glovebox, and then sealed into Platinum capsules with a diameter of 3 mm and a height of 3.5 mm. The capsule was treated at 9 GPa and 1473 K for 1 hour in a cubic-anvil-type high-pressure apparatus and quenched to room temperature prior to the slow release of pressure. The temperature window was quite narrow. A lot of impurities would be introduced when the temperature was too high or too low.

The electric hysteresis loop is one of the most typical features of ferroelectrics, and we use the so-called positive-up negative-down (PUND) method to measure the electric polarization. This method can give rise to the intrinsic polarization and remove other extrinsic contributions. We have measured the ferroelectric hysteresis loops at fixed temperature and frequency. As shown in Figure 1, the hysteresis loops significantly expand with increasing maximum electric field, until the electric polarization reaches the maximum value 1.3 $\mu C/cm^2$ at 3.9 MV/m. However, at present we could not apply enough high electric field to fully saturate the electric polarization due to the slight leakage effect in the polycrystalline $CaFe_3Ti_4O_{12}$.

The synchrotron X-ray diffraction (SXRD) at room temperature (RT) and 100 K for $CaFe_3Ti_4O_{12}$, as shown in Figure 2(a), Figure 2(c), respectively, were collected using a large Debye-Scherrer camera installed at the BL02B2 beamline of Spring-8 with a wavelength λ of 0.42010 Å. The structure refinements were performed by the Rietveld method using the GSAS program. The SXRD data at RT can be fitted well with a centrosymmetric space group Im-3 (no. 204), consistent with our X-ray diffraction (XRD) experiment at room temperature. The SXRD data at 100 K was quite similar with that at RT, only a little of anomalies about the relative intensity of diffraction peak. In our analysis, the sample has indeed undergone a phase transition, but the measurement temperature of 100 K is too close to the ferroelectric critical temperature of 107 K, resulting in the unobvious data discrepancies. We tried to use the polarized space group Imm2 (no. 44) to fit the SXRD at 100 K and finally obtained a good fitting result, as shown in Figure 2(c). The crystal structures of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ at RT and 100 K are presented in Figure 2(b) and Figure 2(d), respectively.

XRD data collected at different temperature are shown in Figure 3(a). Above 110 K, the diffraction peaks shifted to higher angles as the temperature decreases, as expected from normal volume shrinking. To our surprise, however, below the ferroelectric phase transition temperature, the diffraction peaks are almost constant with temperature, indicating a nearly naught thermal expansion [see Figure 3(b) and Figure 3(c)]. The temperature dependent crystal constant, as present in Figure 3(d), further confirms this phenomenon. One can find that the thermal expansion coefficient is sharply reduced near 110 K.

4 Conclusion / Summary

We tried many synthesis conditions using high temperature and high pressure methods and finally obtained the single phase of $CaFe_3Ti_4O_{12}$. On the basis of SXRD data, the crystal space group of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ was determined to be Im-3 at RT and polarized Imm2 at 100 K. The hysteresis loop proved the existence of ferroelectric polarization at this polarized crystal structure. Furthermore, we collected the XRD data at different temperature, and find the thermal expansion coefficient suddenly decreases below 110 K, which may couple with the ferroelectric polarization.

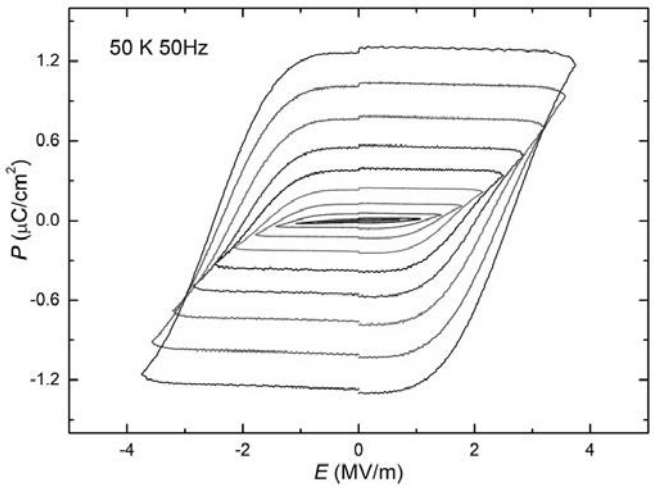


Figure 1. Electric hysteresis loops measured at 50 K and 50 Hz.

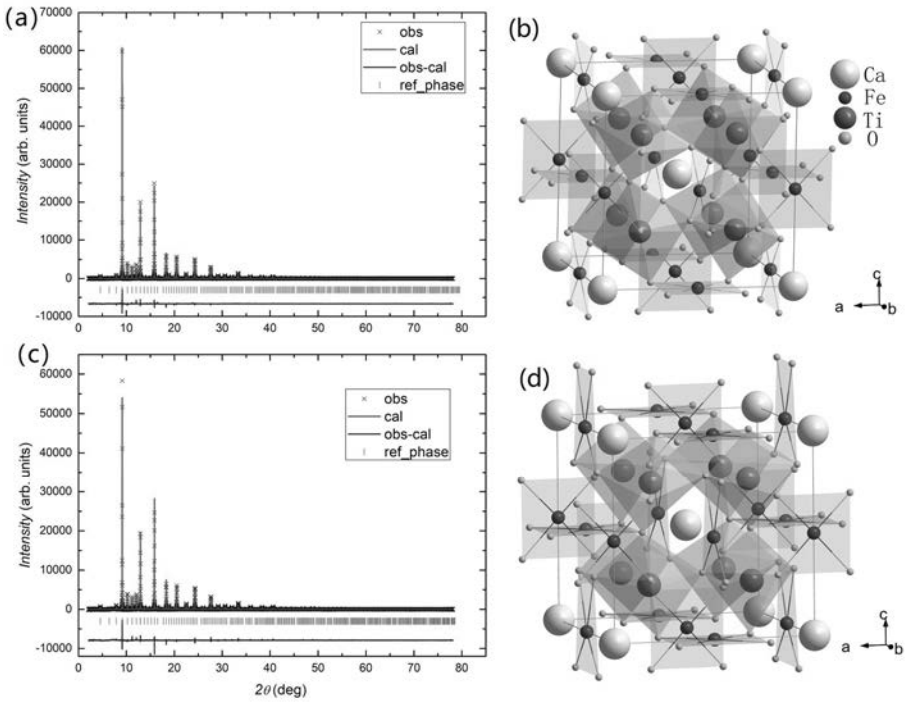


Figure 2. (a) Rietveld refinements of the SXRD pattern for $CaFe_3Ti_4O_{12}$ at RT. (b) Crystal structure at RT with an Im-3 space group. (c) Rietveld refinements of the SXRD pattern at 100K. (d) Crystal structure at 100 K with an Imm2 space group.

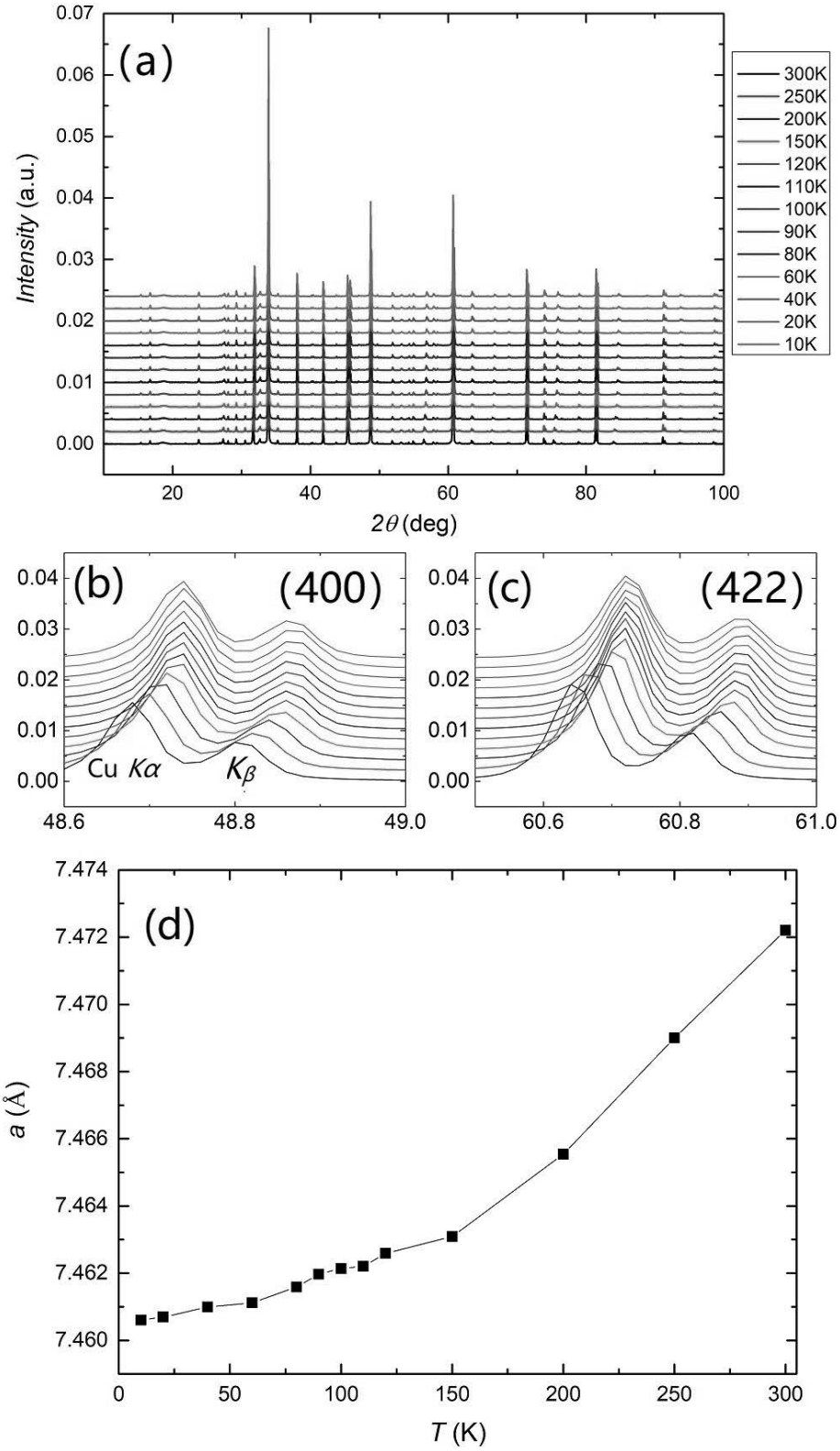


Figure 3. (a) XRD pattern measured of $CaFe_3Ti_4O_{12}$ at different temperatures. (b) Enlarged view for (400) peak, and (c) (422) peak. (d) Temperature dependence of lattice constant.

Hydrophobized copper phyllosilicates in the hydrogenation of levulinic acid

Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin
Affiliation: National Cheng Kung University

1 Introduction

Copper phyllosilicate (CuPS) is a sheet-like material composing of layers of SiO_4 tetrahedra sandwiched between layers of CuO_6 octahedra. By subjecting to reduction treatment, Cu^{2+} of CuPS can be extracted from CuO_6 octahedra and transformed into finely dispersed Cu nanoparticles on the surface of silica. Unlike impregnation-made Cu/SiO_2, remarkably high Cu dispersions, large mesoporosities, and strong $Cu\text{-}O\text{-}SiO_x$ interactions are achieved by reducing CuPS.

2 Aims of Research

In this study, hydrophobic Cu catalysts were firstly synthesized by anchoring octyl groups on the surface of CuPS-R using triethoxy(octyl)silane (OTS) as the coupling agent, and their performance in the hydrogenation of LA to GVL was investigated.

3 Results

In this study, hydrophobic Cu catalysts were firstly synthesized by anchoring octyl groups on the surface of CuPS-R using triethoxy(octyl)silane (OTS) as the coupling agent, and their performance in the hydrogenation of LA to GVL was investigated. It was found that for CuPS-R catalysts and their hydrophobized counterparts gave a similar LA conversion. In comparison, OTS-grafting on CuPS-R has advantages in improving GVL yield and retarding Cu sintering. However, silylation inevitably induces surface Lewis acidity due to the newly developed $Cu\text{-}O\text{-}SiO_2\text{-}C_8$ interface. A subsequent reduction step at a high temperature (350 ^oC for 3 h) after silylation was discovered to enhance catalyst stability by reducing the grafting-induced acids.

4 Conclusion / Summary

Herein, we presented a new approach in synthesizing hydrophobic CuPS-R catalysts and revealed their applications in the hydrogenation of LA to GVL. The presented information led to the following conclusions:

(a) A reduction-silylation-reduction process was developed to prepare hydrophobic Cu catalysts derived from CuPS. A high reduction temperature significantly lowered the oxidation state of Cu cations

and silylation-induced acidity. Reduced Cu cations and suppressed acidity make Cu leaching less pronounced.

(b) Repelling water from OTS-anchored surface not only improves GVL yields but also suppressed Cu sintering.

(c) The turnover frequency of OTS-grafted catalysts and their pristine counterparts were close, underlining that silylation and the second reduction step do not change the intrinsic activity of CuPS-R catalysts.

Energy behavior of reinforced concrete shear walls

Project Coordinator Name: Zeynep Tuna Deger
Affiliation: Istanbul Technical University

1 Introduction

A new generation earthquake-resistant structural design method popularly investigated in recent years is the energy-based design approach, which serves as an alternative index to response quantities and includes the effect of repeated loads in seismic performance. The energy-based design method adopts meeting the energy demands of a building by providing sufficient energy capacity by the structural members based on their mechanical (dynamic) properties. The design philosophy suggests that enhancing the building design can be achieved either by decreasing the seismic demands or improving the building's dynamic characteristics, or both. Therefore, it is essential to know the energy dissipation behavior, particularly the energy dissipation capacity of structural members. Energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls that are widely used in high seismic regions as they provide significant stiffness and strength to resist lateral forces.

2 Aims of Research

This research focuses on the energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls. The literature review has demonstrated that the impact of major wall design parameters on energy dissipation capacity has been studied, however, no comprehensive investigation has been made to understand the effect of all parameters together. Current seismic codes do not provide recommendations to estimate energy dissipation characteristics. This research aims to fill this gap in the literature.

3 Results

A machine learning method, namely: High Dimensional Model Representation (HDMR)), was used to investigate the most influential wall design parameters (e.g., material properties, reinforcement details) on energy dissipation capacity of shear walls, as well as to develop predictive models to estimate energy dissipation capacity. To achieve this, a comprehensive database consisting of 300 shear walls tested under cyclic loading was assembled. Eighteen design parameters are shown to influence the dissipated energy, whereas the most important ones are determined by using feature selection methods. As well as the feature selection, a predictive model to estimate the cumulative dissipated energy. The ability of the proposed model to make robust and accurate predictions is validated based on unused data with prediction accuracies (the ratio of predicted/actual values) close to 1.00 (where 1.00 means perfect match) and high coefficient of determination values.

4 Conclusion / Summary

The findings of this research are expected to resolve some of the unknown aspects of the energy-based design. From the design point of view, the energy dissipation capacity of shear walls will be available once the input energy (demand) is known. The results of this study are valuable in that different detailing (configuration) alternatives in individual shear wall design can be compared based on their dissipated energy. From the damage point of view, the findings of this study are indicators of structural damage in existing buildings and provide information regarding energy-based damage assessment.

Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices

Project Coordinator Name: Zhe Qu

Affiliation: Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration

1 Introduction

The results of a previous test on shear dampers of low-yield-strength LY225 steel were analyzed in depth, with a special focus on the effect of dynamic loading, including that of the strain rate and that of the generated heat during the dynamic loading process, on the hysteresis of the dampers. A one-dimensional rheological model was proposed and calibrated to simulate such effects, in which the effect of strain rate and that of temperature are treated in separate terms.

2 Aims of Research

The project aims at providing insight into the heat effect on the seismic behavior of commonly used structural steel, especially when it is used in energy dissipating devices, such as buckling restrained braces and shear dampers. Instead of the planned test for the year of 2020, which was affected by the pandemic, we aimed at the development and calibration of a one-dimensional rheological model to simulate the dynamic effect on the hysteresis of steel dampers, which provides basis for further investigation.

3 Results

The proposed one-dimensional rheological model is shown in Figure 1. It consists of a nonlinear spring, whose stress is denoted as τ_S, and a nonlinear dashpot, whose stress is denoted as τ_D, in parallel. The linear spring in series with the dashpot has been introduced by Yamazaki et al (2008) to better fit the nonlinear relationship between τ_D and the total strain γ. Whereas the nonlinear spring represents the rate-independent hysteresis, the dashpot accounts for the rate-dependency and is governed by Eq. 1, which adds a separate modifier $F(T)$ to consider the effect of heat on the dashpot behavior to the classical Norton-Hoff model for the creep of steel at high temperature (Norton 1929).

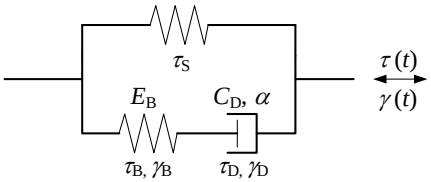


Figure 1. Rheological model for dampers under dynamic loading.

$$\tau_{\mathrm{D}} = C_{\mathrm{D}}\dot{\gamma}^{\alpha} + \mathrm{sgn}(\dot{\gamma})F(T) \tag{1}$$

Taking advantages of the results of a previous test, we adopted a two-step procedure to calibrate the necessary parameters in the proposed model, in which the effect of strain rate and that of temperature are treated separately. The estimated dynamic hysteresis curves are compared with the experimental results, both dynamic and quasistatic, in Figure 2 for the first load cycle. The proposed model can accurately simulate the effect of strain rate on the hysteresis curves at not only the beginning of the loading when the damper first yielded, but also across the full load cycle for all specimens.

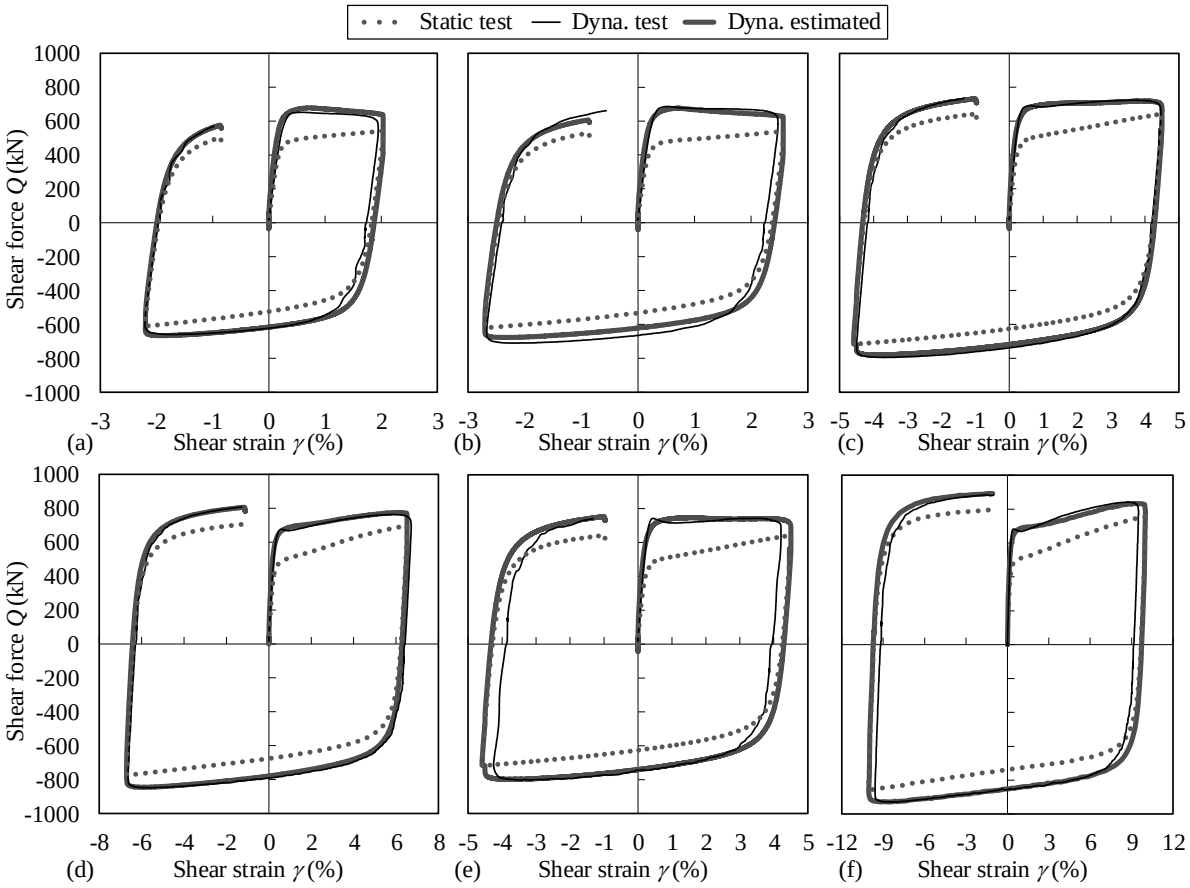


Figure 2. Hysteresis curves in the first load cycle of dynamically loaded specimens compared with those of their quasistatic counterparts.

In the subsequent load cycles, the elevated temperature due to self-heating made a more and more significant difference. The variations of peak shear forces $Q_{\max}$ in the full loading process of the estimated and experimental dynamic hysteresis curves are compared in Figure 3 along with those of their quasistatic counterpart. The comparison clearly demonstrates the combined effect of strain rate and elevated temperature in the dynamic loading. The peak shear force was raised by 8.0% to 11.6% at the beginning of the dynamic loading as compared with the quasistatic counterparts. In the following load cycles, however, the shear strength in dynamic loading deteriorates more rapidly and even becomes lower as the heat builds up in the damper than that in quasistatic loading. The proposed model simulates such phenomena with good accuracy for most specimens throughout the loading process, thus validating the two-step procedure of calibrating the rate-dependent part of the one-dimensional rheological model.

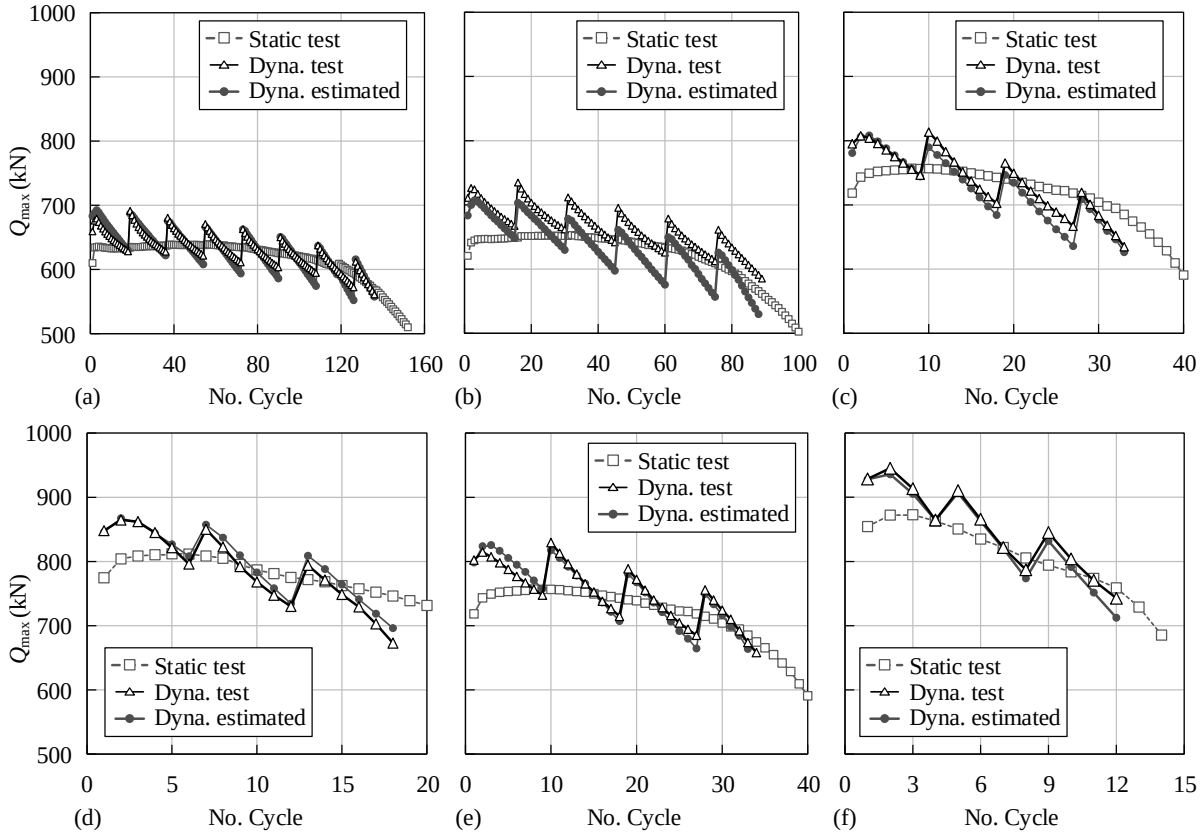


Figure 3. Variation of peak strengths during loading of dynamically loaded specimens compared with those of their quasistatic counterparts.

4 Conclusion / Summary

A one-dimensional rheological model was proposed and calibrated to simulate the effect of strain rate and that of temperature on the hysteretic behavior of dynamically loaded steel dampers. A two-step procedure was adopted to calibrate the parameter in the model. The comparison of the estimated hysteresis curves and the experiment hysteresis curves shows that the model is capable of simulating the combined effect of strain rate and temperature.

The results of this study will be submitted to the *Journal of Constructional Steel Research*, a world-leading journal in the field of steel construction.

All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell

Project Coordinator Name: Dr. Zhipeng Li

Affiliation: Zynergy Technology Incorporation, 5066 Bronte Ct, Fremont, CA 94538, USA

1 Introduction

Solid oxide fuel cell (SOFC) is one type of fuel cell. It can generates the electricity by transferring the chemical energy from the fuel directly. In the SOFC, the chemical reaction occurs based on the hydrogen or carbon-hydron compound reacting with oxygen, resulting in the electron moving along the outside circuit. Therefore, the fuel cell is some kind of generator, rather than the energy storage devices. In order to obtain high efficiency of such chemical reaction during electricity generation process, traditional SOFC normally worked at a very high temperature range (800 - 1000 °C). From one side, such high operating temperature can improve the device efficiency, leading to the high electricity efficiency of SOFC (about 50-60%, LHV). When combined with heat transfer, the total energy efficiency of SOFC can reach as high as 89-90%. From another side, such kind of high operating temperature will always bring more issues for SOFC applications, for example, SOFC sealing problems, high inner resistance, materials decaying at high temperature and so on.

2 Aims of Research

In order to push forward SOFC applications, one key approach is to reduce the operating temperature of traditional SOFC, and to develop new intermediate-temperature SOFC, which can work at 500 – 800 °C. One promising and efficient way is to reduce the thickness of electrolyte, resulting in the developing of thin film SOFC in recent years. Therefore, in this research program, we try to use thin film technique to develop all solid state thin film SOFC devices. The pulsed laser deposition (PLD) has been widely used as the robust and efficient thin film technique in energy-related materials systems, such as lithium ion battery. We thereby try to apply this technique to be used for thin film SOFC fabrication in order to develop high quality thin film SOFC devices.

3 Results

First of all, we designed the all state thin film SOFC structure as layer by layer deposition. We use the mixture compound as the substrate. The electrolyte material is Gd doped ceria (GDC), and the anode material is the mixture of Ni and GDC. Therefore, we use the mixture of Ni-GDC as the substrate. Subsequently, the anode, electrolyte and cathode thin films are deposited by PLD layer by layer. At current study, we succeed by depositing GDC layer on top of the Ni-GDC substrate, which can be used as the half cell of SOFC. The morphology of the GDC electrolyte on top of Ni-GDC substrate is shown below.

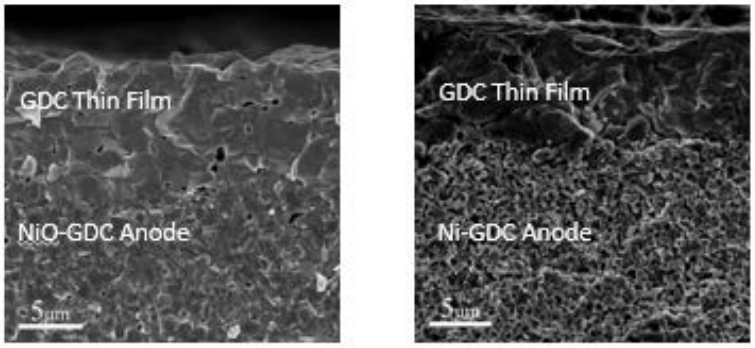


Figure 1 Gd doped ceria thin film deposited on Ni-GDC Anode substrate

4 Conclusion / Summary

In this work, we investigated possibilities of synthesizing all solid state thin file SOFC by using PLD thin film deposition. PLD-grown of Gd doped ceria (GDC) thin films on Ni-GDC substrate were conducted. In order to comprehensively study the all growth conditions, in the following studies, we plan to use different substrates, such as single crystal GDC, polycrystal GDC, and other transition metal-GDC compounds in more details, followed by SEM, TEM and electrochemical testing. Therefore, we can understand more about the electrochemical processes including structural transformations, anisotropy of ion diffusion, and interfacial reactions.

天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形抑制

佐賀大学　赤津 隆

1　はじめに

軽量で強い磁器としてアルミナ強化磁器が開発され、業務用食器などに実用化されている。アルミナ強化磁器に限らず、陶磁器は焼成による緻密化によって、機能（強い、水を吸い込まない、など）が発現する。このように、焼成は陶磁器にとって必要不可欠なプロセスであるにもかかわらず、焼成による収縮が均等でないと陶磁器は変形し、①製品の寸法・形状の精度を悪くする、②①が著しくなると製品の歩留まりが悪くなる、③そもそも変形し易そうなシャープで肉薄な製品をデザインできない、といった悪影響が生じる。機能発現と変形は、それぞれ焼成によってもたらされる正の面と負の面であり、両者を同時に実現させること（緻密で変形しない陶磁器をつくること）は、二律背反となる。

2　研究目的

本研究の目的は、材料設計に基づく特性の最適化によって二律背反を克服すること、つまり、緻密で変形しないアルミナ強化磁器をつくること、である。さらに、製造現場で用いられる焼成炉は大型であるため、炉内の温度分布はある程度大きなものにならざるを得ない。したがって、実際の磁器製品の製造を考慮すれば、二律背反克服を“幅広い焼成温度範囲で”実現しなければならない。焼成変形しない陶磁器をつくるには、単純に言えば、焼結収縮しない磁器素地を用いればよい。しかし、それでは機能（強い、水を吸い込まない、など）が発現しない（多孔質な陶磁器になってしまう）。したがって、ポイントとなるのは、焼結収縮を阻害する因子と促進する因子をうまくバランスさせること、である。陶磁器の場合、液相焼結によって緻密化するので、高温における液相（室温ではガラス相）の量と粘性が焼結収縮を決定付ける因子となる。一般には、液相の量が多いほど、粘性が低いほど焼結収縮が大きい。一方、陶磁器の焼成過程（1000～1100℃）において液相中に絡み合うように析出する（またはガラス相中に晶出する）針状のムライト結晶が構築する剛直な構造は、焼結収縮を阻害する。本研究では、アルミナ強化磁器に対し、蛙目粘土添加による焼結収縮阻害効果（ムライト結晶化の促進）と、タルク（滑石、$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$）添加による焼結収縮促進効果（高温における液相量の増加と粘性の低下）をバランスさせることで、緻密で変形しないアルミナ強化磁器を幅広い焼成温度範囲でつくることにチャレンジした。

3　研究成果

表 1 に作製したアルミナ強化磁器の原料組成を示す。通常のアルミナ強化磁器（STD）には蛙目粘土が含まれていない。それ以外の磁器ではタルク以外の原料割合が一定となるように調整した。図 1 はアルミナ強化磁器の焼成変形の焼成温度依存性である。PI は曲げ試験で評価される焼成変形指標（Pyroplastic deformation Index）で、この値が大きいほど焼成変形が大きいことを意味する。通常のアルミナ強化磁器（STD）は焼成温度の上昇とともに変形が顕著に大きくなることがわかる。一方、蛙目粘土が添加されたアルミナ強化磁器（0T～22T）では、ムライト結晶化により、1250℃以上では変

形量の増加が小さくなることが明らかとなった。タルク添加量が増加すると、低粘性の液相量が増加することにより、焼成変形が大きくなるので、焼成変形抑制の観点から言えば、タルク添加量は少ないほど良い。図 2 にアルミナ強化磁器の吸水率の焼成温度依存性を示す。焼成温度が上昇すると、焼結による緻密化により、吸水率が急激に減少する。蛙目粘土の添加はアルミナ強化磁器の焼結を阻害するため、吸水率が減少する焼成温度が上昇するが、タルク添加による焼結促進（低粘性液相量の増加）により、タルク 2mass%添加（2T）で通常のアルミナ強化磁器（STD）とほぼ同じ吸水率の焼成温度依存性となり、それ以上タルクを添加すると吸水率が減少する焼成温度がますます低下するので、緻密化の観点から言えば、タルク添加量は多いほど良い。吸水率が 0.5%以下であれば磁器は十分に緻密化していると言える一方、PI 値が 1.5×10^{-6}/mm 以下であれば変形量が十分に小さいと言うことができる。タルク 2mass%添加したアルミナ強化磁器（2T）において、上記の条件（十分に緻密化し、かつ変形量が十分に小さい）が比較的幅広い焼成温度範囲
（1240～1384℃）で成立することがわかった。

表 1. アルミナ強化磁器の原料組成

	Amakusa clay /mass%	Motoyama gairome clay /mass%	Masuda feldspar /mass%	Calcined talc /mass%	Alumina /mass%
STD	60	0	10	0	30
0T	43.9	12.2	7.3	0	36.6
2T	43.0	12	7.2	2	35.9
6T	41.3	11.5	6.9	6	34.4
18TC&F	36	10	6	18	30
22TC&F	34.3	9.5	5.7	22	28.5
32TC&F	29.8	8.3	5.0	32	24.9
37TC&F	27.7	7.7	4.6	37	23.0

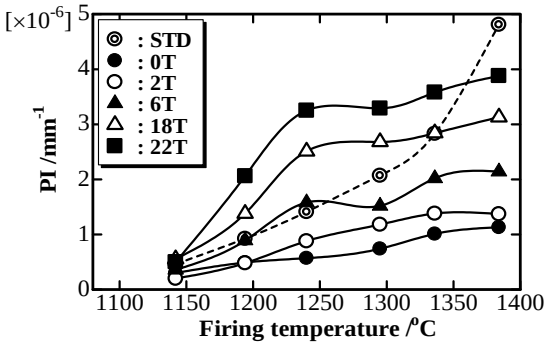


図 1. アルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす焼成温度の影響

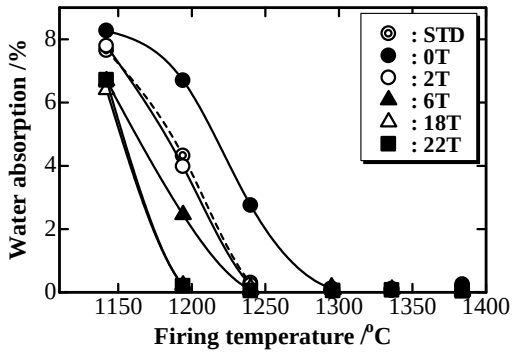


図 2. アルミナ強化磁器の吸水率に及ぼす焼成温度の影響

ある程度以上のタルクを添加すると（前節 3 の例では 18T 以上）、1240℃以上の焼成でコーディエライトが液相中に析出する。前節 3 の例では、コーディエライト結晶化がアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響は確認できなかったが、コーディエライト結晶化は、①高温での液相量を減らす、②高温での液相の粘性を高める、ことが期待できるので、コーディエライト結晶化をさらに低温で促進できれば、前節 3 の例とは異なる焼成温度範囲で十分に緻密化し、かつ変形量が十分に小さいアルミナ強化磁器が作製できる可能性がある。前節 3 の例では、ボールミル混合後のタルクの平均粒径がおよそ 14mm であったのに対し、混合前のボールミル粉砕で平均粒径がおよそ 7mm まで微細化したタルク粉末を原料に用いることで、コーディエライト結晶化の促進を図った。その結果（図 3）、タルク粒子の微細化により、1240℃以下でもコーディエライトが結晶化することが明らかとなった。図 4 はタルクを添加したアルミナ強化磁器の焼成変形の焼成温度依存性である。試料名末の C は粗粒タルク粉末を用いたもの、F は微粒タルク粉末を用いたもの、にそれぞれ相当する。タルク 32mass%添加したアルミナ強化磁器（32TC と 32TF の比較）において、タルク粒子微細化による焼成変形抑制が顕著に確認できた。図 5 にタルクを添加したアルミナ強

化磁器の吸水率の焼成温度依存性を示す。ここでも前節 3 と同じ条件（0.5%以下の吸水率と 1.5×10^{-6}/mm 以下の PI 値）を満たすものを探してみると、微細化したタルクを 32mass%添加したアルミナ強化磁器（32TF）において、1194～1336℃の焼成温度範囲で成立し、タルク粒子微細化によって特性が最適化する焼成温度範囲が低温側にシフトすることがわかった。ちなみに、コーディエライトは微細な等軸状の結晶粒子として液相中に析出するので、ムライト結晶のような剛直な構造を構築するとは考え難い。

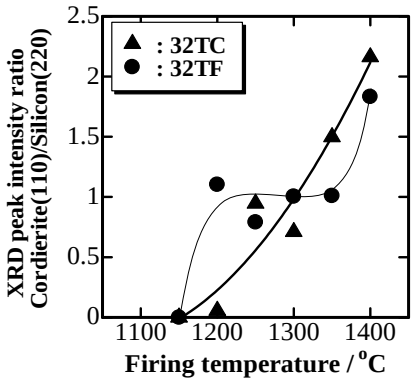


図 3. タルクを添加したアルミナ強化磁器における
コーディエライト結晶化に及ぼす焼成温度の影響

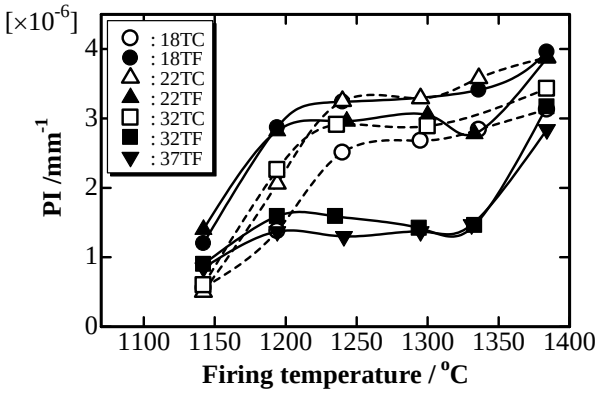


図４．アルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす
焼成温度の影響

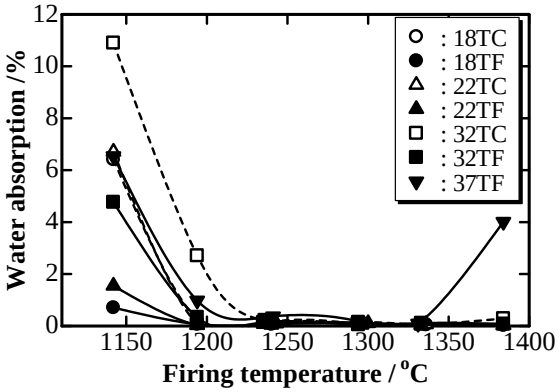


図 5. アルミナ強化磁器の吸水率に及ぼす
焼成温度の影響

4 ま と め

本研究の取り組みによって、焼結収縮阻害効果（蛙目粘土添加とコーディエライト結晶化）と焼結収縮促進効果（タルク添加）がうまくバランスする条件を定量的に明らかにし、緻密で変形しないアルミナ強化磁器が幅広い焼成温度範囲で作製することに成功した。今後は Mg^{2+}とは異なるアルカリ/アルカリ土類イオンを用いて、緻密で変形しないアルミナ強化磁器の材料開発に挑戦する予定である。

$CsNdNb_2O_7$の誘電特性評価と第一原理計算による安定結晶構造探索

九州大学工学研究院　赤松 寛文

1　はじめに

強誘電体は、誘電率の大きさを活かしてキャパシタ材料として利用されるだけでなく、強誘電性に付随する圧電性や非線形光学効果に基づいた様々なデバイスにも応用されている。応用されている強誘電体の多くは、$BaTiO_3$ や $Pb(Zr,Ti)O_3$ などの単純ペロブスカイト型構造をもつ酸化物である(Fig. 1 左)。

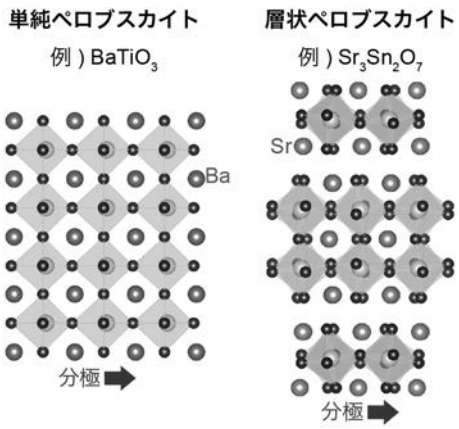


Fig. 1.　強誘電性ペロブスカイト。

最近、層状ペロブスカイト酸化物において、酸素配位八面体の回転により中心対称性を消失させるという機構に基づいた圧電・強誘電体設計戦略が、Benedek と Fennie により 2011 年に提案された[1]。それ以降、いくつかの層状ペロブスカイト酸化物圧電体および強誘電体が見出されてきた(Fig. 1 右)。その例として、Ruddlesden-Popper (RP)型層状ペロブスカイト $Ca_3B_2O_7$ (B = Ti, Mn)や $Sr_3B_2O_7$ (B = Sn, Zr)などが挙げられ、これらはハイブリッド間接型強誘電体とよばれる[2-9]。その強誘電性の起源はアニオン配位八面体の回転であるため、その発現に Ti^{4+}や Pb^{2+}のような特異な電子構造をもつイオンを必要としない。新規なハイブリッド間接型強誘電体の開発は、強誘電材料の物質探索空間の拡張に繋がる可能性がある。

2　研究目的

最近、RP 型とは異なる積層パターンをもつ Dion-Jacobson(DJ) 相 $ANdNb_2O_7$ (A = Rb, Cs)においても、ハイブリッド間接型強誘電性が生じることが理論的に予測された[10]。最近、$RbNdNb_2O_7$ および $CsNdNb_2O_7$ が室温において、異なる八面体回転パターンを示す極性結晶構造(空間群はそれぞれ $I2cm$ および $P2_1am$)をもつことが実証された[11](Fig. 2)。しかし、これらの物質の強誘電性はこれまでに観察されていない。本研究では、$CsNdNb_2O_7$ の強誘電スイッチングの観察[12]および第一原理計算による安定結晶構造探索について報告する。

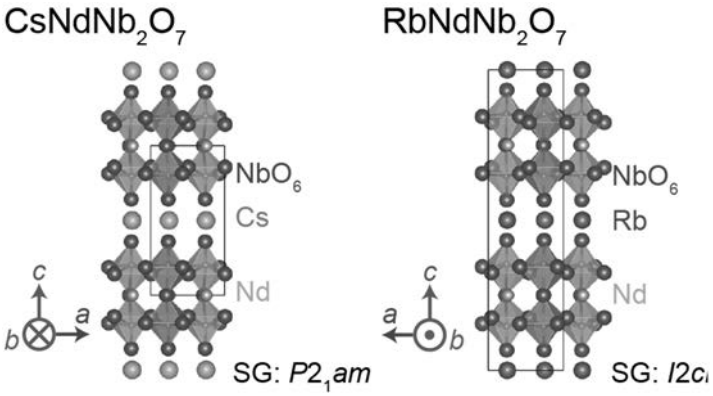


Fig. 2.　Dion-Jacobson 相 $ANdNb_2O_7$ (A = Rb, Cs)の結晶構造。

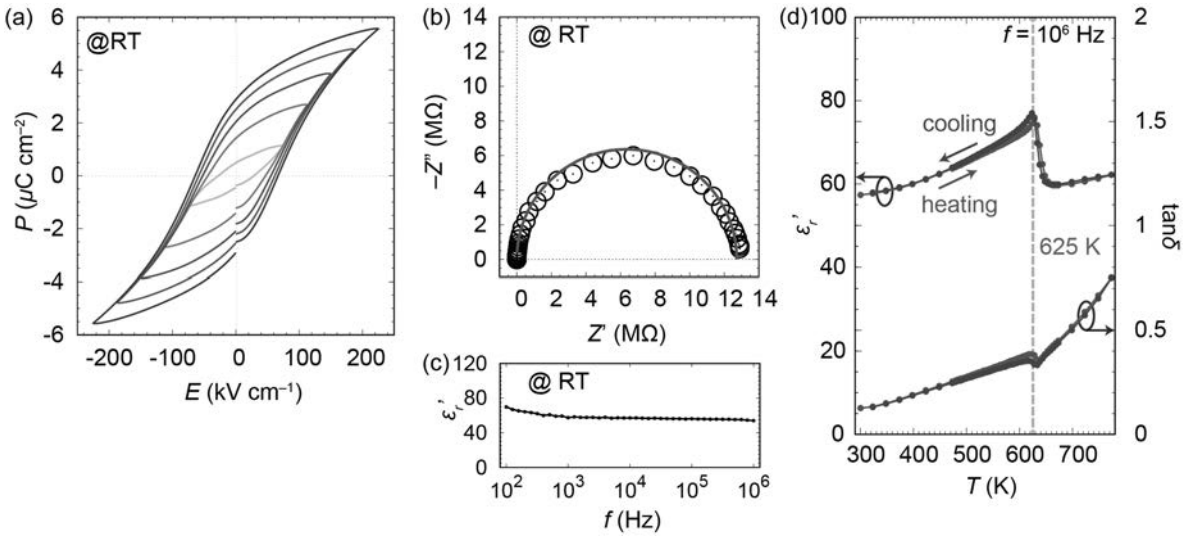


Fig. 3.　$CsNdNb_2O_7$ の室温における(a)電気分極-電場曲線、(b)ナイキストプロット、(c)誘電率の周波数依存性および(d)誘電率の温度依存性。

3　研究成果

まず初めに実験結果について示す。$CsNdNb_2O_7$ の緻密体試料を固相反応法により作製した [12]。焼結後のペレットは非常に緻密であり、相対密度は 98%であった。Fig. 3(a)に $CsNdNb_2O_7$ の室温における電気分極-電場曲線を示している。強誘電体に特徴的なヒステリシス挙動が見られたことから、この物質が室温で強誘電性を示すことが実証された。この試料の自発分極(P = 2.6 μC/cm^2)は他のハイブリッド間接型強誘電体と比べて大きな値を示した。

Fig. 2(b)に交流インピーダンススペクトルを示す。この結果から、このペレット試料が高い電気抵抗を示すことがわかる。Fig. 1(c)に誘電率の周波数依存性を示す。10^3〜10^6 Hz の周波数領域において、誘電率は周波数にほとんど依存しない(ε'_r = 55)。Fig. 1(d)に誘電率の温度依存性を示す。誘電率は 625 K で強誘電-常誘電相転移を示唆するピークを示した。これは Zhu らによる 625 K における $P2_1am$ から $C2/m$ へ構造相転移の観察と一致する。

次に第一原理計算の結果を示す。Fig. 4 に第一原理計算により得られた $CsNdNb_2O_7$ の高対称構造(空間群 $P4/mmm$)のフォノンバンド図を示す。多くの虚数振動数モードが見られたことから、この結晶構造は動力学的に不安定であることが明らかになった。

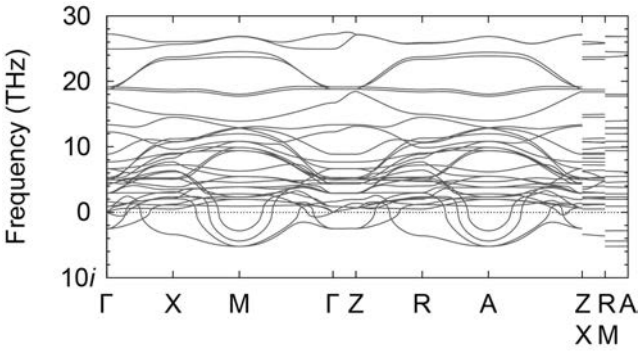


Fig. 4.　第一原理計算により得られた $CsNdNb_2O_7$ の高対称構造(空間群 $P4/mmm$)のフォノンバンド図。

これらの不安定モードに対して原子を変位させると、エネルギーと対称性の低い結晶構造が得られる。このことに基づいて、網羅的な安定結晶構造探索を行なった。その結果、3 結晶軸周りに酸素配位八面体が回転している結晶構造が最も安定であり、その中でも Glazer 表記で $a^-a^-c^+$により表現される回転パターンが最も安定であることが明らかになった(Fig. 5)。層状ペロ

ブスカイトにおいては、$a^-a^-c^+$パターンの中にもさらに細かい分類がある。DJ 相 $CsNdNb_2O_7$ においては、$a^-a^-c^+$パターンの中に 5 つの安定構造があり、それぞれの構造の空間群は、エネルギーの低い順に *P*2$_1$*am*、*Pbcm*、*Cc*2*m*、*Pnam*、*I*2*cm* となった。最安定構造(空間群 *P*2$_1$*am*)は室温で実験的に観察された構造と一致した。また、これらは $CsNdNb_2O_7$ における分極反転パスの経由構造になり得る。

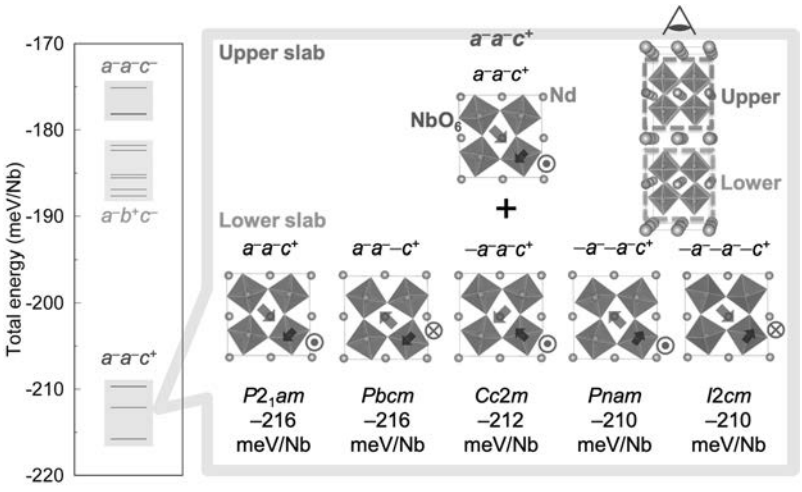


Fig. 5. 第一原理計算のよる $CsNdNb_2O_7$ の安定結晶構造探索結果。

4 ま と め

本共同利用研究の成果として、Dion-Jacobson 相 $CsNdNb_2O_7$ において強誘電性を実証した。また、第一原理計算から安定結晶構造を予測した。今後は本共同利用研究により得られた知見に基づき、第一原理計算により $CsNdNb_2O_7$ の分極反転パスを探索する予定である。

【参考文献】

[1] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107204 (2011).

[2] Y. S. Oh, X. Luo, F.-T. Huang, Y. Wang, and S.-W. Cheong, *Nat. Mater.* **14**, 407 (2015).

[3] X. Q. Liu, J. W. Wu, X. X. Shi, H. J. Zhao, H. Y. Zhou, R. H. Qiu, W. Q. Zhang, and X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 202903 (2015).

[4] M. Liu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 022902 (2018).

[5] S. Yoshida *et al.*, *Adv. Funct. Mater*. **28**, 1801856 (2018).

[6] S. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15690 (2018).

[7] Y. Wang, F.-T. Huang, X. Luo, B. Gao, and S.-W. Cheong, *Adv. Mater.* **29**, 1601288 (2017).

[8] J. J. Lu, X. Q. Liu, X. Ma, M. S. Fu, A. Yuan, Y. J. Wu, and X. M. Chen, *J. Appl. Phys.* **125**, 044101 (2019).

[9] B. H. Chen, T. L. Sun, X. Q. Liu, X. L. Zhu, H. Tian, and X. M. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 042903 (2020).

[10] N. A. Benedek, *Inorg. Chem.* 53, 3769 (2014).

[11] T. Zhu, T. Cohen, A. S. Gibbs, W. Zhang, P. S. Halasyamani, M. A. Hayward, and N. A. Benedek, *Chem. Mater.* **29**, 9489 (2017).

[12] S. Asaki *et al. Jpn. J. Appl. Phys*. **59**, SPPC04 (2020).

電子誘電体 RFe_2O_4 の常温電気分極

岡山大学大学院自然科学研究科　池田直

1　はじめに

本研究は電子強誘電体に期待される、特異な誘電応答の解明を目的としている。電子強誘電体の電気分極は、従来型強誘電体のようなイオン応答ではなく、電子移動によって実現すると考えられ、超高速で低エネルギーな応答による新しい誘電体物性の発現が期待されている。我々はフロンティア研の電歪応答顕微鏡を用いることで、極低電場応答の解明などを目指している。

2　研究目的

ここまで希土類複電荷鉄酸化物 RFe_2O_4 について、イオン蒸発を考慮しかつてなく当量性の高い単結晶を育成することができた。現在までに YbFe2O4, LuFe2O4, YFe2O4 単結晶を合成している。また室温で電荷秩序をもつ YbFe2O4 単結晶薄膜の作成にも成功した。本年度はこれらを用い、001, 110, 1-10 面を持つ試料について、電歪ヒステリシスループの存在を確定し、分極方位の決定に資する情報を得ることを目的とした。

3　研究成果

残念ながら本 20 年度は、コロナ禍の影響により、申請者らが関東圏への出張移動が制限されたため、実験可能な時期にフロンティア研での共同利用実験ができなかった。しかし良質な結晶作成とその超高速応答の確認は、郵送によって国内外の研究機関と続けられた。

そのうち $YbFe_2O_4$ 単結晶については、非線形光学応答である二次高調波発生（SHG）測定を行い、信号の偏光テンソル解析から非線形光学テンソルを求め、Cm の空間群をもつ自発分極が存在することを確かめることができた。中性子回折による極性な電荷秩序超格子構造の存在温度領域の決定とあわせ、この電気分極は 400K まで存在することを確認した。[1]。またさらなる測定から、格子系強誘電体より、数桁速い分極応答があることも見出している。

4　ま と め

ここ数年の研究から、常温に電子型強誘電体が実在することを確定し、さらに電子応答に起源を持つ超高速や省エネルギーな誘電分極応答を見出しつつある。21 年度もこの主題の研究を続け、昨年まで見出している数 V/cm という抗電場の精密な解析を引き続き行いたい。

関連論文

[1] Direct Evidence of Electronic Ferroelectricity in $YbFe_2O_4$ Using Neutron Diffraction and Nonlinear Spectroscopy, K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara, and Y. Okimoto, *Sci. Rep.* **11** (2021) 4277.

拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発

北海道大学大学院工学研究院　石井建

1　はじめに

免震構造は、変形性能とエネルギー吸収性能を併せ持つ免震装置により、通常設計レベルの地震動に対して上部建物の安全性を大きく向上させる。この入力レベルにおいて、免震装置の安全性は培われてきた製造技術および製品検査によって確保されており、装置の挙動解析技術も成熟している。一方で、今日では免震構造に対する需要拡大により、従来の想定を超えた範囲での安全性の検証が求められている。それらの検証の中で、すでに普及している免震装置についても、実験によって新たに発見される特性が少なくない。近年では、水平二方向加力により履歴形状が大きく変化した例や、多数回繰り返し加力により減衰性能の低下が顕著になった例などが挙げられる。これらは免震装置の極限性能に直結する事例であり、数値解析モデルによる再現が必要である。

2　研究目的

上記の背景に対して、三軸連成解析や熱・力学連成解析などの高度な技法が提案されているものの、通常の構造解析プログラムでは対応が困難である。そこで、本研究では、拡張性の高い解析システムを開発し、かつ普及させることを目的とする。

3　研究成果

これまでに、UC Berkeley にて運用されているプラットフォームである OpenSees[1]を活用して、以下の手順で拡張性の高い解析システムを構築してきた。

(1) 免震装置の解析モデルの開発

(2) 解析モデルの分析および計算のモジュール化

(3) 計算モジュールの組み合わせによる解析モデルの再構成

たとえば、弾性すべり支承の熱・力学連成挙動[2]を対象として、熱伝導解析と力学挙動解析をそれぞれ分離させ、解析モデルを構成した（図 1～2）。

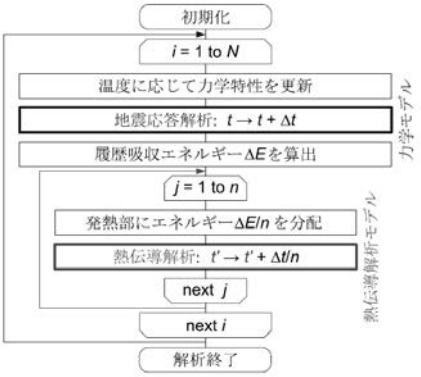
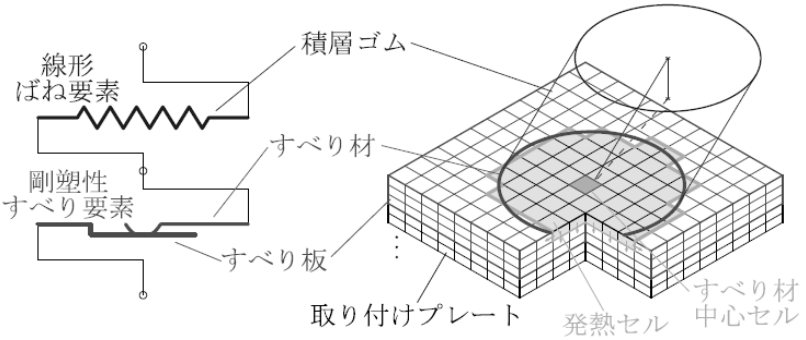


図 1　熱・力学連成挙動解析の計算フロー



(a) 力学モデル　　(b)熱伝導解析モデル

図 2　解析モデルの分離と並列使用

ここで、図 2(a)と(b)の各モデルは、連成解析のためのインターフェースを持つが、独立している。そのため、たとえばすべり材が角型あるいは複数枚となった場合や力学特性の依存性評価式を変更した場合などにも、わずかなソースファイルの追加により対応できる。

2020 年度は、弾性すべり支承を対象とした変速・温度漸増試験(図 3～4)のシミュレーション解析(図 5)により、本研究によるモデルの構成手法が有効であることを確認した[3]。

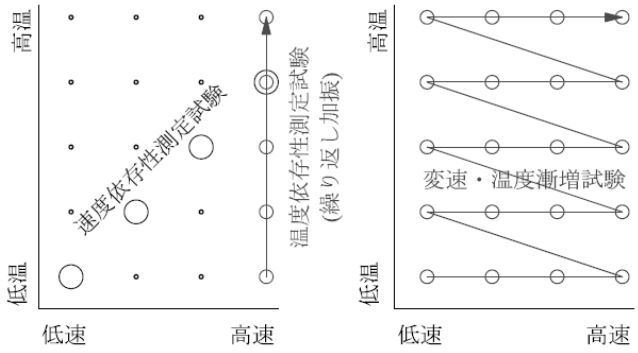


図 3 試験方法の比較

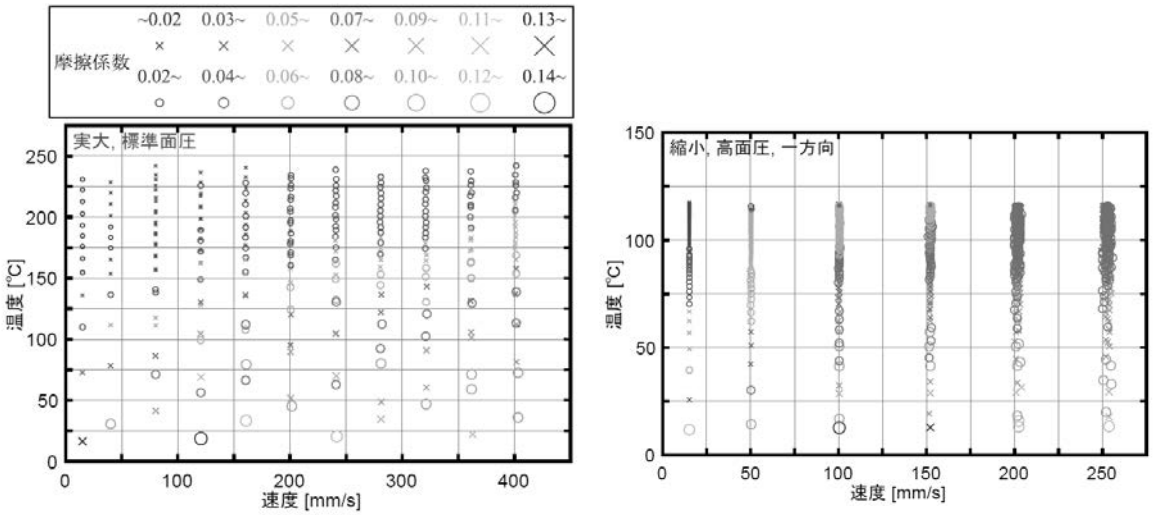
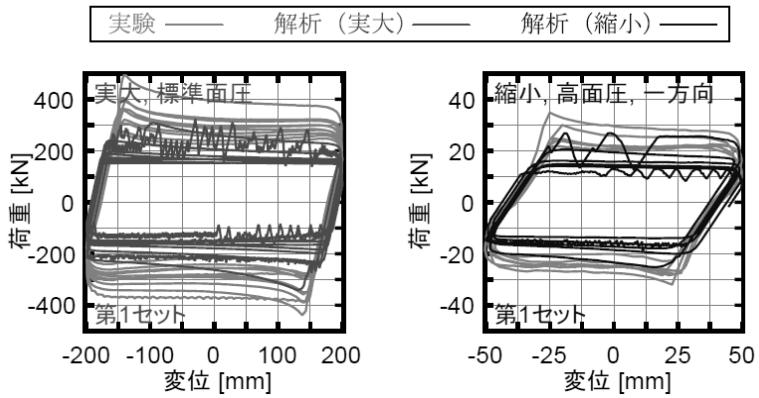
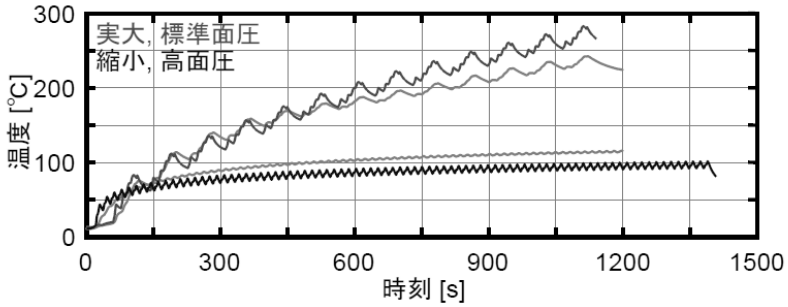


図 4　温度・速度・摩擦係数の関係



(a) 荷重－変位関係



(b) 温度変化

図 5　再現解析結果

4　まとめ

本研究で開発するシステムでは、既往の計算モジュールを組み合わせた解析モデルが使用可能となるほか、新たに計算モデルを拡張する際の省力化を図ることができる。解析のプラットフォームに OpenSees を採用することで、免震装置の新たな実験データが短期間で計算モデルに反映され、最新の知見をいち早く取り入れた構造解析プログラムの構築と普及が期待できる。計算モデルの開発成果を Web 上で他研究者と共有することで、追試や検証に速やかに対応することも可能である。

参考文献

[1] Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home page, https://opensees.berkeley.edu/ (accessed March 31, 2021).

[2] Ken Ishii, Masaru Kikuchi: Mechanical behavior of sliding bearings for seismic isolation under cyclic loading, 16th World Conference on Seismic Isolation, Energy Dissipation and Active Control of Structures, St. Petersburg, Russia, 2019.

[3] 入澤祐太，和氣知貴，石井建，菊地優，高田悠大：弾性すべり支承の速度依存性と温度依存性の同時評価（その1 実験計画，その2 実験結果，その3 シミュレーション解析），日本建築学会大会学術講演梗概集，2021.

電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論

宇都宮大学工学部　石田 邦夫

1　はじめに

近年のレーザー技術の進展に伴い、高強度レーザー光をその位相も含めて高度に制御することが可能となってきている。こうしたレーザー光を用いて物質の電子状態や結晶・分子構造を制御する、いわゆるコヒーレント制御の実現に向けた研究が現在進められているが、そのためにはピコ秒程度の時間スケールにおける物質の過渡的挙動の、量子論的な理解が必要である。

われわれは、光によって物質内に生成される量子状態の詳細な理解を目指し、量子相関・量子もつれに着目した理論構築を進めている。強結合電子・格子系が外部電磁場と結合している系についての数値計算から、相互作用のない遠隔系間に生成される量子もつれは、量子相互情報量によって定量評価が可能なことをこれまでに示してきた。今回はこの量子もつれ生成の機構を、運動方程式を用いて調べた。

2　研究目的

本研究の目的は、電子・格子系が量子化された電磁場と結合した系の量子ダイナミクスについて、遠隔系間に誘起される量子もつれの始点から議論することである。その際、物質系の励起・脱励起に関与する電磁場と格子振動の両方が非断熱的な電子遷移に寄与することが知られている。そこで本研究では、以下のハミルトニアンで表わされる単純なモデル系によって検討を進めた（以下、$\hbar = 1$とする）。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3} \Omega_i {c_i}^{\dagger} c_i + \sum\nolimits_{j=1}^{2} \left[\omega a_j^{\dagger} a_j + \{\mu(a_j^{\dagger} + a_j) + \varepsilon\} \frac{\sigma_z^j + 1}{2} + \left\{ \sum_{i=1}^{3} \nu_i ({c_i}^{\dagger} + c_i) + \lambda \right\} \sigma_x^j \right]$$

$a_j^{\dagger}, c_i^{\dagger}$は格子振動・電磁場の生成演算子を示しており、$\sigma_j^k$は二準位系で与えられる電子状態（$j$は物質系、$i$はフォトンモードを表わす添え字）の操作を表わすパウリ行列である。光吸収・放出に伴う緩和過程の途上で起きるラマン散乱の効果を見るため、電磁場としては電子遷移に共鳴するモード（ポンプモード）とラマン散乱光に対応するモード（ストークスモード、反ストークスモード）の３つを考慮した。フォノン間に誘起される量子もつれは、以下の式で定義される量子相互情報量によって定量評価した。

$$I_M = S(A_1) + S(A_2) - S(A_1 \otimes A_2),$$

ただし、A_1, A_2は各物質系のフォノン系を表わしており、$S(A)$等は、Aと残りの系の間のエンタングルメントエントロピーを表わす。この量は、今考えているフォノン部分系の状態に「最も『近い』separable な状態との隔たり」を表わす量であり、0 のときはA_1, A_2間に量子相関がなく、0 でないときには量子相関があると考えてよい。

今回は入力光をコヒーレント状態（平均光子数は 25（ポンプモード）および 6.25（ストークスモ

ード、反ストークスモード））としており、ある程度の強さを持った光を当てた場合を考えている。

３　研究成果

量子もつれ生成に寄与する演算子を抽出するにあたって、実験によるもつれ観測を考えることから始めた。そのために今回は散乱光に対してプローブ光によるヘテロダイン検出を検討した。このときのプローブ光の信号は$\Delta I \sim \sqrt{\Omega_2} Re(\langle \Phi(t)|c_2|\Phi(t)\rangle e^{i\Omega_1 t})$で与えられる。この信号の詳細を調べるため、ハイゼンベルグ描像に移行して$c_2(t)$に対する運動方程式を考えると、

$$i\frac{dc_2(t)}{dt} = [c_2(t), \mathcal{H}] = \Omega_2 c_2(t) + \mu_2 \sum_{i=1}^{2} \sigma_x^i(t),$$

が得られる。このとき、右辺には$\sigma_x^i(t)$が（時間依存性が）未知の演算子として出現するため、さらにその運動方程式を求めると、

$$i\frac{d\sigma_x^i(t)}{dt} = [\sigma_x^i(t), \mathcal{H}] = -i\left(\nu\left(a_i^\dagger + a_i\right) + \varepsilon\right)\sigma_y^i,$$

を得る。こうした操作を繰り返すことによって右辺に次々と新たに現れる演算子は、電子・格子振動・光子が組み合わさった複合粒子として振舞うが、それらについての運動方程式を逐次求めることによってダイナミクスの詳細が見えてくる。特に、物質系１と２の両方の演算子から成る複合粒子が系間の量子もつれ生成に寄与するが、それは$\sigma_x^1\sigma_z^2$および$a_1a_2\sigma_z^1\sigma_y^2$の形で現れることがわかった。前者は電子間の、後者は格子振動間の量子もつれを与えるが、これらはいずれも光を古典場として扱う反古典近似では現れない演算子であり、本研究で問題とする過程の議論に電磁場の量子化が不可欠であることを反映している。

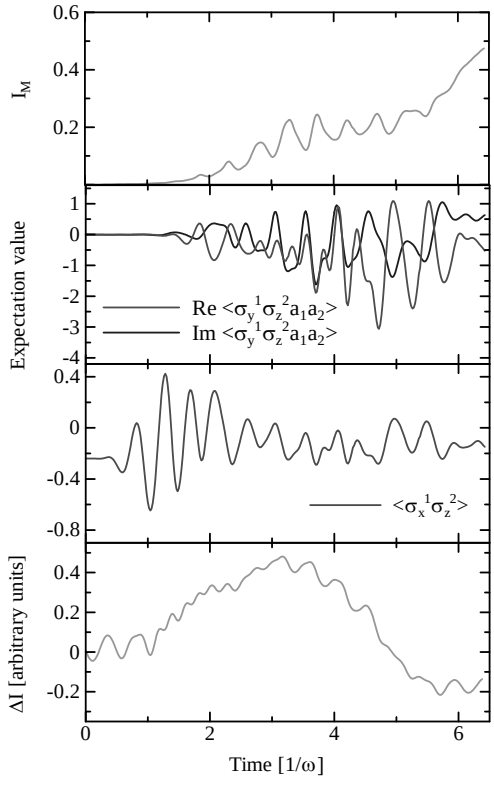


図１：上のパネルから順に、量子相互情報量、フォノン間量子もつれ、電子間量子もつれを表わす複合粒子演算子期待値、プローブ信号の時間依存性を示す図。

これらの知見をもとに、量子相互情報量I_M、複合粒子演算子期待値$\langle\sigma_x^1\sigma_z^2\rangle$、$\langle a_1a_2\sigma_z^1\sigma_y^2\rangle$、プローブ信号$\Delta I$を時間の関数として描いたものを図１に示す。

$t=0$でパルス光照射を開始したのち、量子相互情報量は$1/\omega$程度の遅れをもって立ち上がるが、これは$\langle a_1a_2\sigma_z^1\sigma_y^2\rangle$の挙動と一致する一方、$\langle\sigma_x^1\sigma_z^2\rangle$の挙動とは異なることがわかる。これは、光が直接相互作用する対象は電子であり、格子振動間に量子もつれが「伝搬」するにはその生成時

間程度の遅れがあることと対応している。今回の計算により、量子相互情報量はその挙動をよく反映しており、格子振動間の量子もつれの指標として妥当なことが裏付けられた。

プローブ信号についても、やはりI_Mの立ち上がりの遅れを反映した挙動が光照射開始直後に表われており、これに対応した実験を行なうことによって遠隔系の格子振動間の量子もつれ生成過程を実験的に観測できる可能性があることが、今回の計算によって明らかになった。

4　ま　と　め

電子・格子・光子結合系のモデルによる数値計算を用いて、相互作用のない遠隔系間の量子もつれ生成機構の議論を行なった。運動方程式の方法により、こうした量子もつれ生成過程に寄与する複合粒子演算子が求められ、その期待値の時間挙動は量子相互情報量あるいはヘテロダイン検出におけるプローブ光信号とよく一致することが確認された。今後はさらに光によって生成される量子状態の詳細を議論するため、量子情報科学でしばしば用いられるシュミット分解による格子振動状態の分離などを用いた解析を進めていく。

セラノスティクス応用に向けた磁気ナノ微粒子の磁気特性解明

横浜国立大学　一柳優子

1　はじめに

当研究室では、これまで磁気ナノ微粒子の開発を行ってきた。微粒子を作製し、物性を評価した上で、それらの特性を生かした応用研究を行検討してきた。組成比や粒径のわずかな違いで磁気特性の大きな変化を示すことがこれまでの研究で明らかとなっている。作製したナノ微粒子の磁気特性を厳密に解析するためには、より高感度な磁化測定装置が必要となる。そこで今回、東京工業大学の共同利用研究において、SQUID 磁束計を用いて精密磁化測定を行い、微粒子のセラノスティクス応用に向けた、ナノ微粒子の磁気パラメータの取得と熱散逸の関係や、診断用特性について検討した。研究分担者と共に、のべ14日ほど出張し、物件費は SQUID 磁束計内温度調節用液体ヘリウム購入代金の一部を補った。

2　研究目的

SiO_2やポリエチレングリコール(PEG)包含された磁気ナノ微粒子を作製し、超常磁性転移温度および交流磁化率の温度変化を調べる。生体適合性を高めるためにSiO_2やPEGで微粒子を包含した。本研究ではSiO_2やPEGで包含された微粒子の磁気特性、発熱特性について解析を行い、医療応用、セラノスティクス応用を試みることを目的とした。また今回は、近年注目されつつある希土類元素をこれまでに作製してきた微粒子にドープしたものも作製した。磁気ナノ微粒子を、SQUID磁束計を用いて、直流・交流磁化測定を行い、ドープ量の変化による磁気特性にも注目した。

3　研究成果

フェライトは MFe_2O_4 の組成であり、このMがCu-ZnSiO_2包含された粒子、MがNiのPEG包含された粒子、加えて$NiFe_2O_4$にGdをドープした微粒子を作製した。測定結果をこれまでのデータと比較して、組成や粒径の最適化を行い、さらにSiO_2、PEG 包含による磁化への影響について検討した。Cu-Zn Fe_2O_4の微粒子はこれまでの研究によりCu:Zn=1:1の時にその他の組成比にくらべて高い磁化を示すことがわかっている。今回の測定では、包含するSiO_2の量を変えて、直流磁場中での粒子の磁化を測定した(Fig.1)。

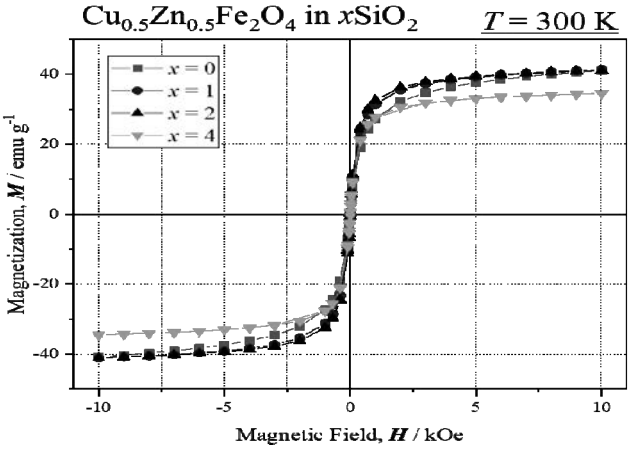


Fig.1 Cu-Zn ferrite 微粒子のSiO_2の組成比別磁化曲線

Cu-Zn ferrite は、外部磁場に対する応答速度が非常に速いことがこれまでの研究によってわかっている。このふるまいは、新規イメージング手法として期待される Magnetic Particle Imaging（MPI）の 原理を考えると大変望ましく、診断(diagnostics)の応用に適している。そして今回の実験により、SiO_2 の包含量は x=2 の時に最も磁化が高くなることが示され、今後の SiO_2 包含微粒子の作製の際の一つの指標となると考えられる。

$NiFe_2O_4$ を PEG 包含した微粒子については、粒径別の交流磁化率測定を行った(Fig.2)。交流磁化率虚数部 χ”が発熱に寄与することがわかっているが、粒径の増大に伴い、χ”のピーク位置は高温側にシフトすることが確認できた。室温付近では、粒径が大きい粒子ほど高い交流磁化率虚数部を示したことから、17 nm の粒子が磁気緩和損失による最も高い熱散逸効果を示すことが示唆される。これより磁気ハイパーサーミア応用が 可能と考えられる。

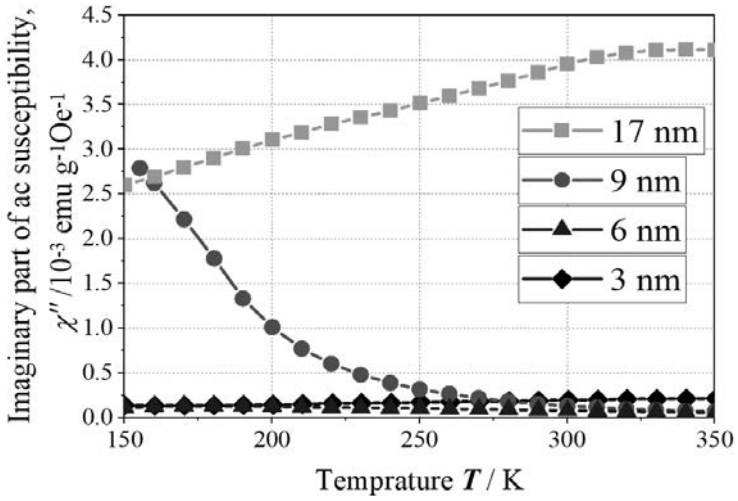


Fig.2 Ni ferrite 微粒子の粒径別交流磁化率虚数部の温度依存性

$NiFe_2O_4$ に希土類元素の Gd をドープし、PEG を包含した微粒子については、Gd のドープ量を変化させ、交流磁化率測定を行った(Fig.3)。粒径は全て約 5 nm に揃えてある。過去の研究結果から、Gd のドープ量に比例して交流磁化率虚数部のピーク位置が高温側にシフトすると予想していたが結果は異なっていた。室温付近では x=0.03 が今回作製した粒子の中で最も高い値を出していた。また、粒径が 5 nm 付近のものでここまで高い値を出したものはこれまでになく、磁気ハイパーサーミアへの応用に期待できる。

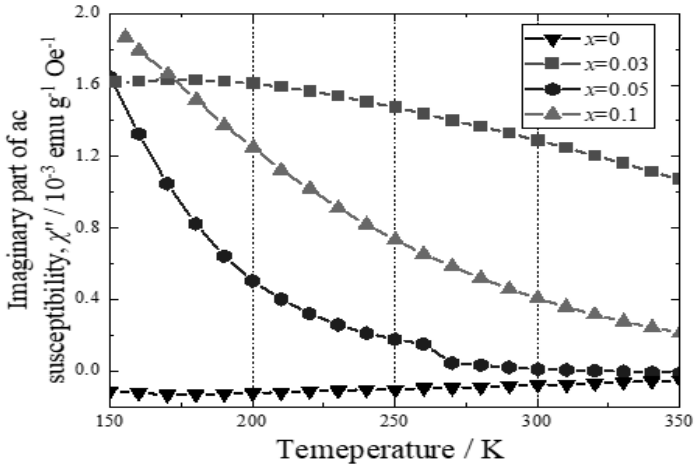


Fig.3 Ni ferrite微粒子のGdドープ量別交流磁化率虚数部の温度依存性

４　ま　と　め

今回の研究では、磁気ナノ微粒子の組成比を変化させたものや包含する物質の量を変えたもの等、様々な磁気ナノ微粒子の作製を行い、その磁気特性について精密な測定を行った。磁気ナノ微粒子は、それを包含する SiO_2 の量や、組成比、粒径などのわずかな違いで大きな磁化特性の変化を示し、今回の磁化測定によって、その傾向を明確にすることができた。今回得られた実験データをもとに、セラノスティクス応用にむけた最適な粒子を作製する方向性を決めることが可能となり、さらなる研究の発展が期待できる。また、今回使用した微粒子で実際に磁気ハイパーサーミア効果の実験を行ったところ、今回得られた磁化測定のデータと密接な相関関係があることも判明した。これらの結果が研究を発展させていくのに重要なデータとなる。

免震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究

近畿大学　犬伏徹志

1　はじめに

近年発生が予測されている南海トラフ巨大地震では，長周期・長時間地震動の発生が危惧されている。この時，免震部材が長時間にわたって多数回繰り返し加振され，積層ゴムの剛性や等価減衰定数など復元力特性が変化することが確認されている。また，特性変化に伴う免震部材の水平変形量の増大によってハードニングが生じたり，免震部材に生じる変動軸方向力の増加，上部構造の応答増大も考えられ，上部構造の応答増大は基礎構造にも影響を及ぼす。免震部材の特性変化やハードニングを個別に検討した事例はあるが，それらを同時に考慮した場合の建物応答評価は行われていない。特に，擁壁や緩衝材への衝突を考慮する場合には，免震部材の特性変化とハードニングは衝突速度に影響するため，建物の衝突応答に及ぼす影響は大きいと考えられる。

2　研究目的

本研究では，免震建物モデルに対して，免震部材の特性変化とハードニングを同時に考慮した地震応答解析を行い，これらの要因を考慮しない場合の結果と比較することで，長周期・長時間地震動に対する設計に資する知見を得ることを目的とする。

3　研究成果

本年度は，擁壁との衝突を考慮した場合における建物応答について検討を行った。振動解析モデルを Fig.1 に示す[1)]。建物は昨年度の検討に用いた 10 層 RC 造基礎免震建物に加えて，新たに 20 層 RC 造基礎免震建物とした。上部構造は弾塑性の多質点系等価せん断型モデルとする。免震部材は鉛プラグ挿入型積層ゴム（LRB）＋弾性すべり支承（SSR）と，高減衰ゴム系積層ゴム（HDR）＋弾性すべり支承の組み合わせとし，LRB と HDR はひずみ依存型バイリニア，SSR は完全弾塑性モデルの復元力特性を与える。LRB と HDR のハードニング特性を Fig.2 に示す。なお，免震周期はいずれも約 5.0 秒，降伏せん断力係数は 0.03 である。上部構造の固有周期は，10 層モデルで T_1=0.749 秒，T_2=0.263 秒，T_3=0.163 秒，20 層モデルで T_1=1.203 秒，T_2=0.452 秒，T_3=0.275 秒である。擁壁は高さ 2.0m，厚さ 0.3m とし，コンクリート強度は 36N/mm^2，配筋は D16@100 ダブルとする。擁壁はファイバー要素でモデル化し，コンクリートには NewRC モデル，鉄筋にはノーマルバイリニア（降伏後剛性は初期剛性の 1/100）の復元力特性を与える。地盤はせん断波速度 150m/s，単位体積重量 18kN/m^3，ポアソン比 0.4，内部摩擦角 35°の一様な砂質土とする。自由地盤は層厚 20m とする。地盤せん断強さは Mohr-Coulomb の破壊規準から求め，HD 石原－吉田モデルの非線形特性を与える。

内部粘性減衰は初期剛性比例型とし，上部構造および自由地盤にはそれぞれの 1 次固有周期に対して 2%の減衰定数を与える。免震部材，衝突ばね，動的相互作用ばねには減衰定数を与えない。入力地震動は大阪圏における南海トラフ地震を想定した長周期地震動（OS1）とする。

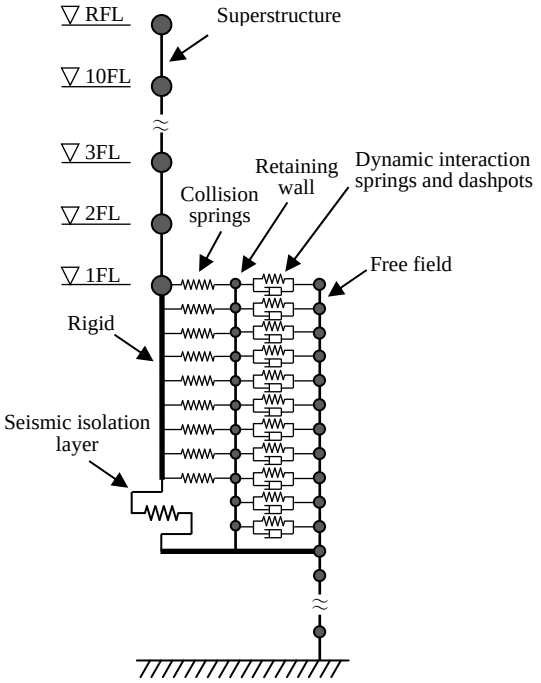


Fig.1 Collision analysis model
(For 10-story structure)

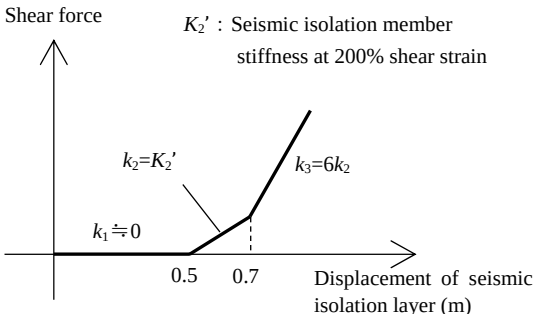


Fig.2 Hardening characteristics of seismic isolation member (LRB and HDR)

ここでは 10 層建物モデルで鉛プラグ挿入型積層ゴム（LRB）＋弾性すべり支承（SSR）のケースについて示す。免震クリアランスは，本年度はハードニングが開始する 0.5m とする。すなわち，擁壁への衝突が発生したタイミングとほぼ同時にハードニングが生じ始める。

免震建物の最大応答加速度分布を Fig.3 に示す。擁壁衝突によって下層部に非常に大きな加速度応答が生じているが，上層部では下層部の 1/3 程度まで減少している。また，特性変化を考慮した 2 ケースでは擁壁への衝突速度が大きくなるため他の 2 ケースよりも応答加速度が大きくなっているが，入力倍率 1.2 倍ではどのケースも同程度の応答となっている。このことから，ある衝突速度を超えると，免震部材の特性変化やハードニングが上部構造の応答加速度におよぼす影響は小さくなると言える。

次に，免震建物の最大応答変位分布を Fig.4 に示す。非衝突時には免震層変位が 1m を超えるケースにおいても擁壁によって変位が抑制され，クリアランスをやや超える程度となっている。入力倍率 1.0 倍でも特性変化を考慮した 2 ケースでは上部構造が降伏しており（最大層塑性率 1.2 程度），他の 2 ケースに比べて変位が大きくなっている。入力倍率 1.1 倍では，特性変化を考慮しない 2 ケースは概ね弾性限程度（最大層塑性率 1.02 程度）で上部構造の変形が進展している。そして，入力倍率 1.2 倍ではいずれのケースも同様の最大変位分布形状となっており，特性変化＋ハードニングのケースの応答が最も大きくなっている。これは免震層変位が大きくなり，ハードニングの影響が表れたためである。したがって，擁壁衝突時の上部構造の変形を評価するためには，衝突後の免震層変位を適切に評価することが重要と言える。ただし，特性変化を考慮したケースの方が上部構造の変形は大きくなっており，衝突速度の影響が強く表れていると考えられる。

最後に，免震建物の最大層せん断力分布を Fig.5 に示す。入力倍率 1.0 倍では，加速度や変位分布と同様に，特性変化の考慮の有無によって応答が大きく異なっている。しかし，入力倍率 1.1 倍以上では上部構造の降伏によって層せん断力がほぼ頭打ちになるため，特性変化の考慮の有無による差は小さくなっている。また，変位分布と同様，特性変化を考慮したケースの方が値は大きくなっている。

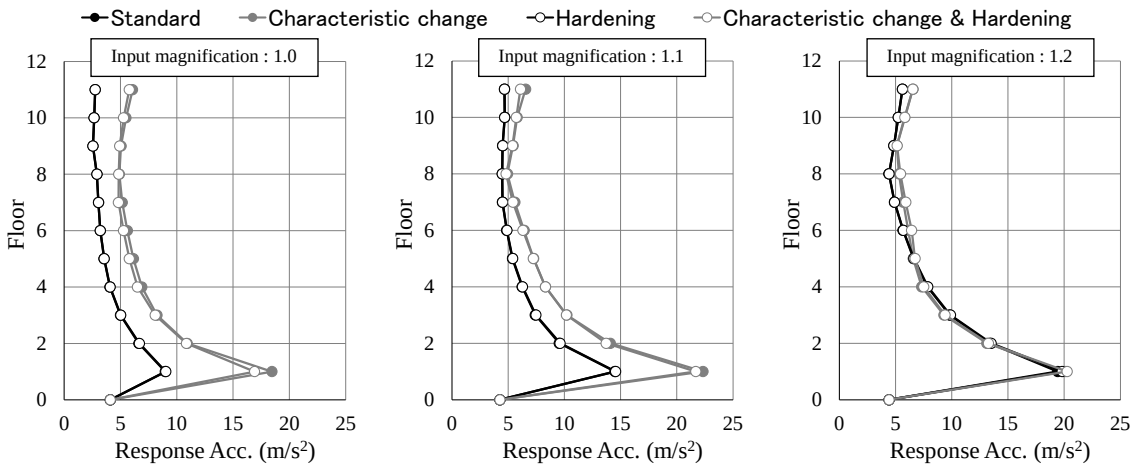


Fig.3 Maximum response acceleration distribution

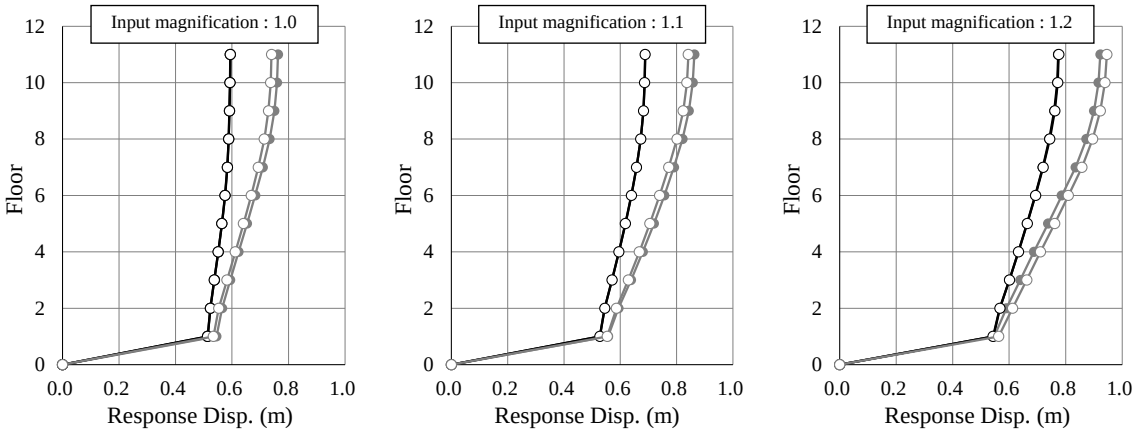


Fig.4 Maximum response displacement distribution

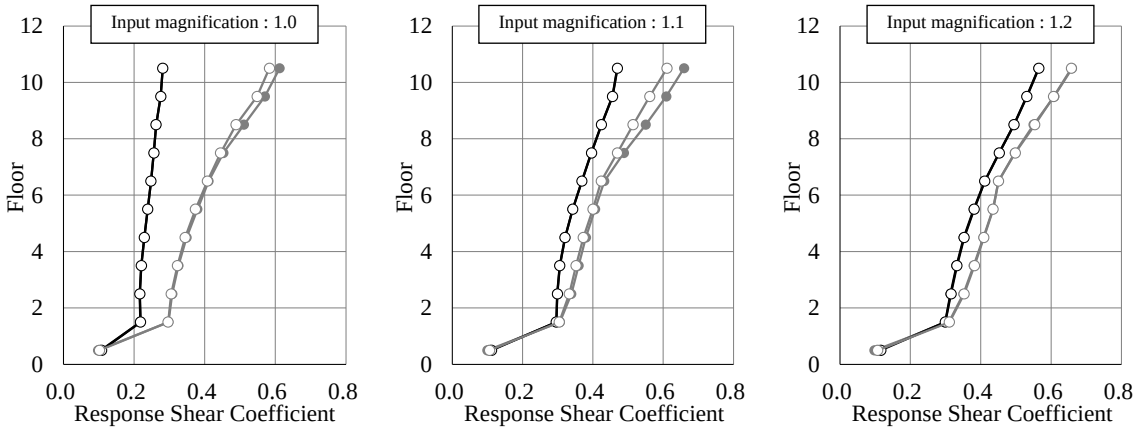


Fig.5 Maximum response shear force distribution

4　まとめ

繰り返しによる免震部材の特性変化とハードニングを考慮した場合の擁壁衝突時の建物応答について検討を行った。次年度は免震クリアランスを変化させた場合について検討を行う予定である。

参考文献

1) 犬伏徹志，宮本裕司，荏本孝久，山下忠道：擁壁が弾塑性特性を有する場合の簡易評価法への適用－免震建物の擁壁衝突時における擁壁部水平抵抗の簡易評価に関する研究 その 2－, 日本建築学会構造系論文集, 第 81 巻, 第 730 号, pp.1993-2003, 2016.12

触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証

株式会社 BrainGild　岩越万里

1　はじめに

世界の環境問題を解決していくには、環境の規制強化だけでなく、現代社会や産業が求める工業製品を脱石化資源から生み出し供給することが伴わなければならない。

しかしながら、巨大な物量を必要とする素材ケミカルやポリマーはバイオマス資源から算出することは技術的には可能だが、食用バイオマス資源との争奪戦になってしまう。

非可食バイオマス資源を有効活用し、最終的に高機能ポリマー樹脂とするケミカルチェーンを構築することはこの問題の解決策のひとつとなる。

2　研究目的

上記ケミカルチェーンを大きく 3 分割し、

1）非可食バイオマス資源から糖類

2）グルコースからＨＭＦ

3）ＨＭＦからＢＡＦ或いはＦＤＣＡ

それぞれについて、原亨和教授の新型触媒プロセスを用いて、実用化レベル開発をめざす。

個別プロセスの実用化に興味ある企業・団体を探索し、共同研究体制を築き、推進して成果を出す。

3　研究成果

1）　秋田県企業と「モミガラの糖化残渣からケイ酸肥料」、東京の企業と「コーヒー抽出滓からマンノース」、商社との商流検討などを行った。

コーヒー滓からマンノースについては当該企業が商品化した。

2）　「グルコースからＨＭＦ」プロセスを上場企業に紹介し、共同利用研究に参加して頂いた。

3）　マッチングには至らず。

4　ま　と　め

◆「共同利用研究」という便利な仕組みがあることを知らない企業が多い。アピールが必要である。

◆プロセスに興味がある企業に対して、実験を体験できる施設が必要である。

◆引き続き、熱心な企業・潜在的な顧客を着実に発掘していきたい。

以上

ペロブスカイト型酸化物中におけるカチオンのサイト選択置換とその安定性

九州工業大学大学院工学研究院　植田和茂

1　はじめに

誘電性や伝導性など様々な機能性を発現するペロブスカイト型酸化物は一般に ABO_3 の組成式で表され、A と B の二つのカチオンサイトを有している。多くの場合、イオンサイズの大きいアルカリ土類イオンや希土類イオンが A サイトを占有し、イオンサイズの小さい遷移金属イオンなどが B サイトを占有する。近年の研究で B サイトに希土類イオンが占有する物質が調査されたり、A サイトや B サイトにサイト選択添加された希土類イオンからの発光が研究されたりしている。特に、発光性に関しては、A サイトを占有した希土類イオンの発光についての研究例が多く、B サイトを占有した希土類イオンの安定性やその発光については、まだ十分な知見が得られていない。

2　研究目的

最近、適切なペロブスカイト型酸化物母体を選択すると、希土類イオンを A または B サイトにサイト選択添加できることが明らかになり、その発光特性の違いについて研究を進めている [1-3]。サイト選択添加によるサイト依存の発光・励起スペクトルが得られることがわかってきたものの、その電子構造や欠陥の安定性についてはほとんど調べられていない。まずは、その電子構造を評価するため、サイト選択可能なペロブスカイト型酸化物 $LaLuO_3$ を母体に電子構造計算を試みていたが、A サイトの La も B サイトの Lu も 4*f* 軌道を有しており計算と結果の評価が困難であった。そのため、本研究では B サイトを 4*f* 軌道を有しない Y が占有する $LaYO_3$ で電子構造の計算を試み、Tb イオンのサイト選択添加でどのような電子構造の違いが生じるかについて調査することを目的とした。

3　研究成果

計算を簡単にするため、斜方晶ペロブスカイト構造の単位格子内にある 4 つのカチオンサイトの一つを Tb イオンで置換し、図 1 のようなモデル構造で計算を行った。電子構造の計算に用いたコードは Wien2k で、LDA+U の計算を行った。ここで、U の値が重要になるが、La については以前の実測と照らし合わせた計算に基づき、U_{eff} = 0.80 Ry とした [4]。一方、Tb については適切な値が不明なため、今回は U_{eff} = 0.20 Ry として計算した。

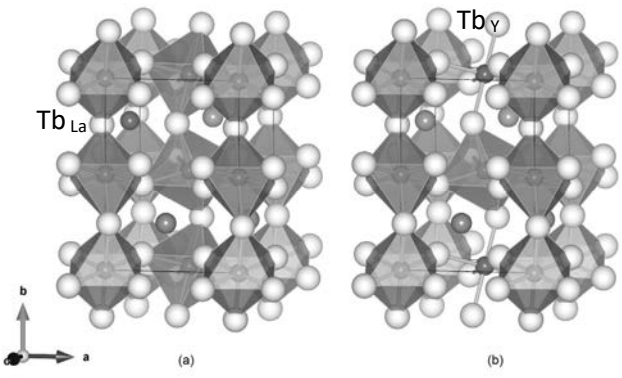


図 1　Tb イオンを(a) A 及び(b) B サイトに置換したモデル構造

図２に Tb イオンをサイト別添加した $LaYO_3$ の状態密度および Tb の部分状態密度を示す。母体を構成する La イオンの 4*f* 軌道は、約 8 eV に顕著なピークとして現れ、空の軌道であるため、スピンの向きに関係なく同じエネルギーに位置する。一方 Tb イオンの場合、同じ U_{eff} の値を用いても、Tb イオンの置換サイトに依存して内殻の Tb 4*f* 軌道の部分状態密度は大きく異なることがわかる。Tb イオンの電子配置は、$4f^8$ であるため、up スピンの軌道は全て電子が占有し、down スピンの軌道に電子が一つ占有することになる。B サイト添加の場合は、その電子配置がよくわかるような状態密度が得られている。一方、A サイト添加の場合は、占有された down スピンの軌道は価電子帯に重なっている。いずれの場合も今回の計算は、仮に U_{eff} = 0.20 Ry とした場合の結果であり、その計算結果の真偽については、各種実験結果と併せて評価することが不可欠である。計算においては、置換サイトの局所構造が A と B サイトでは大きく異なるため、U_{eff} の値が置換サイトによって異なる可能性も考えられる。U_{eff} だけでなくスピン軌道相互作用のパラメータの最適化や、超格子構造による低濃度の計算などまだ解決すべき課題は少なくない。

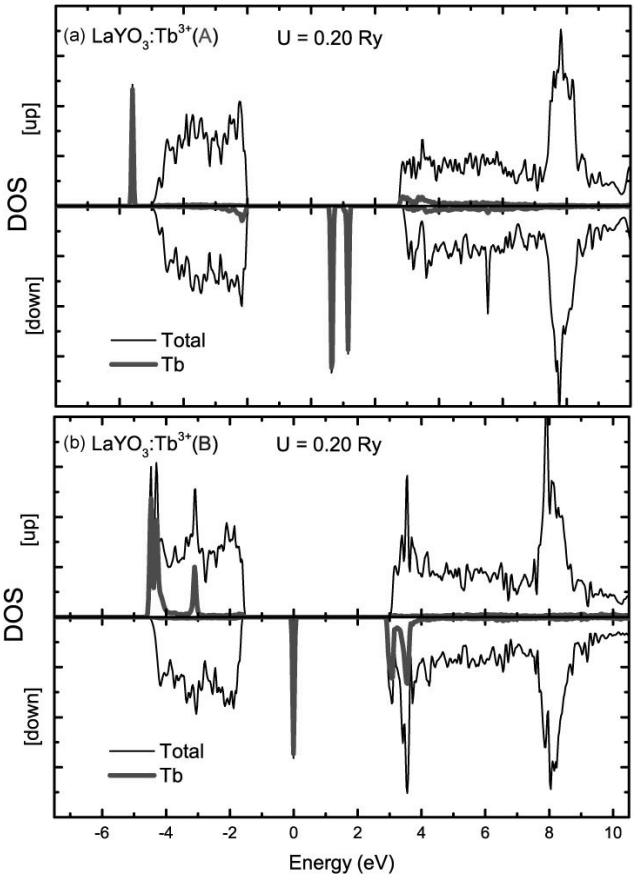


図２　Tb イオンを(a) A 及び(b) B サイトに置換した $LaYO_3$ の状態密度および Tb の部分状態密度

一方、以前試みたサイト選択添加した試料の XPS 測定では、その測定結果にサイト別の著しい差は現れなかったため、その実験結果は今回の計算結果と整合していないように思われる。今後、計算、実験ともに、さらなる検討が必要と考えられる。

４　ま　と　め

希土類イオンを A または B サイトのいずれにも置換でき、計算の負荷も軽減できる $LaYO_3$ を母体として選択し、各サイトに Tb イオンを置換した場合の計算を試みた。計算自体は以前の母体の $LaLuO_3$ より負荷なく実行でき、添加サイトによる電子構造の違いをおおよそ得ることができた。しかし、計算に用いた U_{eff} の値の検討や実験結果との比較など、今後引き続き検討すべき課題が明らかになった。

参考文献

(1) K. Ueda, S. Tanaka, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 10890–10897.

(2) K. Ueda, S. Tanaka, R. Yamamoto, Y. Shimizu, T. Honma, F. Massuyeau, S. Jobic, *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 854–860.

(3) K. Ueda, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, F. Massuyeau, S. Jobic, *J. Lumin.* **229** (2021) 117683.

(4) K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 5179–5186.

超高圧下で誘起されるトポロジカル電子系の相転移に関する研究

新潟大学　理学部　大村 彩子

1　はじめに

極性半導体 BiTe*X*（*X* = Cl, Br, I）は空間反転対称性をもたない層状物質である。BiTe*X* ではこの構造的特徴と構成元素の強いスピン軌道相互作用（SOI）により，バルク（3 次元）で大きなラシュバ分裂を示すことが知られている。さらに理論計算から，BiTeI を静水圧下で圧縮すると数万気圧で自明な絶縁体からトポロジカル絶縁体へと“圧力誘起トポロジカル相転移”を示す可能性が報告された[1]。この相転移ではバンドギャップ（E_g）の消失および再形成が生じ，E_g が再形成した高圧側ではバンド反転が生じてトポロジカル絶縁体が発現するとされている。トポロジカル絶縁体とはバルクは絶縁体だがエッジ（3 次元では表面）にスピン偏極した金属状態が生じている状態であり，ラシュバ分裂とともに強い SOI が一因となり生じる物性である。BiTe*X* は圧力によって両方の物性を取り得るため，本研究では SOI がもたらす物性について知見を得られると考えている。

2　研究目的

本研究の目的は，理論予測された BiTe*X* における圧力誘起トポロジカル相転移を実験的に明らかにすることである。本課題では，BiTeI を対象物質としてトポロジカル相転移を探索した。東工大応セラ研笹川グループによって合成された良質な BiTeI 単結晶試料を用いて[2]，低温高圧下の電気抵抗測定と室温高圧下の X 線結晶構造解析（新潟大），および実験的に得られた構造パラメータを用いてバンド計算（東工大）を行った。

3　研究成果

常温常圧下の BiTeI の結晶構造（空間群 *P*3*m*1，a_0 = 4.3345 (8) Å, c_0 = 6.8564 (15) Å）は，*ab* 面に平行な I-Bi-Te の 3 重層が *c* 軸方向にファンデルワールス力で弱く結合した積層構造を有する。室温で加圧すると，*P*3*m*1 構造は 8 GPa 付近まで安定に存在する。図 1（左）は常圧値で規格化した格子定数の圧力変化であり，*a* 軸方向には比較的一定の割合で減少するが，*c* 軸方向（積層方向）は先述の構造的な特徴から初期加圧で大きく減少する。また，図 1（右）に示すように，格子定数の比 *c*/*a* は，2 GPa 付近で極小を示す。図 2 は高圧下における電気抵抗率の温度依存性である。加圧すると，室温での抵抗値は一度減少した後に再び増加する。一方，温度依存性は測定した全ての圧力範囲で金属的な振舞いを示すが，圧力

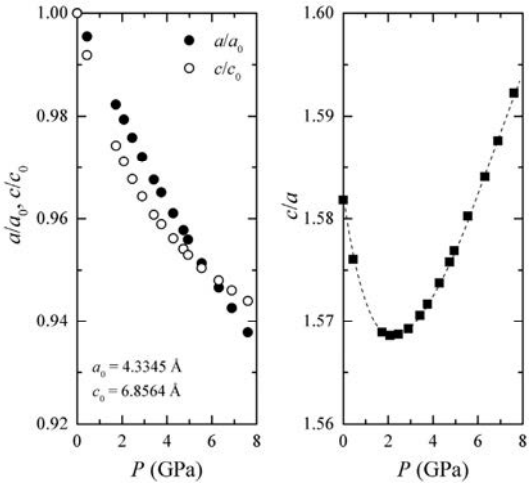


図 1　BiTeI の構造パラメータの圧力依存性
（左）常圧値で規格化した格子定数 a/a_0, c/c_0
（右）格子定数比 c/a

に伴いその傾きは徐々に小さくなり高温側では線形の要素が強くなる。

本研究では X 線回折で得られた格子定数を用いて第一原理計算を行った。その結果，2 GPa 付近でバンドギャップ値の極小を伴って，トポロジカル相転移が生じていることがわかった。2 GPa は *c*/*a* が極小をとる圧力に相当する。この振る舞いは姉妹物質の BiTeBr でもみられており，BiTeBr では *c*/*a* の極小とともにトポロジカル相転移が生じて，その高圧側の電子状態が非自明であることを明らかにしている[3]。一方，電気抵抗測定の結果では BiTeBr と相違が見られる。BiTeBr では 3 GPa のトポロジカル相転移に伴い金属的な振舞いから半導体的へと変化するが，BiTeI ではそのような変化は生じていない。両者の差異について考察するとともに，今回はキャリア数の多い試料を測定に用いた為，より低キャリア密度の試料を用いて圧力変化の再現性を確認したい。

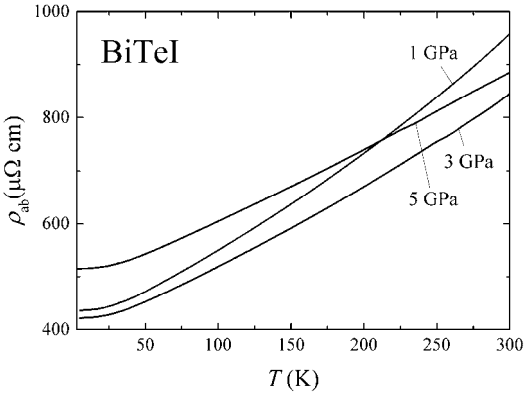


図 2　高圧下での電気抵抗率の温度依存性

4　まとめ

本研究では，BiTeI に圧力誘起トポロジカル相転移を実験的に確認することができた。この成果は各々の研究技術が相補的に連携することで得られたといえる。今後は物性からトポロジカル絶縁体の発現を強く裏付けることを目的として相転移後に現れる表面伝導の評価を試みる。トポロジカル絶縁体では試料厚みによって表面伝導とバルク伝導のバランスが変化し，電気抵抗率の温度依存性が厚さに依存する。よって，本研究ではバルク伝導が抑制される中・低温領域で厚さの異なる単結晶試料を用いて輸送特性の厚さ依存性（試料形状依存性）を観測したいと考えている。

参考文献

[1] Bahramy, Yang, Arita, Nagaosa, Nat. Commun. **3**, 679 (2012).

[2] Kanou and Sasagawa, J. Phys.: Condens. Matt. **25**, 135801 (2013).

[3] Ohmura, Higuchi, Ochiai, Kanou, Ishikawa, Nakano, Nakayama, Yamada, Sasagawa, Phys. Rev. B **95**, 125203 (2017).

アパタイト型化合物の負熱膨張特性の研究

近畿大学理工学部応用化学科　岡　研吾

1　はじめに

温めると縮む負熱膨張材料は、正の熱膨張を抑制することで熱膨張によって引き起こされる熱応力などの問題を解決する手段として大きな注目を集めている。近年、サイト間電荷移動や強誘電転移などに伴う巨大な体積収縮を応用した材料が、その負熱膨張の度合いの大きさから大きな注目を集めている。このような第２世代とも呼べる新しい負熱膨張材料の大きな特徴の一つが、組成制御により負熱膨張の温度範囲や大きさをコントロールできることである。しかし、そのコントロールできる範囲も、ある程度母物質となる材料の特性に制限されてしまうため、様々なアプリケーションに対応するためには、負熱膨張材料のバリエーションを増やすことが強く求められている。

2　研究目的

本研究では、新しい負熱膨張材料として、アパタイト型化合物に着目した。予備的な研究によりフッ素アパタイト $Pb_5(VO_4)_3F$ が、150 K 以下の温度で負熱膨張を示す事を発見している。本研究では、$Pb_5(VO_4)_3F$ と類似のアパタイト化合物（$Sr_5(VO_4)_3F$, $Ba_5(VO_4)_3F$, $Pb_5(PO_4)_3F$）の特性を比較し、負熱膨張の起源を明らかにすることを目的としている。

3　研究成果

コロナ禍により共同利用による研究成果は得られなかったが、低温領域における構造解析を行った結果、$Pb_5(VO_4)_3F$ のみが構造相転移を起こし、それが負熱膨張の原因であることがわかった。低温相が高温相よりも体積が大きくなる原因については、Pb と V の間のサイト間電荷移動もしくは強誘電的な構造相転移などが考えられる。今後は、共同利用を通してその詳細を明らかにしていきたい。

4　ま　と　め

フッ素アパタイト $Pb_5(VO_4)_3F$, $Sr_5(VO_4)_3F$, $Ba_5(VO_4)_3F$, $Pb_5(PO_4)_3F$ において、$Pb_5(VO_4)_3F$ のみが負熱膨張を示す事を確認した。これは低温で $Pb_5(VO_4)_3F$ がより体積の大きな相へと構造相転移を起こすであることがわかった。今後は、この構造相転移の詳細を調べ、負熱膨張のメカニズムを明らかにしていきたい。

低温用熱電変換材料候補物質 M_4SiTe_4 (M = Ta, Nb)の単結晶合成

名古屋大学大学院工学研究科　岡本佳比古

1　はじめに

熱電冷却（ペルチェ冷却）は、固体中の伝導電子による熱輸送（熱電変換）を用いたヒートポンプであり、次世代の全固体冷却技術として幅広い応用が期待される。例えば、コンプレッサーを用いた通常の冷凍庫や冷房と異なり、フロン類などの冷媒ガスを使用しない全固体の電子デバイスによる冷却であるため、各種デバイスやセンサなどの冷やしたい場所だけを冷やす局所冷却への応用が期待される。しかし、従来材料を用いた冷却性能の性能向上が頭打ちであり、熱電冷却の現状の実用は、室温付近における限られた用途に留まる。室温付近で従来材料をはるかに超える高性能材料や、現在実用化されていないマイナス 100 ℃以下の低温領域において実用水準に達する新材料を開拓し、これらを用いた冷却素子を開発できれば、現在液体窒素で冷却されている低ノイズ CCD 素子の冷却など、熱電冷却の用途が格段に広がると期待される。

2　研究目的

研究代表者は、低温領域における熱電冷却の実用を目指し材料探索を行った結果、Ta 系の新材料候補 Ta_4SiTe_4 が、低温領域において現状の実用材料を大幅に超える高い熱電変換性能を示すことを明らかにした。これまでの研究により、Ta_4SiTe_4 における高い熱電変換性能の検証、Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 の n 型･p 型試料の合成､熱伝導率の低減を見据えた Ta_4SiTe_4-Nb_4SiTe_4 固溶体の合成に成功した｡現在、熱電変換材料としての Ta_4SiTe_4・N_4SiTe_4 の研究において、最も重要であるのはバルクサイズの試料合成である。本申請により、数 mm 角の多結晶試料が得られれば、これを用いた熱電変換素子の冷却性能の検証が可能となる｡Ta_4SiTe_4 はマイナス 200 ℃以上で高い性能を示すことが明らかになっているが、マイナス 100 ℃以下の熱電変換の実用はこれまで未踏である。本物質系を低温用途の熱電冷却材料の有力候補として確立することは、熱電変換や低温局所冷却の分野においてインパクトが大きいと期待される。本研究では、様々な手法により n 型・p 型の Ta_4SiTe_4 のバルクサイズの単結晶試料を合成することにより、本物質系を低温用の熱電冷却材料の有力候補として確立する。

3　研究成果

これまで、Ta_4SiTe_4 のウィスカー結晶試料の合成において、ごくまれに数 100 μm の太さ、数 mm の長さをもつ大きな結晶が得られていた。本年度、Ta_4SiTe_4 の結晶成長条件の見直しと、最適化を網羅的に行い、数は多くないものの、数 100 μm の太さ、数 mm の長さをもつ Ta_4SiTe_4 単結晶試料を安定して合成できる条件を確立できた。合成された Ta_4SiTe_4 単結晶の写真を図 1 に示す。Ta_4SiTe_4 鎖からなる一次元性の強い結晶構造を反映し、Ta_4SiTe_4 鎖と平行な方向に強く成長した単結晶試料が得られた。

合成された単結晶試料を用いて、初めて反射率測定を行った。図 2 に、室温で測定された Ta_4SiTe_4 単結晶試料の反射率を示した。Ta_4SiTe_4 鎖と平行である、c 軸と平行方向に振動する直線偏光を用いて

測定された結果と、それと垂直な方向に振動する直線偏光を用いて測定された結果が示されている。*c* 軸と平行方向の反射率は、垂直方向と比べて高い反射率を示した。この結果は、*c* 軸と平行方向の電気伝導性が、垂直方向と比べてかなり高いことを示す。電子状態計算によって予測された、一次元性の強い電子状態をもつことと辻褄の合う結果である。Ta_4SiTe_4 では一次性の強い電子状態をもつことが、高い熱電特性の実現にとって重要な役割を果たしていると予想されており、本結果はそれを実験的に裏付ける結果といえる。また、低エネルギー側に向かうにつれて、反射率は増大する傾向が現れたが、0.2 eV 以下で減少する振る舞いを示した。現状では予備的な評価に留まるが、クラマース・クローニッヒ変換により反射率の実験データから光学伝導度を評価すると、*c* 軸と平行方向の光学伝導度が 0.3 eV 付近にピークをもち、0.2 eV 以下で急激に減少することが明らかになった。このような振る舞いが、第一原理計算により指摘された、Ta_4SiTe_4 においてフェルミエネルギー付近に存在する 0.1 eV 程度の非常に小さいバンドギャップに対応していれば興味深い。今後は、Nb_4SiTe_4 の単結晶合成条件の見直しも行い、大きな単結晶試料を合成し、反射率測定も行う予定である。Nb_4SiTe_4 では、Ta_4SiTe_4 と比べてスピン軌道結合が弱いため、フェルミエネルギー付近に開いたスピン軌道結合に由来するバンドギャップが小さいと予想されている。Nb 系の結果を Ta 系と比較することで、本物質系の高い熱電性能や最適動作温度に対するスピン軌道結合の役割など、本物質系における熱電変換特性に関する理解が進むと期待される。

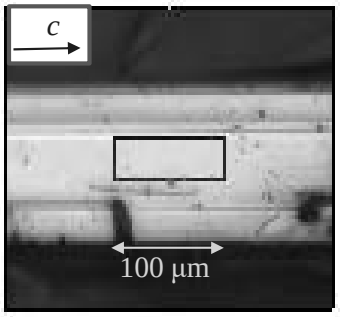


図 1. 気相成長法を利用して合成された Ta_4SiTe_4 単結晶.

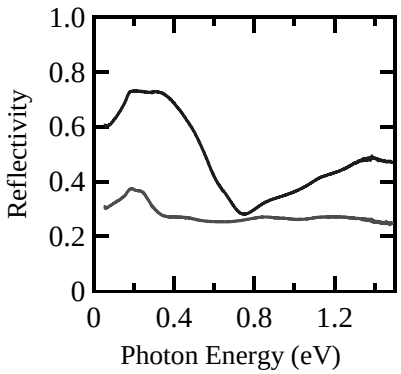


図 2. 合成された Ta_4SiTe_4 単結晶を用いて，室温で測定された反射率.

4 ま と め

Ta_4SiTe_4 の気相成長法による単結晶合成における結晶合成条件の最適化を行った。その結果、数 100 μm の太さ、数 mm の長さをもつ Ta_4SiTe_4 単結晶を、数は多くないものの、比較的再現性高く合成することができた。合成された単結晶を用いて、反射率測定を行った。*c* 軸と平行方向において垂直方向と比べて高い反射率が得られ、本物質に存在すると予想されている一次元的な電子構造を反映した実験結果が得られた。Ta_4SiTe_4 では一次性の強い電子状態をもつことが、高い熱電特性の実現にとって重要な役割を果たしていると予想されており、それを実験的に裏付ける結果といえる。

シリカ系材料の構造･欠陥と物性

東京都立大学　大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域　　梶原 浩一

１　はじめに

シリカは Si-O 結合を骨格とする化合物群であるが、Si が強い結合による三次元的な網目構造を構築するため構造の多様性が高い。また、このようなシリカ系材料の物性は、構造だけでなく、しばしば欠陥の影響を大きく受ける。このうち、α-石英とシリカガラスは高純度で大きな試料が得やすいため、それぞれ結晶性および非晶質シリカとしてのモデル物質と位置づけられており、照射による欠陥過程の解析や、その過程に非晶質性が与える影響を調べるうえで有用である。また、低密度シリカ結晶であるシリカゼオライトや Si-C 結合を有する有機-無機ハイブリッドなども、シリカ系材料での機能探索や物性評価を行ううえで興味ある物質群である。

２　研究目的

本研究では、SiO_2 の組成をもつ結晶や非晶質(シリカガラス)、ゼオライト、有機-無機ハイブリッドなど多種のシリカ系材料の構造や欠陥を種々の分光法・測定手法を用いて解析し、それらの物性との互いの相関を明らかにすることを目的とした。今年度は、主に、水とケイ素源(ケイ素アルコキシド)、少量の酸触媒のみから溶媒を使わずにシリカゲルが合成できる無共溶媒ゾル–ゲル法によるシリカ薄膜の合成と成膜溶液の液体 NMR による評価、および代表的な結晶性シリカであり、不純物の少ない試料が入手できるようになったため不純物によらない欠陥過程が解析可能な高純度α-石英を用いた真性欠陥過程の解析を行った。

３　研究成果

反応溶液の解析にあたり、アルコキシドの加水分解・重縮合が、物質収支を明示した全反応式として定式化されていないことに思い至り、その一般式を導いた。

ケイ素アルコキシドと希酸のみを原料とする無共溶媒ゾル-ゲル反応溶液の NMR 解析を行い、溶液中に水がほとんど残存しないこと、テトラエトキシシラン(TEOS)系では重縮合の極めて遅い SiOH 基が多量に存在することを見出した。水/TEOS 比が 1.7 で作製した溶液は、室温 30 日間保存後も粘度がほとんど変化しない可使時間の長いシリカ成膜溶液となることを見出した。

α-石英に形成された酸素ダングリングボンド(NBOHC)による赤い発光の発生には局所的な非晶質化が不可欠なこと、ゆえに非晶質化能をもつ粒子線照射を受けた指標として使用できることを指摘した。

４　ま　と　め

環境負荷の低い液相合成法である無共溶媒ゾル–ゲル法によるシリカ薄膜の合成と成膜溶液の反応挙動の解明を行い、加水分解・重縮合反応の全反応式を導くとともに、長可使時間成膜溶液を開発した。また、NBOHC の発光がα-石英の粒子線照射履歴の確認に使用できる可能性が示された。

種々の先進材料の高エネルギー密度計測分野への応用

糟谷　紘一[A,B]，　コチャエフ　オレグ[B]，　井澤　靖和[B]，　徳永　和俊[C]，　川路　均[D]
[A]応用ながれ研究所，[B]レーザー技術総合研究所，[C]九州大学応用力学研究所，
[D]東京工業大学フロンティア材料研究所

１．はじめに　　過酷な条件下で使用する材料の諸特性を明らかにし、それらを生かした諸応用を提案し、これらの課題に関連する、最近の共同研究結果について、その概要を述べる。

２．研究目的　　九州大学応用力学研究所の材料加熱装置を用いて諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量（喪失総質量）等を測定する。これらの結果を生かして、極限状態材料の損耗破壊監視計測法の確立を目指すことが、本共同研究の最終目標である。本研究では、近く再開する高熱流照射のために、関連計測装置の準備と新規な方法の調査・提案を行った。

３．研究成果

3-1　非接触温度計の選定　産業用非接触温度計については、種々のものが広く販売をされているが、数多くの候補中から、今回は、オプテックス・エフエー社（OA 社）の製品が、我々の目的には最適であると考えた。そこで、3 台の デモ機を 、順次送っていただき、性能調査を行った。東工大フロンティア材料研究所の真空蒸着装置の蒸着部には 、透明ガラスのベルジャーが 用いられている。 この外部より、内部のタングステン加熱板の温度を加熱中に測定するためには、温度計の測定に使用する波長の最適な選定と、空間及び時間的にマッチした光学（レンズ）系を構成する必要がある。

デモ機温度計は OA 社の設置型非接触温度計（金属・セラミック測定用）の 3 機種で、(1)GTL-1MH-SF, (2)GTL-1ML-CF2, (3)GTL-2MH-SF の各 1 台であった。それぞれの測定温度範囲と測定波長は＋650 から＋1800℃と 1.0 ミクロン、＋485 から＋1050℃と 1.0 ミクロン、＋385 から＋1600℃と 1.6 ミクロンであった。各機種の最後のアルファベット文字は、温度計の焦点距離や視野を示す文字である。

3-2　非接触温度計による計測結果　蒸着装置にタングステンボートを装荷して、上記の (3) により温度測定をした時の実験装置配置写真を図１に示す。同写真中央右上のガラス容器の中に、細長いタングステンボートがあり、真空状態で加熱ができるようになっている。非接触温度計は容器のすぐ左側の茶色の台枠の上に置いてあり、ステンレスの筒状の物がそのヘッドである。左下小テーブルの上には、デジタル温度表示部があり、細いケーブルで温度計ヘッドに接続されている。温度計の制御と計測データ記録は、小テーブル上の PC で行う。温度測定結果の 1 例を図２に示す。横軸はタングステンの加熱電流値（最大値が 50A）で、縦軸はタングステンの表面温度（最大値が 1542℃）である。他の 2 機種の温度計による測定結果も、ほぼ同じ値の対応温度を示した。デモ機により温度測定ができることが分かったので、予算的に購入可能な 1 機種として、GTL-2MH-CF4 を発注した。納期は 2021 年 2 月末で、この報告書の提出締切日とほぼ同じになっているので、用意ができ次第、温度測定に使用する予定である。

3-3　　別の材料サンプル加熱法の提案と初期テスト　小サンプルの加熱法として、これまでに提案した方法とは異なる次の新しい方法がある。 車のシガレットライターと車載用バッテリーをボタンスイッチ経由で接続し、短時間ライターを加熱する方法である。 短時間の通電時間の選択により、シガレットライターを必要な温度にまで加熱することができる。この方法により加熱部の温度を、試しに測定してみたが、 真空蒸着装置を使う場合と同様に、 問題なく温度測定ができた。加熱するサンプルや実験条件にもよるが、このような方法でもサンプルの必要な温度加熱ができることが分かった。

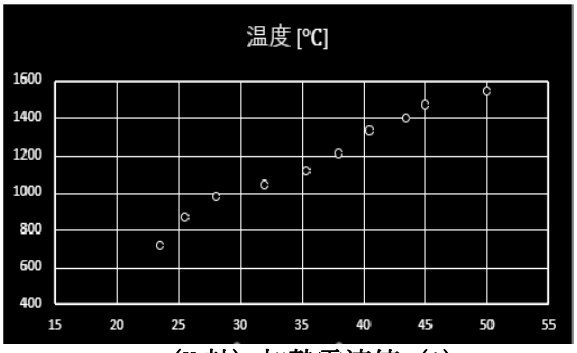
3-4　分光計測法の準備　白色光源とファイバープローブ反射法で、サンプル表面からの反射光の分光測定ができるようになった。市販のファイバー結合型小型分光装置を用意した。分光器、３分岐入・反射ファイバー光プローブ、ハロゲン光源、分光器制御用パソコンを接続使用した。一例として、3-5 節（次節）のような、テストサンプル表面からの反射光を分光器により観測・解析した。

3-5　モスアイ石英板の反射測定　上記の測定方法により、モスアイ石英板の反射光測定を実施した結果を、以下に述べる。(1)正反射（垂直入射）の場合、かなり低い反射率が得られている。(2)斜入射（ 45 度入射）の場合、反射光はほとんど観測されなかった。(3)サンプルとプローブヘッド配置設定方法の改良を現在進めており、垂直入射の場合にも、より低い反射率が得られることが、期待される。

４．　検討　　加熱電流値 50A で加熱中のタングステンは赤熱状態であるが、加熱電源スイッチを遮断した直後の過渡的温度変化を計測した。小さい階段状の（ギザギザの）過渡的温度変化（図３）が観測できたが、メーカーの技術者とも話し合ったが、今までのところその原因は不明であり、今後の課題である。

５．　あとがき　　今後、実験データの集積をさらに進め、本報告書では割愛した、レーザー励起超音波厚さ測定法、レーザー分光干渉法を含む先進計測法の厚さ可能範囲や精度について詳しく検討する。

図１　ベルジャー内加熱タングステン板の非接触温度測定装置



（X 軸）加熱電流値（A）

図２　加熱電流変化による温度変化測定結果例

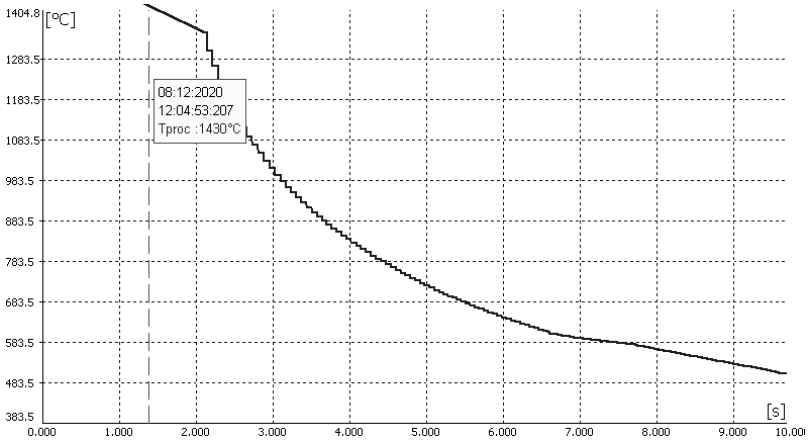


図３　タングステン板の加熱電流急遮断時の過渡温度測定結果

６．参考文献（国際会議報告予定）：K.Kasuya et al., Proc. XXIII Int. Symposium on High-Power Laser Systems and Applications, 20-24 September, Praha-Czech, 2 papers-submitted (2021).

2021/03/31 報告

7.　付録（研究成果の追加）

7-1　　モスアイ関連実験（反射率測定）

カーボン複写紙を反射体とする先の研究では、垂直入射光に対する反射率が、モスアイを挟むと、モスアイなしの場合に比べて高くなったので、別途 無反射シートを用意し、カーボン複写紙の前に挟んで、垂直入射及び 45° 入射 の場合の反射率を測定し比較した。この場合にも、垂直入射の場合の結果は改善されなかったので、小角でも構わないから、斜め入射による使用が推奨される。

7-2　レーザー誘起超音波材料試験（照射サンプルの表面観察）

W, SiC, Al, Graphite を照射ターゲットとして、表記のレーザー照射実験を行った。目的は、インパクトレーザー光により被測定材料の表面損傷がどの程度発生するかを確かめることであった。最終目的からは、材料の厚さ測定が出来る範囲内で、表面損傷は可能な限り小さいことが期待される。そこで、インパクトレーザーと超音波計測用レーザー共に赤外レーザーを使用して得られる照射後の材料表面詳細状況測定を実施した。 実験装置の概略配置図を図４に示す。また、照射テスト後のサンプルの表面写真を図５に示す。インパクトレーザーの単一照射エネルギーを変えた時の 、表面スポットダメージ写真を並べてある。それぞれのダメージを、従来から使用していた表面プロファイラーにより、 3 軸 表面構造解析した。現在までには、クレーターの深さの詳細結果は出ておらず、今後さらに時間をかけて詳細な測定をする必要がある。但し、旧プロファイラーの解析アルゴリズムは、それほど高度なものではないため、将来的には、白色光の反射干渉が利用できる、より新しいプロファイラーの使用が望まれる。これは、各種の薄物厚さを測定する場合にも必要で、以前から用意したいと考えている測定器であるので、今後可能な限り早く用意すべく、ある程度まとまった金額の研究補助金を期待したい。

7-3　非接触温度計の到着と受入試験

上記の温度計が到着したので、先に示した車載用シガレットライターを使って、簡易な温度変化測定を行なった。先の図３の測定結果に出た小刻みなギザギザ波形（変化）は、図 3 中のものほど目立たないが、やはり出ているようである。とり急ぎの受け入れテストは、これにて完了した。

図４ レーザー誘起超音波材料試験装置

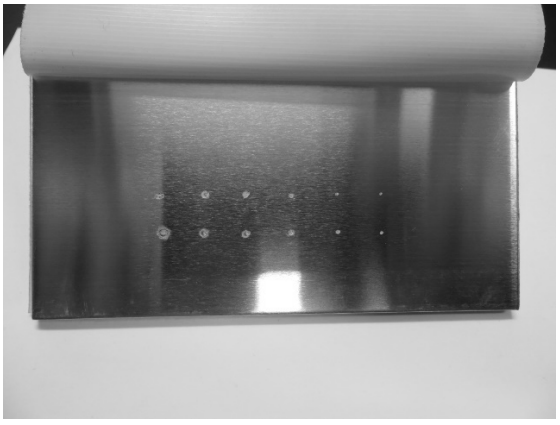


図５　照射後のアルミニウム板表面

８．　謝辞　　この研究は、東京工業大学フロンティア材料研究所一般 B 共同研究費（採択番号 2020-19）及び九州大学応用力学研究所の国内共同研究費（分類番号 2020FP-15）の援助を受けて実施した。本研究を進めるにあたり、東京工業大学フロンティア材料研究所（共同利用推進室）、九州大学応用力学研究所（糟谷直宏准教授、拠点事務室）、応用ながれ研究所（糟谷惠子副代表）、核融合科学研究所、レーザー技術総合研究所　等の各位にお世話になった。また、（１）表面をモスアイ加工した石英板試供品の提供をキャノン（株）より、（２）購入前の非接触温度計選定のためのデモ機借り出しをオプテックス・エフエー（株）より受けた。あわせて謝意を表します。

層状バナジウムカルコゲナイドにおけるスピン軌道電荷複合秩序状態

名古屋大学大学院工学研究科　片山尚幸

１　はじめに

層状バナジウムカルコゲナイド系 LixVS2 では、層間に含まれる Li 量 x を変化させることで、スピン・軌道・電荷の複合自由度を自在に制御することができる。d2 電子系の LiVS2 では、低温でバナジウムが軌道秩序を伴う三量体を形成すること、三量体が消えたはずの高温ではバナジウムがジグザグ鎖の短距離秩序を形成しており、これが秒のオーダーで配向と空間配置を変化させるスローダイナミクスを示すことを明らかにしてきた。このスローダイナミクスの定量的な理解のためには、ジグザグ鎖の相関長(~数 100Å)よりも十分に大きい単結晶を育成し、ドメインサイズよりも細く絞った量子ビームを用いた時分割実験を行うことが有効である。

２　研究目的

本研究では、LiVS2 の大型単結晶の育成を本年度の共同研究課題に設定した。LiVS2 の粉末試料の合成には 2 つのステップが必要となる。まず、固相合成により LixVS2 を作成し、その後に n-BuLi を用いた溶液反応で Li を挿入し、Li 量を 1.0 へとチューニングする。これは、固相合成の際に層間の Li が脱離しやすいことによる。このことを念頭に、大型単結晶の育成のためには LixVS2 の大型単結晶を育成し、その大型単結晶に対する n-BuLi を用いた Li 挿入の最適条件を見出すことが必要となる。n-BuLi による溶液反応は申請者の所属する名古屋大学の施設を用いることとし、本共同研究課題では、この LixVS2 大型単結晶の育成を目的として、フロンティア材料研究所・笹川研究室のマルチゾーン炉を利用した。

３　研究成果

笹川研究室のマルチゾーン炉を利用した合成実験で得られたノウハウを活用して、大型単結晶を育成することに成功した。得られた結晶のサイズは最大で 1mm と大きい。これに n-BuLi を利用した溶液反応を行うことにより、最終的に LiVS2 の大型単結晶を得ることに成功している。得られた結晶を用いて SPring-8 の BL37XU で時分割 EXAFS 実験を行っている。残念ながら、実験条件の不備のために目的とする成果は得られていないが、問題点の洗い出しが出来ている。次年度の実験で研究目的を完遂したいと考えている。

４　ま　と　め

共同利用研究を活用し、LiVS2 の大型単結晶を得ることに成功した。現在の目的は高温で現れるジグザグ鎖ダイナミクスの定量観測だが、非弾性 X 線散乱実験を行うのに十分な結晶サイズが得られていることから、今後はこうしたダイナミクスを生み出すフォノンの研究も検討している。

トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究

国立研究開発法人　産業技術総合研究所　　金子晋久

1　はじめに

量子ホール状態において量子化されたホール伝導度が基礎物理定数で表される普遍値を示すことが、様々な二次元系実験的を用いた精密測定により確認されてきた。今日では量子ホール効果は直流抵抗の一次標準として利用されている。本研究はトポロジカル絶縁体における量子ホール効果の普遍性を検証するため、トポロジカル絶縁体のキャリア制御技術を確立することを目指す。

2　研究目的

高いバルク絶縁性を持つトポロジカル絶縁体 $Sn_{0.02}Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te_2S$ (Sn-BSTS)の表面電子状態のゲート制御技術を確立する。薄片化した Sn-BSTS は上面および下面に伝導状態を持つため、各面のキャリア数をそれぞれ制御する必要があるため、デュアルゲート構造を作製し動作検証を行う。

3　研究成果

改良ブリッジマン法により作製した Sn-BSTS の高品質単結晶をスコッチテープ法により厚さ 100 nm 程度に薄片化し、電子線リソグラフィ法により Ti/Au 電極を形成しホール測定デバイスを作製した。Sn-BSTS 薄片の上面にはイオン液体を滴下し電荷二重層を形成し、下面には SiO_2 を誘電層とした FET 構造を形成することにより、キャリア濃度の制御をそれぞれ試みた（図 1）。2 ケルビンで輸送測定を行い、印加電圧に応答しホール抵抗が大幅な変調を観察した（図 2）。特に Vt = 0 V の場合において大きな非線形性が見られるが、これは電子とホールがフェルミ面上に共存するセミメタルの振る舞いに類似している。本研究では 2 バンドモデルによりこれらの結果をフィッティングすることに成功し、上面および下面におけるキャリア数の独立に制御されたことを定量的に示した。

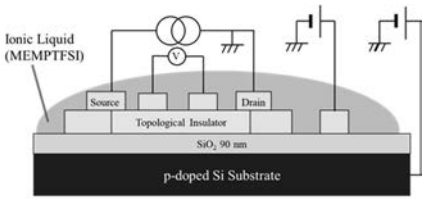


図 1　作製したデバイスの構造

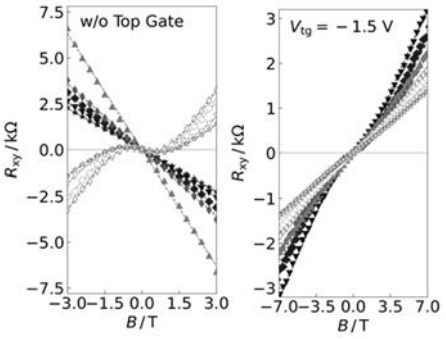


図 2　下面ゲートを-20 V から 20 V まで変化させた際のホール抵抗 （左）V_{tg} = 0 V, （右）V_{tg}=-1.5 V

4　ま　と　め

薄片化したトポロジカル絶縁体の上面及び下面のそれぞれにおいて、キャリア濃度を独立に制御する技術を確立した。ゲート電圧の印加によるキャリア濃度の変調を 2 バンドモデルにより定量的に説明した。今後試料物質の品質をさらに向上させることにより、量子伝導状態の観察が期待される。

【外部発表】

T. Misawa, N.-H. Kaneko, T. Sasagawa *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **32**, 405704 (2020).

衝撃波を利用した超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明

熊本大学　産業ナノマテリアル研究所　　川合　伸明

1　はじめに

一般に材料の降伏強度・塑性変形時の流動応力といった機械特性は、ひずみ速度に依存して変化する。そのため、ひずみ速度が 10^4 /s 以上に達するような衝撃波の伝播を伴う衝撃変形下においては、変形強度が静的変形時と比較し数倍も大きくなるなど、変形挙動が大きく異なることが知られている。この衝撃荷重下における機械特性の変化に関して、主たる構造・機械材料である金属材料においては多くの研究が行われており、塑性変形を支配する転位の運動に対し応力・ひずみを伝える衝撃波の伝播速度が速くなることによる転位運動の律速過程の変化が主たる原因であるとして、変形機構の詳細検討が進められている。一方、加工性、軽量性、光学特性などの理由から、工業材料として様々な構造体に用いられているエンジニアリングプラスチックやプラスチック基複合材料に代表される高分子材料においては、衝撃波の伝播を伴うような強い衝撃荷重による衝撃実験例は一部材料に限られており、その衝撃応答・衝撃強度は未だ十分に理解されていない。

2　研究目的

以上のような背景から、本年度においては、高分子材料に関する衝撃強度特性の評価を目的として、最も代表的な透明非晶質ポリマー材料である PMMA（アクリル）と、同じく透明非晶質ポリマーであり耐衝撃材料として用いられているポリカーボネート（以下 PC と表記）に対して平面衝撃圧縮実験を行い、衝撃荷重下において材料内部に生じるせん断応力の測定・評価を試みた。

3　研究成果

本実験で用いた PMMA と PC はそれぞれ株式会社クラレ製パラグラス®（密度ρ_0=1.20 Mg/m^3，静的引張強度σ_T=76 MPa）とタキロン株式会社製 PC1600（密度ρ_0=1.19 Mg/m^3，静的引張強度σ_T=63 MPa）である。平面衝撃圧縮実験は、火薬銃により加速された衝突体を試験体に平面衝突させることにより行った。その実験配置図を Fig.1 に示す。平面衝撃圧縮では、平面衝撃波の通過後、周囲からの応力解放波が到達するまでは一軸ひずみ圧縮状態となる。そのため、試験体が等方体である場合。衝撃波伝播方向の応力σ_xとそれに垂直な応力σ_yを測定することにより、衝撃圧縮下における最大せん断応力τを$2\tau = \sigma_x - \sigma_y$より求めることが可能である。本研究では試験体を Fig.1 に示すようなブロックに分割・接着し、接着層内にマンガニン応力ゲージを埋め込むことにより、平面衝撃圧縮下におけるσ_x, σ_yの計測を行った。

本研究で得られた PMMA と PC におけるσ_xと2τの関係を、既往の研究結果[1-4]と共に Fig.2 に示す。図中の黒線は、それぞれの材料が弾性応答した場合の関係を示している。報告例ごとのばらつきは大きいものの、いずれの材料においてもσ_xが 1.5 GPa を超えた辺りから弾性応答を示す直線からのズレが顕著になっていることが分かる。PMMA と PC の挙動を比較すると、PMMA では，σ_x >3 GPa の領域

において、せん断応力が一定の値を示している。なお、本研究と既往の研究における一定値の差は、試料製造方法の違いが影響しているのではと考えている。一方、PC では同様の領域において急激なせん断応力の低下を示し、$\sigma_x \approx 5$ GPa においてせん断応力が殆ど保持されていない状態となっている。このことは，同条件において PC の変形がほぼ流体のような挙動となっていることを示唆している．PMMA においても$\sigma_x \approx 12$ GPa という非常に高い衝撃応力下でせん断応力が低下するという報告[3]がなされているが、測定点が少ないことから、高応力下でのせん断応力挙動のさらなる検証が必要である。

4　ま　と　め

本研究課題は、超高ひずみ速度変形下における強度・変形特性の評価を目的としたものであり、本年度は対象を高分子材料として、平面衝撃圧縮法を利用した衝撃荷重下におけるせん断強度の評価を行った。PMMA と PC を試験材料として実験を実施した結果、いずれの材料においてもσ_xが 3 GPa 程度までの衝撃荷重下においては、σ_xの増加に伴い材料内部に生じるせん断応力も増加していく傾向を示した。しかし、σ_xが 3 GPa 以上となるような衝撃荷重条件下では、PMMA は一定のせん断応力値を示すのに対し、PC ではσ_xの増加に伴い急激にせん断応力が低下する結果となった。PMMA、PC いずれも非晶質ポリマー材料であるにも関わらず、衝撃荷重下におけるせん断応力挙動が大きく異なることが明らかとなった。今後は、他の非晶質ポリマー材に対しても同様の実験を行うとともに、分子動力学法などを活用しながら、高分子構造とせん断応力挙動との関係性を評価していく必要があると考えている。

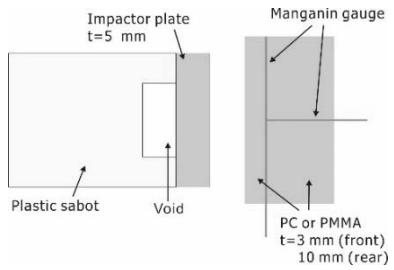


Fig.1. Experimental configuration.

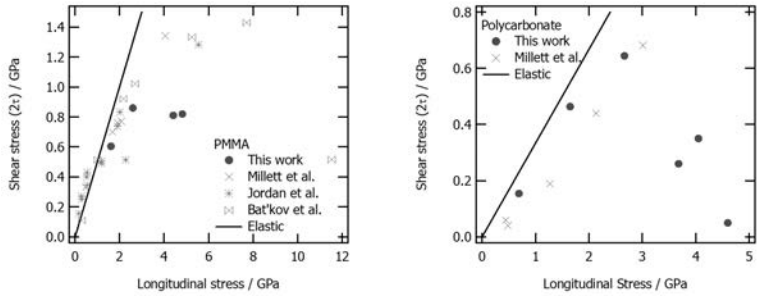


Fig.2. Shear stress versus longitudinal stress for PMMA and polycarbonate.

参考文献

[1] J. C. F. Millet and N. K. Bourne, J. Appl. Phys., **88**, 7037 (2000).

[2] J. L. Jordan et al., AIP Conf. Proc. **2272**, 040006 (2020).

[3] Y. V. Bat'kov et al., AIP Conf. Proc. **370**, 577 (1996).

[4] J. C. F. Millet and N. K. Bourne, J. Mater. Sci., **41**, 1683 (2006).

アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案

龍谷大学先端理工学部　木村 睦

1　はじめに

共同利用研究「アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案」として、さまざまな成果が得られたが、特に本報告では、新規応用提案として、メモリスタ・脳型集積回路・熱電素子について報告する。

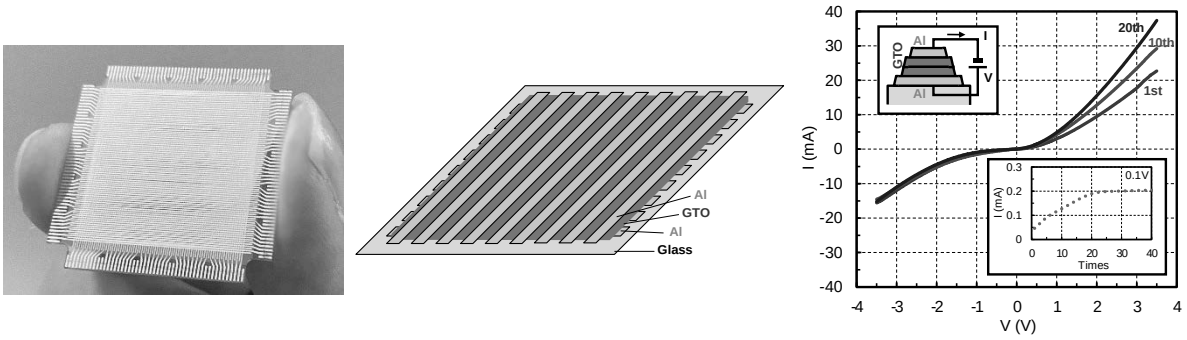
2　研究目的

研究代表者らは、これまで、アモルファス酸化物半導体（AOS)の新規材料研究や新規応用提案を行ってきた。最近では、レアメタルを含まない Ga-Sn-O (GTO) を用いた薄膜トランジスタを開発し、代表的な AOS である In-Ga-Zn-O (IGZO) に迫る初期特性と経時安定性を確認している。2019 年度は、さらにメモリスタ特性や熱電特性を確認した。いっぽうで、現在は主にフラットパネルディスプレイに活用されている AOS の、新規応用探索も継続している。まず、近年は特に注目を集めている人工知能分野への応用として、ニューラルネットワークをハードウェア化した脳型集積回路への応用を試みている。これは、これまでの共同利用研究で明らかにしてきた AOS 薄膜の劣化メカニズムを参考にしながら、その特性変化をニューラルネットワークの基本素子のひとつであるシナプス素子の、結合強度変化の機能として活用しようというものである。2019 年度は、これまで成功してきたホップフィールド型やセルラー型のニューラルネットワークでの文字認識の、より詳しい評価解析を行った。本研究では、IGZO のみならず GTO などといった新規 AOS も含めて、脳型集積回路を試作し、動作を確認し、さらに高度な機能獲得を目指す。最終的には、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の実現が期待できる。また、熱電素子などの評価も行う。

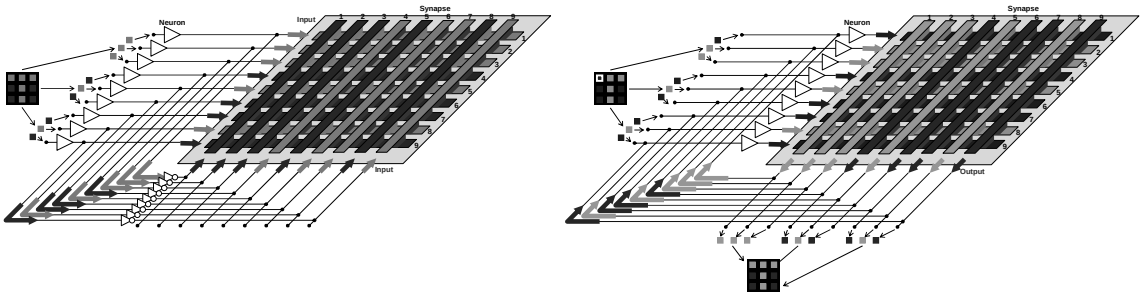
3　研究成果

［脳型集積回路］

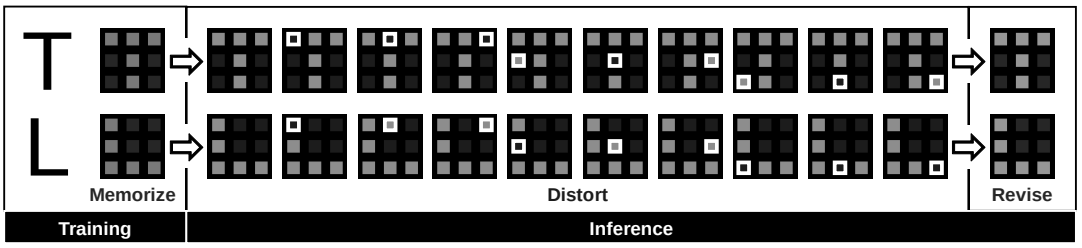
脳型集積システムの重要なファクタは、集積化できるプロセシングエレメントの数である。論文[1]では 3 つの決定的な決定的な技術を提案する。（1）アモルファス金属酸化物半導体薄膜：そのひとつである Ga-Sn-O（GTO）薄膜を活用する。GTO 薄膜はレアメタルを含まず、室温で簡単なプロセスで堆積できる。ここでは、酸素プア層と酸素リッチ層を積み重ねる。GTO メモリスタは、クロスバー配列のクロスポイントに形成される。（2）アナログメモリスタ：連続した無限の情報を 1 つのデバイスに記憶できる。ここで、GTO メモリスタに電圧を印加すると、コンダクタンスは徐々に変化する。これは、酸素空孔（Vo）のドリフトと拡散の影響である。（3）自律的なローカル学習：単一のデバイスがそれ自体の電気的特性を自律的に変更するため、追加の制御回路は必要ない。最後に、ニューロモーフィックシステムを上記の 3 つの技術を使用して組み立てる。文字認識の機能が確認され、これは典型的な人工知能アプリケーションである連想記憶と見なすことができる。



GTO アナログメモリスタクロスバーアレイ



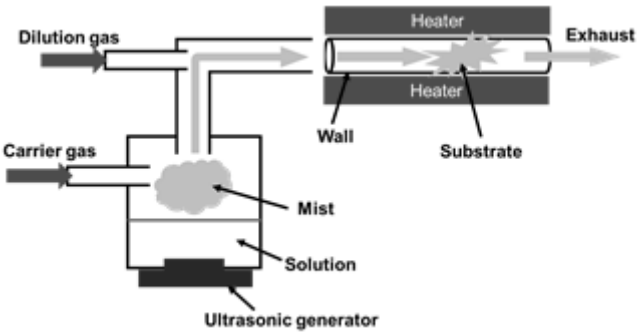
ニューロモーフィックシステム



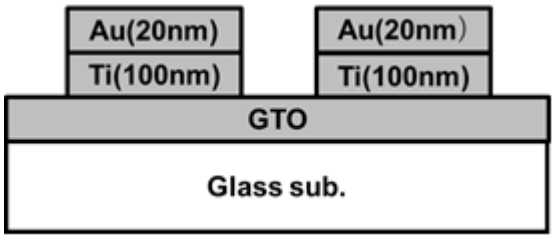
文字学習の結果

[熱電素子]

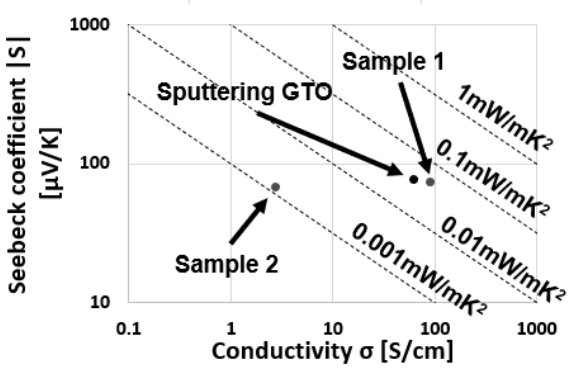
論文[2]では、微小電力によって動作する携帯用のセンサ・機器に対して交換の必要性が無い電力源を確保するために、熱電変換素子について検討を行う。微小電力で動作する携帯用のセンサ・機器への応用を考えた際、熱エネルギーは室温域から低温域に多く分布しているため、大面積化や大量生産可能といった面からバルク材料を用いた熱電変換素子より薄膜を用いた熱電変換素子が有利である。また、これまで熱電変換効果デバイス材料としては、Be_2Te_3などの重金属を含む化合物半導体が主に用いられてきた。しかしながら、安全性、コスト等に課題があり、民生用には広く応用されていない。そこで本研究ではこれらの問題を解決するために酸化物半導体である Ga-Sn-O(GTO)を用いた熱電変換素子を提案する。GTO は可視光で良好な透明性を示すことや高い電気移動度を有することから熱電変換素子として応用できる可能性がある。また、成膜プロセス時のコストを削減するためにするために非真空中で成膜できるミスト CVD 法を用いた。微小電力で動作する携帯用のセンサ・機器への応用を考えた際、無次元性能指数(ZT)は重要ではない。なぜなら、大きな熱からわずかな温度差を与えるだけで十分であるため熱伝導率がそれほど重要ではないからである。従って、ZT ではなくパワーファクター(PF)を熱電特性の評価に使用するのがよい。本研究では、ミスト CVD 法によって Ga-Sn-O(GTO)薄膜熱電変換素子を作製し、パワーファクター：0.050 mW/mK^2、ゼーベック係数：-75[μV/K]、導電率：89[S/cm]を得た。



ミスト CVD 法



薄膜熱電変換素子



ミスト CVD 法と RF マグネトロンスパッタリング法による GTO 薄膜の熱電特性

4　ま　と　め

AOS 薄膜の応用で脳型集積回路が実現できれば、それは将来的に 3 次元集積化の人工知能システムにつながり、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の実現が期待できる。これは、個々のモノのインテリジェンス化（AIoE:Artificial Intelligence on Everything）を可能とするものであり、また、社会的な消費エネルギ低減の要請にも応えるものである。熱電素子への応用では、効率は従来並みであっても、超コストのエナジーハーベストデバイスの実現が期待される。電源有線なしの IoT の実用化には、キーテクノロジーとなる可能性がある。本共同利用研究の成果は、学術論文や投稿講演に加えて、招待講演などでも発表している[3-5]。

[1] Mutsumi Kimura, Ryo Sumida, Ayata Kurasaki, Takahito Imai, Yuta Takishita, and Yasuhiko Nakashima, Amorphous Metal Oxide Semiconductor Thin Film, Analog Memristor, and Autonomous Local Learning for Neuromorphic Systems, Scientific Reports, Vol. 11, 580, Jan. 2021

[2] 荒牧 達也, 山本 佑平, 伊藤 良, 松田 時宜, 池口 翼, 上沼 睦典, 木村 睦, ミスト CVD 法により成膜した Ga-Sn-O 薄膜の熱電特性, 薄膜材料デバイス研究会 第 17 回研究集会, pp. 116-118, 2020 年 11 月

[3] Mutsumi Kimura, Tokiyoshi Matsuda, Sumio Sugisaki, Ayata Kurasaki, and Isao Horiuchi, GTO TFT, Memristor, Thermoelectric Device, Neuromorphic System, etc., ICDT 2020, Oct. 2020

[4] 木村 睦, 中島 康彦, 薄膜積層集積デバイスと局所自律学習によるニューロモーフィックシステム, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム「AI/IoT 時代を支えるポストムーアパラダイムへの挑戦」, 18p-Z06-7, 100000001-232, pp. 2021 年 3 月

[5] Mutsumi Kimura, Yuta Takishita, Ryugo Okamoto, and Tokiyoshi Matsuda, GTO-TFT deposited using Mist-CVD, ICDT 2021, May 2021, to be presented

レーザ指向性エネルギー堆積法によるハイエントロピー合金基 WC 粒子分散型複合材料の積層造形

金沢大学　理工研究域　機械工学系　　國峯　崇裕

1　はじめに

ハイエントロピー合金（High Entropy Alloy: HEA）は構成元素が 5 元素以上のほぼ等原子組成比を有した多元系固溶体合金と定義されており，高温での力学特性に優れているという点で近年注目されている[1]．付加製造（Additive Manufacturing: AM）の一種である指向性エネルギー堆積法（Directed Energy Deposition: DED）[2]は，部材の特定の微小領域に AM を行うため，鋳造と比較して冷却速度がはるかに速く，高温安定相から成る HEA 合金の作製において優位性が期待できる．一方，WC-Co 超硬合金は切削工具用材料などの用途に用いられるが，切削加工時には高温下にさらされるため，高温で高硬度・高靭性かつ高耐摩耗性を必要とされ，それらの向上が図られてきた．

2　研究目的

本研究では, WC-Co 超硬合金中の Co 結合材を HEA 合金とした WC-HEA 超硬合金を開発する. HEA 粉末と WC-Co 造粒粉末を用いて，DED 法によって WC-HEA 超硬合金の積層造形を試み，積層造形における粉末混合比，レーザ出力，レーザ掃引速度，レーザ焦点位置等の種々の積層造形条件が造形材の微細組織や力学特性に与える影響について調査する．最終的には，高温での機械的性質が優れた WC-HEA 超硬合金の開発を目指す.

3　研究成果

供試材として HEA 合金（CrMnFeCoNi）粉末と WC-12mass%Co 造粒粉末，また基材として高速度工具鋼（SKH51）を使用し，マルチレーザ式 DED 装置を用いて単一ビード, および 10 mm × 10 mm の面を積層造形した. 粉末の混合比については造形後の組成が HEA のみ，HEA-25vol.%WC，HEA-50vol.WC となるよう混合し，粉末の供給を行った．走査型電子顕微鏡 （SEM）による造形材の微細組織観察，SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 （EDX）による組成分析，X 線回折による造形部の相同定を行った.

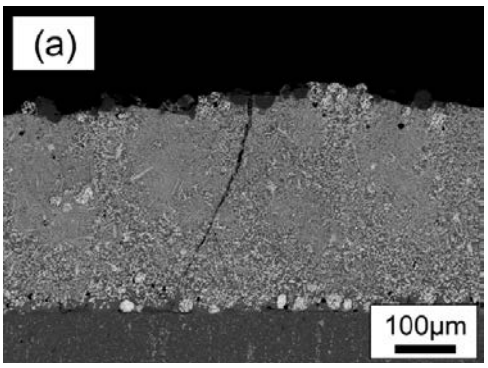


Fig. 1 積層造形した HEA 合金基 WC 粒子分散型複合材料の断面組織.

Fig. 1 に積層造形した HEA 合金基 WC 粒子分散型複合材料の断面組織の例を示す. X 線回折の結果，レーザ加工条件によっては WC 相に加えて，W_2C 相や M_6C（η 相）と同じ結晶構造を有する反応相が同定された．SEM-EDX 分析の結果と合わせて考えると，これらの反応相は HEA と WC 粒子が反応して形成された M_2C 相や M_6C 相（η 相）であることが明らかになった．すなわち，これらの M_2C 相や

M_6C 相もハイエントロピー化されていることが確認された．

2021 年度は上記の結果を踏まえて，以下の内容を東工大フロンティア材料研究所で実施する予定である．積層造形に使用した上記 HEA，HEA-25vol.%WC，HEA-50vol.WC 等の種々の粉末に対して，熱重量示差熱分析を行う．これによって種々の反応相が生成する温度域を明らかにする．これらの結果と種々のレーザ積層造形条件で作製された試料の微細組織観察の結果とを比較しながら積層造形材の微細組織制御を試み，WC-HEA 超硬合金の最適な積層造形条件を探索する．

4　ま　と　め

HEA 粉末と WC-Co 造粒粉末を用いて，DED 法によって WC-HEA 超硬合金の積層造形を実施した．レーザ加工条件によっては WC 相に加えて，W_2C 相や M_6C（η 相）と同じ結晶構造を有する反応相が同定されが，これらの反応相は HEA と WC 粒子が反応して形成された M_2C 相や M_6C 相（η 相）であり，これらの相もハイエントロピー化されていることが明らかとなった．

参考文献

[1] B.S. Murty, J.W. Yeh and S. Ranganathan: High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, London, (2014) 191-198.

[2] T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada, Effects of laser-beam defocus on microstructural features of compositionally graded WC/Co-alloy composites additively manufactured by multi-beam laser directed energy deposition, Sci. Rep., **10** (2020) 8975, 1－11.

元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発

株式会社 Future Materialz　　小林 斉也

1　はじめに

磁石材料は、モータをはじめとする電気電子機器の高性能化・高機能化、省エネ化につながるキーマテリアルであり、特に、磁石としての高密度充填化は磁気特性を直接的に左右する非常に重要な技術課題と位置づけられる。様々な形状に成型を可能とする従来の樹脂複合系のボンド磁石では、磁石材料粒子サイズの微細化により高密度化が妨げられ、材料が有する本来のポテンシャルを活かし切れていないのが現状である。また、磁石材料の複合化による新しい磁石材料は、別々の磁石粒子同志ができる限り接近・接触する必要がある。

2　研究目的

本申請研究では、昨年度に引き続き、弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料粉末を、より高性能・高機能化するために、別の磁石材料と複合化することを従来のプレス圧力域を超えた超高圧領域で磁石成型体を作製し、複合的な磁石特性の獲得を目指す。今年度は、昨年度より高圧域での挙動を確認した。

3　研究成果

２つの異なる窒化物系の磁性材料粉末を用意した。一つは希土類元素を含んだ磁性材料粉末（A）、もう一方は弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料（B）である。これら２つの磁性材料粉末を種々の組成比で混合した原料を用いて 5tonf/cm^2 までのプレス機で成型するも、いずれも２種の材料が独立した磁化反転挙動を示し、結果として、磁化曲線はスワン型を示すだけであった。そこで、さらなる圧力下でこの複合磁性材料を成型することで新規特性の獲得の可能性を昨年度検討した。高圧力の発生が可能な東教授が構築してきた超高圧加圧法（トライエンジニアリング社製 TRY-700）を利用することにより、5tonf/cm^2 では得られない磁気的な挙動を示す試料を得ることができた。１ＧＰａの圧力下において成形体を作製し、その成形体密度とともに、微細構造解析や磁気特性評価を行い、その相関を探ったところ、80vol%以上の高密度パッキングされた成型体であり、磁気的な挙動は、両磁性材料間に非常に強いスピンカップリングが発生した複合的なものであった。

今年度は、さらに圧力を高めた４ＧＰａで処理した試料の挙動を確認した。代表例として以下の図を示す。残念ながら、圧力を高めることによる１ＧＰａとの相違はなかった。

今後、高圧プレス処理前に簡易的な磁気配向工程を加え、磁気的な挙動への影響を検討する予定である。

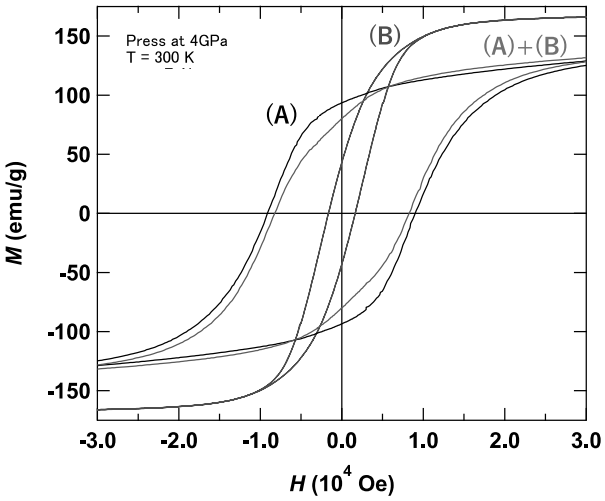


図　磁性粉末（A）、（B）及び（A）＋（B）複合原料の成型体の磁気曲線。

4　ま　と　め

5tonf/cm^{2}までのプレス圧では得られなかった複合磁性材料の圧力依存性を確認したが、１ＧＰａと４ＧＰａにて残念ながら相違はなかった。今後は、高圧プレス処理前に簡易的な磁気配向工程を加える検討を予定である。

透明低光弾性酸化物ガラスの電気伝導に関する研究

愛媛大学 大学院理工学研究科　斎藤 全

1　はじめに

今年度の新型コロナの感染拡大の影響で、当初予定していた題目の元で研究遂行ができなかったため、前年度の申請内容であるが、今年度に新たな成果を得た事柄について以下に記す。酸化物ガラスの光学機能性として、光透過性と屈折率性が代表的である。レンズ・フィルターのような光学素子では可視光域で無色透明で、かつ大きな屈折率を持つ酸化物ガラスが用いられる[1]。屈折率を大きくするためには、原子番号の大きなイオンをガラスに含有させることが有利であるが、そのようなイオンを含んだ酸化物ガラスは遷移元素、典型元素群を問わず可視光域に着色するケースがしばしばである。

2　研究目的

高屈折率酸化物ガラスとして、Bi^{3+}を高濃度に含有した酸化物ガラスが可視光域で着色する理由を考察するために、硬 X 線光電子分光、X 線吸収スペクトルを求めて、酸化物ガラス中のビスマスイオンの価数状態を調査した。比較のために、異なるガラス作製プロセスを経て合成した、可視光域で着色しない酸化物ガラスとビスマスイオンの価数状態を解析した。

3　研究成果

硬 X 線光電子分光スペクトルにおいて、着色したガラスでは Bi^{3+}だけではなく、ケイ酸塩ガラスでは Bi^{5+}が、ホウ酸塩、およびリン酸塩ガラスでは Bi^{5+}と Bi^{0}のイオン種が検出された。一方、着色しない酸化物ガラスにおいても、検出したイオンの種類は着色ガラスと同じであった。

酸化物ガラスの分光消衰係数を取得した結果、いずれの酸化物ガラスにおいても、光学バンドギャップは 3.3 eV より大きく、屈折率は 1.8 より大きいことが分かった。

着色したガラスは共通して～2.5－2.7 eV 帯に吸収ピークを有することに対して、着色しないガラスでは吸収帯は存在しない。Bi LIII-edge X 線吸収スペクトルについて、スペクトルの微分スペクトルと標準試料との差スペクトルの解析から、ビスマスイオンの平均価数は、着色の有無にかかわらず、+3 から+4 の間にある結果を得た。具体的には、ビスマスイオンの平均価数を評価した結果、ケイ酸塩、ホウ酸塩ガラスでは、標準試料である Bi_2O_3 結晶(+3)と大差がない一方で、リン酸塩ガラスでは大きく異なることが分かった。さらに、広域X線吸収スペクトルの解析から、ケイ酸塩、ホウ酸塩と比べて、リン酸塩中のビスマスイオン周囲の中距離構造が対応する結晶構造と異なることが示唆された。

4　まとめ

以上より、着色の理由は、Bi^{3+}–Bi^{5+}イオン間の電荷移動吸収によるもの、あるいは別機構として、酸化物ガラス中に存在する微粒子 Bi によるプラズモン吸収によるものと結論付けられる。

高力ボルト接合による山形鋼筋かい接合部耐力に関する載荷実験

愛知工業大学　薩川 恵一

1. はじめに

山形鋼筋かいの高力ボルト摩擦接合による接合部耐力の算出に際しては、文献[1]によれば突出脚の中で十分に応力が伝達されない部分を無効突出脚と定め、ボルト本数に応じて全断面積から無効部分を除外することで作用応力の有効断面積を評価している。また文献[2]では、作用応力方向のボルト本数以外にも多くの要因があることを明らかにして、精度の良い有効断面積の評価式を提案している。

本研究では､有限要素法を用いた数値解析を通して、作用軸力方向の山形鋼の面内応力度分布から筋かい接合部の最大耐力の推定することを目的とする。本報では、数値解析の妥当性を検証するために、山形鋼接合部の継ぎ手長さ及びへりあきを変数とした載荷実験を行う。

2. 実験計画

図1に試験体概要、表1に試験体一覧を示す。試験体は山形鋼の両端にガセットプレートを接合して構成されており、試験体は28体を用意した。実験対象となる摩擦接合面は、黒皮のままとし、高力ボルトはナット回転法により締め付けている。実験パラメータは、山形鋼の断面、高力ボルトの本数、ボルトピッチ、ボルト孔の位置である。実験で対象とする山形鋼は、L65x6、L75x6、L90x7の3つの断面として、同一ロットを使用している。ボルトピッチは、高力ボルトの呼び径に応じた最小ピッチ、標準ピッチ、標準ピッチの2倍の3種類として、ボルト孔の位置は、山形鋼の辺の半分の位置(*c*)及び山形鋼の突出脚側のフィレット部とワッシャーが干渉しないようにできるだけ突出脚側に近づけた位置(*ce*)の2種としている。

表 2 に山形鋼に用いた鋼材の JIS-5 号試験片による機械的性質をまとめ、図 2 に測定計画とともにセットアップを示す。試験体は一端のガセットプレートを反力治具に固定し、他端のガセットプレートを接続した試験機により、軸方向の引張力を与えることで行う。載荷は試験体上部に強制変形を与え、最大耐力を発揮してから、山形鋼のき裂が伸展などに伴って、耐力の低下が確認できるまで行った。実験中は試験機に内蔵されたロードセルにより軸方向力 *P* を得る。また、図 2 に示すように所定の位置にターゲットを設けて、計 8

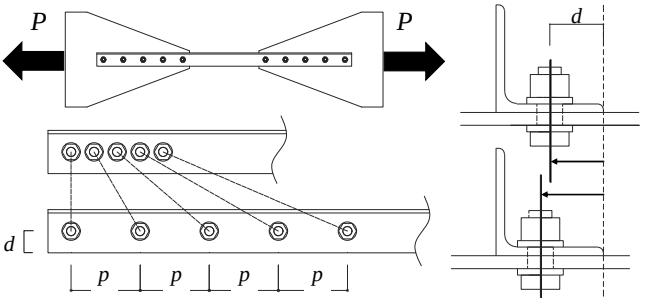


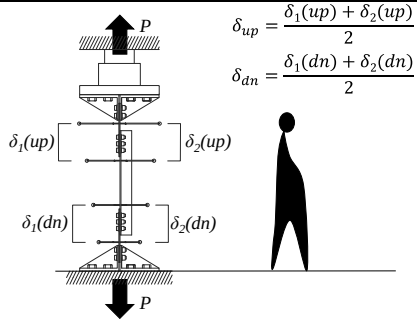
図 1　試験体概要

表 1　試験体一覧及び試験結果

試験体	*p* [mm]	*n*	*d* [mm]	*cPu* [kN]	*ePu* [kN]	*ePy* [kN]	試験体	*p* [mm]	*n*	*d* [mm]	*cPu* [kN]	*ePu* [kN]	*ePy* [kN]
L65-n3-p40-c	40	3	32.5	221	216	170	L65-n5-p40-c	40	5	32.5	255	250	165
L65-n3-p60-c	60			237	237	181	L65-n5-p60-c	60			264	265	172
L75-n3-p40-c	40		37.5	238	234	187	L75-n5-p40-c	40		37.5	268	253	197
L75-n3-p40-ce			44	279	291	190	L75-n5-p40-ce			44	302	304	200
L75-n3-p60-c	60		37.5	259	265	190	L75-n5-p60-c	60		37.5	284	286	205
L75-n3-p60-ce			44	290	308	187	L75-n5-p60-ce			44	311	315	204
L75-n3-p120-c	120		37.5	281	310	192	L75-n5-p120-c	120		37.5	300	321	207
L75-n3-p120-ce			44	302	322	195	L75-n5-p120-ce			44	319	329	210
L90-n3-p50-c	50		45	369	339	265	L90-n5-p50-c	50		45	415	367	284
L90-n3-p50-ce			53	430	416	267	L90-n5-p50-ce			53	466	433	290
L90-n3-p70-c	70		45	396	374	275	L90-n5-p70-c	70		45	435	406	295
L90-n3-p70-ce			53	444	441	271	L90-n5-p70-ce			53	476	453	293
L90-n3-p140-c	140		45	429	435	264	L90-n5-p140-c	140		45	460	450	304
L90-n3-p140-ce			53	462	456	270	L90-n5-p140-ce			53	490	465	301

表 2　機械的性質

鋼材	鋼種	σ_y [N/mm^2]	σ_u [N/mm^2]	*Y.R.* [%]	ε_u [%]
L65×6	SS400	334	462	72	27
L75×6		321	456	70	29
L90×7		379	476	80	30
ガセット		325	445	73	30
ガセット	SM490	401	548	73	25



$$\delta_{up} = \frac{\delta_1(up) + \delta_2(up)}{2}$$

$$\delta_{dn} = \frac{\delta_1(dn) + \delta_2(dn)}{2}$$

図 2　セットアップ

台のばね式変位計にて絶対変位を測定し、各計測区間の変位計の差分から上下接合部の変形 δ_{up}, δ_{dn} をそれぞれ得る。そして上下接合部のうち、いずれかで破断した一方を変形 δ とする。

3. 実験結果

図 3 に載荷実験の一例として､山形鋼 L90×7､L75×6、L65×6 のボルト 3 本の荷重変形関係を示す。各図中の○印は降伏耐力、●印は最大耐力を示す。また、荷重変形関係は、高力ボルト摩擦接合部のすべりによる変形進行を除去しており、降伏耐力は初期剛性と二次剛性(2mm 変形時の接線剛性)の交点として評価している。表 1 に最大耐力の実験値(*ePu*)と文献 [2]の評価式から得られる有効断面積を用いた計算値（*cPu*）、降伏耐力(*ePy*)をまとめた実験結果一覧を示す｡ボルト 3 本の時、最大耐力は継ぎ手長さが増加することにより大幅に上昇するが、ボルト 5 本の時は大幅な耐力上昇が見込めない。また、へりあきを広く取ると、耐力は上昇するが、ボルトピッチ、ボルト本数の増加に伴い、耐力が上昇しづらくなる傾向にある。

図 4 に山形鋼 L65×6、L75×6、L90×7 の有効断面率を左から順に示す。●印は n3-c、○印は n3-ce、●印は n5-c、○印は n5-ce の実験値から得られる有効断面率を示す｡破線(n3、n5)は文献 [1]から得られる有効断面率を示す。文献 [2] では、実験値から得られる有効断面率は最小ピッチ、標準ピッチ、標準ピッチの 2 倍のピッチ全てにおいて良い対応を示しているのに対し、文献 [1] では最小ピッチでのみ小さい値が出る結果となった。

4. まとめ

本報では、山形鋼筋かいの載荷実験結果について示した。

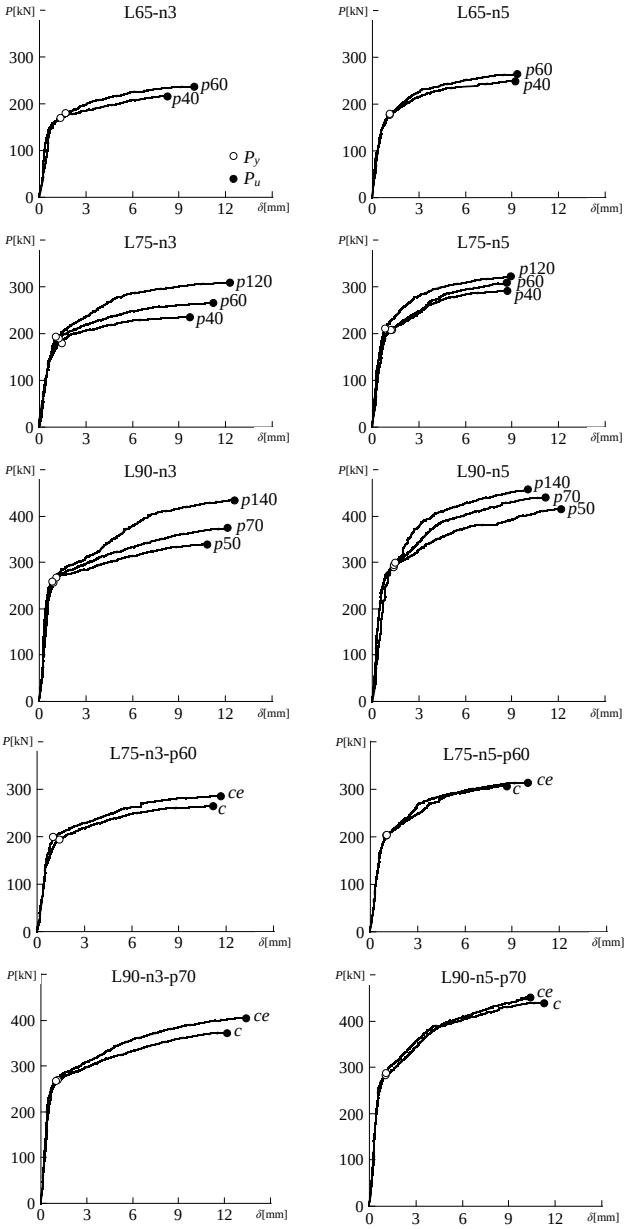


図 3　荷重変形関係

参考文献

1) 日本建築学会, 鋼構造接合部設計指針, 第 3 版, 第 5 刷, 2017.2

2) 日本建築学会, 高力ボルト接合設計施工ガイドブック, 第 2 版, p .45, 2016.5

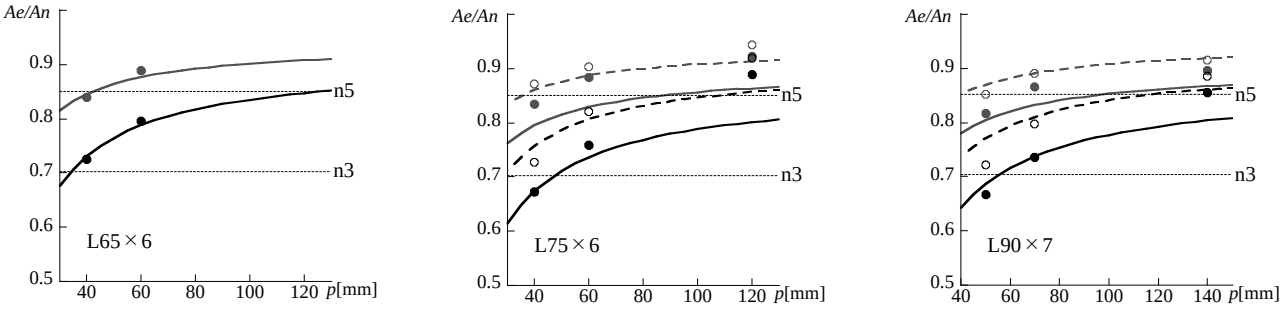


図 4　有効断面率

α-Ti における格子間原子拡散の第一原理計算

接合科学研究所　設樂　一希

1　はじめに

Ti は高比強度，高い生体親和性を有しており，航空機用部材や医療機器などに利用されている．高強度化のために他の元素と合金化がなされているが，酸素や窒素などの格子間固溶する軽元素は脆化を招くとして混入が制限されてきた．しかしながら昨今，粉末冶金法によりこれらの酸素や窒素を均一固溶させることで，高強度・高延性を両立さできることが報告された．一方，金属中の微量軽元素は実験では検出，分析が困難であることが多く，本プロセスの設計においては軽元素の Ti 格子内や界面での拡散挙動の理解が望まれている．

2　研究目的

本研究では，粉末冶金プロセスの設計に必要不可欠なこれらの軽元素の拡散挙動を第一原理計算により原子レベルで明らかにし，優れた機械特性を有する軽元素固溶型 Ti 合金の設計指針を得ることを目的とする．

3　研究成果

結果の一例として，軽元素のうち酸素の拡散挙動について述べる．得られた酸素の安定および準安定サイトとその形成エネルギーを基に拡散経路を構築し，遷移エネルギーを算出した結果を図１に示す．最も低い遷移エネルギーは 2.0 eV であり，この値は実験報告値とよく一致する．固溶酸素は八面体孔サイトから，六面体孔もしくは Non-basal crowdion サイトを経由して長距離拡散することを明らかにした．他の格子間元素についても同様の解析を行い，図２に示すような長距離拡散経路を得た．三次元的な八面体孔-六面体孔サイトの拡散の他，一部の元素では一次元・二次元的な異方性を示す拡散経路が得られた．これらの経路について電子状態の比較を行った結果，遷移状態での Ti と固溶原子との電子

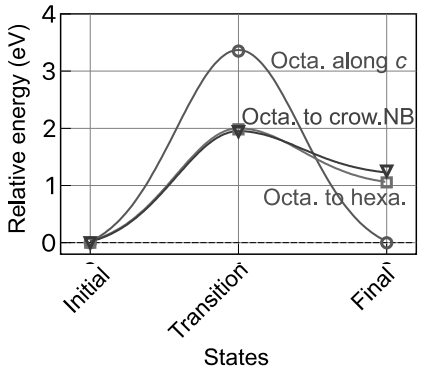


図１．固溶酸素原子の各拡散パスの遷移エネルギー

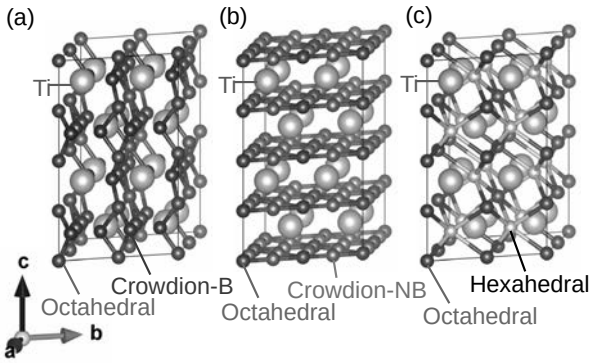


図２．得られた最安定拡散経路．(a) 八面体孔-Basal crowdion，(b) 八面体孔-Non basal crowdion，(c)八面体孔-六面体孔サイト間．

の授受が活性化エネルギーに大きく影響することを示した.

4　ま　と　め

第一原理計算を用いて，α-Ti 結晶構造中での軽元素の安定サイトおよび拡散メカニズムを明らかにした．遷移状態での Ti と固溶原子との電子の授受が拡散の活性化エネルギーに大きく影響することを明らかにした．来年度は，今回明らかにした活性化エネルギー変化の要因に基づき，界面構造における軽元素拡散のメカニズムについて調査する.

酸素フリー窒化ケイ素焼結体の熱的および力学特性評価

宇部工業高等専門学校　機械工学科　　篠田　豊

1　はじめに

半導体実装用の基板として、放熱性の優れたファインセラミックス部材が求められている。放熱基板としては熱伝導率が良好な窒化アルミニウム(AlN)セラミックス(～150W/(m・k))が広く用いられている。しかしながら、窒化アルミニウムの熱伝導率は、温度の上昇と共に大きく低下することが知られている。今後、電力の変換と制御を行うパワーモジュールの出力が高まるにつれ、より高い熱伝導率を有し、回路基板の温度上昇の影響を受け難い基板材料が強く要求される。β窒化ケイ素(Si3N4)の理論熱伝導率は *a* 軸, *c* 軸方向でそれぞれ 170, 450W/(m・k)で、多結晶体においても 200W/(m・k)を超えると予測されるが、市販の窒化ケイ素セラミックスでは焼結助剤として用いられる酸化物により粒界ガラス相が形成される影響で、その熱伝導率は～30W/(m・k)程度と大幅に低下する。

2　研究目的

本研究では、焼結助剤を用いずに緻密化させた高純度窒化ケイ素セラミックスを開発し、熱的特性と機械特性の評価を行う。また、シリカ添加量を制御することで酸素フリー状態の窒化ケイ素焼結体の熱的、機械的特性を予測することを目的とする。

3　研究成果

助剤を添加することなく窒化ケイ素セラミックスを緻密化させるために、熱間等方加圧加工(HIP)を行った。宇部興産製のα窒化ケイ素粉末(E-10)を用い、窒化ケイ素一軸成形体に窒化ホウ素(BN)コーティングを施しガラスカプセル封入を行った。ガラスカプセルはアルゴンガス媒体中で 2000℃、200MPa, 3h 保持の条件で HIP 処理が施された。酸素含有量の影響を調べるために、SiO2 粉末を 0, 3, 6wt％添加した３種類の焼結体を用意した。焼結体の酸素含有量を酸素窒素分析装置により分析した。微細組織は XRD 測定及び SEM 観察により評価した。焼結体の硬さと破壊靭性値をビッカース硬さ試験により、9.8N の荷重で測定した。

助剤無添加 HIP 焼結により、酸素含有量の異なる３種類の焼結体を作製することに成功した。Fig.1 に示すように助剤無添加で緻密な焼結体が得られた。粒子形状が丸みを帯びていることから、窒化ケイ素粒子はシリカガラス相と良好な濡れ性を示していることが伺える。また、六方晶窒化ケイ素には低温安定相のα型と高温安定相のβ型が存在するが、XRD 分析の結果、焼結体は熱伝導率の良好なβ型が支配的であった。

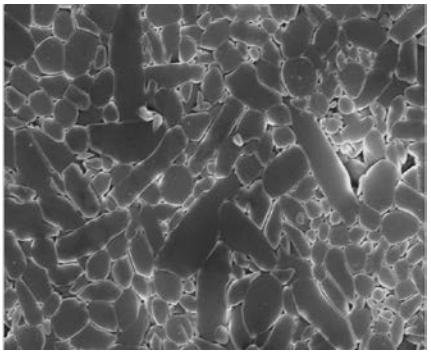


Fig.1 SEM image of HIPed no additive Si3N4 ceramics (0%SiO2).

Fig.2 に示すように、シリカ添加量と共に酸素含有量が直線的に変化し、シリカ無添加の試料においても、およそ 1.6wt%の酸素が焼結体中に存在することが明らかとなった。これは、Si3N4 原料粉末や BN 粉末の表面酸化による不純物酸素が混入した影響であると考えられる。ただし、酸化物助剤を添

加した一般の窒化ケイ素セラミックスに比べて酸素含有量を1/4程度に抑えることに成功した。

Fig.3 に酸素含有量と硬さ、ならびに破壊靭性値の関係を示す。上述のように、含有酸素はシリカガラスの状態で焼結体中に存在すると考えられる。酸素含有量の増加とともに、硬さは低下し、破壊靭性値はわずかに増加することが分かる。エンジニアリングセラミックスである一般の窒化ケイ素セラミックスと比べると、靭性が著しく低いことが分かる。これは、助剤添加窒化ケイ素セラミックス中の粒界ガラス相が高靭性化に大きく寄与していることを示している。また、今回の焼結体中にはシリカガラスが 4〜14vol%程度の割合で含まれる。市販の窒化ケイ素セラミックス中のガラス相は 15〜20vol%で且つ、シリカガラスが他の多元系のガラスと比べて比較的硬いにもかかわらず、HIP 焼結体の硬さは市販品と同等レベルであった。また、酸素量と力学特性の相関関係から酸素含有量をこれ以上減らしても、力学特性の大きな変化は期待されないことがわかる。しかしながら、従来の AlN 放熱基板と比べると、硬さ、破壊靭性ともに劣るものではなく、強度面での信頼性については大きな問題がないと考えられる。そのため、室温で AlN 程度の熱伝導率を実現できれば、温度依存性の点で優位性を担保することができる。HIP 焼結窒化ケイ素の熱伝導率は、今後レーザーフラッシュ式熱伝導率測定装置を用いて明らかにしていく予定である。

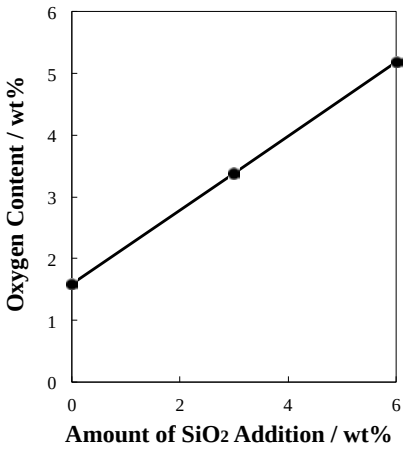


Fig.2 Oxygen contents of the HIPed Si3N4 ceramics.

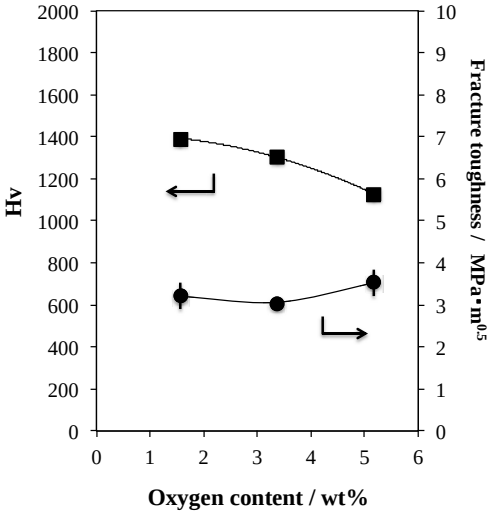


Fig.3 Oxygen contents *vs* hardness and fracture toughness.

今後の展望

HIP 焼結では原料粉末中の不純物酸素がガラスカプセルに密封された状態で、焼結体中に残留するため、ホットプレス焼結や、放電プラズマ焼結法を用いて、より酸素量の少ない焼結体の作製を試みる。それにより、窒化ケイ素セラミックスの熱伝導率に及ぼす要因について、粒界ガラス相と粒内固溶酸素の影響を明確に分離し、熱伝導率向上のための指針を得ることを目指す。また、窒化ケイ素の熱伝導率は結晶方位依存性が大きいため、配向制御によって高熱伝導率を引き出す試みも行いたいと思う。

実測データを用いた各種建築物の減衰モデルに関する研究

徳島大学　白山 敦子

1　はじめに

建築物における耐震設計や耐風設計において、減衰は建物応答に大きな影響を及ぼす重要な要因であるにもかかわらず、今なお、不明な点が多く残されている。実際の設計において、減衰モデルや減衰定数は、構造種別毎に慣用的なモデルや値が採用されることが多く、その値も概ね類似したものが使用されている。通常、耐震(制振構造を含む)建物の動的設計を行う場合には、既往の地震観測記録や模擬地震動を用いて検討を進める場合が多い。一般的に、建物の内部粘性減衰の設定は、慣例的に 2～3%の減衰定数を想定して、剛性比例型減衰やレーリー型減衰を採用している。しかしながら、この内部粘性減衰は、建物の骨組や外装材、積載物による摩擦からの減衰と地盤との動的相互作用効果から得られる減衰に大別されるものの、解明されていない事象も多いため、簡易的に内部粘性減衰として一括評価されているのが現状である。そこで、本研究では、全次数に対するモード減衰を摩擦によるもの、地盤との動的相互作用による減衰をスウェイ・ロッキングばねとして分別評価し、それらのモデルと同等の応答が得られる基礎固定系建物の減衰モデルと減衰定数を探索・抽出する。

2　研究方法

検討方法は次の手順による。初めに、動的相互作用モデルの検討を行う。次に、基礎固定系モデルの内部粘性減衰を、剛性比例型減衰、レーリー型減衰、質量比例型減衰としたモデルについて、1 次モードの減衰定数を変化させた時刻歴応答解析を行い、動的相互作用モデルにおける結果との一致の度合いを評価する。

検討対象となる上部構造モデルには、平面形状が 40m×40m、各層の階高が 3.5m である 5 層の鉄骨造建物を想定する。各層の単位面積当たりの重量は事務所程度とした 8kN/m^2 とし、基礎重量はその 1.5 倍と仮定した。層剛性は A_i 分布に比例した 1 次固有周期が A_i 分布の算定式で使用する値と一致する剛性分布を設定している。上部構造モデルの内部粘性減衰はモード減衰とし、各自モードに対して減衰定数 0.01 とした。

動的相互作用効果については、基礎固定系モデル（動的相互作用を考慮しないモデル）とスウェイ・ロッキングばね（以下、SR ばね）を考慮したモデル（SR モデル）について検討する。SR ばねには D.G.C.理論を採用し、SR ばねを考慮した時の振動系の 1 次固有周期から地盤ばねを設定する。地盤のせん断弾性波速度が V_S=400m/s，300m/s，200m/s，100m/s について検討を行う。

解析に用いた地震波は、解放工学的基盤上での神戸位相、八戸位相、乱数位相の告示波 3 波とした。

応答解析結果は、基礎固定モデルの減衰定数を 0.01 から 0.005 刻みで変化させ、SR モデルの応答値に対して、最大応答層せん断力係数が後述の評価範囲となるように評価している。減衰は剛性比例型、レーリー型、質量比例型のそれぞれについて検討した。

応答値と減衰定数の評価は図 1 に示す通り、地盤のせん断弾性波速度ごとに、以下の手順で行った。

① SR モデルの最大応答層せん断力係数を求める。

② 基礎固定モデルの最大応答層せん断力係数を求める。

③ ①と②の最大応答層せん断力係数の高さ方向の分布に、おける相関係数 β を求める。

④ ①と②のベースシャー係数の差分値 α を求める。

⑤ α と β を乗じて γ を求める。この γ を一致係数と定義する。

⑥ 一致係数 γ が最も高い数値となる減衰定数が、本検討で求める減衰定数である。

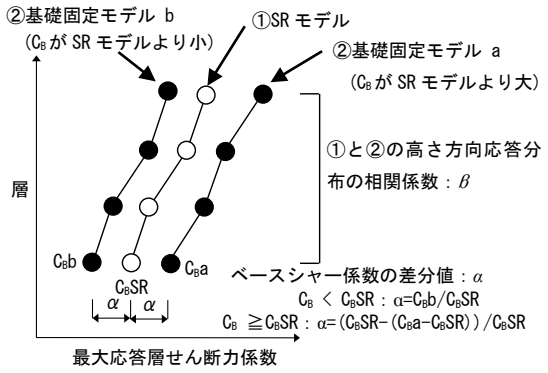


図 1　一致係数 γ の定義

3　研究成果

表 1 に 5 層モデルの基礎固定時の固有周期と各減衰モデルにおける各モード減衰定数の 1 次減衰定数に対する比を、図 1 に刺激関数図をそれぞれ示す。なお、1 次減衰定数は後述する図 3 の図中に掲載している。

表 1　固有周期とモード減衰定数の比

		1次	2次	3次	4次	5次
固有周期 (s)		0.563	0.224	0.143	0.106	0.085
hi / h1	剛性比例	—	2.517	3.943	5.294	6.646
	レーリー	—	1.000	1.303	1.641	1.997
	質量比例	—	0.397	0.254	0.189	0.150

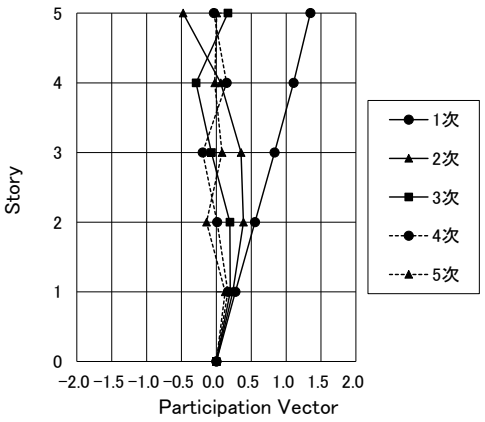
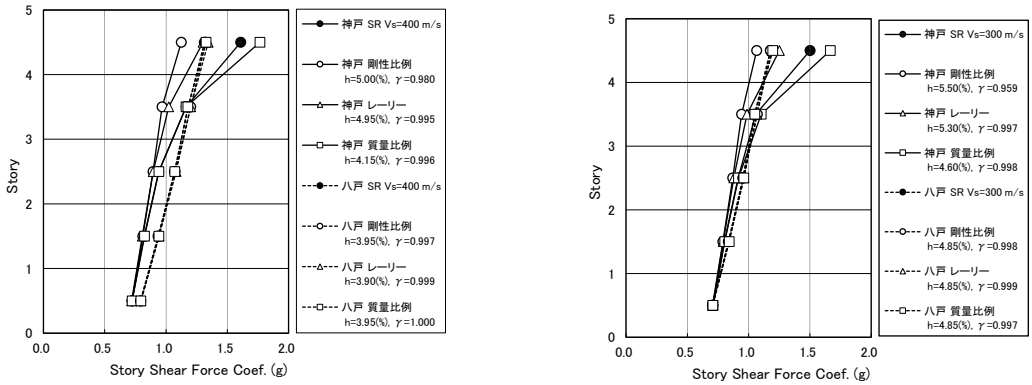


図 2　刺激関数

図 3(a)～(d)に V_S=400 m/s，300 m/s，200 m/s，100m/s の各減衰モデルにおいて γ が最も 1 に近い値となる減衰定数における最大応答層せん断力係数を示し、図 4(a)～(d)に減衰定数を横軸とし、減衰定数を 2%から 14%まで 2%ごとにプロットした γ を示す。図 4 の各入力地震動における最大値が図 3 の図中に記載した γ の値に近く、図 4 の γ が最大となる減衰定数が図 3 の図中に記載した減衰定数に近い値となっている。

Vs=400m/s での減衰定数は 4～5%程度であり、一致係数はほぼ 1.0 となっている。*Vs*=300m/s では、減衰定数は 4.5～5.5%程度、*Vs*=200m/s では 6 .0～6.8%、*Vs*=100m/s では 9.0～12.0%程度である。



(a) Vs=400m/s　(b) Vs=300m/s

(c) Vs=200m/s　(d) Vs=100m/s

図 3　最大応答せん断力係数

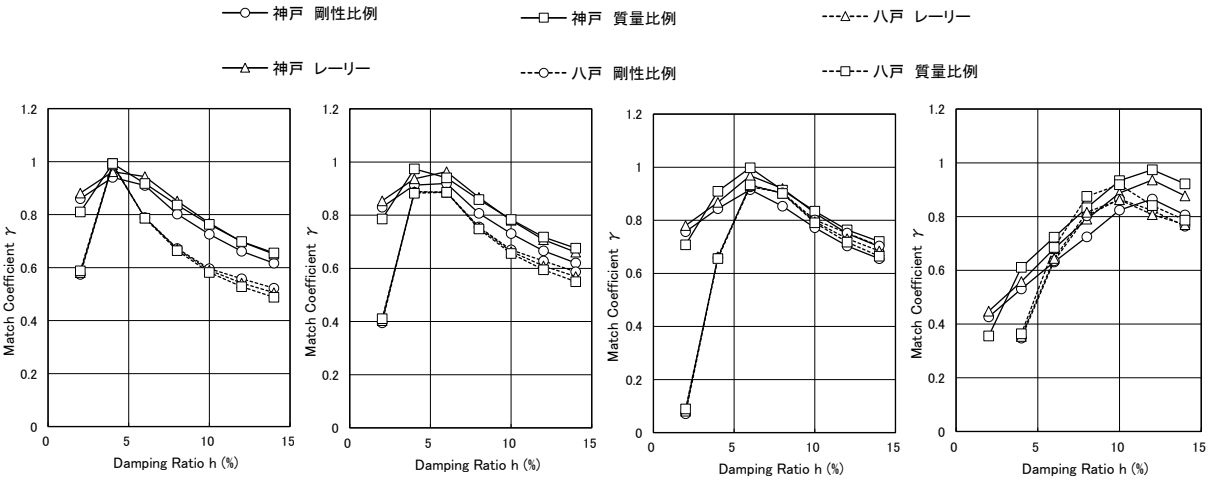


図 4　一致係数 γ

4　ま と め

本検討では、減衰モデルに依存せず、基礎固定時に設定した粘性減衰定数により応答値が決定する傾向にある。したがって、5 層モデルのような 1 次モードが支配的な低層建物では、応答解析を行う際に、1 次の減衰定数を適正に設定することで、高次モードの影響を受けることなく、地盤の動的相互作用を考慮した応答値が簡易的にある程度の精度の下で求めることができるものと考える。

キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発

大阪大学大学院基礎工学研究科　新谷 亮

1　はじめに

熱や光、電圧などによって導電性が制御される半導体は現代社会において欠かすことのできない材料であり、従来のシリコンに代表される無機半導体に加えて、柔軟性や軽量性に優れた有機半導体に関する研究も盛んに行われている。一般に、これらの材料が分子集合体としてのバルクでの機能発現であるのに対し、近年注目されているナノテクノロジーの大きな進歩を可能にするためには単分子デバイスの構築が重要であり、単分子レベルでの導電性の発現・制御に関する研究・開発が必要である。これまでに代表者は、独自の合成手法によって新しいπ共役有機化合物であるキノイド型縮環オリゴシロールの効率的な合成に成功しており、得られる化合物はいずれも空気下非常に安定で、電気化学測定において可逆な酸化還元挙動を示すことも見出している。この知見に基づき、2017 年度より研究所の真島豊教授との共同研究によって、分子構造を精密に制御した単分子有機材料を新規に構築し、無電解金めっき白金ナノギャップ電極を用いたデバイスの作製および動作測定を行うことで、それらの様々な条件下での導電性に関する特性を調査している。

2　研究目的

単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、様々なπ共役有機化合物の利用が検討されている。しかしながら、多くのπ共役有機化合物は、空気への曝露や電荷の変化に伴って分解してしまうため、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスを構築するには、安定性に優れたπ共役有機化合物の開発・利用が必要である。このような背景のもと、本共同研究では、代表者が最近開発した新しい有機合成の手法を用いて、精密に構造制御された新規高安定性単分子有機材料を創出し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。これまでの検討により、シロール部位を 2 つあるいは 4 つもつ化合物を用いたデバイスが低温下において単分子トランジスタとして機能することを見出しており、測定結果をフィードバックした新たな分子設計による新たな化合物合成とそれを用いたデバイスの導電性測定を通じて、分子構造とその性質との関係を明らかにするとともに、優れた単分子有機半導体開発を目指す。

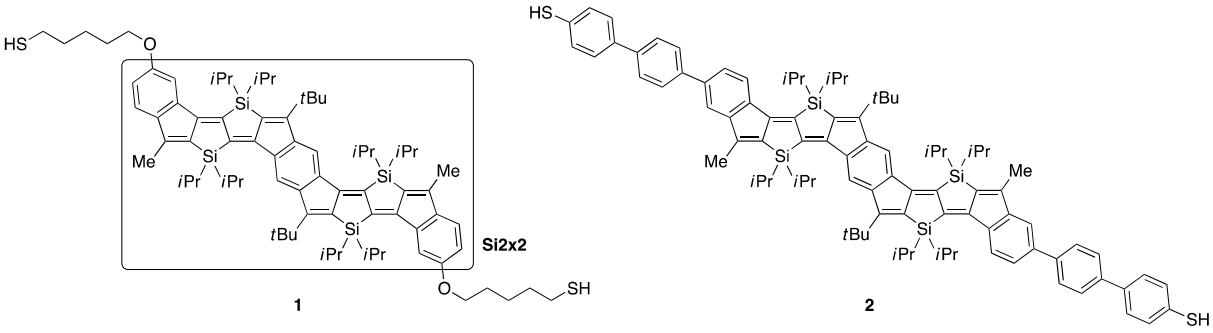
3　研究成果

これまで、π共役化合物 **Si2x2** の両端にアルキル鎖を介してチオール部位をもたせた分子 **1** を用い、これでナノギャップ電極間を架橋したデバイスが、低温下（9 K）において最高で μA オーダーに迫る電流値を示すとともに、室温においてもゲート変調可能な動作を示す結果も得られていた。しかしながら、その再現性には問題があり、有機分子で電極間を架橋する効率の向上が求められていた。

そこで、従来のシングルナノギャップ電極に変えて、シリコン基板に 80〜400 の電極対をもたせ、基板下からゲート変調をかけるボトムゲート式アレー型ナノギャップ電極を用いたデバイスを作製す

ることで、基質となる有機分子が電極に接着したデバイス収率の飛躍的な向上を目指した。実際に、このアプローチで上記の分子 **1** を基質に用いたアレー型デバイスを作製することで、ゲート変調が高い確率で確認されることを見出した。ただ現在のところ、高い電流値の再現までは至っておらず、電極の両側を有機分子が架橋したデバイス作製のさらなる高効率化が必要であると考えられる。

以上の結果を踏まえて、用いる有機分子のデザインを変更し、アルキル鎖の柔軟性を解消して分子長を明確に固定化することが可能なビフェニル鎖を介してチオール部位を導入した分子 **2** を新たに合成した。この分子がアレー型ナノギャップ電極間を（複数箇所で）架橋できれば、電子の共鳴トンネルによって μA オーダーの電流値を示す高速トランジスタの実現が可能になると期待される。



4　ま　と　め

今年度の共同研究により、これまでのシングルナノギャップ電極をアレー型ナノギャップ電極に置き換えることでデバイス作製効率の向上と安定動作の再現性向上が可能になることを見出した。今後は、上記の分子 **2** に加えて **Si2x2** とチオール部位との間のベンゼン環数を変えた化合物群を中心に検討し、それらのデバイス特性の変化を調べることで構造－物性相関を明らかにするとともに、有用性の高い単分子電子デバイスの開発を目指す予定である。

鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響

室蘭工業大学　髙瀬 裕也

1　はじめに

鉄筋コンクリート構造物において，部材と部材の接合に様々なタイプのアンカー筋が使用される。**図 1** に，アンカー筋の適用例を示すが，鉄骨柱の柱脚やプレキャスト部材の接合では，コンクリートの打設前に，アンカー筋を埋設する先付けアンカーが，また耐震補強のような，既存構造部材に新設部材を接合する場合には，あと施工アンカーが使用される。地震時には，これらのアンカー筋を介して，せん断応力が伝達する。

先付けアンカーとあと施工アンカーでは，定着方法が構造的に大きく異なるが，この違いを考慮してダウエル効果を評価した研究例はないようである。

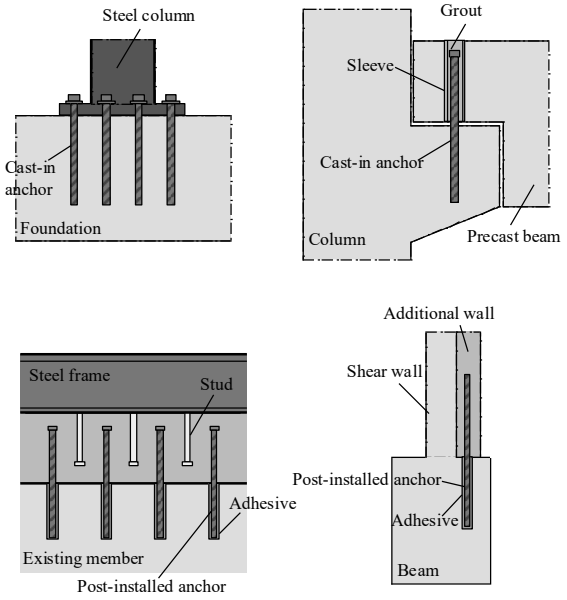


図 1　アンカー筋の適用例

2　研究目的

昨年度，定着方法が異なるアンカー筋のダウエル効果を検証するため，3 タイプの定着方法を対象にアンカー筋のせん断加力実験を実施した [1)]。本研究では，これらの実験結果を定量的に評価できるよう，著者が既発表論文で構築した力学モデル [2)]を改良し，実験値の再現を試みる。

表 1　試験体パラメータ

試験体名	定着	r_n	f_c	f_g	f_y
CaD16-10-000	異形筋先付	0.00	23.4	66.7	376
CaD16-10-033		0.33	23.4	66.7	376
CaD16-10-066		0.66	23.4	66.7	376
CaR16-10-000	丸鋼先付	0.00	23.4	66.7	427
CaR16-10-033		0.33	23.4	66.7	427
EpD16-10-000	異形筋あと施工	0.00	26.9	67.8	376
EpD16-10-033		0.33	26.9	67.8	376
EpD16-10-066		0.66	26.9	67.8	376

r_n：引張応力比，　f_c,f_g：コンクリート，グラウトの圧縮強度 (N/mm^2)，　f_y：アンカー筋降伏強度(N/mm^2)

3　研究成果

3．1　実験概要

表 1 に試験パラメータの一覧を示す。本実験は，定着方法の違いを主なパラメータとし，①異形筋先付アンカー，②丸鋼先付アンカー，③異形筋あと施工アンカーの 3 タイプを用意した。さらに，組み合わせ応力下の挙動を検証するため，引張応力比（アンカー筋の降伏強度に対する，引張応力の比率）をパラメータとし，全 8 体の実験を実施した。アンカー筋径 d_a および有効埋め込み深さは全て同じであり，それぞれ 16 mm と $10d_a$ (160mm)である。あと施工アンカーの穿孔径は 22mm である。加力方法など，その他の詳細は既発表論文 [1)]を参照されたい。

3．2　力学モデルの概要と支圧抵抗機構の修整

著者らが提案するダウエルモデル [2)]は，下式により記述される。

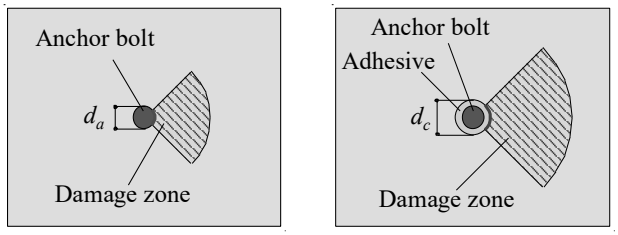
$$q_0 = q_S + q_B + q_T^S \tag{1}$$

$$Q = \sqrt[\alpha]{1-(T/T_a)^\alpha} \times q_0 \tag{2}$$

q_0は引張応力が 0 の時のせん断力, q_sは塑性ヒンジ点の曲げ抵抗によって生じるせん断力，q_Bは支圧抵抗によるせん断力，$q_T{}^S$はカテナリー効果によって生じるせん断力である。また，引張応力下のせん断力 Q は式(2)より算出され，本モデルではα = 1.5 に設定される。また T/T_aは，引張応力比と同一の値となる。

ここで, 定着方法の違いを考慮するため，q_Bおよび$q_T{}^S$を再検討する。q_Bは以下のように表される。

$$q_B = \frac{\pi\phi}{2}\int_0^{L_h}\sigma_b(x)dx \tag{3}$$



(a) 先付けアンカー　　(b) あと施工アンカー

図 2　支圧応力場

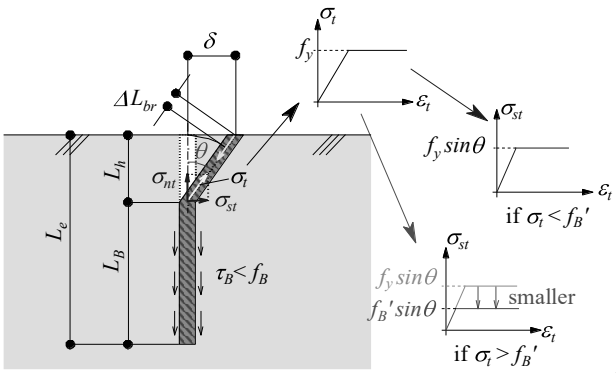


図 3　カテナリー効果の概念図

L_hは塑性ヒンジ点の深さ，$\sigma_b(x)$は接合面から深さ x の位置の支圧応力度である。**図 2** に支圧応力場の概念図を示す。支圧抵抗はアンカー筋の側面から，加力方向に向かって扇状に広がると推量される。この支圧応力を担う側面積を算出するのにϕを使用し, これまではアンカー筋径 d_a の値を代入していた[2)]。しかし昨年度の実験より，あと施工アンカーの方が先付アンカーよりもせん断力が大きかったため，次のように修整する。すなわち，先付アンカーの場合はこれまでと同様に d_a を用いるが，あと施工アンカーの場合はアンカー筋の周りに接着剤の層が存在することから穿孔径 d_c を採用する。

３．３　付着特性の力学モデルへの導入

図 3 にカテナリー効果の概念図を示す。アンカー筋にせん断力が加わると, 塑性ヒンジ点が形成され, これを軸としてアンカー筋が折れ曲がることにより，せん断変位の進展とともに斜め方向にアンカー筋が伸び, 引張応力σ_tが生じる。これによってせん断抵抗するメカニズムが, カテナリー効果と呼ばれる。ここで，σ_tの鉛直成分σ_{nt}に着目する。このσ_{nt}に対しては，塑性ヒンジ点より下部のアンカー筋の付着応力τ_Bにより抵抗する。当然，τ_Bは定着部の付着強度よりも小さくなる必要があり，下式が導かれる。

$$\tau_B = \frac{d_a\sigma_{nt}}{4L_B} \le f_B \tag{4}$$

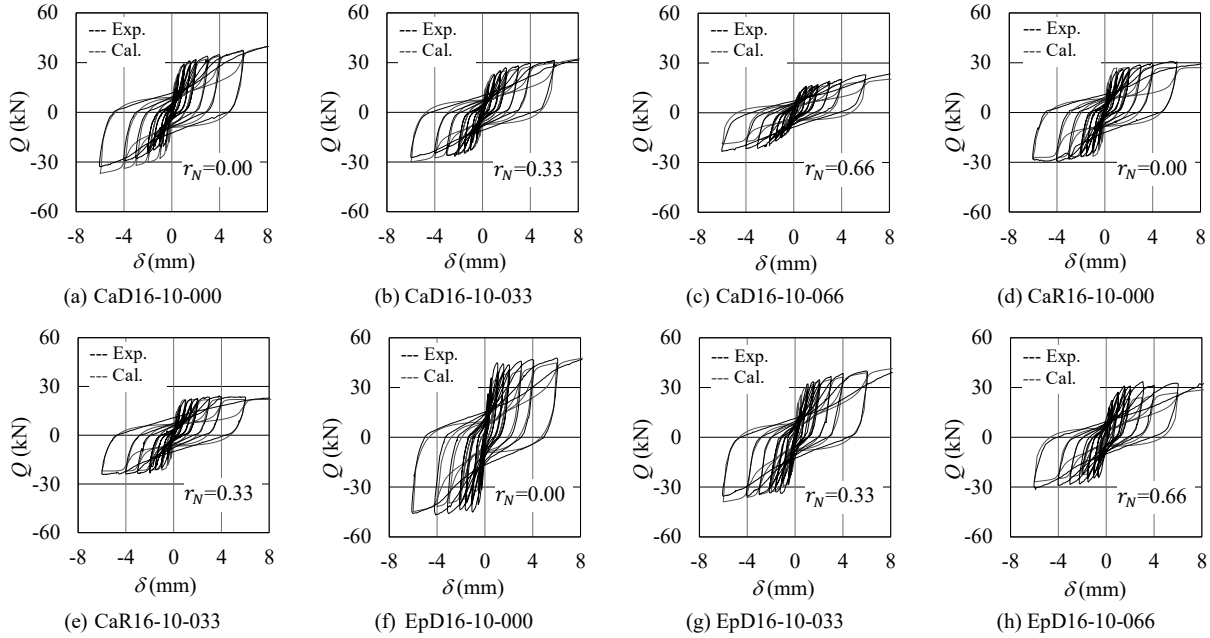
さらに，式(4)はσ_t(**図 3** より，$\sigma_{nt} = \sigma_t \cos\theta$)を用いて次式のように変換される。

$$\sigma_t \le \frac{4L_B}{d_a\cos\theta} f_B \tag{5}$$

つまり，式(5)を本モデルに適用することで，カテナリー効果によるσ_tの上限値を，付着強度 f_B によって考慮することできる。

３．４　修整モデルによる実験結果の再現精度

図 4 に実験値と修整モデルを比較した結果を示す。同図を観察すると，(h)についてはやや解析値が実験値を下回るが，その他の試験体においては，概ね良好に実験結果を再現できている。したがって，本研究では，3. 2 節および 3. 3 節で述べたように，定着部の違いを考慮するために，q_B および $q_T{}^S$ に修整を加えたが，これにより適切に定着方法の違いを考慮することができたと判断される。



(a) CaD16-10-000　(b) CaD16-10-033　(c) CaD16-10-066　(d) CaR16-10-000

(e) CaR16-10-033　(f) EpD16-10-000　(g) EpD16-10-033　(h) EpD16-10-066

図 4　実験値と修整モデルの比較

４　ま　と　め

本研究では，付着特性の異なるアンカー筋のダウエル効果を評価するため，既往の力学モデルの支圧抵抗領域とカテナリー効果の項を修正した。これにより実験結果を概ね良好に再現できた。

参考文献

1) 菊地成美，松永健也，窪田凌平，高瀬裕也：付着特性の違いと多数回繰り返しせん断荷重がアンカー筋の力学挙動に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.42, No.2, pp.865-870, 2020
2) Takase, Y.: Testing and modeling of dowel action for a post-installed anchor subjected to combined shear force and tensile force, Engineering structures, Vol.195, pp.551-558, 2019

メタン選択酸化反応用触媒の開発

東京大学大学院工学系研究科　高鍋和広

1　はじめに

世界のエネルギー需要が年々増大している昨今、化石資源を益々有効利用する努力が必要となっている。天然ガスの主成分であるメタンを、一段で直接化成品に転換する反応が可能になることは、化石資源の有効利用の観点から大変重要である。メタンが有する４つの炭素―水素の結合のうち一つのみを選択的に酸化的解離する反応が可能になると、様々な有用な生成物の直接合成が可能になる。このメタンの選択酸化を酸素を用いて高収率で行うプロセスが出来れば格段にエネルギー消費を抑えることができる。そのような画期的な触媒の研究は多くされてきているが、依然実用化に至るまでの触媒開発には至っていない。

2　研究目的

化学的に安定なメタンを転換する反応には、一般的に高温で安定な触媒が必要となる。メタンが有する４つの炭素―水素の結合のうち一つのみを選択的に酸化的解離する反応が可能になると、様々な有用な生成物の直接合成が可能になる。そのような高温で安定で高い表面積を保ち、高い選択性を有する触媒の開発を本研究の目的とする。メタンからメタノールなどの含酸素化合物や、エチレンなどのC2以上の炭化水素の生成を目指す。

3　研究成果

様々な触媒を試験した結果 K_2WO_4/SiO_2 触媒が高 OCM 選択性を示すことが分かってきた。その中で速度論解析により反応物への水添加が酸素雰囲気下、反応速度および選択率を向上させることが分かってきた。Near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy を用いて K 種が過酸化物になっていることを突き止めた。それがその過酸化物は CH_4 を活性化するのではなく H_2O を活性化して OH ラジカルを発生、カップリング反応に選択的な反応経路を創出していることを見出した。

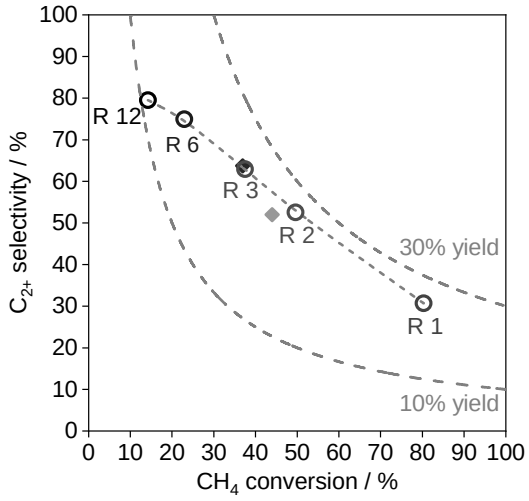


Fig. 1. C_2 selectivity (a) and yield (b) of OCM reaction with K_2WO_4/SiO_2 under different CH_4/O_2 ratios (0.8 g, 850 °C, CH_4 10 kPa, O_2 0.83 – 10 kPa, H_2O 1.7 kPa, total pressure 101 kPa, Ar balance).

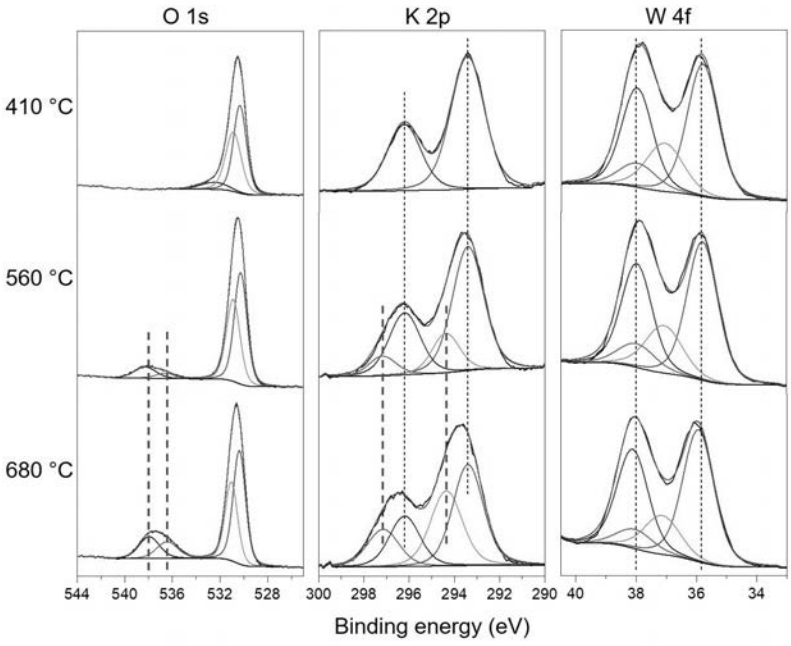


Fig. 2. X-ray photoemission features of O 1s, K 2p, and W 4f electrons of K_2WO_4/SiO_2 under gas atmosphere of 13 Pa O_2 and 410 - 680 °C.

4 ま と め

フロンティア研究所（鎌田慶吾准教授）とのディスカッションを通じ、WO_3 の特殊な反応性について議論することができ、材料と反応機構の深度な理解につながった。今後も更なる触媒開発につながるよう、マテリアルと情報の双方の情報交換が必要となる。

負熱膨張性微粒子による熱膨張制御技術の開発

名古屋大学　竹中康司

1　はじめに

産業技術の高度な発達により、固体材料の熱膨張制御が強く望まれており、そのため材料の熱膨張を制御できる、「温めると縮む」負熱膨張材料に強い関心が集まっている。とりわけ、微細化、高集積化が進む電子デバイス分野では、3 次元集積回路 (3DIC) のアンダーフィルに代表されるように、マイクロメートルレベルの局所領域の熱膨張制御が求められている。そのためには熱膨張抑制剤粒子をサブミクロン以下の微粒子にすることが必要である。本研究は、研究代表者がこれまでに開発したマンガン窒化物 $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ や β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$、硫化サマリウム $Sm_{1-x}Y_xS$ といった巨大負熱膨張材料の微粒子をエポキシ等の樹脂材料と複合化する技術を開発し、電子デバイスはじめ、産業の広い分野に存在する局所領域の熱膨張制御の強い要望に応えることを目的とする。

2　研究目的

これまで開発されてきた負熱膨張材料の多くが、微粒径にすることで、バルク体での負熱膨張特性が損なわれてしまうと報告されている。もちろん、その原因については材料ごとに異なる事情があるが、粉砕の場合に導入される欠陥や歪み、そもそも磁性などの物性が粒径に本質的に依存することなどが議論されている。マンガン窒化物の場合は、3 μm 程度以下になると負熱膨張の特性が影響を受けることが知られている。研究代表者を中心とするグループでは、マンガン窒化物における機能劣化は、粉砕の際に導入される格子歪みが原因であることを突き止め、さらに、粉砕後に低温・短時間アニールをすることで、この歪みが解消されて負熱膨張機能が回復されることを示唆する結果を得た。この結果を受けて、今年度の共同利用研究では、粉砕とその後のアニール効果が負熱膨張特性に与える効果を調べ、負熱膨張性微粒子の熱膨張抑制能力をエポキシ樹脂との複合化を通じて評価する[1]。特に、セラミック材料特有の結晶流と空隙とからなる材料組織効果が原因となって発現する負熱膨張に対して、粉砕とアニール効果を検証する[2]。

3　研究成果

通常の固相反応法で作製された β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$（*as-gown*）を、3 mm ジルコニアボールを用いた遊星ボールミル（300 rpm、10h）で粉砕した（*ball-milled*）。さらにその粉末を大気中 500℃で 1h、アニールした（*annealed*）。粒径分布を調べたところ、as-grown、ball-milled、annealed でそれぞれ、体積頻度中心粒径（以下、メジアン径）は 10.4 μm、1.3 μm、1.3 μm となり、アニールによって粒径分布に変化がないことを確認した。Cu　$K\alpha$ を用いて得られた X 線回折（XRD）の結果（図 1）から、全てのサンプルが単斜晶 β 構造をとることがわかり、不純物ピークも確認できなかった。しかしながら、ball-milled ではピーク幅が広くなっており、また、バックグラウンドが出現した。このことは粉砕によって結晶性の低下やアモルファス相の出現が起きたことを示唆する。一方、annealed では、ピーク幅が著しく狭く

なり、また、バックグラウンドも消失した。 これは、アニールによる結晶性の改善を示している。

微粒子の熱膨張を膨張計により直接的には評価できないので、得られた微粒子をエポキシ樹脂に分散させた複合材料の熱膨張評価を通じて、間接的に評価した。図 2 に、体積分率 50%で β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ を複合したエポキシ複合材料の線熱膨張の結果をまとめる。マトリックスは ADEKA 社製の 2 液性のエポキシ樹脂である。体積比は、β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ とエポキシ樹脂の真比重 3.86 と 1.16 を使用して定めた。ここで、エポキシ樹脂の空隙率を 0 とし、β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の空隙率を、この材料の負熱膨張がセラミック体特有の材料組織効果に由来することを考慮し、0.2 とした[3]。As-grown との複合材料では、その熱膨張は、マトリックス（エポキシ樹脂）とフィラー（β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$）がそれぞれ独立に振る舞うとして、それぞれの熱膨張を体積分率で案分した、いわゆる複合則（Rule of Mixture）に近いか、それよりも有意に下回っている。これは、界面を通じた弾性的相互作用により、弾性率の大きな無機材料（負熱膨張材料）の熱膨張がより強く反映されるため[4]と理解できる。これに対し、ball-milled を複合したものは、as-grown を複合したものより熱膨張が大きくなっている。これは、粉砕により、β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の負熱膨張特性が損なわれたことによるものと解釈される。一方、大変興味深いことに、annealed を複合したものでは、ball-milled と比較して、熱膨張が抑制されていることがはっきりとわかる。As-grown のそれと一致はしていないために、完全に回復したとは言えないものの、粉砕により低下した熱膨張抑制能力が、粉砕後にアニールを行うことで回復したことを意味している。

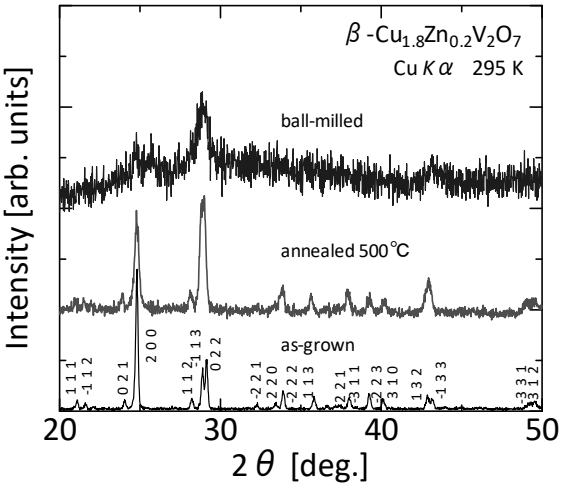


図 1　β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の X 線回折. As-grown, ボールミル粉砕, 粉砕後アニール (500℃).

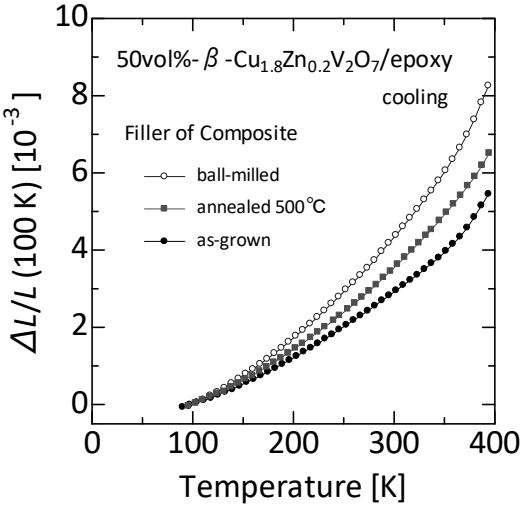


図 2　50vol%-β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$/エポキシ樹脂複合材料の線熱膨張. As-grown, ボールミル粉砕, 粉砕後アニール (500℃).

マンガン窒化物 $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ でも、同様の、粉砕による負熱膨張機能の劣化と、粉砕後のアニールによる機能回復が見られる[1]。この場合でも、アニールによる結晶性回復が XRD により確かめられている。マンガン窒化物の負熱膨張は、反強磁性転移にともなう磁気体積効果によるもので、材料組織効果はないと考えられているため、この負熱膨張性機能の劣化と回復は、粉砕により導入される格子歪みとそのアニールによる解消で説明できる[1]。しかし、材料組織効果が存在する β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の場合は、単純ではない。粉砕による機能劣化には、結晶性の低下とともに、材料組織の破壊もその原因となっていると思われる。アニールにより粒径分布に変化はないので、破壊された材料組織がアニールにより回復されるとは考えにくい。β-$Cu_{1.8}Zn_{0.2}V_2O_7$ の場合に、アニールによる回復効果が完全でないのはこのためかもしれない。今後は、結晶性に関係する部分と、材

料組織に関係する部分との定量的な評価と議論が必要になる。この部分での研究が進展すれば、粉砕法が材料組織効果型負熱膨張材料の微粒子化にも活用できるようになるかもしれない。例えば、スプレードライ法で作製された粉末をさらに粉砕することで、より小さな負熱膨張性微粒子の実現が期待される。

４　ま　と　め

材料組織効果型負熱膨張材料でも粉砕による負熱膨張性機能の劣化が、粉砕後のアニールで回復できることを示したことは、負熱膨張材料の一層の微粒子化やその低コスト化に貢献すると期待される。今後は、粉砕後のアニールによる機能回復の程度を高めることに取り組む。さらに、負熱膨張の機構が「原子内電荷移動」であり、磁性や電荷整列のような協力現象とは異なるため、原理的には機能が粒子サイズによらないことが期待される硫化サマリウム $Sm_{1-x}Y_xS$ [5]の微粒子化にも取り組み、このことを実証する。

[1] M. Ozeki, V. Warne-Lang, H. Tsukasaki, Y. Sakai, N. Katayama, Y. Okamoto, M. Azuma, S. Mori, and K. Takenaka, *Appl. Phys. Express* **13**, 075501 (2020)

[2] V. Warne-Lang, M. Sato, M. Ozeki, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka, *Ceram. Int.* **46**, 27655-27659 (2020).

[3] K. Takenaka, T. Shinoda, N. Inoue, Y. Okamoto, N. Katayama, Y. Sakai, T. Nishikubo, and M. Azuma, *Appl. Phys. Express* **10**, 115501 (2017).

[4] K. Takenaka, *Front. Chem*. **6**, 267 (2018).

[5] K. Takenaka, D. Asai, R. Kaizu, Y. Mizuno, Y. Yokoyama, Y. Okamoto, N. Katayama, H. S. Suzuki, and Y. Imanaka, *Sci. Rep*. **9**, 122 (2019).

セラミックス製造法に由来するミクロ—マクロ構造評価と機械的特性への影響に関する研究

長岡技術科学大学　田中諭

1　はじめに

構造用セラミックスの信頼性低下の原因は製造プロセス中に生じる内部の欠陥である．多くのバルク形状のセラミックスは微粒子からなる噴霧乾燥顆粒を使用したプレス成形とそれに続く焼結によって製造される．成形から焼結までの観察により，顆粒に由来する粗密充填が成形体内に残り，焼結を経てその一部が数十 μm のき裂に成長することが示された．焼結では，粒子充填性の高い領域から進むため，顆粒界面や顆粒窪み等の疎な充填の領域はその結果として拡がることが推察された．これより粒子の充填性の高い領域の焼結の進行を抑えることができれば，成形体中の粗密に由来する焼結の進行の差を緩和でき，粗大欠陥を抑えられると考えた．

2　研究目的

本研究では，焼結を抑える第二相粒子を添加することで粗大欠陥の発達を抑えてセラミックスの信頼性を向上させることを目的とした．具体的には、Al_2O_3 に少量の ZrO_2 を添加して造粒し，成形から焼結までの構造変化を観察した．従来では ZrO_2 粒子は Al_2O_3 とは殆ど固溶体を形成せずに粒界に粒子として存在して Al_2O_3 結晶粒子の粒成長を抑える効果が知られている．ただし，欠陥成長への影響を調べるのは行われていない．本研究では，製造の各段階での内部構造の発達をミクロとマクロのスケールで観察して，その機構解明を行った．

3　研究成果

顆粒調製のため Al_2O_3 粒子（粒子径 0.3 μm）と ZrO_2 粒子（部分安定化 ZrO_2, 粒子径 0.6 μm，以降 PSZ）からなるスラリー調製を行った．pH 調整と分散剤添加によって分散させた．PSZ の添加量は 10wt%とした．この Al_2O_3-PSZ のスラリーを調製しスプレードライにより顆粒を作製した。Al_2O_3 顆粒も調製した．PSZ の添加による効果を見極めるためには顆粒や成形体の段階で大きな差が無いことが望ましい．そのため，顆粒と成形体の浸液透光法による観察と顆粒の圧密試験，顆粒径分布の測定を行った．顆粒の形状，大きさ，成形性の試験結果は Al_2O_3-PSZ 顆粒も Al_2O_3 顆粒も同様なものが得られた．

Al_2O_3-PSZ 顆粒と Al_2O_3 顆粒とを比較すると，相対密度 67 %程度の初期の焼結段階において Al_2O_3 顆粒は顆粒痕が明確化され，その後の焼結の過程でも顆粒痕が残留し続けた．それに対して，Al_2O_3-PSZ 顆粒は初期焼結の段階では顆粒痕が明確化されなかった，熱機械分析における焼結収縮曲線より Al_2O_3 顆粒からなる成形体の焼結収縮の大部分は，約 1100 ℃ から 1550 ℃ にかけて収縮していたのに対し、Al_2O_3-PSZ では，1250 ℃ から 1550 ℃ にかけて高温側で急速に焼結した．さらに高温での保持時間では，PSZ は Al203 の粒成長抑制にも寄与することがわかった．

曲げ試験は破壊靭性の向上率より強度の向上率の方が高くなった．Al_2O_3 中に PSZ を添加することで粗大結果の生成内部構造が改善され，それが強度の向上をもたらしたと推察した．

４　ま　と　め

PSZ の添加による，Al_2O_3セラミックスの製造中の内部欠陥の発達を抑止して，機械的特性の向上をめざした．内部欠陥の発達について，マクロな構造を薄片の透過像で観察し，結晶粒子レベルのミクロな構造も観察した．その結果，第 2 相である PSZ により，顆粒内の充填の高い場所での先行する焼結をおさえて，全体を均一に焼結が進行させることが可能となった．また，PSZ は高温での Al_2O_3 の粒成長を抑えることにも効果的であった．その結果，顆粒間に由来する粗大欠陥の減少が可能となり，信頼性が向上した．

アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上

京都大学　谷 昌典

1　はじめに

プレストレストコンクリート（以下，PC）構造は，その高い復元性や損傷制御性から地震後の継続使用性に優れた構造であり，特に，PC 鋼材をアンボンドとすることで，PC 鋼材の危険断面付近へのひずみ集中が抑えられ，より高い復元性を与えることが可能となる。一方で，アンボンド PC 部材は，2007 年の告示改正により耐震部材への適用が可能となったものの，現状では実建物への耐震部材としての適用が進んでいない。背景には，アンボンド PC 部材を耐震部材として用いる場合には限界耐力計算が必要となることや，アンボンド PC 部材の耐力や変形といった構造性能の評価法が，ボンド PC 部材に比べて十分に整備されていないことが挙げられる。具体的には，ボンド PC 部材の設計式を準用する場合も多いが，その運用については曖昧な点が多い。地震後の継続使用性を考慮した性能評価型の設計を行うためには，耐力だけでなく変形の評価も重要となることから，曲げおよびせん断の挙動を実現象と対応させて精度よく評価する必要がある。

2　研究目的

本研究では，Multi-spring 要素などの材端バネモデルや有限要素法を用いた数値解析に基づいて，アンボンド PC 部材の構造性能評価に関する知見を収集することが主な目的である。具体的には，国内や海外の規基準に示される評価手法を収集し，ボンド PC 部材を対象とした荷重－変形関係上の特性点の評価式をアンボンド PC 部材に準用する際の運用方法の明確化や，アンボンド PC 部材に対する評価式の提案に資する検討を行う。また，前述の数値解析を用いて，ボンド PC 部材とアンボンド PC 部材の構造性能を比較し，PC 構造で一般的に用いられる保有水平耐力計算を，アンボンド PC 部材を含む架構に適用する場合の問題点や課題についても検討を行う。本年度は，アンボンド PC 梁部材を対象とした既往の実験結果を対象に，既往のボンド PC 部材を対象とした略算的な評価手法を準用することの妥当性について検討を行った。

3　研究成果

（1）骨格曲線の算定方法

日本建築学会・プレストレストコンクリート造建築物の性能評価型設計施工指針（案）・同解説（以下，PC 性能評価指針）[1)]に示されている，主にボンド PC 梁部材を対象とした 3 折れ線による評価法について，アンボンド PC 梁部材に対して適用した場合の精度検証を行った。第一折れ点は曲げひび割れ耐力または離間耐力と弾性剛性から算定した。第二折れ点については，耐力を後述する曲げ終局耐力の 0.9 倍とし，降伏点剛性低下率 α_y（PC 性能評価指針(3.2.6)式または(解 3.2.6)式）を用いて算定された割線剛性により変形を算定した。

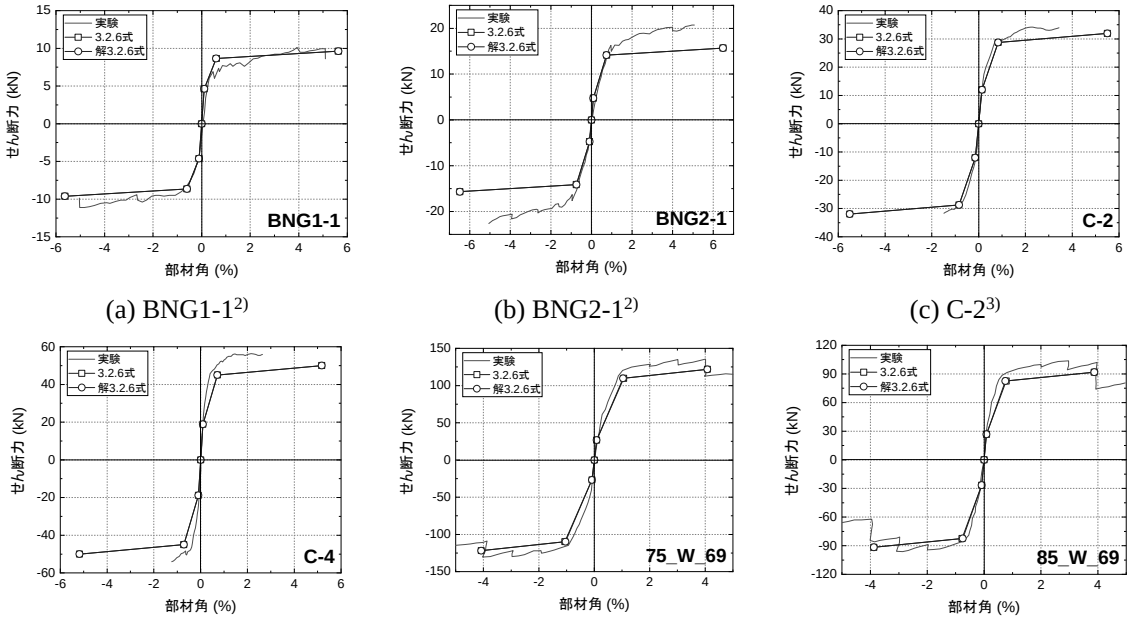
・指針(3.2.6)式　　$\alpha_y = \left[0.043(1+a/D)+1.64\left\{n_r p_t + n_p p_g \cdot \left(\sigma_{py} d_g\right)/\left(\sigma_{ry} D\right)\right\}+0.33\eta_0\right]\left(d_r/D\right)^2$

・指針(解 3.2.6)式　　$\alpha_y = \left(0.043+1.64 n_r p_t + 0.043 a/D\right)\left(d_r/D\right)^2$

なお，これらの式は，ボンド PC を対象とした式で，アンボンド PC で特に普通鉄筋が無い場合には，PC 鋼材の降伏強度や有効せいの取り扱いが不明瞭となっている。そこで，普通鉄筋が無い場合には，(3.2.6)式では，$(\sigma_{py}d_g)/(\sigma_{ry}D)=3.5(\sigma_{pu}d_g)/(\sigma_{py}D)$，$p_t=0$，$d_r=0.9D$，(解 3.2.6)式では $a_{pc}=\Sigma a_{pi}(3\sigma_{pu}/\sigma_{py})(d_{pi}/d_r)$ としてそれぞれ準用した。第三折れ点については，耐力はコンクリート圧縮応力を ACI 応力ブロックで置換し，引張側 PC 鋼材張力増分を竹本式で算定して得られる曲げ終局耐力とし，変形は PC 性能評価指針に示されるヒンジ部変形角に基づいて算定した。

（２）普通鉄筋を有する試験体に対する精度検証

普通鉄筋を有する試験体に対する計算結果を図 1 に示す。第二折れ点の計算結果については，降伏点剛性低下率算定式による違いはほとんどみられず，概ね実験において剛性が急変した付近にプロットされた。曲げ降伏以降の耐力上昇を十分に追跡できていない試験体も一部あったが，いずれの式でも計算結果が実験の包絡線を比較的良好に追跡できた。



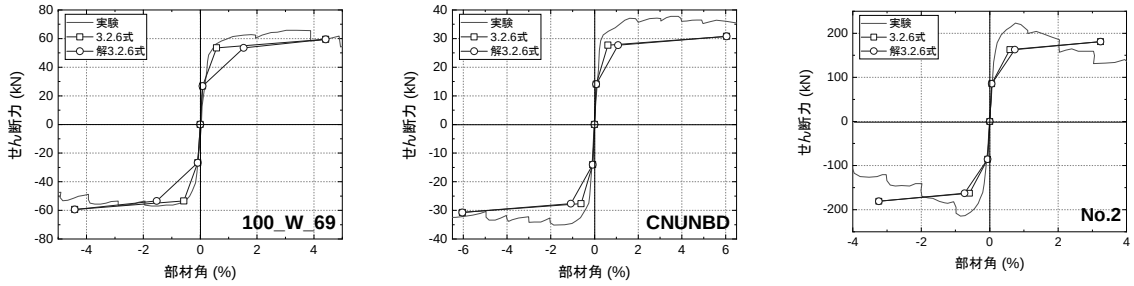
(a) BNG1-1[2)]　(b) BNG2-1[2)]　(c) C-2[3)]

(d) C-4[3)]　(e) 75_W_69[4)]　(f) 85_W_69[4)]

図 1　せん断力－部材角関係（普通鉄筋を有する試験体）

（３）普通鉄筋が無い試験体に対する精度検証

普通鉄筋が無い試験体に対する計算結果を図 2 に示す。(3.2.6)式と(解 3.2.6)式では普通鉄筋が無いことによる PC 鋼材の有効せいなどの取り扱いが異なるため，第二折れ点の変形に大きな違いがみられた。いずれも(3.2.6)式の方が第二折れ点の変形を小さく評価し，その結果として実験値に近い値となった。



(a) 100_W_69[4)]　(b) CNUNBD[5)]　(c) No.2[6)]

図 2　せん断力－部材角関係（普通鉄筋が無い試験体）

4　ま　と　め

本研究では，アンボンド PC 梁部材を対象とした既往の実験結果を対象に，既往のボンド PC 部材を対象とした略算的な評価手法を準用することの妥当性について検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- 普通鉄筋を有する試験体については，降伏点剛性低下率算定式による違いはほとんどみられず，いずれの評価式でも計算結果が実験の包絡線を比較的良好に追跡できた。
- 普通鉄筋が無い試験体については，(3.2.6)式と(解 3.2.6)式で第二折れ点の変形に大きな違いがみられ，全体的に(3.2.6)式の方が部材角を小さく評価し，実験値に近い結果となった。

【参考文献】

1) 日本建築学会：プレストレストコンクリート造建築物の性能評価型設計施工指針（案）・同解説，2015

2) 岡本ほか：プレストレスト鉄筋コンクリート部材の力学的性状に関する研究（その 2），日本建築学会学術講演梗概集，pp.2193-2194，1981

3) 最上ほか：逆対称曲げを受けるアンボンド PC 梁の耐力・変形評価　アンボンド PC 部材の構造特性に関する研究（その 1），日本建築学会構造系論文集，No.411，pp.29-38，1990.5

4) 菅田ほか：アンボンド PC 圧着工法によるエネルギー吸収型高復元部材の荷重―変形関係に関する実験的検討，日本建築学会構造系論文集，No.584，pp.153-159，2004.10

5) 市岡ほか：緊張材に混合より線を用いた PCaPC 片持ち梁の力学的性状に関する研究，コンクリート工学年次論文集，pp.499-504，2003

6) 竹中ほか：多数回繰り返し載荷を受ける PC 梁に関する実験的研究，日本建築学会学術講演梗概集，C-2，pp.919-920，2012

充填ゼオライト型化合物における新規圧電体の創出

名古屋大学大学院理学研究科　谷口博基

１　はじめに

地殻に豊富に存在する高クラーク数元素の酸化物（ユビキタス酸化物）に着目し、新たな機能性材料の開発に取り組む。特に本研究では申請者のこれまでの成果に基づいて充填ゼオライト型酸化物に着目し、優れた圧電特性を備えた新規物質系の探索を実施する。本研究の成果によって、優れた機能性と高い環境親和性を共に備えた革新的な酸化物誘電体材料の創出が見込まれる。

２　研究目的

本研究では、充填ゼオライト型酸化物としてアルミネートソーダライト型化合物に着目し、優れた圧電特性を備えた新規材料の開発に取り組む。具体的には、申請者の所属機関において系統的な物質合成および基礎物性評価を実施し、合成した物質群の結晶構造の温度変化等をフロンティア材料研究所共同利用研究の支援によって明らかにする。そこで得られた知見をさらなる物質設計へとフィードバックする。

３　研究成果

申請者は、平成２５年度よりこれまでフロンティア材料研究所（応用セラミックス研究所）共同利用研究において、酸素四面体を基本構造とする新たな酸化物強誘電体の設計・開発を実施してきた。その結果、多くの直接型強誘電体、間接型強誘電体、ならびに弾性機能材料を見出すに至った。それによって得られた知見に基づいて本研究では充填ゼオライト型酸化物に着目し、優れた圧電特性を備えた新規材料の開発に取り組んだ。

具体的には、アルミネートソーダライト型化合物$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}\{MoO_4\}_2$（$x$ = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20）のセラミックス試料を合成し、粉末 X 線回折による相同定、300K~700K の温度範囲における誘電測定、さらに各組成の高密度焼結体における圧電測定を実施した。その結果、x = 0.05 の試料において $BaTiO_3$ に匹敵する優れた圧電特性を見出した。

４　ま　と　め

フロンティア材料研究所（応用セラミックス研究所）共同利用研究の支援の下でこれまでに得た研究成果に基づいて新規圧電材料開発に取り組み、$BaTiO_3$ に匹敵する優れた圧電特性を有するアルミネートソーダライト型化合物を見出すことに成功した。コロナ禍の影響によってフロンティア材料研究所共同利用研究の支援による結晶構造の温度変化等の測定は叶わなかったものの、今回得られた成果に基づいて更なる材料開発を進めることによって、高い環境親和性を備えた新しい非鉛圧電材料の創製が期待される。

実構造部材を想定した 2 面同時暴露による 鉄筋コンクリート部材の劣化挙動の把握

福岡大学工学部建築学科　塚越雅幸

1 はじめに

RC 構造物はこれまで鉄筋位置までの中性化の進行度（錆の発生）で構造物は耐用年数を推定していた。しかし，中性化の進行とその後の鉄筋腐食を促進する環境は大きく異なることは既に多くの報告があり，RC 構造物の寿命予測について再考の時期にきている。また，RC 構造物の屋根や外周壁などは，屋外と室内と異なる環境に両面が同時に曝されている。

しかし，現行のコンクリートの中性化とその後の鉄筋腐食の評価試験は，供試体全体を屋外環境または，一定の温湿度環境下にコントロールされた試験槽内に暴露して行われる事が多く，屋外と室内と 2 方向から同時に異なる環境の作用の影響について検討されておらず，中性化の進行および鉄筋の腐食環境を適切に評価できていない危険性がある。

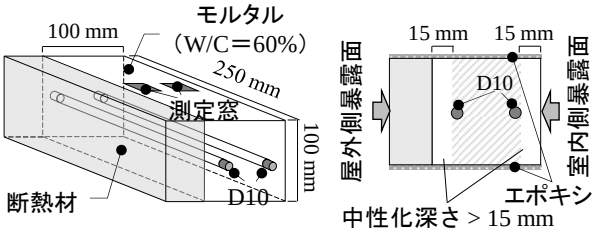
2 研究目的

本研究では，室内外で異なる温湿度が同時に 2 方向から作用する環境下に供試体を設置し，鉄筋位置まで中性化が到達した後のコンクリート中の鉄筋腐食速度に及ぼす影響について，断熱材・防水材を等の屋外面側の表面に施した場合についても検討を行うこととした。

3 研究成果

(1)供試体の概要

本試験では，コンクリートの中性化が鉄筋まで達した後の鉄筋の腐食指標を評価する為，試験を行うにあたって供試体の鉄筋かぶり位置まで中性化処理を行った，モルタル供試体を用意した。供試体の概要と測定位置を図-1 に，モルタルの調合を表- 1 に示す。100×100×250 mm の角柱形状のモルタル供試体を使用し，室内外を想定した暴露面となる 2 面からかぶり 15 mm 位置にそれぞれ D10 の鉄筋を配した。鉄筋の端部は，その箇所からの腐食を防ぐためエポキシ樹脂によりモルタル内部 15 mm の位置まで絶縁処理を施した。暴露面 2 面を除いた他 4 面はエポキシ樹脂を塗布して絶縁処理を施した。モルタルは炭酸ガス濃度 10%，20℃，60% R.H.に調整された促進中性化槽内に暴露し，鉄筋のかぶり厚さまである 15 mm 以上まで中性化させた。その後、屋外側暴露面を想定するモルタル面に，断熱材(40 mm

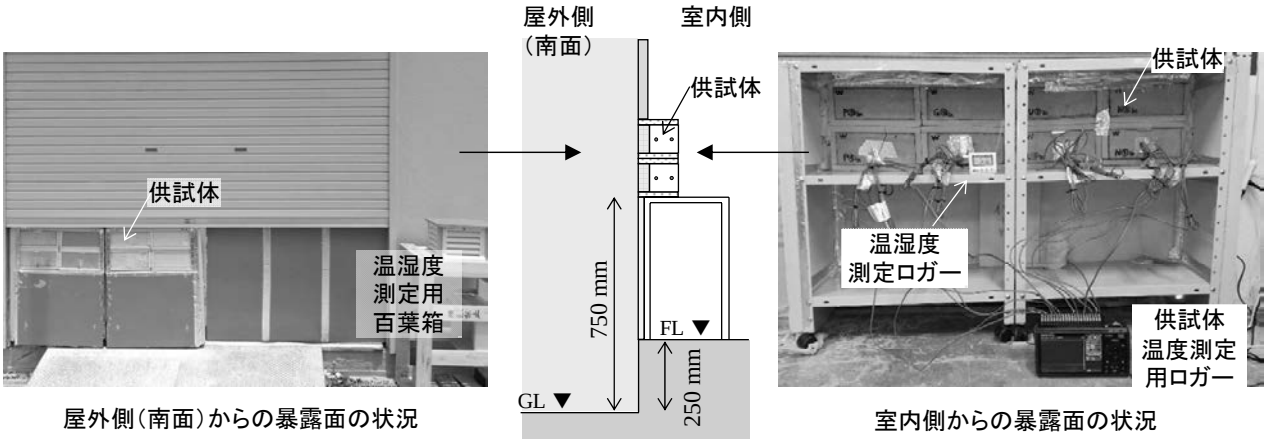


図−1 鉄筋入りモルタル供試体の形状と寸法

表− 1 モルタルの調合

W/C (%)	S/C (%)	水 *1 (kg/m³)	セメント *2 (kg/m³)	細骨材 *3 (kg/m³)
60	300	288	480	1440

*1:上水道水，*2:普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³)
*3:細骨材:阿波市市場町産砕砂(表乾密度2.57g/cm³)



屋外側（南面）からの暴露面の状況　　室内側からの暴露面の状況

横方向から見た暴露試験体の概要

図-2 暴露試験の状況

厚，側面エポキシ絶縁処理)をエポキシ樹脂で接合した。使用した断熱材はグラスウール・ポリスチレン断熱材であり，市販の一般的な建築工事に使う材料である。以上，2 方向暴露用の供試体として，モルタル単体供試体，グラウスール断熱供試体，ポリスチレン供試体の 3 種および，比較のため 23℃, 6%R.H.に暴露するモルタル単体の供試体（以降，基準モルタル供試体）の 4 水準を用意した。

暴露試験は図-2 に示すように，同種類同士の供試体を 2 段に積み上げ，これを建築物の開口部に暴露面が室内外それぞれ面するように設置し，実際の建築の壁の暴露状況を再現した。なお，屋外側面は南向きとなる。暴露試験期間中，供試体間で熱の移動を避けるため，供試体は厚さ 20 mm の断熱材を 4 周に設けた。試験は 2020 年 6 月 17 日～2021 年 1 月 5 日までで行った。この間，屋外側面は，自然の温・湿度，日射環境が作用する。

（2）試験結果の概要

暴露環境温度と湿度を図-3 に示す。暴露試験開始直後 3 週間は，室内側の空調は稼働しておらず，若干温度・湿度の変化割合は室内側の方が小さいが，ほぼ同程度の値で変化している。その後，6 週～12 週までの夏季では，急激に屋外側の温度は上昇し昼夜で 25～40℃を変化している。一方で室内側は，ほぼ 23℃前後となっている。相対湿度も屋外側は 40～90%を変化しているが，室内側は 60%前後となっている。その後，徐々に温度は低下していき，22 週以降となると室内外の温度は逆転し，27 週以降の冬期となると屋外側では 5～15℃程度，室内側は夏季と同様に 23℃前後となった。

腐食電流密度の結果を図-4 に示す。屋外側の値をみると，夏季にはモルタル供試体が高く平均で 0.15 μA/cm² となっており，両断熱材供試体では 0.12 μA/cm² 程度と低く抑えられており，断熱材による温

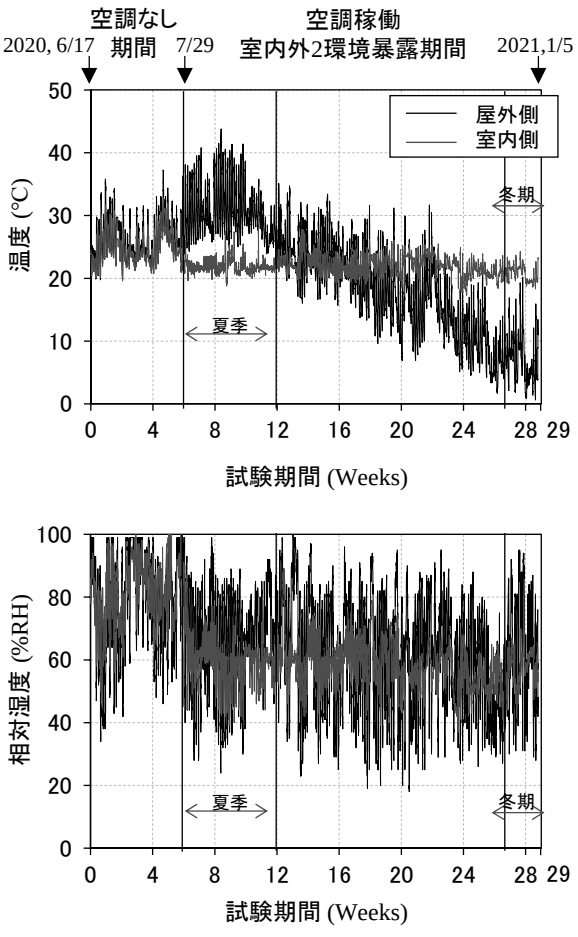


図-3 室内外の暴露環境温度

度の上昇の抑制によるものだと思われる。その後，冬期にかけてモルタル供試体は低下傾向にあるが，両断熱供試体はほぼ横這いとなっており，22 週時にはほぼ全ての供試体で 0.1 μA/cm^2 程度となっている。その後，冬期にかけては，モルタル供試体とクラスウール断熱供試体は 0.08～0.09 μA/cm^2 程度まで低下している。両断熱供試体のモルタルの温度はほぼ同程度となっていることから，冬期にかけては乾燥による影響が強いものと考えられる。

室内側をみると，夏季で屋外と同様の傾向があるが，その他の期間ではほぼ横這いであった。室内外ともに，夏季では温度の影響をうけモルタル供試体が高い値を，冬期では乾燥速度の遅いポリスチレン断熱供試体が高い値を示した。

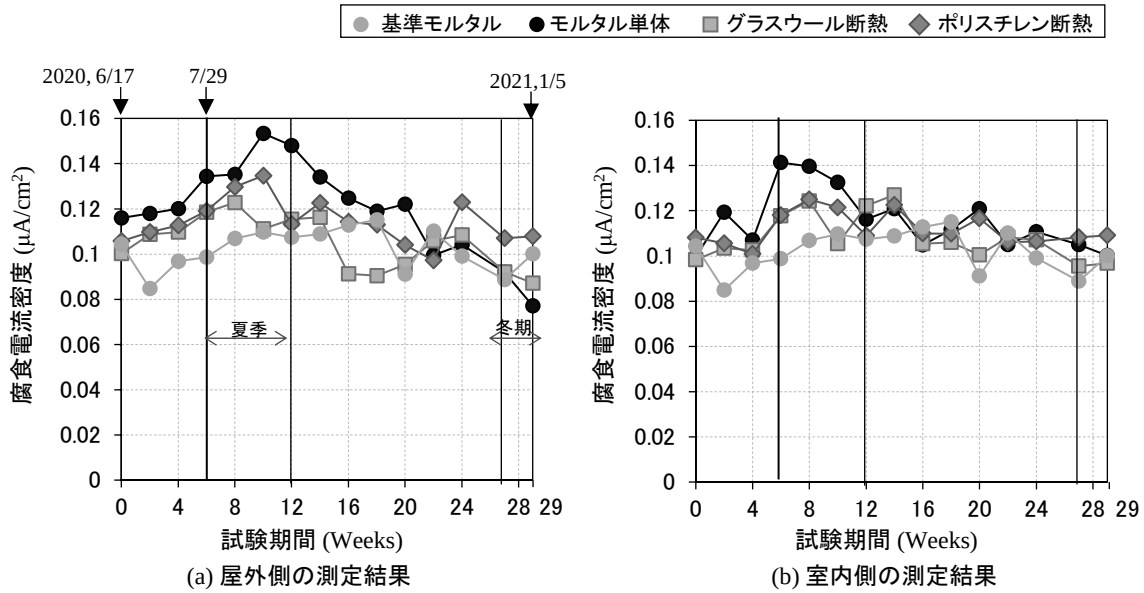


図-4 鉄筋の腐食電流密度の経時変化

4 ま と め

夏季ではモルタル供試体とグラスウール断熱供試体も腐食電流密度は上昇した。屋外環境は，高湿であったが，日射の影響を受け供試体のモルタル部分が高温となり緩やかな乾燥傾向にあったものと思われる。なお，透湿度の低いポリスチレン断熱材はほぼ横這いとなった。腐食電流密度は，モルタル供試体が両断熱材供試体と比べ高く，また，比較的電気抵抗が低いことから，他の供試体よりも含水率が高く，かつ，温度上昇の影響によるものと思われる。

冬期では全体的に腐食電流密度は低下傾向にあったが，ポリスチレン断熱材に比べグラスウール断熱材供試体やモルタル供試体値が大きく変化していることから，供試体のモルタル部分は乾燥傾向にあったものと思われる。また，ポリスチレン断熱材は断熱材の透湿性が低いことにより温度だけでなく含水率もが一定に保たれているためだと考えられる。

5 投稿した関連の論文

1) 野嵜一磨，塚越雅幸，上田隆雄，室内外2方向暴露したコンクリート中の夏季・冬季における鉄筋腐食性状に及ぼす表面仕上の影響，日本建築学会大会学術講演梗概集，2020 年 8 月

2) 野嵜一磨，塚越雅幸，船坂健介,本田悟，外断熱・防水改修時のコンクリートの含水状態がその後の鉄筋腐食性状に及ぼす影響,日本建築学会九州支部研究報告集，2021 年 3 月（建築学会九州支部、材料・施工委員会、奨励賞受賞）

急速充放電リチウムイオン電池に向けた誘電体—活物質ナノ積層正極膜の開発

岡山大学　寺西貴志

1　はじめに

ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の爆発的な普及に伴い，リチウムイオン二次電池(LIB)を出発とした電池出力特性改善に向けた研究が近年活発化している．我々は，人工的な固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)として誘電体に着目した. チタン酸バリウム $BaTiO_3$(BTO)に代表される誘電体は直流電界下において誘電分極を誘起する．誘電分極が活物質－電解質界面における Li イオン輸送に作用することで高レート特性の向上を期待したものである．我々はこれまでに，正極活物質 $LiCoO_2$ (LCO)の表面に汎用液相法であるゾルゲル法を用いて，僅か 1mol%程度の BTO ナノ粒子を人工 SEI として担持することで，出力特性が劇的に改善されることを報告している[1,2]．誘電体層に生じる分極電場が Li イオンの挿入脱離に作用することで，活物質・電解質界面における Li イオンの拡散速度を増強させたと解釈した(特開 2016-149270 他). H27 年度からは, 共同利用研究により，パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition, PLD)によりモデル的な二次元積層膜を作製し電池評価を行っている．これまでに，強誘電体 BTO をドット状に担持した LCO 膜において飛躍的に高レート特性が改善することが分かった．誘電体－活物質－電解質の三相界面において Li の優先拡散パスが存在し，電荷移動抵抗が大きく低下していることを示唆するものであった[3].

2　研究目的

これまでに，誘電体－活物質－電解質の三相界面において活性な Li 挿入脱離パスが形成されていることを見出した．本年度は，詳細に Li イオンの移動経路を特定するとともに，PLD 法を用いて三相界面密度と電池特性の相関を詳細に議論した．

3　研究成果

まず，様々な誘電体 SEI と電解液溶媒の組み合わせで電池急速充放電試験を行った．結果，誘電体 SEI と電解液溶媒の比誘電率が近い時に，急速充放電特性が最も改善するという結果を得た（図 1）[4]．さらに，第一原理－分子動力学(DFT-MD)計算から，誘電体 BTO 上への Li 溶媒和イオンの吸着エネルギー，および BTO 上における Li の脱溶媒和エネルギーが，活物質 $LiCoO_2$(LCO)上におけるそれらより大幅に低く，反応が進行しやすいことが分かった．一連の検証実験結果から，最終的に Li イオンの高速電荷移動経路(放電時)を図 2 の通り推定した．すなわち，誘電体 SEI と電解液溶媒の誘電率が同程度の時，(i)電解液を拡散した溶媒和 Li は，まず(ii)誘電体表面に吸着する．その後，(iii)同表面で脱溶媒和を起こし，(iv)誘電体表面での拡散を経て，(v)誘電体—活物質—電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)近傍に到着する．さらに，Li は(vi)最も近いインターカレーションサイトまで移動し，そこでの酸化還元反応を経た後，(vii)活物質内にインターカレーションする，という経路である[4].

上記 Li イオンの高速移動経路が存在する場合，TPI 密度が界面電荷移動活性を決定づける 1 つの重要なパラメータとなると考えられる．そこで，PLD 法を用いて，TPI 密度と急速充放電特性の相関について詳細に議論した．図 3 に TPI 密度と 50C レート(72 秒満充放電)放電容量の相関を示す．ここで，TPI 密度は LCO 1mm^2 あたりに形成

される三相界面長 (μm/mm²)と定義する．結果，TPI 密度の増大に伴い，高レート特性は単調に増大した．このことは，TPI が Li イオンの高速移動経路における活性起点であり，TPI 密度が急速充放電特性の改善に寄与する主要因子の一つであることを示している[4].

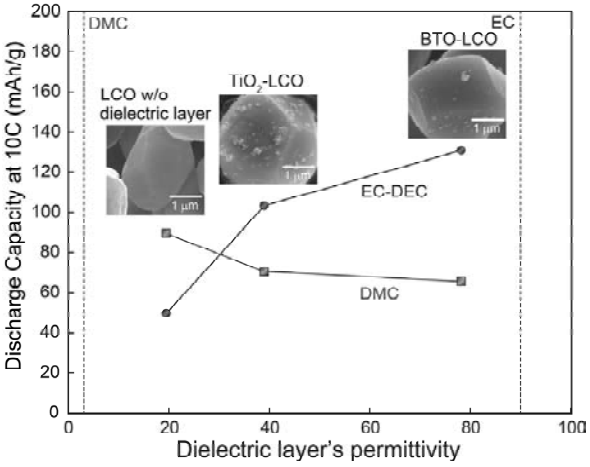


図 1　各種誘電体 SEI と電解液の組み合わせにおける 10C 電池容量

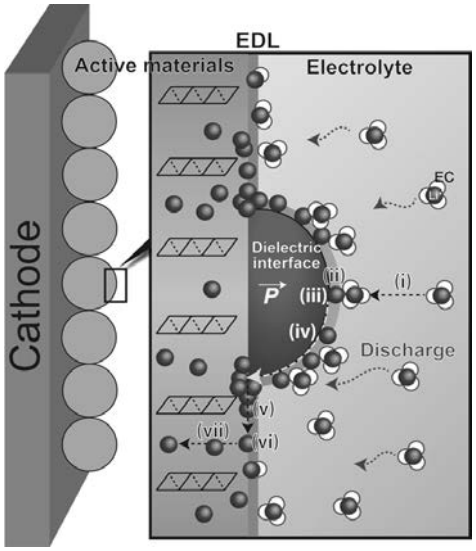


図 2　Li イオンの高速電荷移動経路

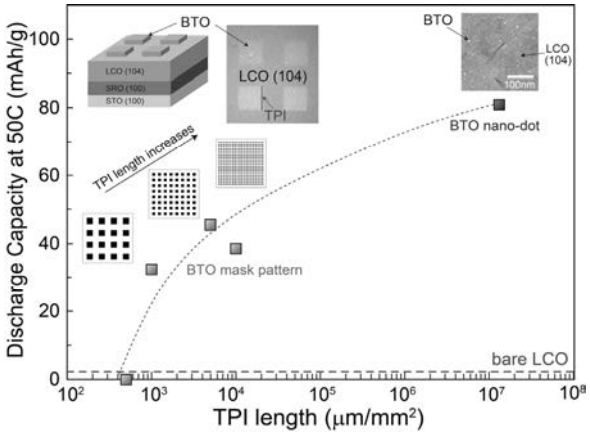


図 3　TPI 密度と 50C 放電容量の関係(PLD 法)

4　まとめ

誘電体界面を介した高速 Li 移動経路を特定した．電解液溶媒の誘電率が同程度の時，(i)電解液を拡散した溶媒和 Li は，まず(ii)誘電体表面に吸着する．その後，(iii)同表面で脱溶媒和を起こし，(iv)誘電体表面での拡散を経て，(v)誘電体―活物質―電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)近傍に到着する．さらに，Li は(vi)最も近いインターカレーションサイトまで移動し，そこでの酸化還元反応を経た後，(vii)活物質内にインターカレーションする，という経路である．さらに，上記 Li 高速移動経路の活性起点である TPI 密度の増大により，効果的に急速充放電特性が改善できることが分かった．

参考文献

[1] T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143904 (2014).
[2] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui, M. Itoh et al., *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700413 (2018).
[3] S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, M. Itoh et al., *Nano Lett.*, **19**, 1688 (2019).
[4] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui et al., *J. Power Sources* **494**, 229710 (2021).

室温駆動端電子トランジスタの開発

京都大学　寺西 利治

1　はじめに

ナノテクノロジーの発展により、ボトムアップ手法によりナノスケールのデバイス構造を構築する技術が進歩しており、緻密な集積化技術が必要なナノデバイスの出現が可能となってきた。このようなデバイス創製が実現できれば、ナノ領域の電子や分子の振る舞いを観測するだけでなく、その制御が可能になる。単電子トランジスタは、ナノスケールにおける電子の振る舞いを利用することにより、1 個の電子でデバイス動作を制御でき、デバイスサイズも消費電力も従来のデバイスよりも桁違いに小さいため、将来の超大規模、超低消費電力の集積回路用デバイスとして大きく注目されている。

2　研究目的

帯電エネルギーが室温の熱エネルギーを超え、かつ、原子数が制御された粒径 2 nm 以下の金属クラスターをナノギャップ電極間に配置した単電子トンネル素子は、室温で動作する単電子トランジスタやメモリ素子への応用が期待できる。真島研究室では、電極材料を Au から Pt に換えることにより、電極線幅 30 nm 以下のナノギャップ電極の作製プロセスを確立し、無電解金メッキを施すことにより、粒径 1 nm の金属クラスターに対してゲート変調を可能とするナノギャップ電極構造の作製方法を確立している。本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温トランジスタ動作を目指し、寺西研究室において導電性の高い（トンネル抵抗の低い）種々の架橋性有機配位子を合成し、これらの有機配位子が数分子配位した熱力学的に安定な Au クラスターを合成する。次に、Au クラスターを上記ナノギャップ電極間に化学結合により配置することにより、Au クラスターをクーロン島とした単電子トランジスタを作製し、常温動作単電子トランジスタを実現する。

3　研究成果

本年度は、電極材料を Pt から強磁性材料である $L1_0$-CoPt に変更し、強磁性ソース電極／Au_{25} クラスター／強磁性ドレイン電極からなる構造を作製し、磁化方向の組み合わせに起因したスピン・価数依存単電子トンネル磁気抵抗効果を誘起し、1 電子がもつ電荷とスピンの両方を利用した Au_{25} 強磁性単電子トランジスタの室温駆動について検討した。

室温駆動強磁性単電子トランジスタのクーロン島として用いる Au_{25} クラスターはフェニルエタンチオール（PET）配位子を 18 分子有しており（図 1 a）、より低いトンネル抵抗が期待できる 1,4-ベンゼンジチオールを電極－クラスター間の架橋配位子にするため、ベンゼンジチオール（図 1 b）と $Au_{25}(PET)_{18}$ クラスターとの配位子交換について検討した。$Au_{25}(PET)_{18}$ クラスター0.15 μmol を溶解したジクロロメタン溶液（20 mL）に 1,4-ベンゼンジチオール 2.7 μmol のジクロロメタン溶液（50 μL）を加え、室温で 3 時間攪拌し配位子交換を行った。PET に対し 1 当量の 1,4-ベンゼンジチオールを用いており、その可視近赤外吸収スペクトルの経時変化を図 1 c に示す。6 時間反応後では、Au_{25} クラスタ

一特有の電子遷移がまだ観測されており、Au_{25} コアを維持したまま配位子交換が進行しているが、12時間後には Au_{25} コア特有の電子遷移が見られなくなっており、クラスターがエッチングされたものと考えられる。配位子交換後の Au_{25} クラスターは溶液中で安定であったが、溶媒留去により固化させるとクラスター間の架橋が起こることから、1,4-ベンゼンジチオールが配位子交換していることが示唆された。

一方、真島教授のグループにより Si 基板上に形成した Pt/Co 二層薄膜のアニールによる $L1_0$-CoPt 規則相の形成が図られた。Pt/Co 二層薄膜を 800 °C でアニールすることにより、Si 基板上で $L1_0$-CoPt 強磁性体を形成できることが確認された。この試料の磁化特性を測定したところ、保磁力 2.1kOe、飽和磁化 600 emu/cm^3 であった。

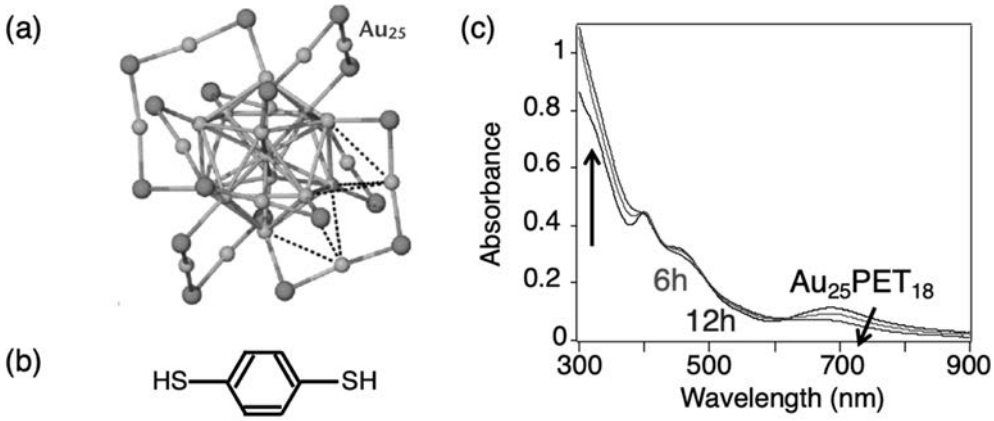


図 1 . (a) Au_{25} クラスターの結晶構造、(b) ベンゼンジチオールの化学構造、(c) $Au_{25}(PET)_{18}$ クラスター、および、ベンゼンジチオールとの配位子交換反応後の紫外可視近赤外吸収スペクトル

4 ま と め

室温駆動強磁性単電子トランジスタの室温動作の実現に向け、低いトンネル抵抗が期待できるベンゼンジチオールを Au_{25} クラスターに導入する条件を見出した。今後は、ベンゼンジチオールで配位子交換した Au_{25} クラスターを $L1_0$-CoPt 強磁性ナノギャップ電極へ化学結合させ、室温駆動強磁性単電子トランジスタの創製を推進する。

【学会発表】

1. 鈴木航, 高畑遼, 寺西利治, “Au_{25} クラスターの配位子交換における位置選択性の制御”, 日本化学会第 101 春季年会, A02-3pm-02.

多元系化合物半導体材料の熱電特性

宮崎大学工学部　環境･エネルギー工学研究センター　　永岡　章

1　はじめに

化石エネルギーでは 60%近くが廃熱として環境に放出されている。特に日常生活に無くてはならない自動車の場合、有効に活用されているエネルギーは 30%程度であり、残りは廃熱である。例えばエンジンの熱やブレーキの際の摩擦熱を回収し電気に変換する事が可能ならば、エネルギー消費量を有効に減らす事が出来るため熱電エネルギーは注目されている。現在実用化されている熱電材料は Bi 系や Pb 系の化合物で効率は 10%程度であり環境負荷が大きいため、「低コスト・安全性」と「熱電特性の向上」が求められる。

2　研究目的

本研究では、新規多元系熱電材料として注目されているケステライト化合物 Ag_2ZnSnS_4 (AZTS)とチムニーラダー型化合物 $Sr_9Ti_8S_{24}$ (STS)の熱電特性に注目する。多元系化合物が故に、大きなユニットセルを持つ両化合物は、熱電材料に有利な低い熱伝導度が期待されているが、ゼーベック係数といった熱電特性の系統的な研究報告は無い。高品質な新規熱電材料のバルク結晶を用いて、信頼性のある熱電特性を明らかにすることを本研究の目的とする。

3　研究成果

図 1 に Ag_2SnS_3-ZnS 擬二元系状態図を示す。AZTS 相は、液相(L)+ZnS による包晶反応によって形成され、包晶点は、ZnS:20 mol%と 700 ºC である事を明らかにした。この状態図を基に、包晶温度 700 ºC から室温まで 30 ºC/h の冷却速度で包晶反応を完了させ単相 AZTS バルク結晶が得られた。STS バルク

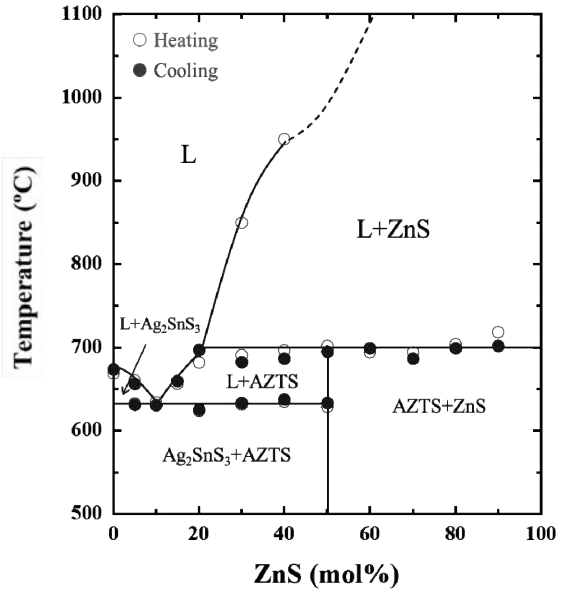


図 1 Ag_2SnS_3 - ZnS 擬二元系状態図

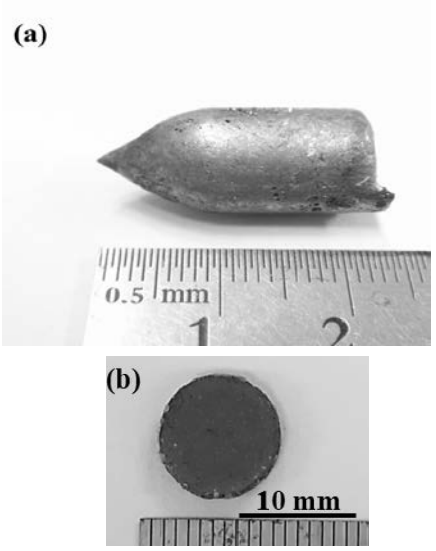


図2(a)AZTS インゴットと(b)STS ウエハー

結晶は、650 ºC において 7.7 MPa で 1 時間ホットプレス後、石英管に真空封入し 900 ºC で 24 時間アニールする事で単相が得られた。図 2 に(a) AZTS 結晶インゴットと(b) STS ウエハーを示す。

図 3 に単相 AZTS と STS サンプルの X 線構造解析から得られた結晶構造を示す。(a) AZTS はケステライト構造 (*a* 軸 = 5.78 Å、*c* 軸 = 10.87 Å)、(b) STS はチムニーラダー構造(*a* 軸 = 12.12 Å、*c* 軸 = 42.30 Å) を持ち、両構造とも大きなユニットセルのため低い熱伝導率達成のためにアドバンテージがある。特に、STS は、*c* 軸方向に 42.30 Å と大きな格子定数を示すため、高い熱電特性を達成するために必要な低い熱伝導率< 1 W/mK が期待できる [1]。

ホール効果測定から室温における AZTS と STS のキャリア濃度と伝導率を評価した。両化合物とも負のホール係数を示したことから n 型半導体であった。両化合物ともに 3%程度 S-poor 組成であったため、支配的な n 型欠陥は S 空孔であると考えられる [2]。AZTS は、キャリア濃度 3.0×10^{15} cm^{-3}、伝導率 5.6×10^{-4} S/cm を示した。STS は、キャリア濃度 7.5×10^{15} cm^{-3}、伝導率 1.1×10^{-2} S/cm を示した。両化

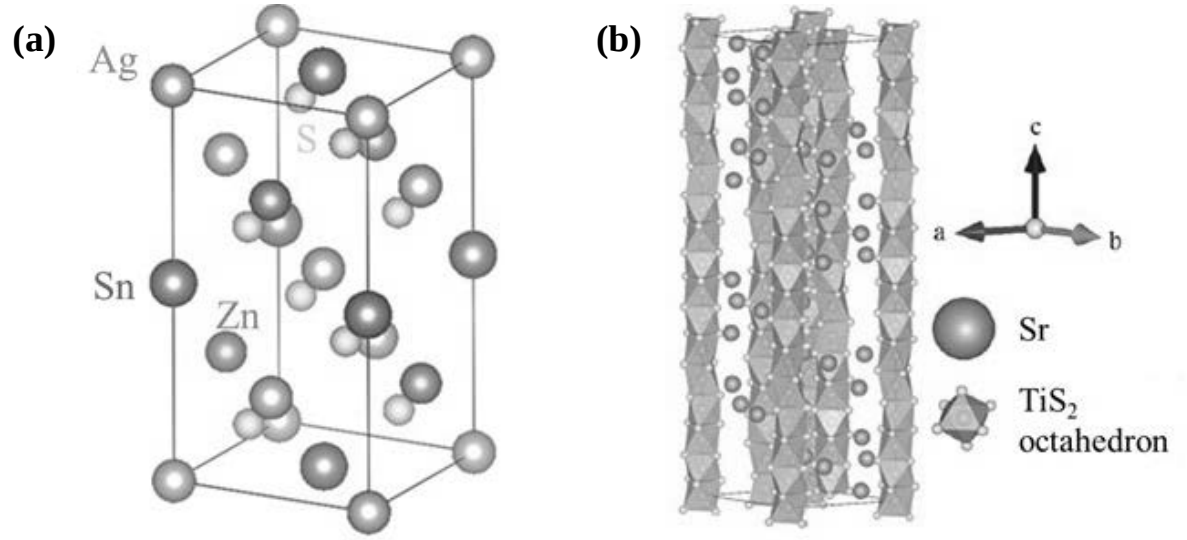


図 3 結晶構造 (a) AZTS: ケステライト構造、(b) STS: チムニーラダー構造

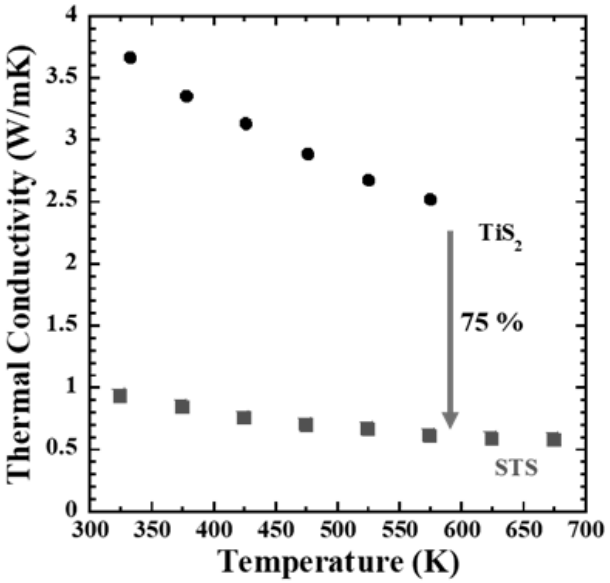


図 4 STS 多結晶の熱伝導率温度変化

合物は、キャリア濃度が 10^{15} cm^{-3} オーダーであったため、熱電材料として必要な 10^{18}-10^{19} cm^{-3} まで向上させることが今後の課題である。今後は、カチオン組成変化やドーピングを適用してキャリア濃度向上へアプローチする。図 4 に 323-673 K における STS 熱伝導率温度変化を示す。関連化合物である TiS_2 と比較して、測定温度域において 75%程度低い熱伝導率を実現した [3]。これは、ユニットセルの大きなチムニーラダー構造が影響していると考えられる。さらに、測定温度域において低熱伝導率 0.58-0.94 W/mk を有するため、STS の熱電材料としてポテンシャルを示した。

4 ま と め

新規多元系 AZTS と STS 材料の熱電材料としてのポテンシャルに注目した。結晶成長過程を調査し、得られたサンプルから熱電特性を評価した。両材料ともにキャリア濃度と伝導率の電気特性は、今後改善が必要であるが、大きなユニットセルを持つことから低い熱伝導率は達成可能である。特に、STS は 323-673 K において熱伝導率 0.58-0.94 W/mk と低い値を実現した。

引用文献

[1] J. He *et al*., Science **357** (2017) eaak9997.
[2] Z. -K. Yuan et al., Adv. Funct. Mater. **25** (2015 6733.
[3] D. R. Clarke *et al*., materialstoday **8** (2005) 22.

バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析

北海道大学触媒科学研究所　中島 清隆

1　はじめに

高ガスバリア性ポリエステルの原料となるフランジカルボン酸（FDCA）は，バイオマス由来のグルコースから誘導される 5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を逐次的に酸化することによって合成される 2 官能性の芳香族カルボン酸である．工業的な FDCA 生産プロセスを構築するため，固体触媒を利用して高濃度 HMF 溶液から効率の良い合成法の確立が求められているが，現状の報告例は 2 wt%以下の希薄な HMF 溶液を利用した低生産性プロセスが大部分である．この要因として，高濃度溶液内で HMF が引き起こす副反応を抑制する手段がないことが要因であった．

我々は最近，HMF のホルミル基を 1,3-プロパンジオールで保護した HMF アセタールを使用して，副反応を抑制しつつ高濃度溶液中（10-20 wt%）で FDCA を高収率（収率 90-95 %）で合成できることを見出している [1]．反応機構の解析より，酸化触媒（Au/CeO_2）である Au 粒子が酸化および酸化的脱水素反応を担い，触媒担体である CeO_2 の持つルイス酸がアセタールを活性化し，3 つの主要なステップ（ヒドロキシメチル基の酸化，アセタール部位の部分的加水分解によるヘミアセタール生成，ヘミアセタール種の酸化的脱水素および加水分解）を経て HMF アセタールから FDCA が生成することを明らかにした（Fig. 1）[1, 2]．しかし，このプロセスの欠点の一つは保護材として利用した 1,3-プロパンジオールの回収率にある．

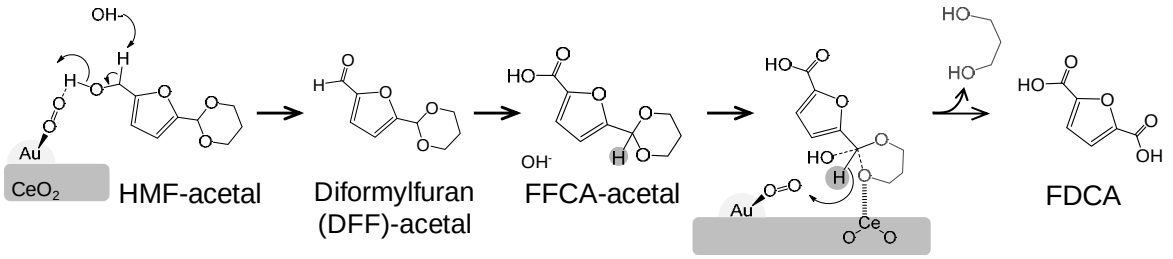


Fig. 1 FDCA formation from HMF-acetal over CeO_2-supported Au catalyst

詳細な速度論解析により，本反応の律速段階はアセタール部位の部分加水分解およびその後の酸化的脱水素過程であることを確認している．中間体である 5-ホルミル-2-フランカルボン酸（FFCA）が速やかに生成する一方, 中間体として生成した FFCA をすべて FDCA へ変換するためには比較的長い反応時間を要し，その過程で溶液中に存在する 1,3-プロパンジオールのアルコール部位の酸化も進行する．そのため，反応完了段階で高い FDCA 収率を得られるが，保護材の一部が酸化されるため，その回収率は約 80 %である．よって，有効な FDCA 製造法を構築するためには，高い FDCA 収率と 1,3-プロパンジオールの回収率を両立させる検討が必要となる．

2　研究目的

本研究ではアセタール部位の活性化を制御するため，CeO_2 よりも塩基性の強い担体を使用した担持 Au 触媒を合成し，酸素加圧下（0.5 MPa）にて 2 等量の Na_2CO_3 を含む 10 wt%の高濃度 HMF アセタール水溶液からの FFCA 合成を検討している．具体的にはヒドロキシアパタイト, HT, ZrO_2, TiO_2, CaO, MgO などを担体として活用し，得られた担持 Au 触媒その触媒作用を検討した．高活性な触媒に関して XPS および TEM を利用して構造解析を進め，活性－構造相関を考察した．

3　研究成果

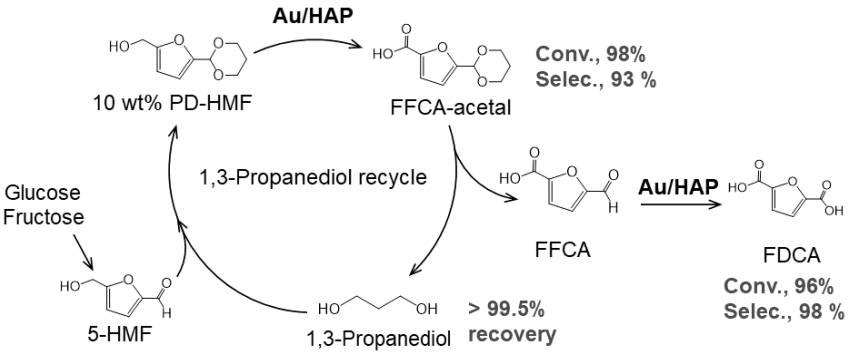


Fig. 2 Stepwise oxidation of concentrated HMF-acetal to FDCA with a high recovery of 1,3-propanediol over HAP-supported Au catalyst

析出沈殿法により，テトラクロリド金 (III) 酸（$HAuCl_4$）とヒドロキシアパタイト（HAP）を用いてヒドロキシアパタイト担持金触媒（Au/HAP）を調製した．比較として HT, ZrO_2，TiO_2，CaO，MgO を担体として用いて同様に担持触媒を調製した．触媒反応では，HMF アセタール（100 mg），触媒（100 mg），Na_2CO_3 水溶液（2 当量，0.9 mL）を耐圧反応容器に加え，酸素加圧下（0.5 MPa）にて 100 °C，6 時間で加熱撹拌した．得られた生成物を HPLC により分析した．

選択的な FFCA アセタール生成のためには, 担体の酸塩基性質を変化させることが有効であると考え，ルイス酸性質が低くアセタール体の安定化に寄与する様々な塩基性担体を検討した. Au/ZrO_2, Au/TiO_2, Au/CaO を用いた場合，85%以上で FFCA-acetal を合成することができたが，プロパンジオール回収率は 83%以下であった．反応後の溶液内にプロパンジオールの酸化生成物が観測されたことから，回収率の低下は主に金触媒による酸化分解に起因していると考えられる．一方，Au/HAP では FFCA-acetal（ホルミルフランカルボン酸（FFCA）のアセタール体，FFCA-acetal と表記）を 90%以上で合成でき，その脱保護によって 1,3-プロパンジオールを 90%以上で回収することができた．担体の HAP のみでは反応が進行しないことから，HAP 上に担持された Au が酸化反応を触媒し，選択的に FFCA-acetal を合成できることがわかった（Fig. 2）．脱保護された FFCA は Au/HAP を利用して選択的に FDCA へと酸化することができ, HMF アセタールの酸化と同じ 10wt%水溶液を利用した場合でも FDCA を収率 94%で得ることができた．

Au/HAP はナノサイズの金ナノ粒子を持っており，XRD ではその状態を評価することができなかったため，TEM および XPS により Au 粒子の状態を評価した．TEM 写真からナノサイズの均一な Au ナノ粒子が担体全体に高分散している様子が分かり，その平均サイズは 6-7 nm であった．XPS 測定では Au 4f のピークが 83.7 eV と 87.3 eV に観測され，それぞれ金属 Au の 4f 5/2 （83.8 eV）と 4f 7/2 （87.5 eV）に帰属できる．Au 酸化物の Au_2O_3 は 85.9 eV のピークが現れるが，測定した Au/HAP には対応するピークがみられなかった．以上より，Au 粒子は酸化物として存在しておらず，サイズの揃った Au 金属ナノ粒子が酸化反応活性サイトとして機能していることが明らかとなった．

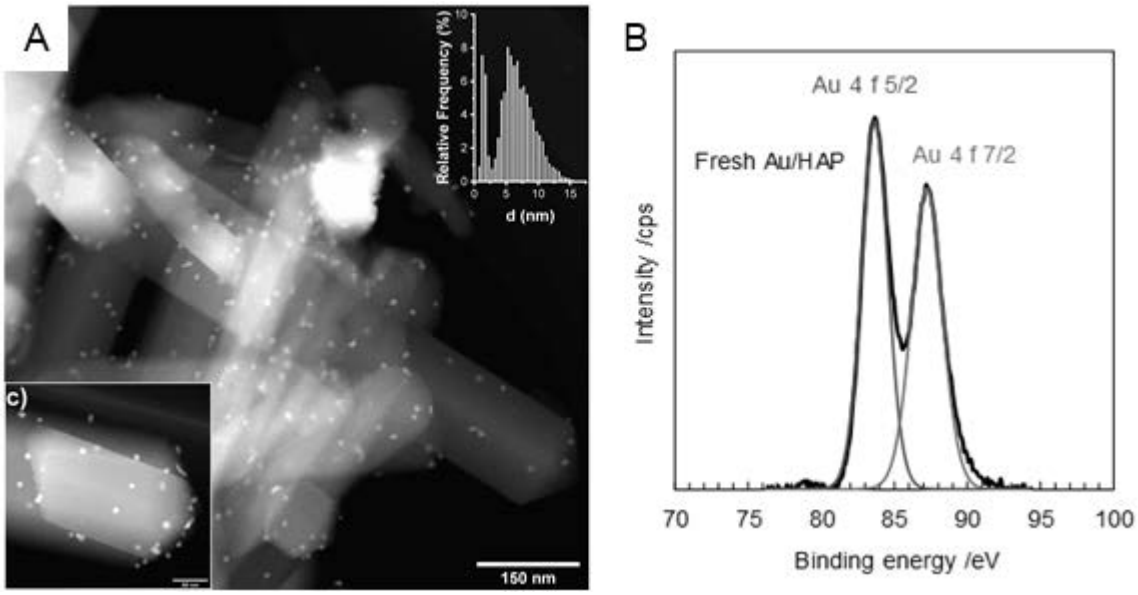


Fig. 3 TEM image (A) and Au 4f XPS spectrum (B) of Au/HAP catalyst

4　まとめ

Au/HAP を用いた多段階反応により，高濃度（10 wt%）HMF アセタールから高い FDCA 収率と保護剤回収率が両立した反応系を構築することができた．FFCA アセタールは FDCA 以外のバイオマスプラスチック原料としての応用可能性をもつため，それを基盤とした反応開拓が次の課題である．

参考文献

1. M. Kim, Y. Su, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 8235-8239.
2. M. Kim, Y. Su, T. Aoshima, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4277-4285.

不揮発性磁気メモリのための $L1_0$-FePd 規則合金/グラフェン-トンネル接合の極微構造解析

東北大学　永沼博

1　はじめに

$L1_0$-FePd 規則合金は高い結晶磁気異方性および低い磁気摩擦定数を有していることからギガビット級の超高密度と低消費電力を兼備した不揮発性磁気メモリとして注目されている。現在、不揮発性磁気メモリには厚さ 1 nm の MgO トンネル障壁を 2 枚の強磁性層で挟んだ三層構造の強磁性トンネル接合素子が用いられている。しかし、MgO と FePd は格子不整合率が高く高品質な強磁性トンネル接合ができない。本研究では、MgO をグラフェンに代替した強磁性トンネル接合の作製を行う。グラフェンはファンデルワールス力により金属層に貼りつくため、格子不整合率の影響を受けない特徴を有する。従って、格子ミスフィットの影響が少なく平滑な界面を形成することが期待される。そこで、本課題の支援をうけてグラフェンと FePd の界面を斜入射 X 線回折により明らかにすることを目的とする。併せて、東北大学で走査型電子顕微鏡による断面観察実験も行い比較検討を行う計画にあるが、走査型電子顕微鏡観察は極微領域であり、広範における界面の描像をとらえていない。従って、斜入射 X 線回折により数ミクロンの領域を評価することは強磁性トンネル接合の接合直径からして必要不可欠である。

2　研究目的

本研究は FePd とグラフェンの界面の平均構造を理解するために斜入射 X 線回折を用いた実験を行い、強磁性トンネル接合に必要な原子平滑界面が形成しているかを調べることを目的とする。

3　研究成果

コロナ禍の影響がありながらも界面構造を東北大学の学内設備の走査型電子顕微鏡により解析することに成功した。ABF、DF、HADEF-STEM 像を同時に観察することにより、原子番号の異なるカーボンと Fe および Pd の界面を判断することができた。広範囲で平滑な界面が形成しているかを判断するために斜入射 X 線回折は必須であるが、移動を伴う実験には制限のかかる時期が多く、測定をすることはできなかった。準備状況として、STEM 観察によりグラフェンの層構造がわかったため簡単なシミュレーションにより斜入射 X 線回折の計算を行ったため、次年度には円滑に評価・解析できる。

4　ま　と　め

コロナ禍により研究進捗に甚大な影響を受けたが、その分、オンラインでの議論を丁寧に行うことができた。そのデータ蓄積を生かし、次年度に研究を加速させる計画にある。

有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現

東北大学　多元物質科学研究所　　中村貴宏

1　はじめに

ナノ粒子デバイスの一つとして知られる単電子トランジスタ（SET）は，ギャップ間隔がナノメートルオーダーのナノギャップ電極と，ナノギャップ電極間にナノ粒子の単電子島を配置した二重トンネル接合と，デバイス動作を制御するゲート電極から構成されており，単電子島に電子が一つのる際のクーロンブロッケード現象に，ナノサイズ化に起因したエネルギー準位の離散化現象が重畳する電気伝導を，ゲート電圧により制御することで動作する．これまでナノ粒子を単電子島として用いた SET では低温領域における安定動作が確認されているが，室温付近における動作は実現していない．[1]　これは SET を構成する金属のナノ構造化に伴う構造揺らぎが室温付近における安定動作を妨げる要因の一つであると考えられている．近年，真島研究室では電子線リソグラフィにより作製した白金の初期電極に対して金の無電解めっきを行うことで，ギャップ間隔がサブナノメートルで，耐熱性 300℃の熱的に安定なナノギャップ電極を作製することに成功している．[2] 従って単電子島として用いる金属ナノ粒子の構造安定化によって，SET の室温動作に寄与できる可能性がある．

2　研究目的

本共同研究では，金属ナノ粒子を単電子島とした SET の室温動作を目的に，金属ナノ粒子の金属ナノ粒子の構造安定化を試みた．金属ナノ粒子の作製には研究代表者の独自手法であるレーザー誘起核生成法 [3] を用いた．高強度レーザーを用いた物理化学的ナノ粒子作製手法であるレーザー誘起核生成法では，熱平衡状態では作製が困難な全率固溶合金ナノ粒子を，組成を制御して作製することができる．同手法によりこれまで SET の単電子島として用いられてきた金（融点 1337 K，ヤング率 79 GPa，自己拡散係数 1.6×10^{-36} m^2/s）よりも高融点かつ室温におけるヤング率が高く，自己拡散係数が格段に低い白金（2041 K，168 GPa，8.7×10^{-54} m^2/s）との合金化によりナノ粒子の構造安定化を図った．また，金属ナノ粒子の表面修飾手法として知られる相間移送法 [4] を用いることで，金との相互作用に優れるアルカンチオールにより合金ナノ粒子の表面修飾を試みた．

3　研究成果

塩化金酸(III)三水和物($HAuCl_4\cdot3H_2O$)ならびに塩化白金酸(IV)六水和物($H_2PtCl_6\cdot6H_2O$)を超純水に溶解し，濃度 2.5×10^{-5} mol/dm^3 の塩化金酸水溶液ならびに塩化白金酸擦溶液を作製した．本研究では，金との親和性に優れるアルカンチオールによる表面修飾が可能でかつナノ粒子の構造安定化の観点から，金－白金合金ナノ粒子の組成がおよそ Au20Pt80 となるように，対象となる混合水溶液の混合比を金：白金の物質量比で 20 ： 80 となるように調整した．作製した混合水溶液 3 mL を溶融シリカガラスの光学セル中に保持し，フェムト秒パルスレーザー光（800 nm, 5 mJ, 100 fs,

100 Hz）を非球面レンズ（f= 5 mm，NA=0.8）を通して水溶液中に集光し 30 分間照射した．作製された金－白金合金ナノ粒子コロイド水溶液に対して，濃度 1.0×10^{-5} mol/dm^3 の 1－ヘキサンチオール（$CH_3(CH_2)_5SH$）トルエン溶液 3 mL を加えて 10 分間撹拌することで，合金ナノ粒子の表面修飾を行った．

作製された表面修飾金－白金合金ナノ粒子の走査型透過電子顕微鏡（STEM）観察結果，エネルギー分散型 X 線分析（EDS）の二次元マッピングならびに金および白金のラインスキャンプロファイルを図 1 に示す．この結果から，それぞれの粒子内に金および白金が原子レベルでランダムに分布した全率固溶合金ナノ粒子の形成が確認された．合金ナノ粒子の組成は $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ であり，溶液のイオン混合比を反映していることが示された．また，図 2 に同様の手法で作製した表面修飾金ナノ粒子ならびに金－白金合金（$Au_{24.1}Pt_{75.9}$）ナノ粒子の TEM 観察結果を示す．金ナノ粒子の場合，電子顕微鏡観察における電子線照射によって表面の有機修飾分子が分解した際に，金原子が拡散することによって粒子同士が融合・溶融している．一方，金－白金合金ナノ粒子に関しては長時間の電子線照射によって表面の有機修飾分子が分解した後もその形態が変化していないことが示された．このことは，レーザー誘起核生成法により金と白金との合金化によって，ナノ粒子の構造安定化が達成されたことを示唆している．

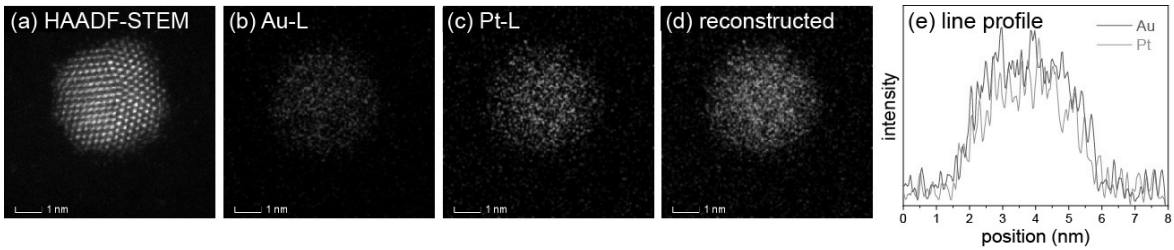


Fig. 1. STEM-EDS mapping for the $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NP. (a) HAADF-STEM image, (b) Au-L and (c) Pt-L STEM-EDS mappings, (d) reconstructed image of the maps in (b) and (c), and (e) EDS line profile of Au and Pt of the $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NP.

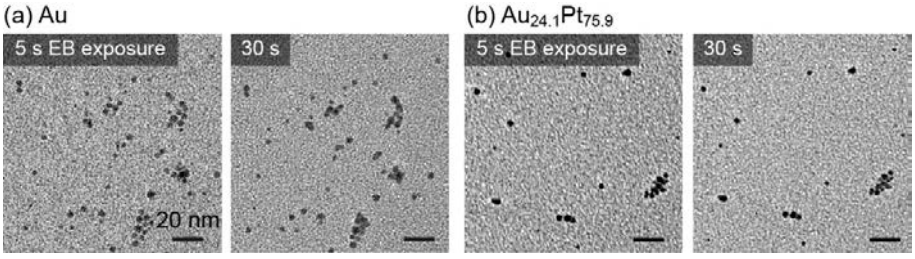


Fig. 2. TEM images of (a) Au and (b) $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NPs after 5 and 30 sec electron beam (EB) exposure.

4　ま　と　め

レーザー誘起核生成法と相間移送法を用いることで構造安定性に優れる金－白金合金ナノ粒子を作製した．現在，作製した表面修飾金－白金合金ナノ粒子を単電子島としてナノギャップ電極間に導入した SET を用いて，室温領域におけるデバイス動作が得られ，論文投稿準備中である．

参考文献

1. Y. Majima et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **18**, 374 (2017).
2. Y. Y. Choi, Y. Majima et al., Appl. Phys. Express, **12**, 125003 (2019).
3. 例えば T. Nakamura et al., J. Mater. Res. **23**, 968 (2008).
4. 例えば A. Kumar et al., J. Chem. Sci., **116**, 293 (2004).

鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討

新潟大学　中村孝也

1　はじめに

鉄筋コンクリート（RC）部材の終局的な靭性能を評価する指標として，限界変形（大変形領域において水平力が最大耐力の 80%まで低下したときの水平変形）が用いられることが多い。ここで，限界変形は曲げ破壊型 RC 部材に対しては数多く検討されているが，せん断破壊型 RC 部材に対して検討されることは非常に少ない，その理由は，せん断破壊型部材が設計で用いられることが非常に少なく，用いられたとしても最大耐力以降の大変形領域には期待しないためと考えられる。しかし，せん断破壊型 RC 部材であっても最大耐力後に粘りのある挙動を示す場合もあり，終局的な変形を考慮した設計に使用する可能性を探るために限界変形を検討することには意義があると考えられる。

2　研究目的

本稿では，せん断破壊型 RC 柱を対象として，過去に実施された多数の実験結果を用いて限界変形と各種の実験変数（主筋比や軸力比等）との関係を調べることを目的とする。その際，過去に実施された多数の RC 部材の実験結果を収集･分析した実験データベース[1)]に示された試験体を用いて検討する。

3　研究成果

実験データベース[1)]で検討された試験体および過去に新潟大学で実施した試験体[2)]のうち，以下の条件に当てはまるものを選んで検討した。検証に用いた試験体はせん断破壊型 RC 柱 150 体である（補強された試験体および特殊な試験体は除外した）。コンクリート強度は 13.7~60.0N/mm²の試験体を用いた（RC 規準[3)]で普通強度とされる 60N/mm²以下とした）。主筋は異形鉄筋，せん断補強筋は異形鉄筋または丸鋼，加力方式は両端固定式で軸力一定，載荷履歴は単調載荷または繰り返し載荷，である試験体を選択した。なお，引張軸力の試験体は除外した。検証に用いた試験体の実験変数の範囲を表 1 に示す。

表 1　検証に用いた試験体実験変数の範囲

コンクリート圧縮強度 (N/mm²)	13.7 ~ 60
主筋降伏強度 (N/mm²)	321 ~ 1014
引張鉄筋比 (%)	0.27 ~ 3.17
せん断補強筋降伏強度 (N/mm²)	209 ~ 1431
せん断補強筋比 p_w (%)	0 ~ 1.34
柱内法高さ h_0 / 柱せい D	1.0 ~ 4.0
軸力比	0 ~ 0.6

主筋比と限界変形の関係を図 1 に示す。限界変形は部材角で示すが，最大で 5%程度であった。ここで，図 1 はせん断補強筋比 p_w が 0.2%以上と 0.2%未満で分けて示す（図 2 以降も同様）。これは，現行の建築基準法における p_w の下限値が 0.2%であり，設計で使用できるか否かの観点で区分するためである。図 1 より，p_w が 0.2%以上の柱では，主筋比が大きくなるほど限界変形が大きくなる傾向が見てとれる。これはせん断破壊発生後にコンクリートが破壊し，限界変形時には軸力の多くを主筋により伝達しているため，主筋比が大きいほど靭性が増すためであると考えられる。一方，p_w が 0.2%未満の柱では一定の傾向が見られないが，これは p_w が小さく最大耐力後の荷重低下が急激なためすぐに限界変形に達して主筋比の影響が表れにくいためであると考えられる。ここで，当然ではあるが p_w が 0.2%未満のものは 0.2%以上のものよりも限界変形が小さくなる傾向にある。

主筋降伏強度と限界変形の関係を図 2 に示す。主筋降伏強度と限界変形には明確な傾向は認められないが，主筋に高強度鉄筋を用いた柱では，普通強度の主筋（図 2 の降伏強度 490N/mm² 以下）を用いた柱よりも限界変形が大きくなる傾向が見てとれる。この理由も前述と同じく，破壊が進んだ限界変形時では主に主筋が軸力を支持しており，主筋強度が高い方が有利であるためと考えられる。

軸力比と限界変形の関係を図 3 に示す。軸力比と限界変形には明確な相関関係は認められない。軸力比はコンクリートの強度と断面積から算出される指標であるが，前述のように限界変形時にはコンクリートの破壊が進んでいるため軸力比の影響が現れにくいものと考えられる。

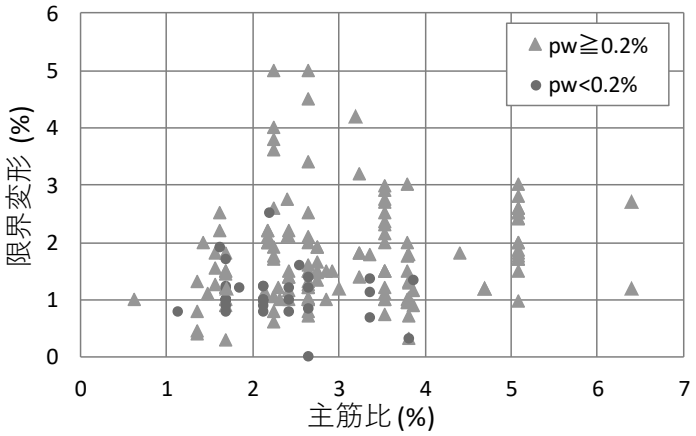


図 1　主筋比と限界変形の関係

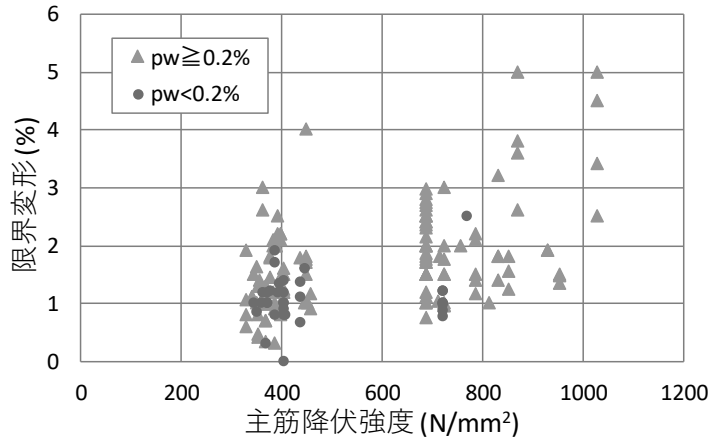


図 2　主筋降伏強度と限界変形の関係

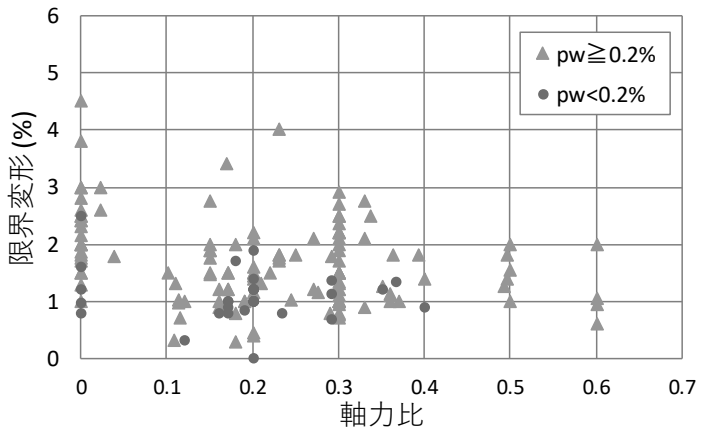


図 3　軸力比と限界変形の関係

4　まとめ

せん断破壊型 RC 柱を対象として，限界変形と主筋比，主筋降伏強度，軸力比との関係を調べた。検討の範囲内で得られた知見を以下に示す。

1) p_w が 0.2%以上の柱では，主筋比が大きいほど限界変形が大きい傾向がある。

2) 主筋に高強度鉄筋を用いた柱の限界変形は普通強度の主筋を用いた柱よりも大きくなる傾向がある。

3) 軸力比と限界変形には明確な相関関係は認められない。

限界変形に影響を及ぼす指標として，上記で検討したもの以外にも，コンクリート強度，せん断スパン比，せん断補強筋等が考えられるため，2021 年度に継続して検討を進める予定である。

参考文献

1) 向井智久，渡邊秀和，坂下雅信，田才晃，楠浩一，磯雅人，楠原文雄，西村康志郎，中村孝也，田尻清太郎，谷昌典 : 実験データベースを用いた鉄筋コンクリート造部材の構造特性評価式の検証（2020 年版），国立研究開発法人建築研究所建築研究資料，2020.3

2) 山本郁, 中村孝也:主筋量の多いせん断破壊型 RC 柱の破壊実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造IV，pp229-230，2020.9

3) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説，2018.12

ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定

住友電気工業株式会社　西山宣正

1　はじめに

ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素は類似物質で、それぞれ、黒鉛および六方晶窒化ホウ素の高圧安定相であり、これらの物質は高圧実験によって合成することができる。ダイヤモンドは全物質中で最も硬い物質であり、立方晶窒化ホウ素はダイヤモンドに次ぐ硬さを持つ物質である。近年、これらの物質の相境界から大きな過剰圧、および 2000℃以上の高い温度の条件下で、黒鉛および六方晶窒化ホウ素多結晶体から直接変換によって、ナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素が合成できることが報告され、多くの研究がされている。その中で、これらのナノ多結晶物質がホールペッチ効果により単結晶より高い硬度を持つことが報告されるとともに、破壊靭性値 10 MPa $m^{1/2}$ を超える高靭性を有することが報告されている。また多様な力学的性質は出発物質の結晶構造（原子の並び方）、粒子の配列の仕方（粉末、多結晶体、結晶選択配向）に大きな影響を受けることが報告されている。しかしながら、これらの特徴的な力学的性質のうち、とくに高靭性の起源は未知のままである。その理由として、これらの試料は 5 ミリ程度の比較的小型の試料しか作れないため、詳細な力学試験が困難であることが挙げられる。そこで、本研究では、１ｃｍを超える大型のナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素を合成し、それを用いてノッチ入り試験片を作成し、曲げ試験によって破壊靭性測定および亀裂進展の様子の観察を行うことを目的とする。

2　研究目的

本研究の目的は、１ｃｍを超える大型のナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素を合成し、それを用いてノッチ入り試験片を作成し、曲げ試験によって破壊靭性測定および亀裂進展の様子の観察を行うことである。それによって、これらの物質が高い破壊靭性を有するメカニズムを考察することを目的とする。さらに、曲げ試験を行った試験片の破断面を詳細に観察することにより、高靭化機構をさらに深く考察することを目指す。

3　研究成果

今年度は、主として、住友電工アドバンストマテリアル研究所における試料合成を行った。その結果、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素に関しては、直径 15㎜、厚み 10㎜ の試料を合成することに成功した。ビッカース硬度試験を実施し、この物質がこれまで報告されていたナノ多結晶立方晶窒化ホウ素と同等の硬さ（~50 GPa）、破壊靭性（8-10 MPa m1/2）を有することがわかった。また、この円柱試料の上下面を研磨し、さらにレーザー加工することにより、大型の試験片を用意し、現在、レーザーによるノッチ加工に取り組んでいる。

さらに、関連物質として Si2N20 組成のシノアイトを出発物質として、スピネル型窒化ケイ素(γ-Si3N4)とスティショバイト(st-Si02)ナノナノ多結晶体を合成した。前者は、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ

素に次ぐ第３の硬質物質であり、後者は酸化物の中で最も硬く高靭性を合わせ持つ。ビッカース試験によって硬さを測定し、亀裂進展から破壊靭性を推定した結果、それぞれ、33 GPa, 6.5 MPa m1/2 であることが明らかになった。

４　ま　と　め

ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の曲げ試験を行うための試験片作製に取り組んだ。さらに関連物質として、スピネル窒化ケイ素とスティショバイトのナノナノ多結晶体を合成した。これらの大型多結晶体を試験片に加工し、とくにレーザーを用いてノッチ加工をすることにより、破壊靭性の精密決定を実施することを目指す。

実験と理論計算との融合による
リン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究

京都大学大学院工学研究科　野瀬嘉太郎

1　はじめに

現在，太陽電池材料としてはシリコンが主流であるが，近年，省資源，コスト等の面から化合物半導体を利用した薄膜太陽電池も期待されている．当研究グループでは，これまでにユビキタス元素から構成されるリン化物半導体を光吸収層として用いた太陽電池に関する研究を遂行し，特に，$ZnSnP_2$ (ZTP) 太陽電池に関しては先駆的な成果が得られており，現在，エネルギー変換効率は3.87%を達成している.[1] これまでは主にデバイスにおけるヘテロ界面に着目し，理論計算の支援の下，界面設計指針を提示するとともに，その実証を行ってきた．しかし実用レベルを考えた場合，さらなる変換効率向上が急務であり，別の観点にも着目した研究が必要である．

2　研究目的

無機の emerging absorber を用いた太陽電池の中でトップの性能を有する $CuZnSnS_4$(CZTS)太陽電池 (最高変換効率～12%) と ZTP 太陽電池においてそのデバイス特性を比較した場合，開放電圧は同程度であるものの，ZTP 太陽電池の低い短絡電流密度が変換効率の差の要因となっていることがわかる．電流密度向上のためには，光励起されたキャリアの再結合をいかに抑制するかにかかっている．再結合サイトとしては主にヘテロ界面と光吸収層内（バルク）が考えられるが，これまでの研究により界面に関しては設計指針を確立しつつある．そこで今年度は，ZTP バルクにおけるキャリア再結合に関する研究を遂行し，短絡電流密度向上に向けた指針を得ることを目的とした．バルクにおけるキャリア再結合に関しては，その内因性欠陥に起因することが考えられる．そこで理論計算による ZTP の内因性欠陥の知見を基に，再結合過程についても考察した．

3　研究成果

溶液成長法により作製した ZTP バルク結晶を用いて種々の評価を行った．評価手法としては，フォトルミセッセンス (PL)，時間分解フォトルミセッセンス (TRPL)，および Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法を用いた．PL, TRPL については，表面を機械研磨後，王水エッチングにより研磨ダメージ層を取り除いた ZTP 結晶を用いた．励起光には波長 532 nm の YAG，もしくは波長 442 nm の He-Cd レーザーを用い，室温で測定を行った．DLTS 法による評価においてはショットキーダイオードを作製する必要があるが，本研究ではショットキー電極として Ag を用い，$Ag/ZnSnP_2/Cu_3P/Cu$ 構造のダイオードを作製した．もう片方の電極は，これまでの研究成果からオーミック性が得られる Cu_3P/Cu 積層構造を採用した．容量変化測定は，逆バイアスとパルスバイアスをそれぞれ −1.3, 1.3 V，および −1.7, 1.7 V とした２つの条件で行った．また，いずれの条件においてもパルス幅は 1 ms とし，測定温度範囲は 80–300 K とした．

図 1 に DLTS スペクトルを解析して得られた，アレニウスプロットを示す．本研究では浅い欠陥準位として，価電子帯上端から 0.12 eV 高い位置にアクセプタ準位，伝導帯下端から 0.21eV 低い位置にドナー準位が存在することがわかった．共同研究者である東工大熊谷先生，大場先生らの ZTP の内因性欠陥に関する理論計算 [2]から，上記の浅い準位は Zn および Sn のアンチサイト欠陥に起因

することが推察される．図２に PL 測定の結果を示す．1.69 eV のバンド間遷移に対応する強い発光に加えて，1.2–1.6 eV にブロードな発光スペクトルが観測された．このブロードなスペクトルは，上述の浅い準位に関連した (i)ドナー準位から価電子帯上端, (ii)伝導帯下端からアクセプタ準位，および (iii)ドナー準位からアクセプタ準位への遷移を仮定することで，よく説明できることがわかった．

一方で図１からもわかるように，価電子帯上端から 0.65 eV の位置に深い欠陥準位の存在が確認された．理論計算による各内因性欠陥の Thermodynamical transition level (TTL)，および形成エネルギーの観点から，リン空孔，もしくは格子間亜鉛がこの深い欠陥準位の要因であることが示唆される．Shockley-Read-Hall モデル [3]に基づけば，このような深い欠陥準位を形成する欠陥はキャリア再結合中心として働く．そこで再結合に関して考察を行うため，バンド間遷移である 1.69 eV の発光における TRPL スペクトルを図３に示す．2 つの減衰成分を仮定して解析を行うと，バルク内再結合と考えられる遅い減衰成分の時定数は ～40 ns であり，他の光吸収層材料と同等であることがわかった．しかし一方で，励起されたキャリアの 98%以上が速い減衰成分で表される過程によって再結合していることが示唆された．通常，TRPL における早い減衰成分は表面再結合によるものであると解釈されるが，本研究で測定した ZTP の場合，その時定数はかなり小さい．したがって，この速い減衰成分は上述した深い欠陥準位が関係した再結合過程が影響していると考えられる．

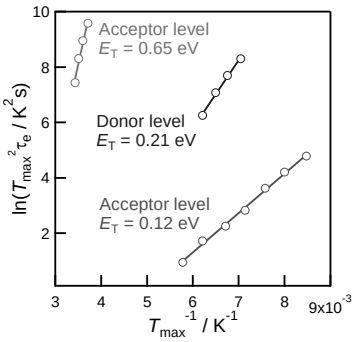


図1．アレニウスプロット．

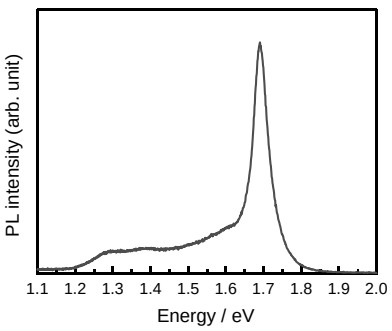


図2．PL スペクトル．

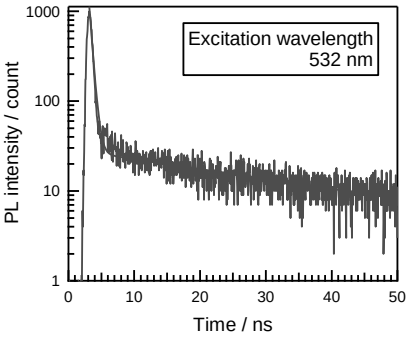


図3．TRPL スペクトル．

４　まとめ

本研究では ZTP におけるキャリア再結合に関する知見を得ることを目的とし, ZTP バルク結晶に対して PL, TRPL および DLTS による評価を行い，理論計算結果を基に再結合過程について考察した．その結果，ZTP の内因性欠陥に起因した深い準位が存在し，これを介した再結合過程によりキャリア寿命が短くなっている可能性が示唆された．なお，DLTS 法を用いた評価については，米国再生可能エネルギー研究所 (NREL) の Adele Tamboli 博士のグループにご協力いただいた．

参考文献

[1] T. Kuwano, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **221** (2021), 110891., [2] Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. B*, **90**, (2014), 125202., [3] W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev*, **87**, (1952), 835.

発表

1) T. Kuwano, R. Katsube, K. Kazumi, Y. Nose, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **221** (2021), 110891.
2) 桑野太郎，勝部涼司，Steven Jonston, Adele C. Tamboli，野瀬嘉太郎，第 81 回応用物理学会秋季学術講演会，2020 年 9 月 9 日，オンライン．
3) T. Kuwano, R. Katsube, Y. Nose, S. Jonston, A. C. Tamboli, PVSEC-30, Nov. 10, 2020, on-line.

損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き部材の端部領域設計手法の確立に関する研究

名古屋大学　日比野 陽

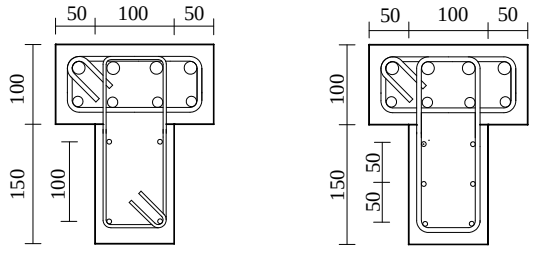
1　はじめに

近年，災害拠点建築物の継続使用性を向上させるための設計ガイドラインにおいて，壁付き鉄筋コンクリート部材を活用した鉄筋コンクリート造建物の継続使用性を向上させる設計法が示されている。壁付き鉄筋コンクリート部材の損傷を抑制し，耐力と靭性を向上させるためには，壁端部や壁筋の詳細を工夫することが重要である。

筆者らは，これまでの研究において壁縦筋を定着せず，一定量以上の壁横筋を配筋することにより，壁付き鉄筋コンクリート部材の靭性が向上することを明らかにしている。実験結果から壁縦筋の付着応力度が小さくなることにより，コンクリートの損傷が低減し，壁横筋による拘束効果が発揮されやすいことが示唆されている。しかしながら，壁筋の付着性状が拘束効果に及ぼす影響に関する知見は未だ多くない。壁縦筋の付着が壁付き鉄筋コンクリート部材の耐力と靭性に与える影響を定量的に把握できれば，靭性に優れた壁付き鉄筋コンクリート部材を実現できる可能性がある。

2　研究目的

本研究では，壁付き鉄筋コンクリート部材の壁端部の詳細が構造性能に及ぼす影響を調査するための基礎的な研究として，壁縦筋の付着性状が壁付き鉄筋コンクリート部材の構造性能に与える影響を壁付き鉄筋コンクリート部材の FEM 解析により把握することを目的とした。解析では壁縦筋の付着性状および壁縦筋量をパラメータとして，壁付き鉄筋コンクリート部材をモデル化した部材を用いた。壁縦比は 0.3%および 0.6%とし，既往の研究の 3NA と 6NA に対応するモデルを用いた（図 1）。壁縦筋の付着性状は完全付着および付着なしの 2 種である。試験体は三次元にモデル化（図 2）し，コンクリートには六面体要素を，鉄筋には線材要素を用いた。梁，垂壁，スタブ内の主筋については，コンクリートと鉄筋の節点を別々に定義したうえで，節点をライン要素で結合し，付着応力ーすべり関係を再現する構成則を与えることでコンクリートと鉄筋間の付着をモデル化した。かぶりコンクリートの構成則には修正 Ahmad モデルを，コアコンクリートの構成則にはフラットモデルを用いた。また，三軸応力下の破壊条件として Ottosen の 4 パラメータモデルを考慮し，拘束によるコンクリートの耐力上昇を考慮した。



(a) 3NA　　(b) 6NA

図 1　試験体断面

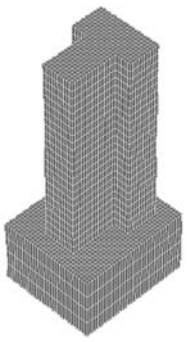


図 2　解析モデル

コンクリートのポアソン比は 0.2 としたが，ひび割れ後の非線形ポアソン効果は考慮していない。コンクリートの引張側の応力度－ひずみ度関係は，引張強度まで線形とし，その後は応力がゼロとなるカットオフモデルを用いた。鉄筋の構成則には，圧縮･引張とも対称となるバイリニアモデルを用いた。付着応力－すべり関係モデルには，Elmorsi らのモデルを用いた。加力は片側単調載荷とし，部材頂部に壁が圧縮となる方向の水平力を与えた。

３　研究成果

図 3 に解析から得られた実験時の荷重変形関係および解析結果を示す。3NA (Exp.)および 6NA (Exp.)は実験時の荷重－変形角関係であり，解析値の Unbond は壁縦筋の付着をなしにした場合である。実験値と解析値と概ね対応しており，FEM 解析のモデルが妥当であるといえる。

コンクリートの圧壊が始まる変形角 0.4%まではいずれのモデルも同様の傾向を示すが，変形角 0.4%以降では差異が生じる。壁縦筋比が 0.3%となる 3NA では，壁縦筋の付着によらず同様の荷重－変形角性状を示したが，壁縦筋比を 0.6%とした 6NA では，完全付着とした場合に剛性が大きくなった。これは付着があることにより，壁筋が圧縮力を負担していたためであると考えられる。

図 4 に 6NA の変形角 1.2%時の危険断面位置の主応力図を示す。ひび割れは完全付着のモデルよりも付着がないモデルの方が少なかったが，壁内部のコンクリートコア部分の圧縮応力度は壁筋の付着なしとしたモデル（図 4(b)）の方が完全付着のモデル（図 4(a)）よりも高くなった。これは，付着がないことにより，コンクリートの損傷が抑制され，拘束効果が高まったためであると考えられる。したがって，コンクリートの圧縮強度は付着や拘束効果によって向上させることが可能であり，これらを工夫することにより，壁付き鉄筋コンクリート部材の耐力と靭性を効果的に向上させることも可能になると考えられる。

４　まとめ

本研究では，壁付き鉄筋コンクリート部材の壁端部圧縮領域を対象とした FEM 解析により，壁縦筋の付着性状が壁付き鉄筋コンクリート部材の構造性能およびコンクリートの応力性状に与える影響について調査を行った。FEM 解析結果より，壁縦筋量が多くなる場合において，付着の影響により，剛性が大きくなること，付着がない場合において，壁のコアコンクリートの応力が大きくなり，拘束効果が発揮されやすくなることが明らかになった。

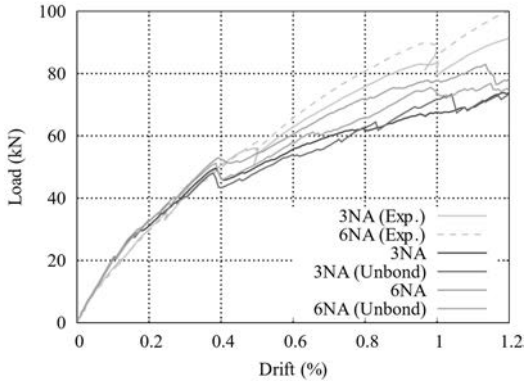
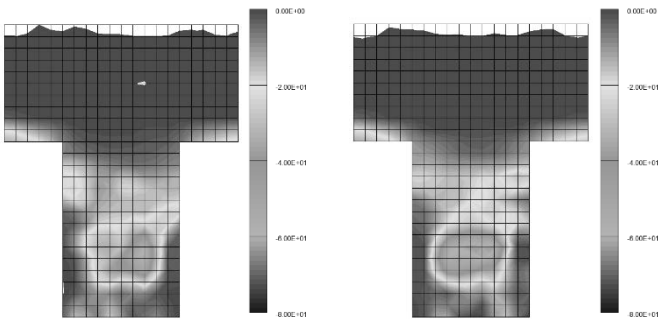


図 3　荷重－変形角関係



(a) 6NA　　(b) 6NA (Unbond)

図 4　主応力図

$BaTiO_3$系強誘電体におけるドメイン構造の解明

静岡大学工学部電子物質科学科　符 徳勝

1　はじめに

$BaTiO_3$は典型的強誘電体であり、高い誘電率、優れた圧電特性等を示す。そのため、積層セラミックスコンデンサMLCCに使われている他に、毒性元素を含まない環境に優しい圧電セラミックスの開発にも広く利用されている。$BaTiO_3$セラミックスは室温において3000～7000の高い誘電率を示す。その値は単結晶の最高値を示すc軸の値の3～7倍に相当する。$BaTiO_3$セラミックスはなぜ高い誘電率を持つかについて、長い間に議論されてきたが、それを完全に解明されたとは言い難い。強誘電体においては、物質の特性は構造に左右される以外にドメインの構造も材料の特性に極めて重要な影響を与えると考えられる。$BaTiO_3$の発見早期にドメインに関する研究はあったが、強誘電体ドメインと物性の具体的な関係は解明されていない。本研究では、$BaTiO_3$系セラミックスにおける強誘電体ドメインの構造を系統的に調査し、セラミックスの物性とドメイン構造の関係を解明することを目指す。

2　研究成果とまとめ

強誘電体ドメインの観測手法としては偏光顕微鏡観測法、走査型電子顕微鏡（SEM）観測法、透過型電子顕微鏡観測法などの観測手法が挙げられる。本研究では、簡便にドメインを観測できるSEM観測法を用いた。この方法には、化学エッチングによるドメインの境界を露出させる必要がある。本年度では、$BaTiO_3$セラミックスを作製し、化学エッチング条件を検討し、ドメインの観測手法を確立した。Fig.1は二種類の酸でエッチングした$BaTiO_3$セラミックスのSEM画像を示す。硝酸でエッチングした場合、粒径を観察することができたが、ドメインを観察することは出来ない。一方、HCl+HF混合液でエッチングを検討した結果、室温において10%HCl+0.92%HFの混合酸でエッチングすることで、$BaTiO_3$セラミックの粒径とドメインを同時に観察することができた。今後、HCl+HF混合液のエッチングで異なる粒径を持つ$BaTiO_3$セラミックスのドメイン構造を詳しく調べる予定である。

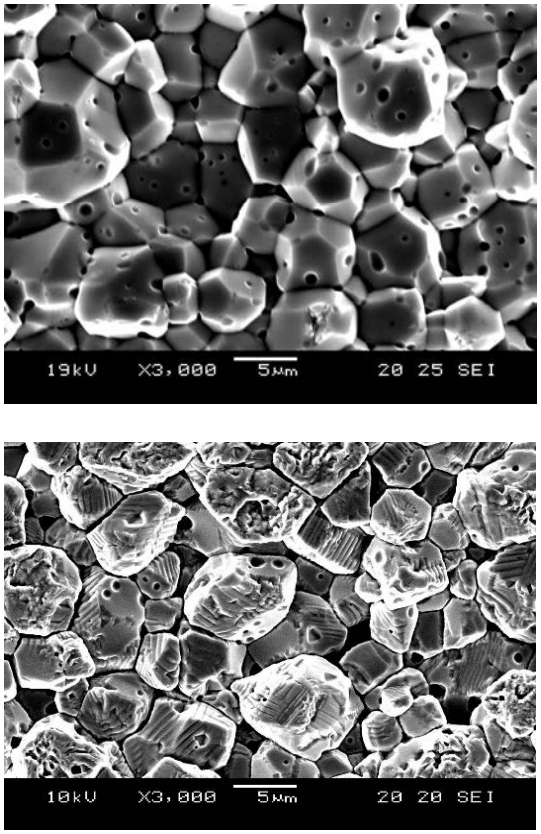


Fig. 1 SEM images of $BaTiO_3$ ceramics etched by 5%HNO_3(top) and 10%HCl+0.92%HF(bottom).

ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発

北海道大学　福地 厚

1　はじめに

強相関電子系物質における金属絶縁体転移は、温度や圧力を転移の制御パラメータとする事で、発生する現象として長らく理解されてきた。一方で 2013 年頃から、一部のナローギャップモット絶縁体(Ca_2RuO_4, $GaTa_4Se_8$, TaS_2 等)の単結晶試料においては、結晶構造と電子状態の強い相関を基に、金属絶縁体転移が電流や電場の印加によっても誘起される可能性が実験的に指摘されており、電流/電場を本質的な制御パラメータとする新たなタイプの転移の存在に対して注目が集められている。また Ca_2RuO_4 では他の電流誘起転移物質とも異なり、電流誘起転移に伴って、温度/圧力誘起転移における金属相とは明確に区別される電子構造・結晶構造を持つ新たな電子相が発現する可能性が指摘されている。この事から Ca_2RuO_4 では、現在その電流誘起絶縁体-金属転移に対して新規量子物性の開拓の観点からも多くの興味が注がれており、電流誘起転移系の中でも特に注目度の高い物質となっている。さらにはこれらの物性物理学的興味に加えて、電子材料としての応用を考えた場合にも、温度誘起の金属絶縁体転移がジュール熱を介して転移を間接的に誘起する必要が有るのに対し、電流誘起転移現象においては電気的な入力によって転移を直接的に制御する事が可能となる。この事から Ca_2RuO_4 は現在、モット・メモリ等のモット型電子デバイスにおける抵抗変化材料としても抵抗状態の制御性・信頼性に大きな利点を持つ可能性が指摘されている。

2　研究目的

従来の電流誘起転移に関する研究は、いずれの物質でもバルク単結晶試料を用いて行われてきた。しかしながら同現象では材料内の電流密度が転移の本質的な制御パラメータとなるために、より詳細な物性理解を目指すためには、試料体積が小さく加工性が高い、エピタキシャル薄膜での物性評価(電流密度の精密制御と高電流密度領域への到達)が今後特に重要となる事が予見される。また電子デバイス応用の実現のためにも、良質なエピタキシャル薄膜成長の達成は Ca_2RuO_4 において必須である。しかしながら Ca_2RuO_4 は、真空製膜時における Ru の揮発性に起因して、良質なエピタキシャル薄膜の成長は困難な物質である事が指摘されている。パルスレーザー堆積法等の一般的な製膜法で作製した Ca_2RuO_4 薄膜においては、抵抗率はバルク体の Ca_2RuO_4

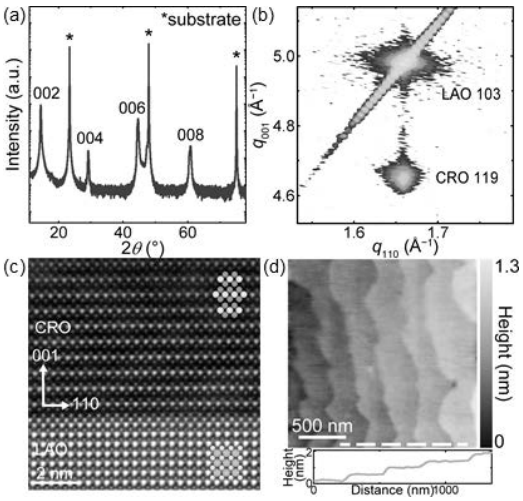


図 1 本研究において作製した Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)エピタキシャル薄膜の(a) XRD パターン，(b) XRD 逆格子空間マッピング，(c) HAADF-STEM 像，および(d) 表面 AFM 像.

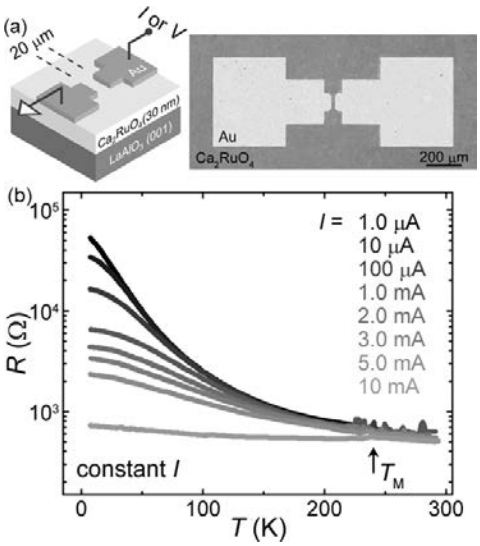


図 2 (a) 局所電流/電圧印加測定において使用した面内対向電極の(左)模式図と(右)光学顕微鏡像. (b) 定電流条件において測定した、電流誘起転移の発生を示す Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)エピタキシャル薄膜の抵抗-温度曲線.

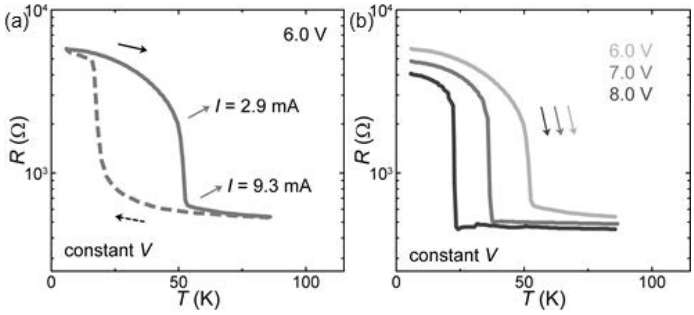


図 3 (a) 定電圧条件において測定した、Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)エピタキシャル薄膜の抵抗-温度曲線と(b) その電圧依存性.

と比べて大幅に低くなり、温度誘起・電流誘起のいずれの金属絶縁体転移も観測は困難である事が報告されている。本研究の目的は、この Ru 欠損形成の問題を解決する事によってCa_2RuO_4の良質エピタキシャル薄膜の成長を実現させるとともに、作製した薄膜において電流誘起金属絶縁体転移の観測を達成し、さらにはその抵抗変化材料としての応用可能性を明らかにする事である。そのためのアプローチとして本研究では、固相エピタキシャル成長法による非真空条件でのCa_2RuO_4のエピタキシャル薄膜成長を行い、非真空成長によって膜中の Ru 欠陥濃度を低減させる事によって、エピタキシャル薄膜中での電流誘起転移の実現を目指した。

3　研究成果

作製した Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)薄膜のエックス線回折(XRD)パターン、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)像、および原子間力顕微鏡(AFM)像を図 1 に示す。これらの測定結果が示す通り、固相エピタキシャル成長法を用いて作製した Ca_2RuO_4/$LaAlO_3$ (001)薄膜では、非真空プロセスによる膜成長であっても、結晶性・平坦性が高い良質なエピタキシャル成長が実現可能である事が明らかとなった。またパルスレーザー堆積法による従来報告と比べた場合、これらの固相エピタキシャル成長 Ca_2RuO_4薄膜は、低い Ru 欠損密度を持つ事が TEM 観察から示唆されている。

得られた Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)薄膜の表面に 20 μm ギャップの面内対向電極(図 2(a))を形成し、定電流条件下で電気抵抗の温度依存性を測定した結果が図 2(b)である。温度誘起による金属-絶縁体転移の開始温度であると考えられる T_M = 240 K 以下において、Ca_2RuO_4薄膜の抵抗は電流に対して明確な依存性を持つ事が明らかとなった。この振る舞いは、240 K 以下において Ca_2RuO_4薄膜中に電流印加による低抵抗相が発生した事を明示しており、本研究ではこれらの結果から、電流誘起型の金属絶縁体転移の発現をエピタキシャル薄膜系において初めて実証する事に成功した。また測定を定電圧条件において行った場合には、電流値のジャンプ(図中 2.9 mA と 9.3 mA)とともに温度ヒステリシスを伴う急峻な抵抗転移が発生し(図 3(a))、さらにこの転移の転移温度は印加電圧強度に依存して大きくシフト(約 20 K/V)する事が分かった(図. 3(b))。この印加電圧に対する転移温度の高い敏感性は、VO_2等の温度誘起による金属絶縁体転移物質においては見られない特異な振る舞いであり、電流下の

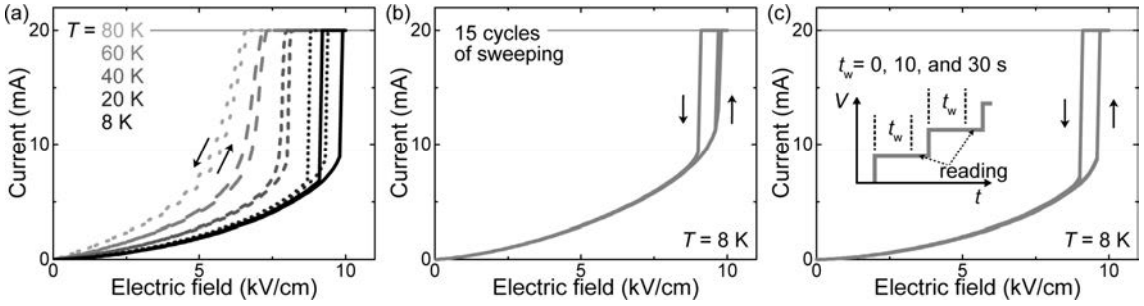


図 4 (a) (a) T = 8-80 K, t_w = 0 s, (b) T = 8 K, t_w = 0 s, および(c) T = 8 K, t_w = 0-30 s の各条件において測定した Ca_2RuO_4(30 nm)/$LaAlO_3$ (001)薄膜の I–E 特性.

Ca_2RuO_4 薄膜が非従来型の絶縁体-金属転移機構を持つ事を裏付ける。

同様の電極を用いて Ca_2RuO_4 薄膜の電流-電場(I-E)特性を測定した結果が図 4 である。この薄膜においは $T \leq 80$ K においてヒステリシスを伴う急峻な抵抗スイッチング現象が発生し(図 4(a))、またスイッチングが発生する電場は温度低下とともに高電場側へと変調される事が分かる。この抵抗スイッチング現象は非常に高い動作安定性を持つ事が分かっており、15 回の繰り返し測定において特性のばらつきはほぼ見られず(図 4(b))、また読み出しウェイト時間(t_w)の変更による電場掃引速度の変更にも、スイッチング特性は全く影響を受けない(図 4(c))。これらの抵抗変化特性の特異な安定性は、抵抗変化型メモリやニューロモルフィックコンピューティング素子への応用においては低消費電力化やメモリ容量・学習効率の向上へとつながる有望な特性であり、本研究を通じて電流誘起金属絶縁体転移現象が、従来知られている他の抵抗変化メカニズムと比べて、応用面でも明確な優位性を持つ事を実証する事が出来た。

4 ま と め

非真空薄膜成長プロセスの適用を基に、Ca_2RuO_4 のエピタキシャル薄膜において非従来型の強相関電子系現象である電流誘起絶縁体-金属転移を観測する事に成功した。作製した Ca_2RuO_4 薄膜においては、電流/電場の印加条件を基に抵抗状態や転移温度を極めて精細かつ任意に制御することが可能であり、モット型抵抗変化デバイスやニューロモルフィック素子の新たな動作原理として有望な潜在用途を持つ事を実証する事が出来た。

合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究

北海道大学触媒科学研究所　古川 森也

1　はじめに

水素化・脱水素反応は有用な工業反応であるが、Pt や Pd 等の高価な貴金属が使用されており、安価な Ni 等の卑金属による代替が求められている。これまでの研究で、バルクの NiSi2 金属間化合物をフッ酸処理することにより、合金表面にシリカで修飾された Ni ナノ粒子が生成し、水素化反応に高い活性を示すことを見出していた。

2　研究目的

本研究ではより高効率な系への展開を目指し、担持 Ni ナノ粒子をシリカで修飾し、同様の活性点構造を担持系で構築すること、およびそれらを用いて高効率な水素化脱水素の系を開発することを目的とした。また詳細なキャラクタリゼーションや DFT 計算により活性点構造やその役割を明らかにし、高活性触媒の活性―構造・電子状態相関についての検討も行った。

3　研究成果

Ni/SiO_2 触媒に $Si(OEt)_4$ のエタノール溶液を用いてシリカ源を含浸担持し、500℃で焼成、還元することにより Si-Ni/SiO2 触媒を調製した。詳細なキャラクタリゼーションの結果、Ni/SiO_2 では Ni ナノ粒子は球状・当方的な形状をしており、主にテラスサイトが表面に露出している一方、$Si\text{-}Ni/SiO_2$ では Ni ナノ粒子がいびつかつ異方的な形状をしており、主にステップサイトが表面に露出していることが示唆された。（図 1、図 2）。また CO 吸着 IR の結果から、$Si\text{-}Ni/SiO_2$ ではステップサイトに吸着した CO が主に観察され、ステップサイトが増加していることが確認された。また DFT 計算の結果、ステップサイトにおいてシリカにより Ni-O-Ni や Ni-O-Si-O-Ni 結合が形成されることにより配位不飽和度が減少し、ステップサイトが安定化されることが判明した。

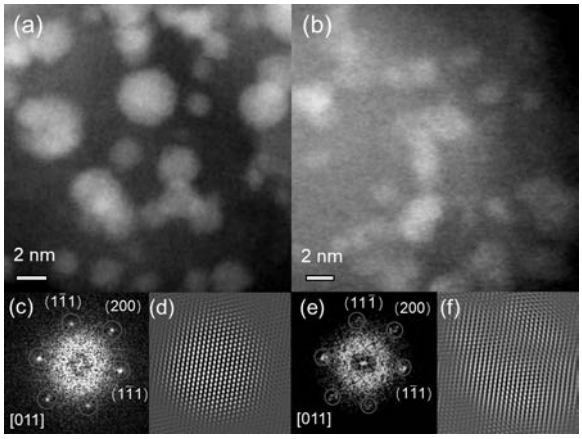


図 1. (a) Ni/SiO_2 および (b) $Si(2)\text{-}Ni/SiO_2$ の Median-filtered ADF-STEM 像. (c, d) Ni/SiO_2 および(e, f) $Si(2)\text{-}Ni/SiO_2$ における Ni ナノ粒子の(c, e) FFT および(d, f) 逆 FFT 像.

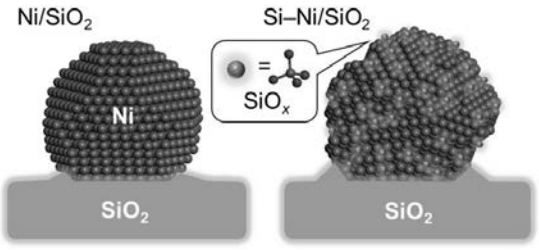


図 2. シリカ修飾による Ni ナノ粒子の構造変化.

次に、シリカの添加量を変化させた Si-Ni/SiO_2 触媒を調製し、それらの触媒活性をメチルシクロヘキサン脱水素およびトルエン水素化反応において評価した。その結果、Ni/SiO_2 はいずれの反応においても活性が低かった一方、Si 量の増加と共に活性は劇的に向上し、Si を Ni に対し原子比で 2 倍量加えた際に最も高い活性が得られた（脱水素：転化率・TOF ともに 50 倍、水素化：転化率・TOF ともに 17 倍）。以上の様に Ni をシリカで修飾した触媒は、水素化脱水素に極めて有効な触媒として機能することが実証された。

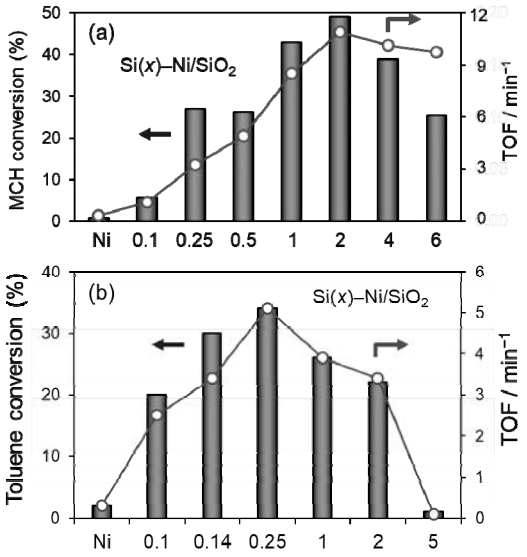


図 3. Si(*x*)-Ni/SiO_2 触媒の(a)メチルシクロヘキサン脱水素および(b)トルエン水素化における転化率および TOF の変化.

次に、メチルシクロヘキサン脱水素の過程に関して DFT 計算による詳細な検討を行った。Ni(111)面上では最初の C-H 活性化のエネルギー障壁は 96.2 kJ/mol (吸着エネルギーを差し引いた見かけの活性化エネルギー：51.3 kJ/mol)であるのに対し、Ni(211)面のステップサイト上では 65.1kJ/mol (見かけの活性化エネルギー：30.8 kJ/mol)と、大幅に低くなることが分かった。また計算で求められた見かけの活性化エネルギーは実験値（31.5 kJ/mol）と良い一致を示した。以上の結果から本触媒系では反応性の高いステップサイトが主に活性点として機能しており、ステップサイトの少ない Ni/SiO_2 では活性は低くなる一方、シリカ修飾によりステップサイトが安定化されその数が増加し、それにより触媒活性も大幅に増加するものと結論した。

4 ま と め

本研究では、Ni/SiO_2 触媒をシリカで修飾することにより水素化脱水素に極めて有効な新規触媒とそれを可能にする新たな方法論を確立した。金属ナノ粒子をシリカで修飾することで反応性の高いステップサイトが安定化され、それに伴って触媒活性が劇的に向上することが明らかになった。水素キャリアとして有望視されているメチルシクロヘキサン脱水素においてはシリカ修飾により Ni の活性は 50 倍にも向上し、本手法の有用性が実証された。

なお、本成果は ChemCatChem 誌にて報告済みである（H. Ham, W. F. Simanullang, Y. Kanda, Y. Wen, A. Hashimoto, H. Abe, K. Shimizu, S. Furukawa, *ChemCatChem*, **2021**, *13*, 1306-1310：本共同研究の謝辞記載あり）。

酸化セリウム触媒の高機能化に関する研究

九州大学大学院総合理工学研究院　北條　元

1　はじめに

酸化セリウム(CeO_2)は自動車排ガス浄化のための三元触媒をはじめとして、種々の化学反応を促進する不均一触媒、または金属担持触媒の担体として利用されている。これらの反応において、CeO_2 の優れた酸素吸蔵能が重要な役割を果たすことが知られている。申請者はこれまでに形態制御をした CeO_2 ナノ粒子について、表面における酸素空孔量を走査透過電子顕微鏡(STEM)、および電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて詳細に調べることにより、結晶面によって酸素空孔量が異なることを明らかにした。さらに、これらのナノ粒子の触媒活性も調べることにより、触媒活性と表面の酸素空孔量との相関が明らかになりつつある。

2　研究目的

本研究では CeO_2 触媒の更なる高機能化の指針の確立を目的とし、モデル触媒としての CeO_2 薄膜を作製し、STEM-EELS を用いてその原子構造・電子状態を調べた。

3　研究成果

パルスレーザー堆積（PLD）法を用いて YSZ(001)単結晶基板上に CeO_2 薄膜を作製した。YSZ 基板は大気雰囲気下 1350 °C で 3 時間熱処理することにより、ステップ化処理を行った。CeO_2 焼結体ターゲット上に Nd:YAG レーザーの 4 倍波(λ= 266 nm)をエネルギー密度 2.0 J/cm^2 で照射することで、対面する YSZ 基板上に CeO_2 薄膜の堆積を行った。レーザーの繰り返し周波数は 5 Hz とし、20 分間堆積することで 230 nm の薄膜を得た。基板温度は 800 °C、酸素分圧は 3.0 x 10^{-3} Pa とした。成膜後、酸素分圧を 20 Pa まで上げ、その分圧を保ったまま基板温度を室温まで下げた。

面外 XRD パターンから、 (001)面配向の単相の CeO_2 薄膜が得られていることを確認した。続いて、113 周りの逆格子マップを行い、詳細な構造解析を行った（図 1）。逆格子マップの結果から見積もった面外方向および面内方向の格子定数はどちらも 5.41 Å であり、CeO_2 の文献値に近い値であった[1]。このことから、面内格子が YSZ の拘束から十分に緩和した CeO_2 薄膜が得られていることが明らかとなった。また、薄膜の表面モフォロジーを原子間力顕微鏡により調べたところ、表面の凹凸が 2 nm 程度の比較的平坦な薄膜が得られていることが確認できた。

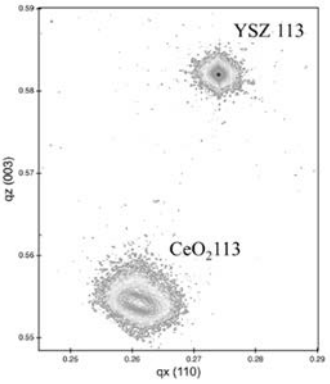


図 1　YSZ 113 周りの逆格子マップ

続いて、薄膜の微構造を調べるために、断面方向から STEM 観察を行った。TEM 試料加工には、従来の機械研磨と Ar イオンミリング法を組み合わせた手法を用いた。試料加工によるダメージを最小にするために、Ar イオンミリング時に試料を液体窒素温度に冷却した。図 2 に、CeO_2 薄膜と YSZ 基板との界面領域を含んだ高角度環状暗視野

(HAADF)像を示す。HAADF 像におけるコントラストは原子番号の約 1.7 乗に比例することが知られており、原子番号の大きな Ce の原子カラムの位置が明るいスポットとして観察できる。YSZ 基板との界面において、原子が相互拡散している様子は観察されず、急峻な界面を形成していることが明らかとなった。また、界面には基板と薄膜の格子定数の違いから生じるミスフィット転位が確認され、CeO_2 薄膜が緩和されている様子が観察できた。図 2 を詳細に解析することにより、ミスフィット転位の周期は約 5 nm 周期であることを確認した。この周期は YSZ と CeO_2 の格子定数の差から予想される値（5.14 nm）と一致している。

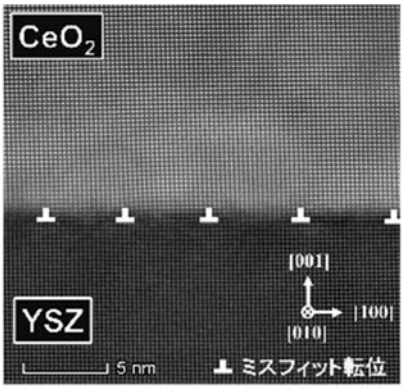


図 2　CeO_2 薄膜と YSZ 基板との界面領域の HAADF 像

最後に、薄膜表面近傍での Ce の価数分布を調べるために、Ce の M 吸収端での EELS マップ測定を行った（図 3）。$M_{4,5}$ 端の EEL スペクトルは Ce の価数に応じて変化することが知られており、M_5 ピークと M_4 ピークの強度比 M_5/M_4 が~0.9 であれば Ce の価数は 4 価であり、~1.25 であれば 3 価であることが実験的に確認されている[2]。CeO_2 薄膜の内部の領域での Ce は、組成から期待される通り 4 価で存在していることが分かった。一方で、表面の 2 原子層程度の領域では Ce は 3 価で存在していること、すなわち薄膜表面には酸素空孔が存在していることが明らかとなった。

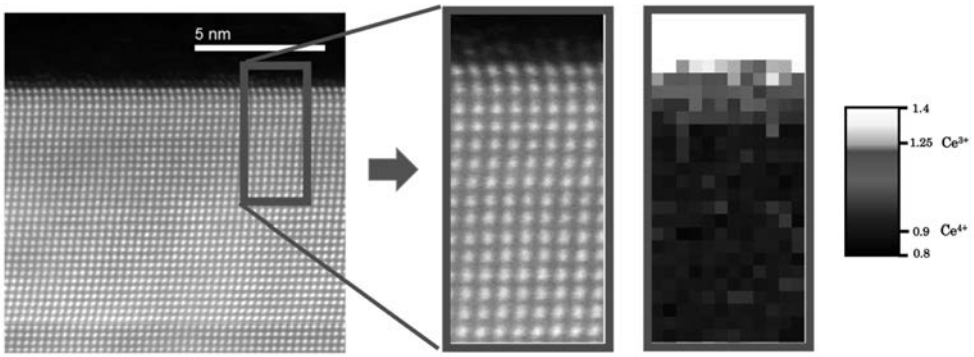


図 3　CeO_2 薄膜の表面近傍における Ce の M 吸収端の M_5/M_4 強度比マップ

4　ま　と　め

本研究では、PLD を用いて YSZ(001)単結晶基板上に 230 nm 厚の CeO_2 薄膜を作製し、その原子構造・電子状態を調べた。XRD 測定および CeO_2/YSZ 界面近傍での STEM 観察結果から、CeO_2 薄膜の面内格子は YSZ 基板の拘束から十分緩和していることが明らかとなった。また、Ce の M 吸収端における EELS マップ測定の結果から、CeO_2 薄膜の内部の領域での Ce は、組成から期待される通り 4 価で存在していることが分かった。一方で、表面の 2 原子層程度の領域では Ce は 3 価で存在していること、すなわち薄膜表面には酸素空孔が存在していることが明らかとなった。

参考文献

[1] J.R. McBride *et al., J. Appl. Phys.* **76**, 2435 (1994).

[2] J.A. Fortner *et al., Appl. Phys. Lett.* **68**, 3817 (1996).

開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発

東北大学大学院工学研究科　前田匡樹

1　はじめに

開発途上国では、経済発展により都市化が進行する一方で、低強度・低品質な建築物が数多く存在し、地震などの災害により甚大な人的・経済的被害が発生するリスクが急激に高まっている。したがって、既存建築物の耐震脆弱性を診断し、性能を効率的に向上させる手法を開発することが急務である。特にこれらの国では、低品質の鉄筋コンクリート造建物が多く、また、壁としてレンガ造の組積造壁が多用されており、地震時には、壊滅的な被害が生じる例も多く見られる。

2　研究目的

本研究では、日本が世界に誇る耐震診断・耐震改修技術を開発途上国の建築物の特性に基づいた改良を施した手法に展開し、建築及び都市の耐震化に資することを目的とする。日本では、耐震診断・耐震改修が全国的に適用され、その有効性が示されているが、日本の手法をそのまま、開発途上国に適用することは難しい。特に、世界中の開発途上国で建築材料として使用されているレンガ壁は、構造部材とはみなされず適切な構造設計・性能評価が行われていないにも関わらず、地震時に甚大な被害が生じている。そこで本研究では、無補強レンガ壁（URM, Un-Reinforced Masonry）を含む鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断法及び耐震改修工法を開発する。

3　研究成果

開発途上国の鉄筋コンクリート造建築構造物の耐震診断法と改修工法の開発するため、以下の研究を行った。

(1) JICA の耐震化プロジェクトが進行中のバングラデシュを対象に、鉄筋コンクリート造既存建築物に関する設計規準、技術慣行、等を調査・分析し、首都ダッカの建築物の構造図面などの資料を入手し、耐震診断基準を適用して、耐震性能の特徴を把握した。

(2) これまでに実施されたレンガ壁を含む RC 架構の模型実験結果に基づいて、破壊モードを分類し構造特性や架構の破壊性状に対する影響を検討し、開発途上国の建築物の耐震診断法の原案を作成した。

(3) レンガ造壁を含む架構の耐震補強について、現地での材料入手や施工が可能で、経済的に許容できる工法（例えば、ワイヤ―メッシュとモルタルを用いたフェローセメント）を対象に、あと積みレンガ壁を有する RC 造架構の実験を行い、その有効性を確認するとともに効果的な補強法や設計法を検討した。

４　ま　と　め

近年は世界各地で地震災害が頻発しており、特に開発途上国では建築物の耐震性が低く倒壊・崩壊による甚大な人的被害に加えて、生産機能の喪失による経済的被害が、日本を含む世界全体に影響を与えることも懸念されている。本研究により、世界各国で多用される無補強レンガ壁（URM）を含む建築構造物について、耐震診断や耐震改修の方法が提案される。その方法は、バングラデシュをはじめとする世界各地の開発途上国の建築物の耐震化向上に展開することが可能であり、建築、都市の地震災害脆弱性の克服に貢献できると予想される。

高温･高圧印加による新規非平衡材料の創製と構造評価

産業技術総合研究所　正井博和

1 はじめに

ガラスやゼオライトといった非平衡酸化物材料においては、材料特有のナノサイズの空隙が存在する。シリカ(SiO_2)に代表される空隙の大きなこれらの材料中には、大気圧よりもはるかに高い圧力を印加することにより、熱力学的に準安定な構造を半永久的、あるいは、過渡的に形成させることが可能である[1]。このようにして作製した高密度試料においては、通常の圧力で作製した試料とは全く異なる機能の発現が期待される。

昨年の共同研究の結果、我々は、高圧印可して作製した非晶質材料において、シリカライト-1 原料の高耐久化（OH 濃度の低減）処理、および、加圧条件に応じた構造変化を確認した（図 1）。特徴的な結果として、シリカライト-1 を原料とした場合に作製される試料において、通常の first sharp diffraction peak (FSDP)よりも低 Q 側に Q_0 ピークが発現することが挙げられる。現在、我々は、このピークの発現が、シリカライト-1 由来のアモルファス材料のトポロジーを特徴づけると考えている。

一方で、ボールミルなどの粉砕機は、原料の微粉砕化だけでなく、粉末粒子の溶接、再溶接を繰り返す固相反応の手法としても用いられている[2]。出発原料が、加圧印可後に作製される固体非晶質材料のトポロジーに影響を与えるのであれば、ボールミル処理を原料粉末に施すことによって、作製する非晶質材料のトポロジーを制御する 1 つの手段になると考えた。本研究では、原料の表面処理と高圧印可試料における構造とを調査し、今後の非晶質材料合成における設計指針を得ることを試みた。

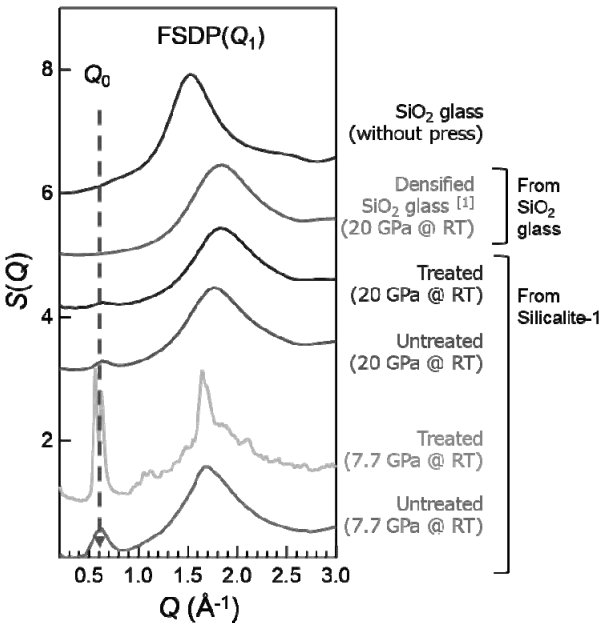


図 1 SiO_2 ガラス、および、シリカライト-1 を原料とし異なる条件で作製した試料の構造因子 $S(Q)$

2 研究目的

ゼオライト（シリカライト-1）[3]を出発原料として選択し、原料のボールミル処理が高圧印可後の試料の構造に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3 研究成果

原料の未処理シリカライト-1 の水酸基濃度比は、Si MAS NMR より Si 原子数に対して約 15%程度である[3]。このシリカライト-1 に対して、フリッチュ社製の P6 型遊星ボールミル装置、窒化ケイ素ポット、窒化ケイ素ボールを用い、500 rpm の条件で大気中において粉砕処理（ボールミル処理）を施した。ボールミル処理の原料の構造に与える影響を SPring-8 BL04B2 における高エネルギーX 線回折実験で評価した。図 2 は、ボールミル処理の試料と未処理の原料試料（シリカライト-1）の構造因子である。ボールミル処理を行うことにより、シリカライト-1 に特徴的な多数の回折ピークが消失し、アモルファス化が進行したことが判る。また、小角成分が形成されているのが確認される。これらの原料について、東工大フロンティア材料研究所のマルチアンビル高圧プレス装置(印加圧力: 20 GPa)を用いて試料を作製した。得られた固体試料に対して、同様に高エネルギーX 線回折実験から構造を評価した。

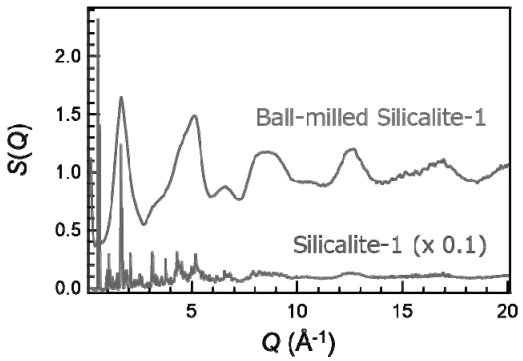


図 2 ボールミル処理および未処理シリカライト-1 の構造因子 $S(Q)$

図 3 に 20 GPa を印加し、作製した試料の構造因子を過去の報告例と共に示す。参照物質である SiO_2 ガラスを除くこれら全ては、室温において加圧した後に回収した試料に対して測定したデータである。まず、前述のように、シリカライト-1 を出発原料として得られた試料においては、Q_0 ピークが確認されるが、ボールミル処理を施した原料を用いた場合、SiO_2 ガラス、および、SiO_2 ガラスを原料として高圧印加により作製した高密度 SiO_2 ガラスと同様に、この Q_0 ピークは消失していることが判る。昨年の当グループの研究により、Q_0 ピークは、シリカライト-1 を原料として作製したアモルファスに特

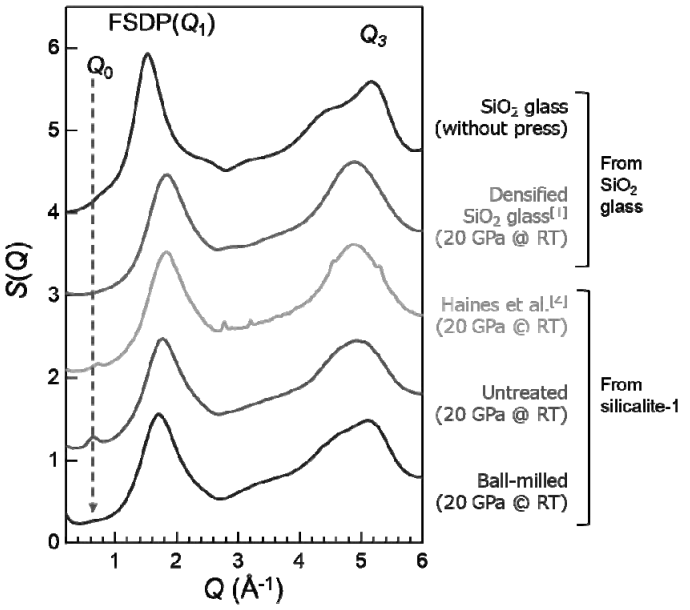


図 3 SiO_2 ガラス、および、シリカライト-1 を原料として高圧合成した試料の構造因子 $S(Q)$

表 1　作製した試料における構造パラメータ

	Starting material	Press condition	Q of Q_0 peak (Å^{-1})	$2\pi/Q_0$ (Å)	Q of FSDP (Å^{-1})	$2\pi/Q_{FSDP}$ (Å)
SiO_2 glass	NA	NA	-	-	1.53	4.12
SiO_2 glass [1]	SiO_2 glass	20 GPa @ RT	-	-	1.85	3.40
Haines et al. [4]	Silicalite-1	20 GPa @ RT	0.7	8.97	1.83	3.44
Untreated	Silicalite-1	20 GPa @ RT	0.63	9.94	1.77	3.56
Ball-milled	Silicalite-1	20 GPa @ RT	-	-	1.71	3.67

徴的な相関を示すピークであると結論付けており、今回、ボールミル処理によりシリカライト-1 のケージ構造が壊されたため、その特徴が失われたと考えることができる。また、より Q の大きな Q_3 ピークについても、ピーク形状は、通常の SiO_2 ガラスのそれに類似している。表 1 において、それぞれの構造パラメータをまとめているが、ボールミル処理を行うことによって、これら試料の中では、最も SiO_2 ガラスに近い構造になったといえる。また、Q_0 ピークは、結晶由来のピークとほぼ同じ Q 値であることから、ボールミル処理によって、結晶のトポロジー失われ、新しいトポロジーを持ったアモルファス材料が生成したということがいえる。一方、このボールミル処理を施して高圧印可して作製した試料における簡約二体分布関数 $G(r)$の低 r 域の傾きから、密度の上昇が示唆された。この密度の上昇が、恒久的なものかどうかは、次年度以降に再度検討したい課題である。

また、ボールミル処理した原料を用いたガラスにおいては、低 Q 側に散乱強度の上昇（小角成分の形成）が確認される。この小角成分は、図 2 のようにボールミル処理を施した原料中においても確認されるが、その強度は、高圧印可処理により大きく低減されたことが判る。この小角成分を含めた特異的な構造は、他の解析手法を組み合わせて今後より詳細に検討しなければ理解できないと考えているが、このような従来の二体相関を超えた距離に存在する特徴的な構造を明らかにすることが、新しい非晶質材料の科学を拓く道標になると考えている。

4 ま と め

ボールミル処理をおこなったシリカライト-1 を原料に用いて、室温において高圧印可して作製したアモルファス材料の構造解析を実施した。シリカライト-1 を高圧印可して作製した試料において、FSDP よりも低 Q 側に現れていた特徴的な Q_0 ピークが、原料にボールミル処理を施すことにより消失することを明らかにした。

参考文献

[1] Y. Onodera, S. Kohara, P. S. Salmon, A. Hirata, N. Nishiyama, S. Kitani, A. Zeidler, M. Shiga, A. Masuno, H. Inoue, S. Tahara, A. Polidori, H. E. Fischer, T. Mori, S. Kojima, H. Kawaji, A. I. Kolesnikov, M. B. Stone, M. G. Tucker, M. T. McDonnell, A. C. Hannon, Y. Hiraoka, I. Obayashi, T. Nakamura, J. Akola, Y. Fujii, K. Ohara, T. Taniguchi, O. Sakata, *NPG Asia Mater.* **12,** 85 (2020).

[2] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46,** 1 (2001).

[3] K. Iyoki, K. Kikumasa, T. Onishi, Y. Yonezawa, A. Chokkalingam, Y. Yanaba, T. Matsumoto, R. Osuga, S. P. Elangovan, J. N. Kondo, A. Endo, T. Okubo, T. Wakihara**,** *J. Am. Chem. Soc*. **142,** 3931 (2020).

[4] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hébert, S. Kohara, D. A. Keen, T. Hammouda, D. Andrault, *J. Am. Chem. Soc*. **131,** 12333 (2009).

合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究

北海道大学大学院工学研究院　松井良太

1　はじめに

鋼構造建築物では、鉄筋コンクリート床スラブが接合された合成梁が多用される。合成効果を考慮して合成梁を設計すると、純鋼梁より耐力や剛性を大きく評価でき、実情に即しているために合理的である。一般的に日本では、構造上主要な鋼梁の上フランジにデッキプレートを渡し、デッキプレートを貫通してシアコネクタを鋼梁に溶接し、コンクリート床スラブと定着させることはないが、米国では多用されている。一方、デッキ合成スラブやシアコネクタの配置方法が、合成効果に及ぼす影響を比較検証した例は少ない。そこで本研究では、デッキプレートの溝方向や、シアコネクタの一種である頭付きスタッドの本数をパラメータとして、デッキプレート付合成梁の繰返し載荷性能を実験的に検証した。

2　研究目的

デッキプレートと梁を結合する頭付きスタッドの本数で多寡、デッキ合成スラブの溝方向の梁に対する配置、デッキ合成スラブの有無が、合成梁の合成効果に及ぼす影響を検証するため、表 1 に示す以下の仕様の合成梁を対象とした繰返し載荷実験を試みた。中層鋼構造建築物を想定し、試験体は実大の 2/3 スケールで、柱の支点間長さは 2,400 mm、柱芯から梁の載荷点までの長さは 2,300 mm とし、柱に角形鋼管□-350×350×22 (BCR295)、梁に H-400×200×8×13 (SN400B)を採用した。スラブの幅は 1,300 mm、有効厚さは 80 mm、デッキプレートは溝の高さが 50 mm、溝の平均幅が 150 mm (QL-99-50-10) で、鉄筋は梁の長さ方向、直交方向ともに D13 (SD295A) を 200 mm 間隔で配した。接合部は、ノンスカラップの通しダイアフラム形式とした。軸径 16 mm、高さ 80 mm の頭付きスタッドを、300 mm ピッチで配置した。普通コンクリートの強度は F_c = 24 N/mm^2 とし、実験当日に行った圧縮試験から、実測強度は、試験体 2 が 35.4 N/mm^2、試験体 3 が 36.6 N/mm^2、試験体 4 が 35.7 N/mm^2 であった。試験体 2 と 4 は、デッキプレートの溝方向を梁と直交させた。頭付きスタッドを、梁上に渡したデッキプレートを貫通して梁フランジに溶接した。合成梁の耐力が相対的に低くなるよう、デッキプレートの溝で柱に近い方に頭付きスタッドを配置した。試験体 3 は、デッキプレートの溝方向を梁と平行に配置した。デッキプレートを分断して梁フランジにスポット溶接し、頭付きスタッドを梁フランジに直接溶接した。試験体 2 と 3 は、2 列で 14 本、試験体 4 は 1 列で 7 本の頭付きスタッドを配置した。

表 1　試験体一覧

	スラブ	デッキの方向	完全/不完全	合成率			
				規格値		実測値	
				各種 [1]	AISC [2]	各種 [1]	AISC [2]
試験体 1	無						
試験体 2	有	梁に直交	完全	1.19	0.97	0.97	0.61
試験体 3	有	梁に平行	完全	1.19	1.19	0.94	0.86
試験体 4	有	梁に直交	不完全	0.59	0.53	0.47	0.35

3　研究成果

合成梁の完全

性を確認したところ、規格値で評価すると、学会指針[1)]では試験体 2 と 3 は完全合成梁、試験体 4 は不完全合成梁と判定され、AISC 規準[2)]では、試験体 2 も不完全合成梁と判定された。実測した材料強度で評価すると、学会指針[1)]、AISC 規準[2)]のいずれでも、試験体 2～4 は不完全合成梁と判定された。

図 1 に示すように、柱の両端を単純支持し、梁の自由端側を容量±2000 kN の油圧ジャッキに接続し試験体を繰返し載荷した。図 2 に、各試験体の梁端モーメント－層変形角関係を示す。試験体 1 は、振幅 0.03 rad の 1 回目で、負側の最大耐力に達し、梁下フランジが局部変形した。振幅 0.03 rad の 2 回目で、正側の最大耐力に達し、振幅 0.04 rad の 1 回目で梁上フランジが局部変形し、耐力は徐々に劣化した。振幅 0.05 rad では、上下フランジもウェブも大きく局部変形した。試験体 2 は、振幅 0.02 rad の 1 回目で、正側の最大耐力に達し、デッキプレートの溝上端を境にコンクリートが離間した。振幅 0.02 rad の 1 回目で、負側の最大耐力に達し、梁下フランジが局部変形し、耐力は徐々に劣化した。振幅 0.04 rad で、図中左側のコンクリートが、右側の鋼梁と接合されたデッキプレートから剥がれた。振幅 0.04 rad の 2 回目の途中で、計測限界に達したため、実験を終了した。試験体 3 は、振幅 0.02 rad の 1 回目を終了する手前で、負側の最大耐力に達し、梁下フランジが局部変形した。振幅 0.03 rad の 1 回目を終了する手前で、正側の最大耐力に達したあと、柱と接触したコンクリートが圧壊し、耐力が 50kN・m 程低下した。振幅 0.05 rad では、柱と接触したコンクリートは大きく圧壊した。試験体 4 は、振幅 0.02 rad の 1 回目で、梁下フランジが局部変形し始めた。振幅 0.03 rad の 1 回目で、負側の最大耐力に達した。振幅 0.04 rad の 1 回目で、正側の最大耐力に達し、梁上フランジが局部変形した。振幅 0.04 rad の 2 回目で、下フランジに亀裂を確認したが、破断には至らなかった。図 3(d)に示すように、振幅 0.05 rad では、上下フランジもウェブも大きく局部変形した。

4　ま　と　め

本研究課題では、1 体の純鋼梁と、3 体の合成梁を対象に繰返し載荷実験により、デッキ合成スラブの配置方法やシアコネクタの本数が、合成梁の合成効果に及ぼす影響を検証した。デッキプレートの溝を鋼梁と直交させて配置し、デッキプレートを貫通して頭付きスタッドを鋼梁の上フランジに溶接した場合においても合成効果が見られ、頭付きスタッドの本数が少ない方が、大きな層変形角で最大耐力を示した。デッキプレートの溝を鋼梁と平行させて配置し、梁フランジ端部にスポット溶接した場合、耐力は直交配置した試験体より高いが、直交配置した不完全な合成梁より、小さい層変形角で耐力が劣化し始めることを確認した。

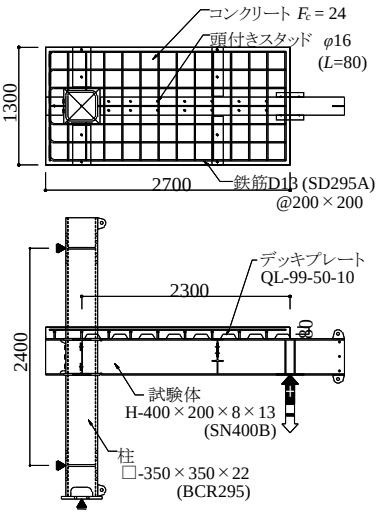


図 1　試験体仕様

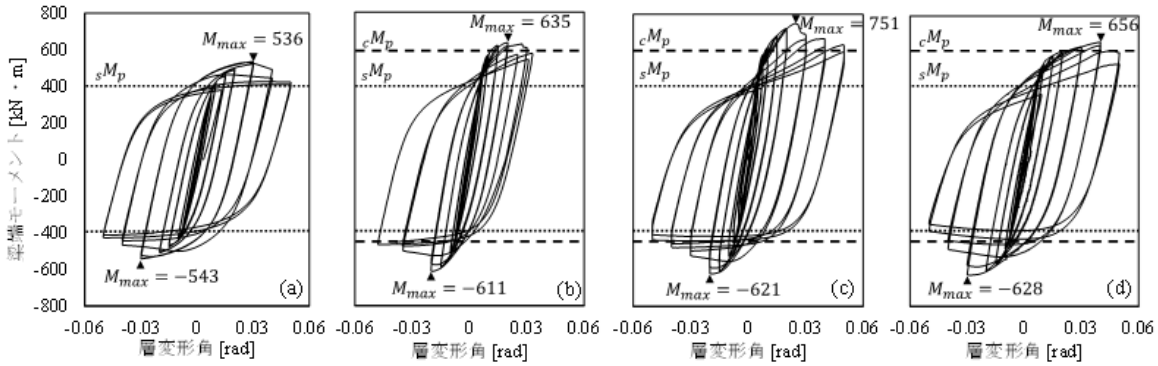


図 2　荷重変形関係：(a) 試験体 1；(b) 試験体 2；(c) 試験体 3；(d) 試験体 4

高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発

名城大学　松田和浩

1　はじめに

林業の持続的かつ健全な発展や、環境面における CO_2 削減等のために「公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律」が施工され、大規模木質建物の需要が高まり、直交集成板（Cross Laminated Timber、以下CLT）が普及し始めている。それに伴い、剛性が高いCLTを建築物に適用するために、従来よりも高い耐力と剛性を保有した接合部が求められる。そのため、国交省や林野庁の事業では、接合部の剛性が非常に高いCLTパネル工法[1),2)]が提案されている。しかしその工法は、スリップ性状[3),4)]を示すため、地震経験後の性能維持が困難と考えられる。一方で、プレストレスを導入して原点回帰性能を付与したロッキング壁柱と摩擦ダンパーを併用したCLTロッキング架構の実験研究[5)]が東工大で実施され、残留変形が少なく、エネルギー吸収性能の高い架構が開発されている。

2　研究目的

セルフセンタリング機能を持つロッキング壁柱と摩擦ダンパーを併用したCLT制振架構の実験研究[5)]を行い、残留変形が少なく、エネルギー吸収性能が高い架構が提案され、その研究では架構としての挙動を把握しているが、架構の構成要素の挙動をより詳細に把握する必要があり昨年度は壁柱単体実験を行った。本論では、これらの研究に引き続く形で、柱梁接合部の実験（図1，2）を行い、その力学的挙動を把握する。

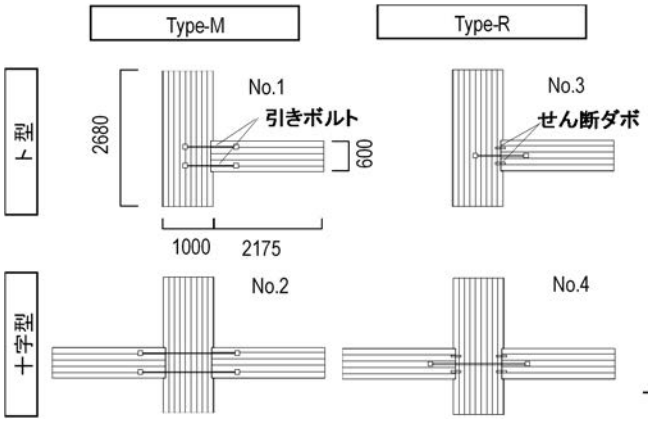


図1　試験体形状

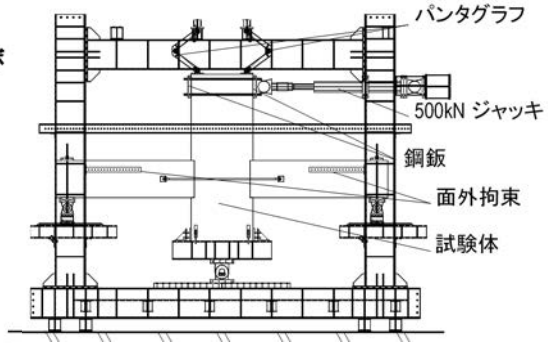


図2　セットアップ

3　実験概要

柱下部はピン支持、梁端部をロードセル付きのピンローラーとして反力を計測する。柱上部に加

力点を設け、ジャッキに取り付けたロードセルより荷重を計測した。面外拘束として、梁端両部に水平方向にのみ可動する治具、壁柱上部にパンタグラフを設けた。加試験体の接合形式は、引きボルト2本で接合したType-Mと、引きボルト1本で接合したType-Rとする。サイズは、一般的な事務所の階高及び柱スパンとする。試験体総数は4体で、Type-MとType-Rにそれぞれ十字型とそれから左の梁を取り除いたト型の2種類とする。

図3に接合部付近の計測方法と各種変形の計算方法を示す。変形は図中式(1)から(4)で算出し、引きボルトの張力はひずみゲージより求めた。

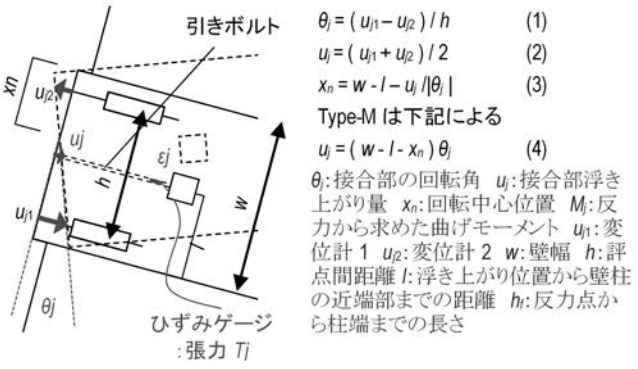
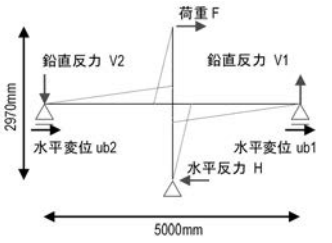


図 3　接合部の測定方法と計算方法

4　実験結果

[荷重と反力のつり合い]

本実験のフレームモデルは図4に示す。柱脚のピン周りのモーメントを考えると、式(5)のようになる。そして上の式を変形させて、下の式(6)を得る。このF－αΣV関係を図5に示す。このグラフが1対1対応していれば、正確に計測できているといえる。いずれも試験体もよい対応を示した。No.1については、対称な形状ではないため No.2 よりも比率に差が見られるが、それは許容範囲内と考えられる。



F：荷重　V1：右梁の鉛直反力
ub1：右梁の水平変位
V2：左梁の鉛直反力
ub2：左梁の水平変位
H：柱脚ピンの水平反力
αi：鉛直反力を柱頭の荷重へ変換する係数

$\Sigma M = F * 2.97 - V1 * (2.5 - ub2) - V2 * (2.5 + ub1) = 0$ (5)

$F = (2.5 - ub2) / 2.97 * V1 + (2.5 + ub1) / 2.97 * V2 = \Sigma \alpha i \, Vi$ (6)

図 4　架構フレームモデル

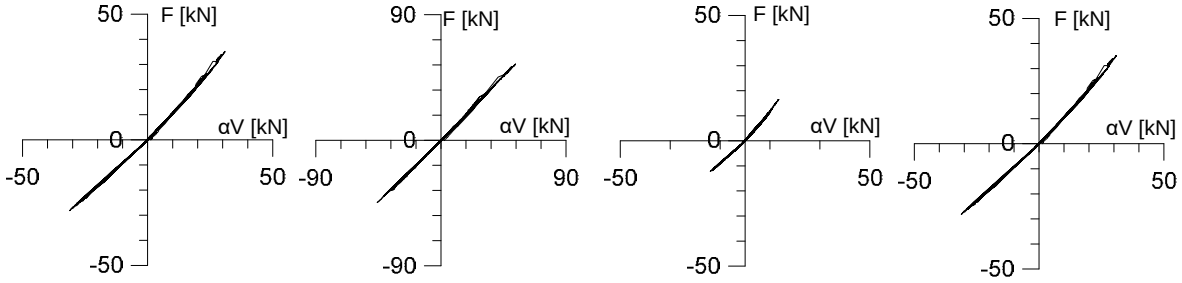


図5　F－α ΣV関係

[曲げモーメント M_j－変形角 θ_j 関係]

図6に各試験体の M_j－θ_j 関係を示す。M_j は反力と反力支持点から柱の端までの距離の積として求めた。全ての試験体において全面離間していたためスリップ型の履歴となった。試験体を比較すると、ト型から十字型になると、Type-M では剛性が低下していることが確認できる。これは、No.2 の方が接合部接触面に大きい圧縮力が生じるためと考えられる（後述）。Type-R では最大変形は著しく減少し、剛性は若干増加していることが確認できる。

［張力 T_jー柱脚浮き上がり u_j関係］

図 7 に T_jーu_j 関係を示す。図 6 と同様にいずれの試験体でもスリップが極めて著しいグラフとなった。No.1, 3, 4 は u_jがプラスとなるときのみ張力が増加するような挙動となったが、No.2 は図 8 のように、右下が浮き上がると、反対側の左下ではめり込みが発生するため、めり込むときも張力が生じるグラフとなった。そのとき、上の引きボルトでも対称的に同じ現象が生じ、上下の引きボルトに張力が発生し、接合部接触面に No.1 よりも大きい圧縮力 C が生じると考えられる。試験体を比較すると、Typ-M は No.2 の剛性が低くなった。これは、引きボルトが長くなったことと、図 8 から分かるように、左下でめり込んだ分と同じ分だけ右下が浮き上がることより、変形が増加したためと考えられる。Type-R では No.4 の剛性が若干高くなった。No.2 とは違い、接合部左右が浮き上がり、引きボルトの変形や定着板のたわみによる寄与分が左右に分散したと考えられる。

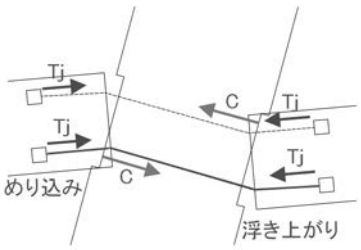


図 8　No. 2 の接合部の挙動

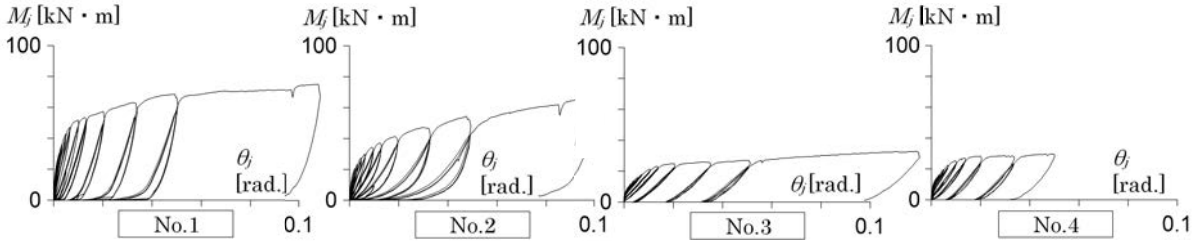


図6　曲げモーメントM_jー変形角θ_j関係

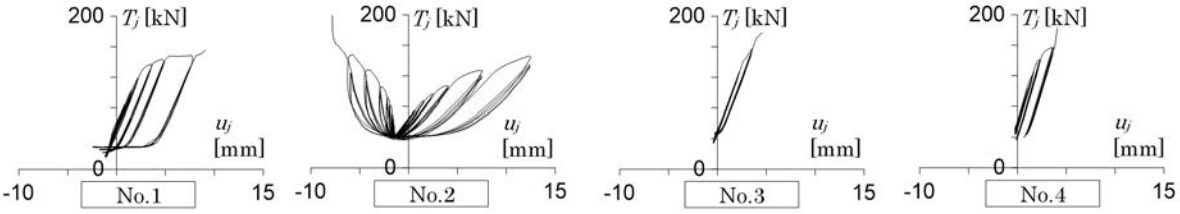


図 7　張力 Tjー柱脚浮き上がり uj 関係

５　まとめ

ＣＬＴロッキング架構を対象として、その一部を取り出した柱梁接合部の強制変形実験を行い、外力と反力のつり合い、曲げモーメント M_jー変形角 θ_j関係、張力 T_jー柱脚浮き上がり u_j関係を示した。各試験体の比較を通して柱梁接合部の力学的挙動を把握した。

参考文献

1)　日本住宅・木材技術センター，日本 CLT 協会：2016 年公布・施行 CLT 関連告示等解説書, 2016. 6

2)　http://www.nittem.co.jp/blank-2 2020/11/23

3)　志村智，津田千尋，畠山太志，菅沼田直人，鈴木圭，岡部実，中川貴文，荒木康弘，槌本敬大：クロス・ラミネイティド・ティンバーによる構造の耐震性能に関する研究 その 4 構面実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集，pp. 311-312，2012. 9

4)　村上了，槌本敬大，弥浦荘太，五十田博，三宅辰也，安村基：クロス・ラミネイティド・ティンバーによる構造の耐震性能に関する研究 その 18 大型パネルの構面実験, 日本建築学会大会学術講演梗概集，pp. 569-570, 2013. 8

5)　松田和浩，角田裕介，坂田弘安，山崎義弘，伊東洋路，森本和宏，：セルフセンタリング型 CLT 壁柱を有する木質制振架構の力学的挙動に関する研究(その 1)実験および実験結果，日本建築学会大会学術講演，C-1 分冊 pp. 401-402，中国 2017 年 8 月

光触媒応用を目指した傾斜組成エピタキシャル薄膜

東北大学　丸山 伸伍

1　はじめに

膜厚方向に組成を意図的に変化させた傾斜組成薄膜は、均一な組成の薄膜と比較してその組成変調構造に由来する新しい物性等が期待されることから近年注目されてきている。光触媒材料においては、ドーピングによる活性向上のメカニズムとして、粉末状の粒子表面からのドーパントの濃度傾斜が生じており、それによるバンド傾斜によって光励起キャリアの再結合が抑制されている[1]という報告がある。しかし、粒子合成過程でできる自然な組成傾斜は制御が難しいため、精密制御されたエピタキシャル薄膜において人工的なドーピング濃度の傾斜を実現できれば、より自在なバンド傾斜の制御や詳細なメカニズムの解明に向けて、大きな前進となり得る。

2　研究目的

前述のような背景から、本研究では、高い量子効率を持つ光触媒材料として有望な $NaTaO_3$ を母材料に、Sr ドーピング濃度を連続的に傾斜組成したエピタキシャル Sr-$NaTaO_3$ 薄膜をパルスレーザ堆積(PLD)法により作製し、その構造や光励起キャリアに関する物性を調査することを目的とした。

3　研究成果

我々のグループでは、フロンティア研共同利用の支援を得ながら、連続的な傾斜組成膜の作製に適したガルバノ走査型 PLD を独自に開発し、傾斜組成強誘電体薄膜の研究を行ってきた[2]。本研究では、この製膜装置を用い、図 1 に示すような傾斜組成薄膜試料を作製した。これはエピタキシャル $NaTaO_3$ 薄膜を PLD 合成した初めての報告である。実際の薄膜中の Sr 組成プロファイルは、二次イオン質量分析(SIMS)法を用いて分析し、ほぼ設計通りの線形の傾斜組成が出来ていることを確認した（図 2）。さらに、時間分解マイクロ波分光(TRMC)法により、光励起キャリアの寿命を観測したところ、傾斜組成薄膜において均一ドープ(SNT-100-10%)よりも TRMC 信号の減衰が遅いことが分かった。これは、傾斜組成薄膜においてドーピング組成の傾斜によるバンド傾斜が形成されたことで、光励起した電子と正孔の分離が促進され再結合が抑制されたことを示唆している[3]。

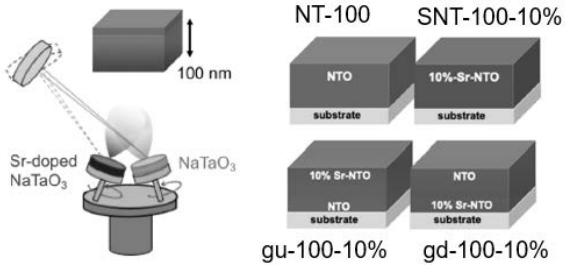


図 1. ガルバノ走査型 PLD 装置による原料ターゲットの高速打ち分けと作製した傾斜組成薄膜の模式図

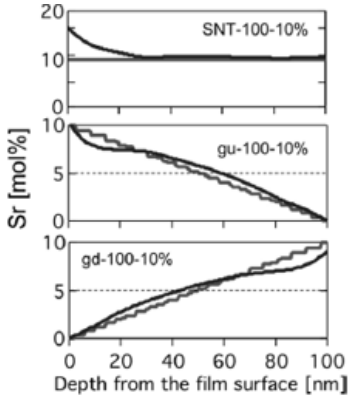


図 2. SIMS 深さプロファイル

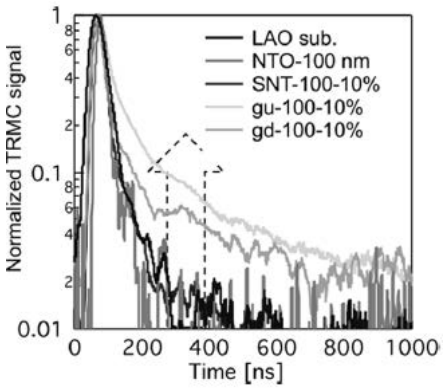


図 3. TRMC 信号の減衰

４　ま　と　め

本研究で示された人工的な傾斜組成薄膜は、バルク粉末での報告を定性的には再現しており、太陽光をエネルギー源とした社会インフラを支える鍵となりうる光触媒材料を、より自由にデザインし、高効率化するための新しい道筋が示されたと考えることができる。しかし、図 2 の深さプロファイルをよく見ると、薄膜中における Sr の拡散によって、特に薄膜表面近傍での設計組成からの逸脱が若干みられている。より自在な傾斜組成の実現に向けて、このような拡散を制御することは今後の重要な課題と言える。

参考論文：

[1] L. An et al., ACS Catal. 2018, 8, 9334−9341.

発表論文：

[2] S. Maruyama , N. Sannodo , R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi , M. Lippmaa, and Y. Matsumoto, Rev. Sci. Instrum., 90, 093901 (2019).

[3] R. Konno, S. Maruyama, T. Kosaka, R. Katoh, R. Takahashi, H. Kumigashira, N. Ichikuni, H. Onishi, Y. Matsumoto, Chem. Mater., 33, 1, 226–233 (2020).

イオン交換による新規マグネシウム含有化合物の探索

北海道大学　三浦 章

1　はじめに

マグネシウムイオン電池は資源的な制約がすくないため、次世代の二次電池の候補である。しかし、固体中でマグネシウムイオンが動く材料は限られており、さらなる物質探索を進める必要がある。低温でのイオン交換は、速度論的制御により熱力学的な新規マグネシウム化合物の合成が期待できる。

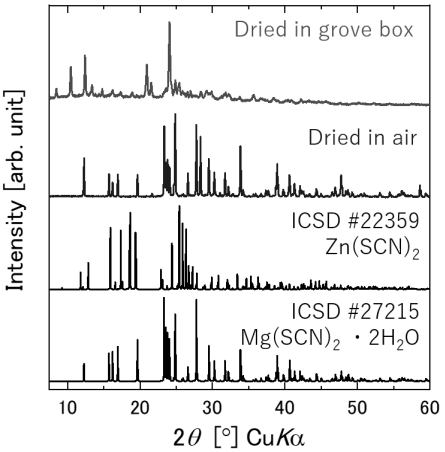
2　研究目的

そこで本研究では、マグネシウムイオンのイオン交換反応を利用した新規マグネシウム化合物の探索を行なった。ナトリウム伝導体として知られているアンチモン硫化物や、複雑な構造をとるチオシアナミド化合物、スピネル化合物をターゲットとし、マグネシウムイオンに着目した材料探索を行った。

3　研究成果

3－1）マグネシウムアンチモン硫化物の合成

マグネシウム電解質の合成を目指し、ナトリウムアンチモン硫化物と塩化マグネシウムとのイオン交換反応を常圧・高温で試みた結果、硫黄が飛んで気化し、三価の硫化アンチモンが生成することがわかった。



3－2）マグネシウムチオシアナミドの合成

有機溶媒中でイオン交換、乾燥したところ $Zn(SCN)_2$ や $Mg(SCN)_2・2H_2O$ に類似の回折ピークが観測されたが、指数付けには成功しておらず、単相試料合成条件の再検討が必要と考えられる。

3－3）マグネシウムクロム硫化物からの電気化学的脱離

マグネシウムクロム硫化物とマグネシウムイオン伝導体を接合し、電圧を印可することでマグネシウムイオンの脱離を試みた。450℃で行ったところ、クロム硫化物と酸化マグネシウムの生成が確認され、スピネル構造からのマグネシウムの引き抜いた構造は観測されなかった。

4　ま と め

本研究では、新規のマグネシウム化合物を探索するために、低温でのメタセシス反応や電気化学的反応を調査した。新規化合物を同定するためには、さらなる条件の探索が必要である。

異種元素添加硫化物ナノ結晶合成に向けた最適元素探索

大阪府立大学　村田 秀信

1　はじめに

硫化物は可視光域に吸収を持つことや、極めて高い Li イオン伝導性を発現することなどにより、再び脚光を浴びている。我々の研究グループでは水酸化物ナノ粒子を水溶液中で硫化する液相硫化法により硫化物ナノ粒子を合成する研究を進めており、このナノ粒子の物性を制御したり、新規機能を発現させたりするために異種元素の添加を試みている。

液相硫化法によって合成される硫化物ナノ粒子結晶中に異種元素を導入するには、母結晶を構成する元素と添加異種元素が水溶液中で共存できること、母結晶に異種元素を導入した際の固溶エネルギーが低いことが必要となる。前者は電位-pH 図(Pourbaix diagram)のように熱力学データから判定することができる。一方、後者について検討するためには第一原理計算が効果的であり、様々な母結晶や元素の組み合わせについて計算を実施することで、結晶中への固溶に適した元素の探索や変化する物性について予測を行うことができる。

2　研究目的

本研究では硫化物結晶中における異種元素の固溶エネルギーを網羅的に計算し、適切な母結晶と添加元素の組み合わせの探索を行う。また、得られた固溶エネルギーに関して、イオン半径や電気陰性後などの元素の基礎的パラメータについて整理することで、固溶エネルギーを決定する要素について検討を行う。これらの第一原理計算を通じて、異種元素添加硫化物ナノ粒子合成のための知見を得ることを本研究の目的とする。

3　研究成果

固溶エネルギーの計算は Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) code に実装された平面波基底 Projector Augmented Wave(PAW)法を用いて行った。平面波のカットオフエネルギーは 600 eV とし、交換相関相互作用項は Perdew, Burke, Ernzerhof による一般化された密度勾配近似(GGA-PBE)を用いた。基本単位胞を各軸方向に整数倍したスーパーセル中に含まれる元素を一つ異種元素で置換することにより、異種元素が固溶した結晶のモデルとした。固溶エネルギーの算出に際し、二つの硫化物 AS、MS に対して、$A_xS_x + MS \rightarrow A_{x-1}MS_x + AS$ とする反応を考えた。

結果の一例として、閃亜鉛鉱型 ZnS (zb-ZnS, figure 1(a))および CuS(figure 1(b))への 3d 遷移金属元素の固溶エネルギーを計算した結果を figure 1(c)に示す。CuS には 3 配位(Cu1)と 4 配位(Cu2)の二つの陽イオンサイトが存在するが、これらの元素はいずれも Cu2 サイトを置換する方が安定となった。結晶中の陽イオンサイトを置換固溶する際の固溶エネルギーは、母結晶の陽イオンとのイオン半径差が大きくなるにつれて増大する傾向が見られ、過去に報告したハイドロキシアパタイトへの異種イオンの置換固溶の場合[1]と比べて変化が急峻であった。これは今回計算した硫化物結晶においては、共有結

合性が強いことも一因であると考えられる。固溶エネルギーの観点からは、CuS については Ni や Co、ZnS については Co が添加元素の候補となるが、固溶エネルギーが大きいため、添加できたとしてもごく微量しか結晶中に取り込まれないと考えられる。また、Cu^{2+}(4 配位)とイオン半径が等しい Mg^{2+}(4 配位)を CuS 中に固溶させる場合についても固溶エネルギーが大きな値となり、イオン半径だけでなく、電気陰性度といった他の要素も寄与していると考えられる。

[1] K. Matsunaga et al., Phys. Rev. B **78**, 094101 (2008).

4 ま と め

水酸化物ナノ粒子を水溶液中で硫化する液相硫化法により合成される硫化物ナノ粒子に添加する異種元素を探索するために、様々な硫化物結晶について異種元素を添加した場合の固溶エネルギーの第一原理計算を行った。結果の例として示した CuS や閃亜鉛鉱型 ZnS においては、母結晶の陽イオンとのイオン半径差が大きくなるにつれて急激に固溶エネルギーが急峻に増大する傾向が見られた。これは母結晶の共有結合性の強さが原因となっていると考えられる。これらの母結晶と添加異種元素の組み合わせについては固溶エネルギーが大きく、合成を試みてもごく微量にしか結晶中に添加できないという結果となった。本研究で行われた第一原理計算を通じて、より適した母結晶と添加異種元素の組み合わせを得るためには、イオン半径や電気陰性度が適合する組み合わせとする必要があることがわかった。

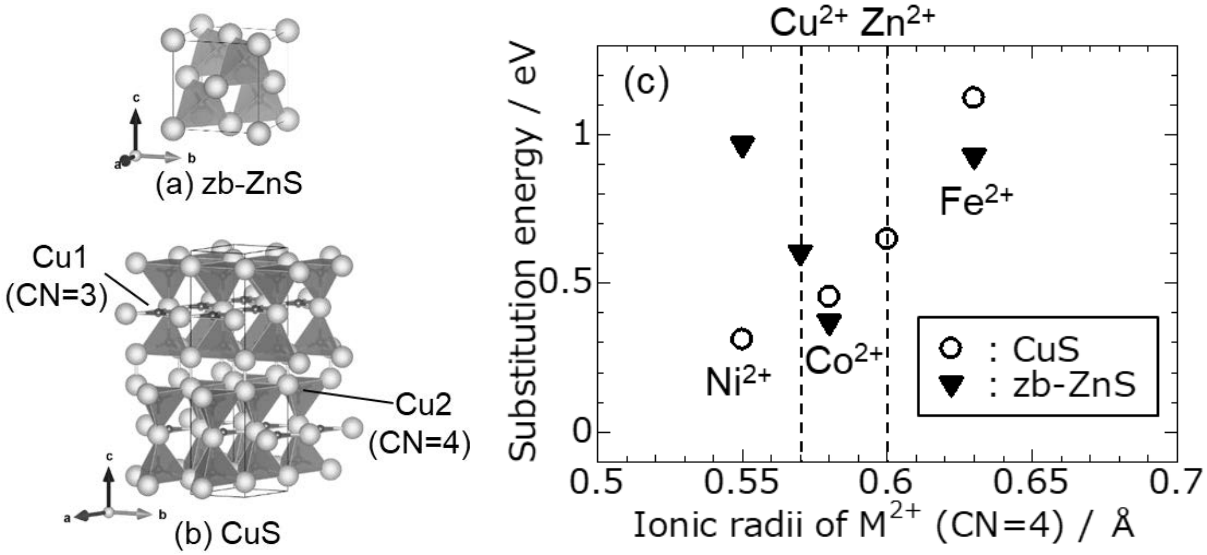


Figure 1(a) Crystal structure of zinc blende type ZnS and (b) CuS. (c) Typical examples of substitution energies of 3d trasition metals.

強誘電体/強弾性体におけるドメイン界面構造と機能特性

大阪府立大学　大学院工学研究科　　森　茂生

1　はじめに

強誘電性や強磁性，強弾性などの強的秩序を有する物質において，秩序変数の向きが揃った領域をドメインといい，隣接ドメインの境界のことをドメイン境界という．最近，ドメイン境界での結晶構造や機能性に関する研究が盛んに行われている [1,2]．例えば，強磁性体で見られる磁壁は，磁気ヘッドによって読み取られる磁気レーストラックメモリなどに応用されている．このようなドメイン境界を用いた応用は，これまで強磁性体で多く見られた．これは，他のドメイン境界である強誘電ドメイン境界や強弾性ドメイン境界の境界幅が数格子分と狭いことから，ドメイン境界自身に関する研究が困難であったためである．ところが最近，実験装置の機能向上や空間分解能の高い実験手法の開発に伴い，ドメイン境界に関する研究が行われるようになってきた．また，最近の透過型電子顕微鏡や第 2 高調波を利用した顕微鏡を用いた研究 [1,2]からドメイン境界において結晶構造の変化によってバルク状態とは異なった機能性が発現することが見いだされてきている [3].ドメイン境界におけるこのような機能性は界面を操作することにより新たな電子デバイス等に応用できる可能性があり，ドメイン境界工学として注目を集めいている [3].

2　研究目的

本研究で用いる RMnO$_3$ 系は R サイトに原子番号が Ho よりも大きな希土類元素や Y で構成される六方晶マンガン酸化物で，高温で常誘電相 $P6_3/mmc$ であり，約 800 K において Fig.1a に示すような強誘電相 $P6_3cm$に構造相転移する．また，MnO$_5$ 六面体が三量体を形成し傾斜することで R イオンが c 軸方向に変位し，約 5.5 μC の自発分極を持つ間接型のフェリ強誘電体である．さらに，低温において反強磁性と強誘電性をもつマルチフェロイクスとしても知られている．本系の特徴として，室温において，Fig. 1b に示すようなクローバーリーフドメイン構造と呼ばれる特殊な強誘電・反位相ドメイン構造を有する．先行研究によると，この構造は 3 種類の反位相ドメインおよび Fig. 1c に示すような 2 種類の 180° 強誘電ドメインからなる 6 種類のドメイン構造から構成されている．これまでの研究では，その特異性からドメイン構造に着目して研究が行われてきた．また最近では，この特徴的なドメイン構造の境界において機能性の発現が報告される [4]，などドメイン境界工学の分野においても注目される物質である．ここで，本物質に Ti を置換した R(Mn,Ti)O$_3$ は透過型電子顕微鏡を用いた実験から，ドメイン境界において母構造と異なる構造を有する特異な共存状態であることが報告された [5]．しかし，Ti 置換による結晶構造の変化や強誘電・反位相ドメイン構造の変化については明らかになっていない．そこで，本研究では六方晶マンガン酸化物 HoMnO$_3$ において，Mn サイトの一部を Ti で置換した HoMn$_{1-x}$Ti$_x$O$_{3+\delta}$ の多結晶試料を作製し，Ti 置換による結晶構造やドメイン構造の変化を明らかにすることを目的とし，放射光 X 線回折法および透過型電子顕微鏡法を用いて調べた．

3　研究成果

3-1　試料作製と評価方法

$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$ =0.6, 0.7, 0.8, 0.9)粉末試料は、固相反応法により作製した. 原料粉は Ho_2O_3, Mn_2O_3, TiO_2 (> 99.9%)を用い, 化学量論比で秤量, 混合した後, 1400°C、48 時間大気中で仮焼した. これを, 油圧式プレス機を用いてペレット状に成形し, 1400°C で 48 時間大気中で本焼した。末 X 線回折により相同定を行い, 透過型電子顕微鏡(JEM-2010,2100F)を用い, 室温で制限視野電子回折法,明視野・暗視野法, 高分解能 TEM 法によって結晶構造変化やドメイン構造の変化について調べた。

3-2　$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ の結晶構造

多結晶 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($0 \leqq x \leqq 1.0$)の粉末 X 線回折プロファイルを Fig. 1 に示す. Fig. 1 から Ti 置換に伴って, $x \leqq 0.1$ では六方晶 $P6_3cm$ 構造, $0.2 \leqq y \leqq 0.4$ では菱面体 $R3c$ 構造, $0.5 \leqq y \leqq 0.8$ では $R3c$ 構造と立方晶 $Fd\bar{3}m$ 構造の共存状態, $0.9 \leqq y \leqq 1.0$ では $Fd\bar{3}m$ 構造であることがわかった. 一方, 先行研究より x = 0.2 以上の組成において六方晶構造と菱面体構造の共存状態が報告されている[5]. そこで、2 相共存状態に関する微細構造を明らかにするために、電子回折実験及び HAADF―STEM 観察を行った。$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($0 \leqq x \leqq 1.0$)の各組成における電子回折図形を Fig. 2 に示す. 電子線の入射方向は[110]である. Fig. 2 より, x = 0 の試料では六方晶単相となっていることが分かった. 次に, x = 0.22 の試料では菱面体構造による基本格子反射及び六方晶構造による基本格子反射が同時に確認された. また, 菱面体構造を有する結晶粒の電子回折を各組成で行うと, x ＝0.7 の組成においても同様の電子回折図形が見られた. このことから, $0.22 \leqq x \leqq 0.7$ の組成において, 菱面体構造と六方晶構造が 2 相共存状態となっていることが分かった. また, $0.8 \leqq x \leqq 1.0$ の組成においては立方晶構造の単相となっていることが分かった. ここで, 六方晶構造と菱面体構造の 2 相共存状態について HAADF-STEM 観察を用いて局所構造について調べた. x = 0.22 の試料に関して菱面体構造のドメイン境界における HADIF-STEM 像を Fig.3 に示す. Fig.3 より, 点線内側の領域が六方晶構造となっており, 菱面体構造のドメイン境界となっていることが分かった.

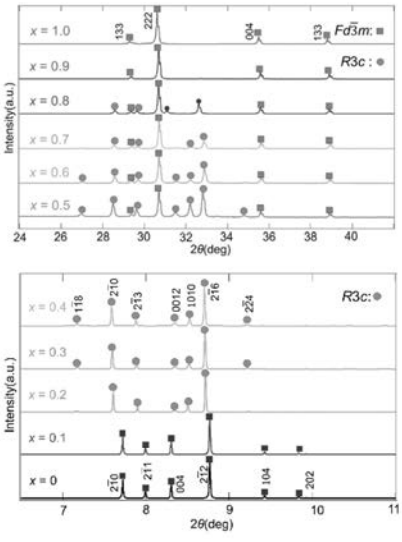


Fig.1. $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($0 \leqq x \leqq 1.0$)の粉末 X 線回折プロファイル

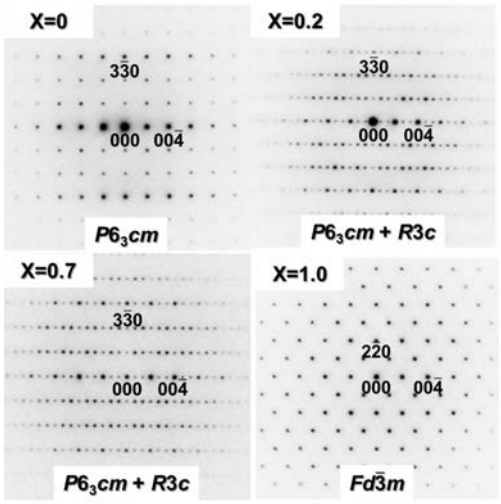


Fig.2 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($0 \leqq x \leqq 1.0$)の電子回折図形

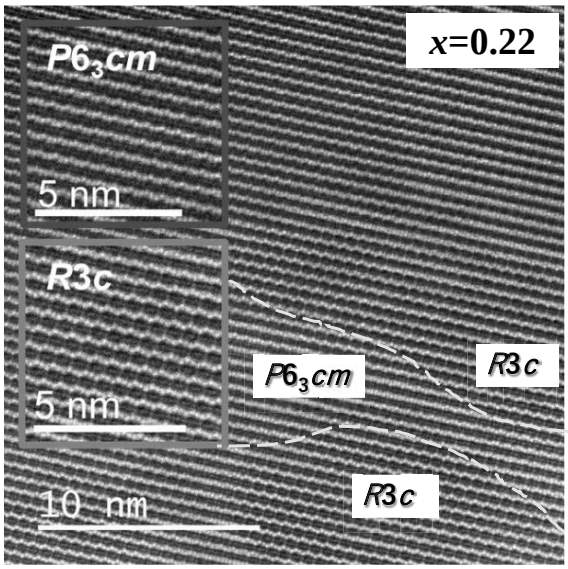


Fig.3. x = 0.22 の試料に関して菱面体構造のドメイン境界における HADIF-STEM 像

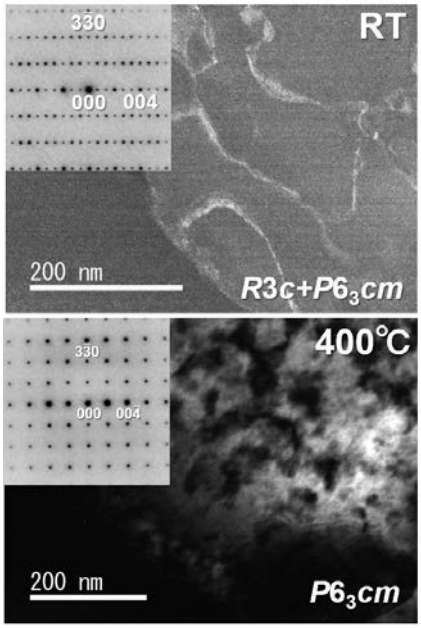


Fig.4. $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$=0.3)のドメイン構造の温度変化

$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$=0.3)のドメイン構造の温度変化を室温から 500℃の温度範囲で調べた。Fig.4 にドメイン構造の温度変化を示す。x＝0.3 試料は室温で六方晶 $P6_3cm$ 構造と菱面体 $R3c$ 構造の 2 相共存状態を示すことが電子回折図形から理解される。そこで、TEM 内で観察試料温度を室温から上昇させると、約 400℃で菱面体 $R3c$ 構造に起因する h k l+1/3 の超格子反射は消失し、六方晶 $P6_3cm$ 構造によるブラッグ反射のみが観察された。また、ドメイン構造も Fig.4 に示すように、約 400℃で微細化していることが見いだされた。約 400℃での菱面体 $R3c$ 構造の消失が、過剰酸素の放出と相関していることが示唆された。

4 ま と め

本研究では、六方晶マンガン酸化物 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ の Ti 置換による結晶構造やドメイン構造の変化を放射光 X 線回折法および透過型電子顕微鏡法を用いて調べた.その結果、Ti 置換により出現する菱面体 $R3c$ 構造は過剰酸素を含有することにより構造安定化していることが示唆された。今後は、放射光 X 線回折法を用いた精密構造解析や第一原理計算を用いた六方晶 $P6_3cm$ 構造と菱面体 $R3c$ 構造の安定性と過剰酸素の吸収および放出との相関について研究を進めていく予定である。

参考文献

1) Sandra Van Aert *et al., Adv. Mater*. **24**, 523–527(2012). 2) H. Yokota *et al., AIP Advances* **7**, 085315 (2017).

3) M. Dennis *et al., J. Phys. :Condens. Matter* **27**, 463003(2015). 4) 堀部陽一, *日本結晶学会誌* **56**, 2(2014).

5) T. Asaka *et al., Phys. Rev. **B*** **71**, 014114 (2005)

新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価

名古屋大学　未来材料･システム研究所　　矢野力三

1　はじめに

非従来型超伝導状態では、素粒子物理の分野で予測されながらもこれまで人類が確認できていない未知の素粒子や準粒子の出現が指摘されており、特に近年急速に注目が集まってきている。通常の従来型超伝導状態はアップスピンとダウンスピンをもつ電子対が等方的に超伝導状態を担っている。一方、非従来型ではペアを組む向きに異方性があったり（異方的超伝導）、同じスピン同士でペアを組んだり（スピントリプレット超伝導）、ペアを組むタイミングがずれたり（奇周波数超伝導）するなど様々な種類の存在が理論的に予言されているものの、物質単体でこれらを実現していると確立している物質はほとんどないのが現状である。特に上述のような未確認粒子状態が出現すると期待されているような超伝導状態は物質では確認されていない。そのかわりに通常の従来型超伝導体と特別な物質を組み合わせた超伝導“接合”によって新奇超伝導状態を作り出す試みが盛んに研究されている[1]。この時にどのような物質と組み合わせるのかによって出現する超伝導状態が大きく変化することが期待されている。本研究では、組み合わせるのに最適な物質の探索や、既存の物質に手を加えることで新奇な超伝導状態の出現及び制御をすることを目指している。

2　研究目的

ここではこれらの取り組みの内、磁性ドープされたトポロジカル絶縁体を組み合わせる物質として選び、その結晶性の向上の取り組みから超伝導接合の作製および超伝導状態の評価を行った結果について紹介する。本共同利用研究の対応教員である笹川崇男准教授より提供いただいた磁性トポロジカル絶縁体 Fe-Bi_2Te_2Se を用いて超伝導接合を作製し、実際に我々は新奇な超伝導状態が実現していることを示唆する結果を得てきた[2]。磁性トポロジカル絶縁体と超伝導体の接合では、接合中の磁化に応じて実際に出現する超伝導状態はまるで異なる超伝導状態へと転移する可能性が理論的に予言されている[3,4]。実際に観測している超伝導状態が磁化の影響を反映している超伝導状態であれば、この磁化の向きや大きさに応じて出現する超伝導状態の制御が可能であると期待される。そこで、磁性トポロジカル絶縁体の磁化を変えうるだけの外磁場を印加する前後での超伝導特性について詳細に調査し、新奇な超伝導状態が実現している可能性についての検討を行うことを目的とした。

3　研究成果

図 1 の様に磁性トポロジカル絶縁体をへキ開させ、その上に典型的な従来型超伝導体として Nb を超伝導電極として蒸着した超伝導接合を作製した。今回は評価を容易に行えるように電極間隔 150 nm の隙間以外は全て Nb で覆った接合を作製した。まず、磁化が超伝導接合中に存在しているのか、また、実際に超伝導特性が磁化によって変化しうるのかについての評価を行った。その後に微分コンダクタンス測

定から出現している超伝導特性についての評価を行った。測定の手順は図 1 の右に記してあるように想定磁化曲線を反映してゼロ磁場付近で測定を行った。①：磁化を変えるような大きな磁場 (>5000 G)を印加する前に小さい磁場(< 300 G)での超伝導臨界電流 I_c の磁場依存性の測定を行った。③：大きな磁場を印加し(②)、その後ゼロ磁場へ戻して I_c - H 測定を行った。⑤は③と同様にマイナス方向の磁場を印加したのちの測定である。

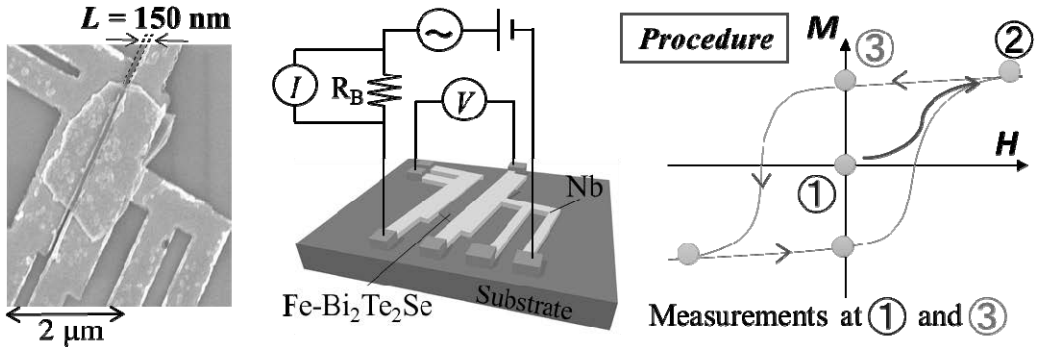


図 1：作製した接合の光学顕微鏡像と対応する接合の概要図(左)。測定手順の要約(右)

図 2 は①の時のゼロ磁場下での *I-V* 特性を示している。典型的な超伝導-超伝導接合(ジョセフソン接合)で見られるような IV 特性を持っており、ゼロ電圧から外れる点を I_c として定義した。この定義の時の①③⑤における臨界電流の磁場依存性を図 2 の右にまとめて示している。磁場依存性はジョセフソン接合で観測されるようなフラウンホーファーパターンと呼ばれる典型的な磁場依存性を示している。特筆すべきはこのフラウンホーファーパターンが大きな磁場を入れることによって左右に大きくシフトしている点である。これはつまり印加磁場に応じて残留磁化が変化していることを意味しており、超伝導接合が磁化によって影響を受けていることを示している。

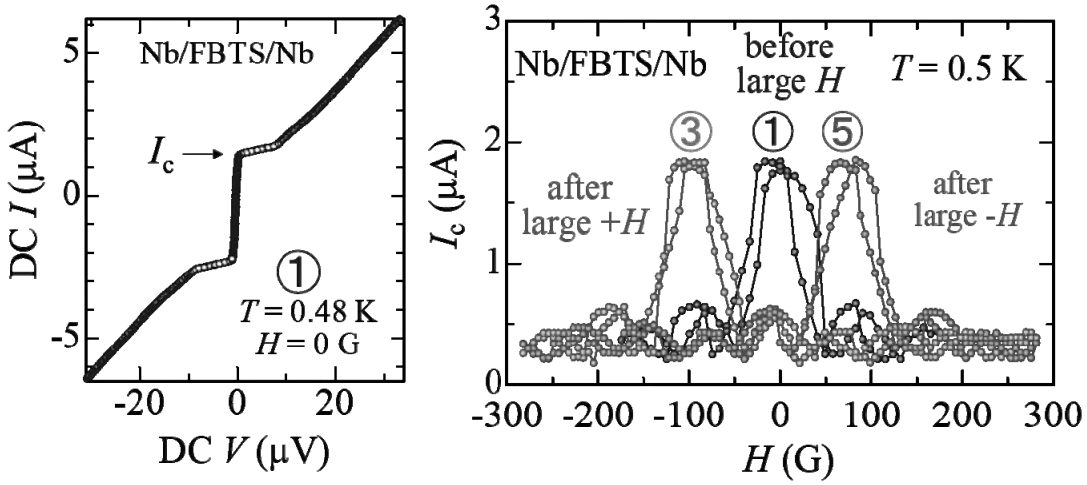


図 2：ゼロ磁場下(①)での電流電圧特性(左)。臨界電流の磁場依存性(右)

次に大きな磁場を印加する前後(①と③)での微分コンダクタンス測定を行い、その超伝導特性の評価をした。図 3 に示すように大きな磁場の印加前では特異な 3 本ピーク構造をしていたが、大きな磁場の印加によって中心のピークが消失し、2 本ピーク構造へと変化した。通常の超伝導接合では単純な中心の

みのピーク構造のみが得られるが、本研究の接合では 3 本から 2 本ピーク構造への変化であり、これは共に特異な超伝導状態が実現している可能性を示唆している。そして実際に、3 本ピーク構造が出現しているときには、論文[2]にて報告したのと同様に、超伝導の周期性が通常の 2π ではなく特異な 4π 周期をもっていることをこの接合では確認している。この3本から2本ピーク構造への変化は可逆的であり、磁化に応じてたしかに変化していることも確認した。つまり、これらの変化が理論で予言されているようにある磁化を境にして急激に変化していることから、超伝導状態が別の超伝導状態へと転移したのではないかと考えられる。今後さらに詳細に調査することによって実現しているどのような対称性を持つ超伝導状態が実現しているのか明らかにしていく予定である。

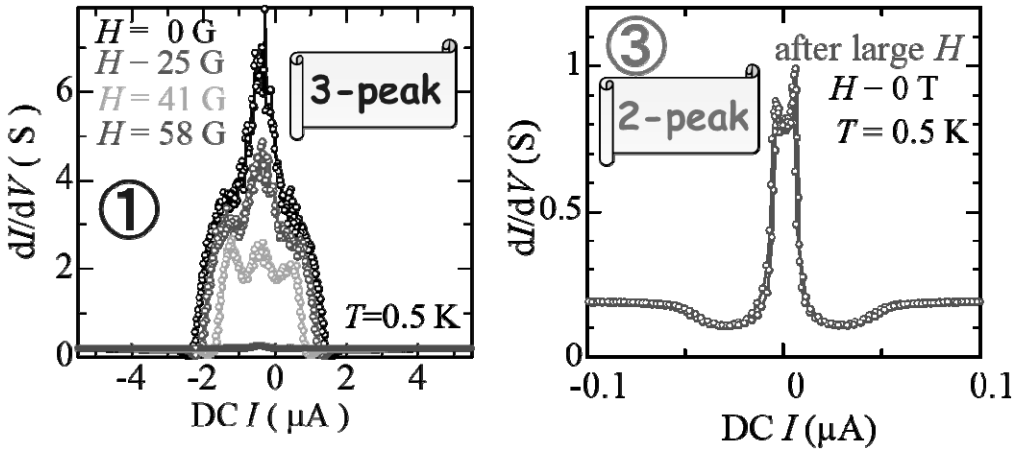


図３：大きな磁場を印加する前後(左①、右③)における微分コンダクタンス

４　ま　と　め

本研究では磁性トポロジカル絶縁体の超伝導接合において、理論で期待されているような磁化の変化による超伝導状態の転移に対応するような現象を確認することに成功した。このような磁化に応じて変化するような特異な超伝導状態の報告例は少なく、実現している超伝導状態の種類によっては前述したような未発見(準)粒子を探索する恰好の舞台となりうる。そのため、今後のそのような未発見粒子探索を行う舞台としての可能性についてさらに調査を行っていく予定である。

参考文献

[1] Jason Alicea, Rep. Prog. Phys. **75**, 076501 (2012).

[2] Rikizo Yano, Masao Koyanagi, Hiromi Kashiwaya, Kohei Tsumura, Hishiro T. Hirose, Yasuhiro Asano, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 034702 (2020).

[3] Tsubasa Toki, Sho Nakosai, Yukio Tanaka, and Yuki Kawaguchi, Phys. Rev. B **100**, 104518 (2019).

[4] Pablo Burset, Bo Lu, Grigory Tkachov, Yukio Tanaka, Ewelina M. Hankiewicz, and Bj¨orn Trauzettel, Phys. Rev. B **92**, 205424 (2015).

免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期･長時間地震動および風外乱による応答評価

Dynamic Control Design Office 山下一級建築士事務所　山下忠道

1　はじめに

免震建物の場合、免震部材が長時間にわたって多数回の繰り返し変形を受けるため、高減衰ゴム系積層ゴムや鉛プラグ挿入型積層ゴムなどは吸収エネルギーの増大により高減衰ゴムや鉛プラグの温度が上昇し、免震部材の水平特性が変化する。そのため、免震部材毎に、繰り返し変形による部材の性能低下を考慮した解析を行うとともに、長周期地震動に対する免震建物の振動特性や部材の設置層の違いによる検討が必要となる。

2　研究目的

本研究では、長周期地震動に対する免震部材の繰り返し特性変化を考慮した免震建物の応答を簡易評価するため､免震部材の累積吸収エネルギーを一括評価して特性変化率を求める簡易応答評価法(以下、「簡略法」と称す)と、免震部材の累積吸収エネルギーを時々刻々と評価して特性変化率を求める応答評価法(以下、「準精算法」と称す)との比較検討を行う。尚、簡略法の精度確認については、免震部材の熱応力解析等により発熱量を応答解析と同時並行的に求め、免震部材の水平特性を時々刻々と変動させる精算法と比較する必要があるが、本報では、上述の簡略法を用いて、長周期地震動に対する免震建物の振動特性や部材の設置層の違いに着目した検討を行う。

3　研究成果

本検討の対象となる免震モデルは 15 層の中間層免震と設定した。非免震時の 1 次固有周期が，A model で 0.5 秒，B model で 1.0 秒，C model で 2.0 秒となる逆三角形分布に基づくせん断剛性を設定した。このモデルの基礎部，5 層，9 層，13 層(建物重量比で 1.0，0.75，0.5，0.25 となる位置)に免震層を設けて検討を行う。使用する免震部材は，せん断弾性率 0.6MPa，ゴム厚さ 200mm の高減衰ゴム系積層ゴム(以下，HDR)で，免震層位置に関わらず性能が等価となるように，上部構造の重量と積層ゴムの有効断面積の比率が一定となるように設定した。

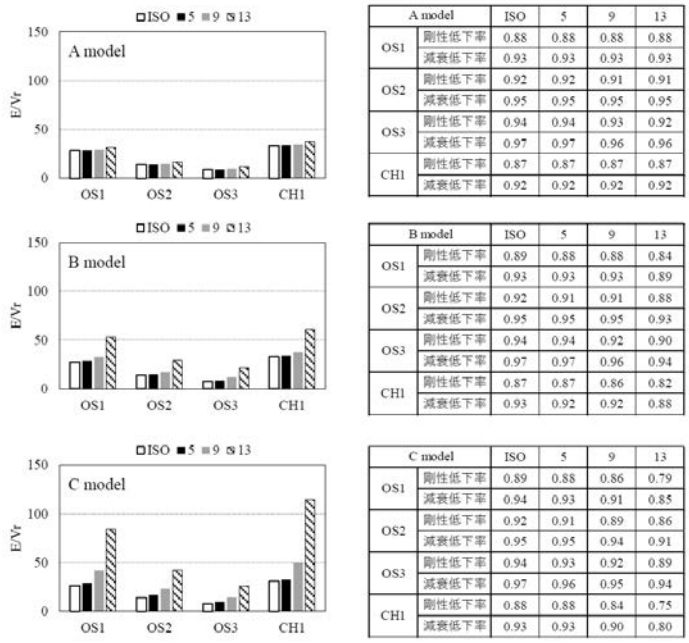
尚、本免震モデルの剛性は上部・下部構造ともに線形モデルとした。内部粘性減衰は剛性比例型とし，1 次モードに対する減衰定数を 2%，免震層の減衰定数を 0%とした。HDR は，繰り返しによる復元力特性の変化を考慮するため簡略法による応答計算を用いた[1)]。HDR がせん断ひずみ 250%時の固有周期を表 1 に示す。1 次固有周期は，A，B，C model の順でやや大きくなるが，免震層位置による違いは小さい。2 次固有周期は，免震層位置による違いが大きく，特に 13 層免震で顕著である。刺激関数を考慮すると A，B，C model の順に上部構造が励起され易いことがわかる。検討した地震波は，南海トラフ地震を想定した大阪圏(OS1，OS2 ，OS3)，名古屋圏(CH1）の長周期地震動と，比較対象として乱数位相の告示波(Kokuji-R）とした。長周期地震動について，HDR の繰り返しの影響を考慮するために，事前に標準状態で解析を行いゴム体積当たりの吸収エネルギー(以下 E/Vr)を求める。結果を図 2 に示す。E/Vr は，建物モデルの 2 次以降の固有周期が短い A model で免震層位置による差は小

さいが，B，C model で免震層を上階に設置するほど，下部構造の影響を受けて大きくなる。

また、E/Vr の増加に伴い，HDR の水平特性変化も大きくなり，C model の 13 層免震で，CH1 の地震波による剛性の変化率が−25%，減衰の変化率が−20%となっている。

表 1　固有周期（HDR せん断ひずみ 250%時）

Type	免震層位置	1次	2次	3次	4次	5次	6次
A model	1	4.571	0.294	0.161	0.111	0.085	0.069
	5	4.575	0.247	0.135	0.132	0.093	0.071
	9	4.574	0.252	0.196	0.107	0.088	0.073
	13	4.568	0.382	0.139	0.135	0.085	0.072
B model	1	4.633	0.583	0.322	0.222	0.170	0.138
	5	4.647	0.491	0.270	0.262	0.186	0.142
	9	4.645	0.499	0.391	0.214	0.175	0.147
	13	4.621	0.759	0.279	0.269	0.171	0.144
C model	1	4.880	1.132	0.638	0.443	0.339	0.275
	5	4.932	0.966	0.539	0.509	0.371	0.284
	9	4.925	0.969	0.771	0.426	0.349	0.293
	13	4.843	1.471	0.555	0.534	0.341	0.288



A model		ISO	5	9	13
OS1	剛性低下率	0.88	0.88	0.88	0.88
	減衰低下率	0.93	0.93	0.93	0.93
OS2	剛性低下率	0.92	0.92	0.91	0.91
	減衰低下率	0.95	0.95	0.95	0.95
OS3	剛性低下率	0.94	0.94	0.93	0.92
	減衰低下率	0.97	0.97	0.96	0.96
CH1	剛性低下率	0.87	0.87	0.87	0.87
	減衰低下率	0.92	0.92	0.92	0.92

B model		ISO	5	9	13
OS1	剛性低下率	0.89	0.88	0.88	0.84
	減衰低下率	0.93	0.93	0.93	0.89
OS2	剛性低下率	0.92	0.91	0.91	0.88
	減衰低下率	0.95	0.95	0.95	0.93
OS3	剛性低下率	0.94	0.94	0.92	0.90
	減衰低下率	0.97	0.97	0.96	0.94
CH1	剛性低下率	0.87	0.87	0.86	0.82
	減衰低下率	0.93	0.92	0.92	0.88

C model		ISO	5	9	13
OS1	剛性低下率	0.89	0.88	0.86	0.79
	減衰低下率	0.94	0.93	0.91	0.85
OS2	剛性低下率	0.92	0.91	0.89	0.86
	減衰低下率	0.95	0.95	0.94	0.91
OS3	剛性低下率	0.94	0.93	0.92	0.89
	減衰低下率	0.97	0.96	0.95	0.94
CH1	剛性低下率	0.88	0.88	0.84	0.75
	減衰低下率	0.93	0.93	0.90	0.80

図 1　ゴム体積当たりの吸収エネルギーE/Vr (MPa)と特性変化率

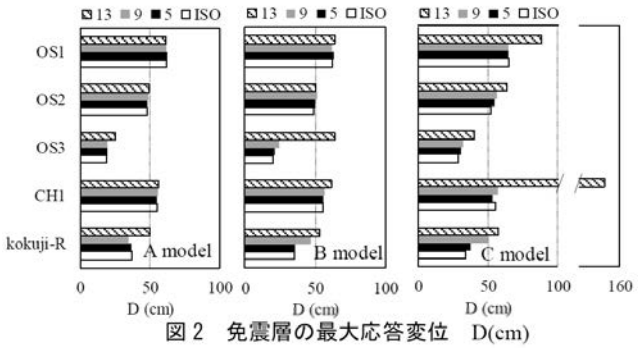


図 2　免震層の最大応答変位　D(cm)

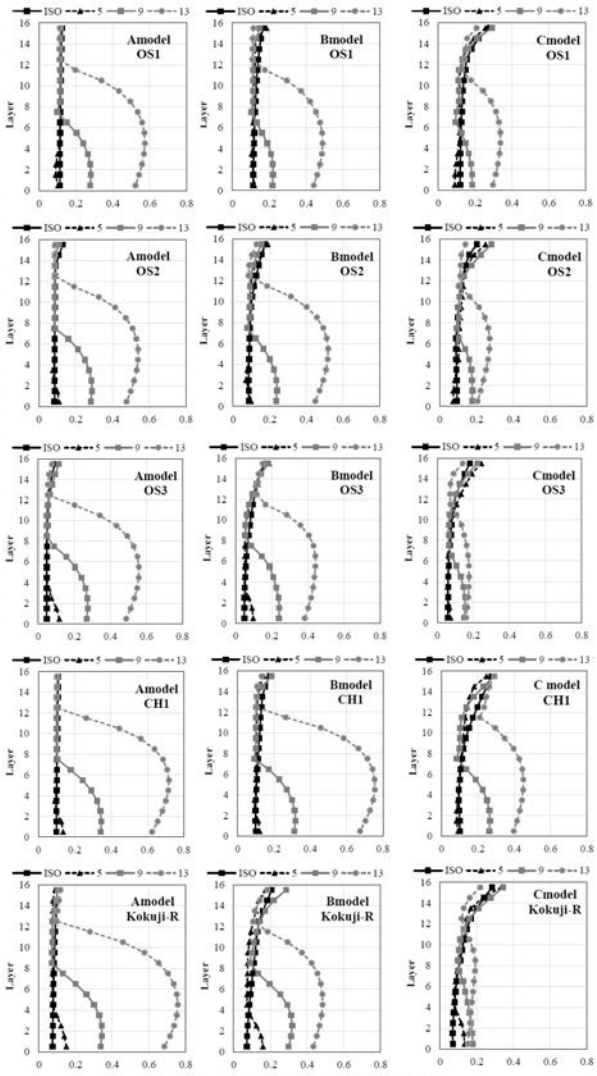


図 3　最大応答層せん断力係数

4　ま　と　め

中間階免震建物を対象として，南海トラフ地震を想定した長周期地震動に対して，建物の固有周期と免震層位置の違いが，応答に与える影響を検討した。免震層を 13 層(建物重量比 0.25)に設置したケースでは，免震層の応答が顕著に大きくなる場合があるものの，建物の固有周期や免震層位置による差は小さいことを確認した。また，建物の固有周期が長いほど，下部構造の応答は小さく，上部構造の応答が大きくなることを確認した。

イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析

量子科学技術研究開発機構　高崎量子応用研究所　　山本春也

1　はじめに

Ar イオンビームを照射した炭素基板上に堆積された Pt 微粒子は酸素還元反応触媒として高い活性を示すことが見出されている．しかし，イオンビーム照射された炭素担体がどのようなメカニズムを経て Pt 微粒子の高活性化をもたらすのか，その詳細は理解されていない．そのため，高活性化の起源と予想されるイオンビーム照射炭素担体と Pt 微粒子との界面構造を詳細に調べる必要がある．

2　研究目的

本研究では，イオンビーム照射した高配向性熱分解グラファイト（HOPG）表面上に Pt 微粒子を堆積した試料に対してラマン分光測定及び X 線吸収端微細構造（XANES）測定を行うことで，Pt 微粒子を堆積したイオンビーム照射 HOPG の欠陥構造及び電子構造を調べることを目的とした．

3　研究成果

380 keV Ar^{+}を HOPG 表面に照射し，その表面に RF マグネトロンスパッタリングで Pt 微粒子を堆積することで試料を作製した．イオンビーム照射には，量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所 TIARA のイオン注入装置を利用した．

作製した Pt 微粒子試料に対するラマン分光測定では，ラマン活性な E_{2g} モードに帰属される G ピーク及び Disorder 構造に起因する D 及び D’ピークが観察された．このうち，面積強度比 D/D’から HOPG 表面のグラファイト構造を評価すると，D/D’値は照射フルエンスに従って増大しており，その値から，1.0×10^{12} ions/cm^2 でグラファイト構造に空孔欠陥が生成され始め，5.0×10^{13} ions/cm^2 よりも大きいフルエンスで sp^3 欠陥が生成され始めることが示された．

一方，C-K 端の XANES スペクトルでは Pt 微粒子堆積前後でスペクトルが変化しており，Pt 微粒子堆積後では π^*ピーク（285 eV）が 0.2 eV 程度ダウンシフトすることが確認された．このようなダウンシフトは Pt から C への電荷移動に対応する Pt–C 結合の形成に起因する．また，Pt 微粒子堆積によって 284 eV 付近に新たなピークの出現も確認され，興味深いことに，このピークはイオン照射 HOPG の方が未照射に比べて強度が大きくなっていることがわかった．これらのことから，HOPG に導入されたイオンビーム誘起欠陥が Pt/C 界面における Pt–C 結合の形成を促進することが示された．

4　ま　と　め

イオンビーム照射した HOPG 表面上に Pt 微粒子を堆積した試料に対するラマン分光測定及び XANES スペクトル測定により，炭素担体へのイオンビーム照射によって，Pt から C への電荷移動が促進される界面電子構造となることを明らかにした．今後は，この特異な界面構造と酸素還元反応活性向上メカニズムとの関係を明らかにしていく．

遷移金属イオンを含む酸化物の電子物性

東北大学多元物質科学研究所　山本孟

1　はじめに

我々のグループでは、10 万気圧以上の圧力を発生する超高圧合成化学（図 1）と放射光 X 線や中性子を用いた量子ビーム実験、強相関電子物理学に基づく電子物性制御を駆使して、革新的な機能性物質を創出してきた。

図 1 東北大学に設置された 180 トンプレスと川井式の超高圧合成セル

2　研究目的

本共同研究では、SQUID 磁力計を用いて、遷移金属酸化物の電子物性を調べることを目的とした。

3　研究成果

① 金属イオン間の電子の授受で極性構造の制御に成功

[Chem. Mater. 32, 6892-6897 (2020)．東北大、東工大、KEK、JASRI からプレスリリース発表]

バナジン酸鉛（$PbVO_3$）とコバルト酸ビスマス（$BiCoO_3$）は、$PbTiO_3$ と同じ結晶構造を持つ酸化物である。4 価のバナジウムイオンと 3 価のコバルトイオンが示す、電子配置の効果で結晶構造を歪ませるヤーン・テラー効果により、自発電気分極の値はそれぞれ 101 μC/cm^2 とおよび 126 μC/cm^2 と、$PbTiO_3$ と比較しても巨大なものとなる。本研究では、高圧合成法を用いて初めて合成に成功した、$PbVO_3$ と $BiCoO_3$ の固溶体$(1-x)PbVO_3$-$xBiCoO_3$ において、1:1 に近い組成（$0.4 < x < 0.75$）では常誘電相が出現することを発見した（図 2）。KEK の放射光実験施設 フォトンファクトリーのビームライン BL-8B での放射光 X 線回折実験から、この常誘電相は体積の小さな立方晶ペロブスカイト型構造であり、結晶構造変化に伴い-8.7%もの巨大な体積変化が起こることを明らかにした。一方で、両端に近い組成（$x < 0.4$, $x > 0.75$）では極性構造を保持し、自発電気分極の値が徐々に減少することが分かった。

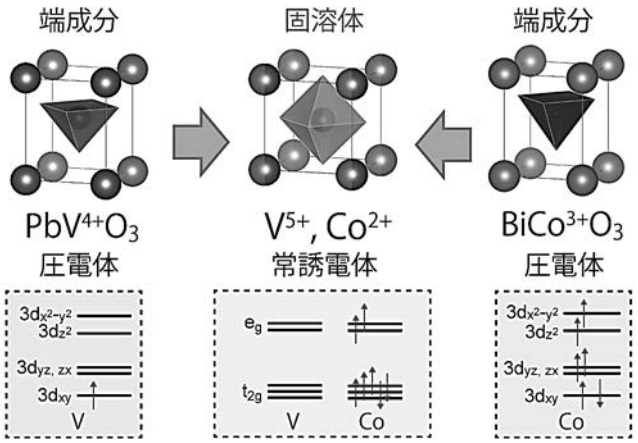


図 2 $(1-x)PbVO_3$-$xBiCoO_3$ 固溶体における極性-非極性構造変化と電子状態の変化

一般的に、同じ結晶構造（対称性）を持つ強誘

電体（焦電体）同士の固溶体では元の結晶構造を保つ。今回の発見はこれに相反することから、電子状態変化など特異な要因があると考えた。大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン（BL27SU）において、構成元素の電子状態を選択的に評価できる軟 X 線吸収分光実験を行ったところ、バナジウムイオンとコバルトイオンの間での電子の授受（金属間電荷移動 $V^{4+} + Co^{3+} \rightarrow V^{5+} + Co^{2+}$）が起こっていることを発見した。この電荷移動により、ヤーン・テラー効果が不活性化されることが結晶構造変化の起源であると、突き止めた。

② 相分離した電子状態に起因した、
温度変化で磁化反転する強磁性体の発見

[Applied Physics Letters, 117, 112404 (2020).]

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $CaMn_{1-x}Sb_xO_3$ 多結晶体において、温度変化によるリバーシブルな自発磁化反転現象（温度変化だけで N 極と S 極が反転する磁石）を発見した（図 3）。このような現象は、熱磁気モーターや記憶素子などへの応用が期待される。J-PARC NOVA における粉末中性子回折と磁気構造解析、第一原理計算を用いた考察から、e_g 電子軌道秩序クラスターの成長に起因して物質中に二種類の傾角反強磁性相が共存（相分離）し、温度によりそれらの分率が変化することがわかった。各相の自発磁化は静磁エネルギーを下げるために反対方向を向き、分率の変化に伴って全体の磁化反転が起こったと考えられる。

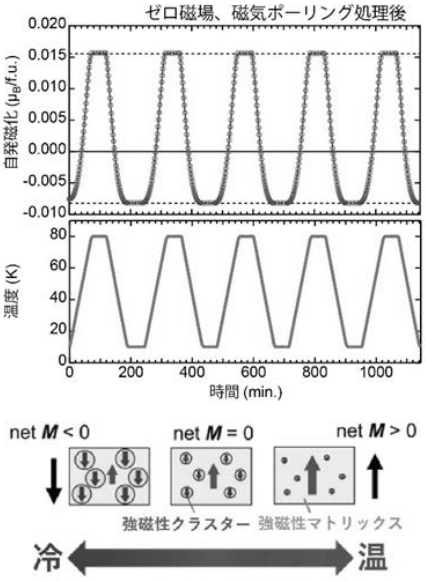


図 3 リバーシブルな自発磁化反転現象と相分離した電子状態に起因するメカニズムの模式図。

4 ま と め

超高圧合成化学と量子ビーム実験、強相関電子物理学に基づいた機能性物質の創出を目指すことで、本年度は上述の 2 つの発見をすることができた。現在、地球物理学者と協力した下部マントル級（23 万気圧以上）の超高圧合成への展開や、より高度な量子ビーム実験の利用を計画している。

コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料へ適用可能な糖吸着材の探索

無臭元工業株式会社　山本 啓博

1　はじめに

マンノースは、細菌の感染予防や免疫力向上などの生理活性を持つ事が知られ、家畜飼料として利用されている。しかし、高い原料価格や製造コストのため、マンノースの市場価格は非常に高く、マンノースを配合した飼料も高価となる。

マンノース含有飼料の安価製造を可能とすることにより、家畜飼料へマンノースを利用しやすくなり、家畜の細菌感染予防や免疫力向上による畜産業の収益向上に役立つことが期待できる。

2　研究目的

本研究では、高値で取引されている高付加価値糖であるマンノースを、未利用バイオマスを原料として低コストかつ高収率に製造すると共に、得られたマンノースに対して糖吸着能を持つ飼料原料に吸着させることで、安価なマンノース含有飼料を提供し畜産業に資することを目指し、糖吸着能を有する吸着材を探索することを目的とした。

3　研究成果

マンノース 1wt%溶液に対する家畜飼料のマンノース吸着率を測定し、乾燥バガス、飼料用炭の 2%が最も高く、比較測定した粉末活性炭及び二酸化チタンはそれぞれ 83%、12%であった。

未利用バイオマスを糖化処理して得られたマンノース含有液のマンノース濃度は1wt%程度であり、家畜飼料へのマンノース吸着量は低くなることが想定されることから、マンノース吸着率が高い粉末活性炭を用いて吸脱着し高濃度マンノース溶液を作成することを検討した。

マンノース脱着試験は、マンノース 1wt% 溶液 30 mL に活性炭を 3 g 添加し、室温で 1 時間(600 rpm)撹拌し固形分を回収し、マンノース溶液中のマンノース減少量から活性炭への吸着量を決定した。回収活性炭 2 g を溶媒 4 mL に分散後、各種条件で脱着処理を行い、HPLC にて脱着量を求めた。

回収活性炭から蒸留水にてマンノース脱着試験を試みたところ、マンノースはほとんど脱離しなかったが、エタノールでのマンノース脱離量は大幅に増加し、活性炭に吸着したマンノースの 57%を脱離することに成功した。

4　ま と め

得られた溶液のマンノース濃度は 1.7 wt%であった。時間や温度を変化させてもマンノース回収量に大きな差は見られなかったことから、アルコールの変更や酸塩基の添加の検討の必要がある。

エタノールにより水を含んだ水素結合が切断されマンノース脱離量が増えたのではないかと考えられ、マンノースの溶解度が糖の中では比較的大きい点もエタノールで抽出できた要因であると考えられる。

ジルコニアナノ粒子の焼結緻密化に及ぼす加熱条件および電場の影響

岐阜大学　吉田道之

１　はじめに

近年のデジタル技術の発展は歯科医療に大きな変化をもたらしている．従来の金属鋳造法に代わりCAD/CAM システムが登場したことで，高い機械的特性と審美性を兼ね備えたジルコニアを始めとするセラミックス材料の加工が可能となり，美意識の向上や金属アレルギー問題，貴金属価格の高騰も相まって，メタルフリー修復の普及が加速している．その一方で，ジルコニアの焼成にはおよそ一晩という長い時間を要するため，修復物製作時間の短縮に対する要請が高まっている．

近年，粉末成形体にある一定電圧を負荷した状態で加熱すると昇温中のある温度で発熱を伴いながら数秒間で焼結が完了する“フラッシュ焼結”が新たなプロセスとして注目を集めている．フラッシュ焼結炉は，1000℃以下の温度範囲をカバーできる電気炉と，1kW 程度の容量の小型電源を組み合わせるだけの極めてシンプルな装置構成である．シンプルな装置系で極めて迅速に焼成が完了するフラッシュ焼結は少量多品種の生産に向いており，多様な製品を生み出す可能性を秘めている．

２　研究目的

本研究では，外部電場のアシストにより数百℃/秒という極めて速い昇温が可能なフラッシュ焼結を高速焼成のモデル実験として，短時間で焼結緻密化が可能なジルコニア粉体の設計指針を得ることを目的とする．立方晶ジルコニアナノ粒子のフラッシュ焼結において，緻密化に伴う微構造変化（密度と粒子径の関係）を明らかにし，通常の焼成方法および 2 段階焼結法の結果と比較した．

３　研究成果

立方晶ジルコニアナノ粒子を通常の焼成方法（5℃/min で昇温，焼成温度で 2 時間保持）で焼結すると，相対密度が 90％までの領域（初期および中期焼結段階）で結晶粒の成長が観察された。その一方で，フラッシュ焼結では，この領域で結晶粒成長がほとんど起こらないことが分かった．フラッシュ焼結の条件を最適化することで，相対密度 96%，平均粒子径 150nm の焼結体を，わずか 5 秒の処理時間で得ることに成功した．

４　ま　と　め

ナノ粒子とフラッシュ焼結の組み合わせは，結晶粒成長を抑えた緻密な焼結体を短時間で作製する手法として，極めて有効であることが分かった．また，同一材料の 2 段階焼結法では，処理時間が 10 時間と長くなるものの，終期焼結段階での粒成長を抑えて 99％の密度を達成することができた．ナノ粒子の焼結によって形成される微構造は，焼成条件に敏感で多様な経路を辿って緻密化を実現できることが分かった．

鉄酸化物薄膜におけるらせん磁性の安定化と そのエネルギー効率の良い制御法の開発

兵庫県立大学　大学院物質理学研究科　　和達大樹

1　はじめに

物質科学は、物性物理学と化学の融合領域にある基礎学問として重要であるだけでなく、人類の生活を多くの有用な物質で豊かにし、今後の環境にやさしく省資源化した未来型の社会の構築のために不可欠な学問である。これまでの 20 世紀の物質科学は、物質内の電子の自由度のうち電荷を用いるものが主流であり、これが半導体などのエレクトロニクスであった。21 世紀に入り、電子の自由度のうちスピンを用いるスピントロニクスが大いに研究されている。特にスピンの制御により、超高速でエネルギー効率のよいデータ処理と蓄積が可能となることが期待されている。ここでの超高速とはフェムト秒スケールであり、従来の磁場を用いてのスピン制御では遅いため、フェムト秒レーザー光を用いたスピン制御が不可欠となる。磁性体を光で制御するにあたり、従来主に使われてきた強磁性体にかわって、超高速かつ非熱的に小さなエネルギーで制御できる可能性を持つらせん磁性体が興味をあつめており多くの実験的・理論的研究が行われている。反強磁性・らせん磁性体は酸化物エレクトロニクスへの応用も期待できる。磁化がマクロには失われているため外部磁場に対して安定である点や漏れ磁場が無い点でも有利である。このような点からは多くの組成が実現可能な鉄のペロブスカイト型酸化物の反強磁性・らせん磁性体の物性を探索することが重要である。

2　研究目的

本研究では、クラーク数上位元素である鉄 Fe が磁性を担う Fe ペロブスカイト酸化物に注目し、レーザーによるらせん磁性のエネルギー効率の良い制御法の開発を目的とする。本研究で対象とする系である $CaFeO_3$、$SrFeO_3$、$BaFeO_3$ とこれらの中間組成の酸化物は、Fe^{4+}の高い価数により、強磁性・反強磁性・らせん磁性、金属・絶縁体など様々な物性を示す。我々は組成による金属絶縁体転移やらせん磁性の波数の変調などの静的な性質のみでなく、光に対する応答とそのエネルギー効率の良い制御を、直接的な放射光 X 線を用いた時間分解測定により調べたいと考えた。反強磁性・らせん磁性体ではマクロな磁化がないため、直接の観測が困難である。放射光 X 線には大きな優位性があり、強磁性に対しては X 線磁気円二色性測定、反強磁性・らせん磁性体に対しては共鳴軟 X 線回折法を適用することで、すべての種類の磁気秩序の直接的な観測が可能である。Fe ペロブスカイト酸化物の特に薄膜試料で強磁性～らせん磁性を光により自由に制御し、レーザーによる新たな磁性ダイナミクス観測を通じてのエネルギー効率の良いスピン制御法が開発できるという目標がある。

3　研究成果

本研究では、$SrFeO_{3-\delta}$ 薄膜を対象に時間分解の共鳴軟 X 線回折による測定を行い、価数および磁性をなど調べた。その結果、$SrFeO_{3-\delta}$ 薄膜はバルクと同様にらせん磁性を持つことがわかり、酸素の挿入に

より 4 価が実現していることが分かった。その後、時間分解測定を行った。1.5 eV の超短パルスレーザー照射により、ピコ秒程度の非常に短い時間でらせん磁性を壊すことができることが分かった。現在、ほかの Fe 系との比較などより、エネルギー効率に関する検討を進めている。

４　ま　と　め

このように、Fe^{4+}酸化物の磁性観測とその制御において、X 線を用いてその光による制御の研究を進めることができた。今後は、この研究を進めることで、レーザー光照射による新しい磁気状態の実現が可能となる。具体的には、クラーク数の高い Fe^{4+}酸化物薄膜において、強磁性～らせん磁性を光により自由に制御し、エネルギー効率の良いスピン制御法が開発できると考えている。レーザー照射により強磁性体にらせん磁性やさらにはスキルミオン（スピンの渦）を生成するなど、強磁性体への書き込みとその消去などの全く新しい手法開発を目指す。

銀ナノ粒子表面上のサレン錯体色素の XPS 測定

東京理科大学　秋津貴城

１　はじめに

銀ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴による光学吸収をもつことで知られる。これまで数年間にわたり置換基効果による近赤外領域への吸収波長の拡張を試みるため、種々のサレン型錯体を合成し、酸化チタン基板上に吸収波長の異なるサレン型錯体吸着させた複合系を逐次合成し、広い範囲の光を利用している。さらに今回は、銀ナノ粒子基板の表面上にキラルアゾサレン錯体を吸着させて、その電子状態を解明することを目指す。

２　研究目的

銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による光学吸収波長を拡張する目的で、吸着基や金属の違いで吸収波長の異なる種々のサレン型錯体を合成し、銀ナノ粒子基板の表面上にキラルアゾサレン錯体を吸着させて、その電子状態を解明することを目指す。

３　研究成果

計画通りに実験ができなかった関係で、昨年度測定した銀ナノ粒子＋酸化チタン＋金属錯体の XPS スペクトルの DFT 計算による考察が中心となった。酸化チタンの Ti 2p 軌道は錯体が吸着すると高エネルギー側にシフトした。吸着基の-COOH は電子求引基であり、Ti 2p 軌道が安定化することが明らかになった。表面プラズモン共鳴との関連は、他の過渡分光法等との組み合わせによって解明を進めている。

４　ま　と　め

XPS 測定により、アゾベンゼン及びカルボキシル基を含むジフェニルサレン型キラルシッフ塩基金属錯体の酸化チタン表面吸着における化学結合の形成が示唆された。吸着に伴う錯体分子の各原子上からの電荷移動は、DFT 計算により考察できるめどが立った。

ミクロ細孔結晶構造を有する複合金属酸化物の創出と酸触媒反応応用

神奈川大学工学部物質生命化学科　上田 渉

1　はじめに

酸素四面体の連結によって細孔構造を形成した物質はゼオライトとしてよく知られ、幅広く利用されている。一方、酸素八面体の連結からなる細孔構造結晶の例は極めて限られる。申請者らは先駆的にMoやWの酸素八面体の縮合体（ポリ酸イオン）をユニットとして連結させ、新規な細孔構造結晶を創出する方法論の開発を進めている。このようにして合成される Mo、W 系金属酸化物はゼオライトと同様に吸着やイオン交換などの固体物性を示すとともに、構成元素の酸化還元能に起因する酸化触媒能や細孔構造を導入する上で必要なリンカー（例えばV酸素多面体）の酸化還元機能も機能するなど、新しい触媒機能物質として登場した。これまでの共同研究で、WとTeやSeの複合系の金属酸化物にこの合成方法論を展開して新しい細孔構造結晶の金属酸化物の創出に成功し、さらに構造単位をワイヤ状で分離することに成功し、金属酸化物ナノワイヤを得ている。このように対象とする酸化物の物質群は広い構造多様性を示し、そのことは新しい触媒機能を導出する可能性を高めている。

2　研究目的

本年度は、WとTeやSeの複合系の金属酸化物ナノワイヤを対象に、セルロースの転換反応の酸触媒研究を継続して進め、さらに様々な酸触媒的有機物転換反応を実施することを目的とした。

3　研究成果

Wの酸素八面体が6個環状に繋がり、その中心にTeやSeが位置するヘキサゴナルユニットが一次元に連結した棒状単位がさらに金属イオンを介して連結し、三次元結晶となる。このものは適切な酸処理を行うと、棒状単位が完全に分離し、金属酸化物ナノワイヤを形成する（ここまでの成果は論文等で既に発表済み）。このナノワイヤは容易に水などの液体に分散し、触媒能を示すことができる。本研究ではさらなる触媒機能の向上を目的に、金属酸化物ナノワイヤを金属酸化物で表面コートする方法の開発を行った。金属酸化物として酸化スズを選択したところ、金属酸化物ナノワイヤを塩化スズ水溶液に分散させるだけで容易に金属酸化物ナノワイヤが酸化スズで表面コートすることがわかった。このものを触媒としてセルロースの水中転換反応を実施したところ、セルロースからレブリン酸を一段で、好収率で与えることを見出した。

4　ま　と　め

本研究で検討した固体結晶に基づく細孔性を有する金属酸化物の物質群やナノワイヤー物質群、さらには表面処理したナノワイヤー物質はこれまでに無いものである点だけでも大きな成果であり、さらに固液触媒として優れた性能を示したことから、成果は有力雑誌に共同発表した。本共同研究で実施した物質合成はゼオライトと対比できる新しい酸触媒の登場をもたらすものであり、ひいては新しい有機物質変換反応の実現にもつながると期待される。

安価な粉末ケイ素から作製したケイ素セラミックスを土台にした3層構造をもつ自己発熱型 CO_2 吸収シート作製の試み

中央大学理工学部応用化学科　大石克嘉

1　はじめに

我々はこれまで，銅線もしくは単結晶ケイ素板の表面上に CO_2 吸収物質である Li_4SiO_4 [1]もしくは，Li_2CuO_2 [2]を形成させ，これまでに無い通電による自己発熱型線状 CO_2 吸収材の作製に成功した [3,4]。図 1 は CO_2 吸収層に Li_4SiO_4 を，また通電による発熱部分に Si 板を使用した自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットのイメージ図である。これまでは，高価な半導体用の Si ウェファーを板状に切り出して，Si ベース部分に使用していた。この場合，きれいなコンポジットを作製出来るものの，大きな面積を持つ Si ベースを作製する事が出来なかったため，コンポジットの CO_2 吸収量はかなり低い値に留まっていた。このため，コンポジットの CO_2 吸収量を大きくするためには，面積に制限がある Si ウェファーの使用を止めて，Si ベース部分の面積を大きくする必要性がある。

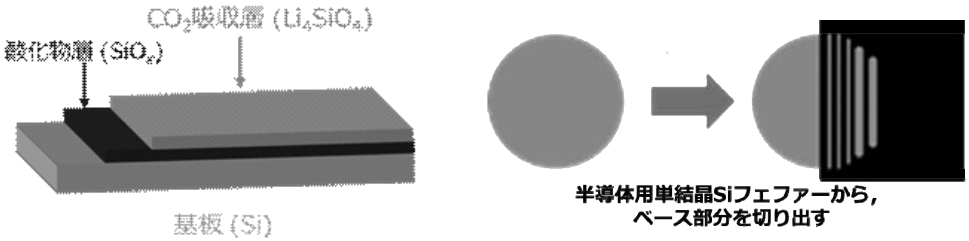


図 1 Si 板をベース部分にした自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットと半導体用 Si ウェファーから短冊状に切り出したベース部分に使用される Si 板のイメージ図

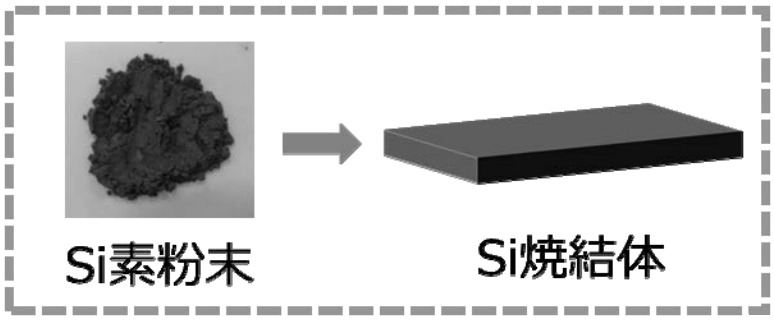


図 2 安価な Si 粉末から自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの Si ベース板を作製する

2　研究目的

本研究課題では，従来からの課題であった「自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの CO_2 吸収量を増やすため」に，Si ベース部分を大面積の Si 焼結体に変えた CO_2 吸収コンポジットの作製を目指している。ここでは，自己発熱型 CO_2 吸収材の内，$Si/SiO_x/Li_4SiO_4$ を基盤素材系として選択し，安価

な Si 粉末からドクターブレード法などにより製される電気抵抗率が制御された極薄大面積の Si 焼結体をベースとした自己発熱型シート状 CO_2 吸収材板を作製し，製造コストの低下も目指す。

これまで，Si 粉末から Si 焼結体を得る熱処理方法として，熱処理雰囲気中の酸素を遮断するために，カーボンヒーターを発熱体として使用しかつそのヒーターが試料の近傍側に存在する高気密性の電気試験炉を使用してきたが，この場合 Si が炭化され SiC が生成し焼結性が著しく減少した。このため，今回の実験では，高気密性は同等であるが，発熱体が炉心管の外側に存在する電気炉を使用しかつ炉心管内を純アルゴンガスもしくは高真空に保ったまま粉末 Si の熱処理を行い，Si を焼結する事を試みようとしていた。しかしながら，コロナ禍になり実験はほとんど進まなかったため，ここでは，今年度に行った少しの実験結果を示すに留まっている。

3　研究成果

Si 粉末から Si 焼結体の作製を試みた。出発原料には，これまでと同じ日本 NER 社製の Si 粉末(粒径 0.9μm)を用いた。また単結晶 Si と同等な電気抵抗率(10^{-2}~10^{-3}Ω・cm)を持たせるために，0.26mol%濃度のホウ素(B)を添加した後，縦 4mm×横 20mm で厚さ 2mm の圧粉体を作製した。得られた圧粉体を次の条件で熱処理した。今回の熱処理で使用した電気炉では，試料が置かれる炉心管が高気密性でかつヒーターが炉心管の外側に配置された構造であった。この炉心管内に粉末 Si を圧粉体化した試料を置き，G1 グレードの純アルゴンガスを 500mL/min.の流量で流しながら加熱した。焼結温度・時間は，Si の融点(約 1400℃)よりも低い 1350℃で 2 時間とした。因みに，1400℃の熱処理条件の場合，Si ペレットの一部が融解した。

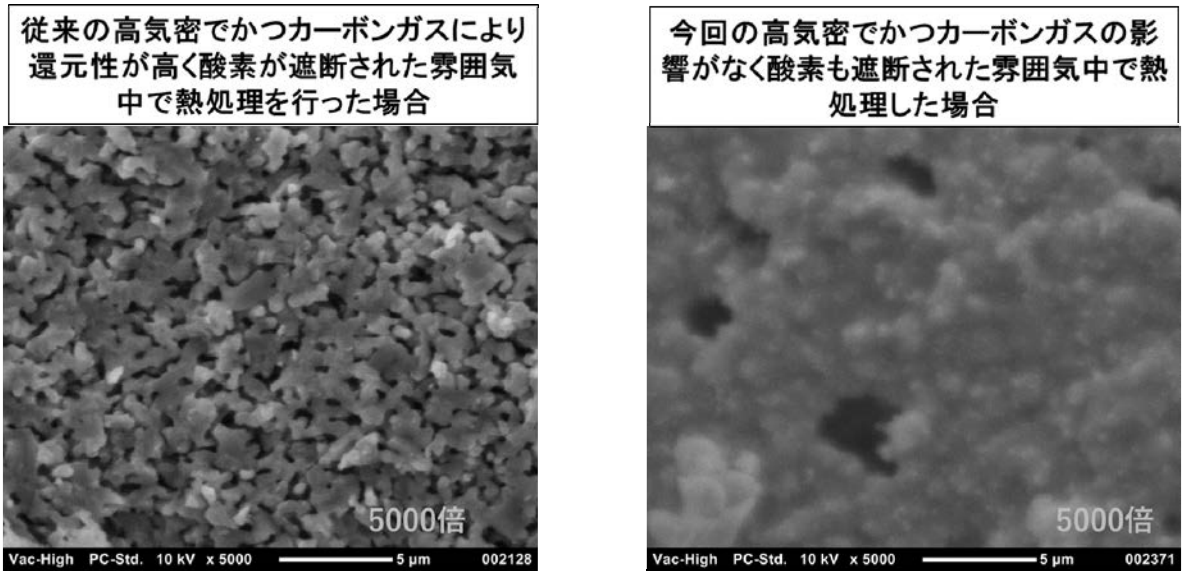


図 2 Si 粉末圧粉体を 2 種類の条件で熱処理して得られた Si 焼結体の破断面の電子顕微鏡写真

得られた Si 焼結体の密度をアルキメデス法で測定後，X 線による相同定と電子顕微鏡による微構造の観察を行った。今回得られた Si 焼結体の密度は，理論密度の 95%以上であった。X 線回折実験から炭化ケイ素相も全く見られず単一相である事も確認された。これに対して，以前に使用したカーボンヒーター加熱式電気炉内で同温度・同時間熱処理をした時の Si 焼結体の密度は，理論密度の 75%程であった。これら 2 つの Si 焼結体試料の破断面の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。Si 粒子の粒径に大きな違いが見られる。また，今回の熱処理方式で得られた Si 焼結体の電気抵抗率はこれまで使用していた

Si ウェファーとほぼ同等の $5\times10^{-3}\Omega\cdot cm$ であった。2020 年度はここまでの結果しか得られなかった。

4 ま と め

2020 年度は，実験がほとんど進まなかったが，還元種であるカーボンガスが存在しないがしかし酸素が遮断された雰囲気中で熱処理を行う事により，安価な Si 粉末から高緻密なで電気伝導性も調整された Si 焼結体を得る事ができた。今後，得られた Si 焼結体をベースとした CO_2 吸収材 $Li_4SiO_4/SiO_x/Si$ の作製を行う予定である。

参考文献

[1] M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Japan,* **109**, (2001) 911-914.

[2] Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, **39**, (2010) 966-967.

[3] K. Oh-ishi, R. Kobayashi, *Chem.Eng.* 57 (2012) 25.

[4] 渡邉晃平・古藤大輝・岡研吾・大石克嘉・小林亮太・真島豊，セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム予稿集, 3N03, 2016.

[5] 大貫圭将・石嵜友己・渡邉美寿貴・大石克嘉・岡研吾・小林亮太・真島豊，セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム予稿集, 2S21, 2020.

触媒反応を用いたバイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検討

群栄化学工業株式会社　大久保明浩

１　はじめに

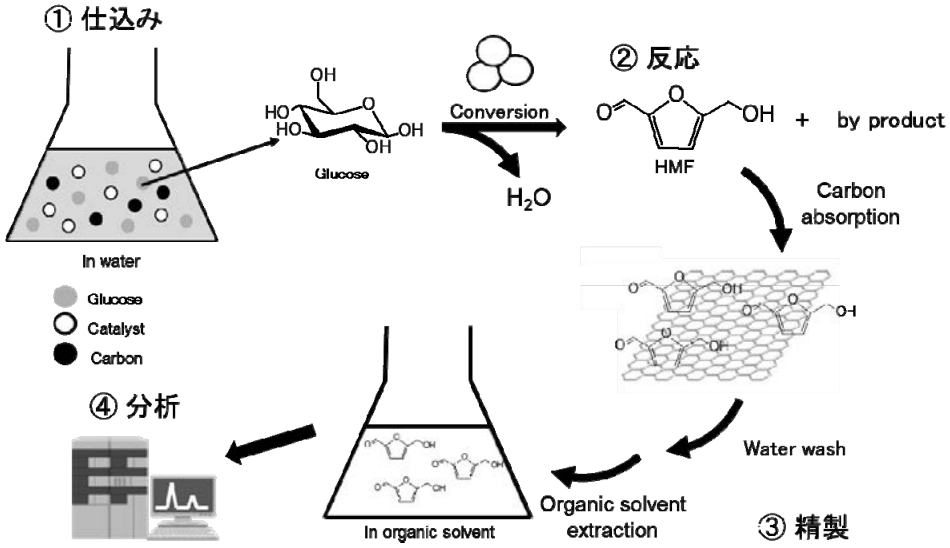
機能性バイオポリマーの市場は拡大が見込まれているが、既存のバイオマスポリマーは性能面もしくはコスト面で課題がある。原亨和教授らは、開発したリン酸チタニア触媒を用いることで、機能性バイオポリマーに有用な原料であるヒドロキシメチルフルフラール（ＨＭＦ）を、グルコースから効率的に合成できることを報告している。

２　研究目的

本検討のグルコース⇒ＨＭＦ合成プロセスを含む、もみ殻などの『非可食バイオマス資源⇒グルコース⇒ＨＭＦに変換させる一貫プロセス構築』を最終目的とし、グルコースからＨＭＦを合成するプロセスパートに関する検証をラボスケールにて共同で実施し、スケールアップの検討に繋げることを目的とした。

３　研究成果

下記反応プロセスにおいて、処方の最適化を検討。



・反応温度

反応温度を上昇させると収率は向上するが、不純物も多く生成される。HMF は高温にて重合していくことが知られており、その重合反応が進んでいると考えられる。

・触媒量

触媒量を増加させることで反応を促進させることができる。リン酸チタニア触媒は固形触媒であり、触媒量を増加させることで、触媒に触れる表面積か増加したためであると考えられる。

・反応時間

反応時間を延ばせば HMF 収率は向上する。しかし、反応が顕著に進行しているのが確認できるのは 6 時間までであり、その後は緩やかに反応が進行する。

・カーボン量

HMF を吸着させ高純度化を可能とするカーボンだが、現状の処方では増加させても効果はなし。生成する HMF に対して十分量のカーボンがすでに添加されていると考えられる。

・精製溶媒

カーボンブラックに吸着した HMF をメタノールによって回収しているが、他の溶剤で効率よく回収できるか検討。結果、大きな効果は得られず。コスト面からしても現状のメタノールが最適である。

4　ま　と　め

リン酸チタニア触媒を用いたバッチ反応系において、収率及び純度向上に起因する反応条件要因は、反応温度、触媒量、反応時間であり、他の要因は大きく影響されない。

本系において検証未着手項目として基質濃度の影響を確認する必要があり、今度検証を進めていく。

最終的な目標である『非可食バイオマス資源⇒グルコース⇒ＨＭＦに変換させる一貫プロセス構築』に本反応を組み込むことを前提とした検討としては、バッチ反応検証が終了した段階で、触媒, カーボンを固定相として流通させる反応系の検証へとシフトする予定。

以上

放射光X線ナノCTによるセラミックスのマルチスケール焼結プロセスの解明

物質・材料研究機構　大熊 学

1　はじめに

2010 年代以降，我国の SPring-8，ヨーロッパの ESRF，米国の APS など世界各国のシンクロトロン放射光施設で結像型の放射光マイクロトモグラフィー装置が稼働し，放射光 X 線ナノ CT(ナノトモグラフィー)と呼ばれている．これは３次元 X 線顕微鏡として機能する．性能は次第に向上し，現時点での画素（ボクセル）寸法は 50 nm，分解能で 100nm に達する．これは既存の産業用 X 線マイクロトモグラフィー装置の性能限界を遥かに凌駕し，これまで不可能であった３次元微細構造の可視化を可能とした.SPring-8 のマルチスケール CT は広視野で低分解能のマイクロ CT と狭視野で高分解能なナノ CT から構成され，広視野で探索した特定の対象領域をナノ CT で高分解能観察できる[1]．この技術はセラミックス製造プロセスにおける内部欠陥の形状，寸法，分布の観察に応用され，粉体成形プロセスで導入された粗大欠陥を常圧焼結で除去することは困難であることを明らかにした[2),3)]．この知見は高信頼性部材製造技術開発の指針を与えるとともに，強度の空間分布や異方性の把握を可能とし，セラミックス信頼性工学の考え方の変革をもたらすかもしれない．

放射光 X 線ナノ CT は今後様々な分野に活用されることが予想される．ここでは，電子デバイスの３次元構造解析が，性能や耐久性の向上，高信頼性設計に役立つ事例として，積層セラミックスコンデンサーの電極形成プロセス観察について紹介する．

2　研究目的

積層セラミックコンデンサー(MLCC)は，電極層（Ni)と誘電体(BaTiO3)を交互に積層した構造をもつ．MLCC の静電容量は層の数と交差電極面積に比例し，誘電体層の厚さに反比例する．MLCC の小型化に伴い各層の厚みを薄くし，多積層化が進んでいる[4)]．内部電極層の厚みはミクロン以下，サブミクロン領域に到達した．電極層厚さが Ni 粒子数個分程度まで減少すると，積層体の同時焼成/共焼結で理想的な平行平板電極を実現するのは困難となる．内部電極には「不連続部」と呼ばれる欠陥が形成されることが，MLCC 断面の走査型電子顕微鏡(SEM)像（図 1）で観察される[5)]．厚さ 1.2 から 2 ミクロン程度の電極層は穴のあいたスイスチーズをスライスした構造と似ていることが，集束イオンビーム(FIB)-SEM トモグラフィー[6)]や放射光 X 線トモグラフィー観察[7)]からわかっている．不連続部は内部電極の実効的な交差面積を減少させ，静電容量の損失を

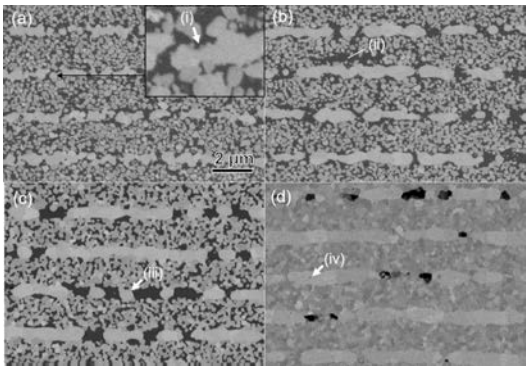


図 1. MLCC の積層に垂直な断面の SEM 像:
(a)800℃, (b)1000℃, (c)1150℃, (d)1250℃

もたらす．誘電体層の厚みの減少は電界強度の増大を意味し，誘電体は絶縁劣化しやすくなる．電極に不連続部があると，その周辺で電界強度の局所的な増強が起こる[6]．また，電極表面から誘電体に向けて尖った部分が突き出ていると電界集中のため，漏れ電流が増え，デバイスの絶縁破壊に至る恐れがある[8]．

最終製品の静電容量や信頼性向上および長寿命化は電極層と誘電体層の微構造に影響される．電極層の形態を制御するためには，共焼結中の微構造変化の原理を理解することが不可欠である．本研究では，放射光 X 線 CT により焼成過程における複雑な電極層の微構造形成機構を解明することを目的とした．

3　研究成果

図 2 にナノ CT で観察した Ni 電極の上面図を示す[9]．電極層は多孔質であり，Ni 領域は細い連結部でつながった複雑なネットワーク構造を形成している．一方，互いに連結した領域から孤立した島状の部分も見られる．黒い背景部分が不連続部を示し，小さな丸い穴や不規則な溝のような形状をしている．X 線 CT から求めた不連続部面積の全面積に対する比（100%−被覆率）は SEM 像から測定した不連続性の値と良く一致した（図 3(a)）．不連続部に加えて，孤立した島状部分の存在も，実効的な交差電極面積の減少につながり，静電容量は理想的な平行電極板の場合より低下する．

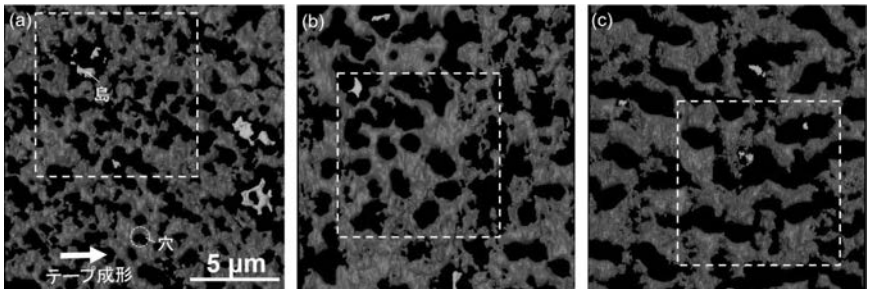


図 2：電極層内の Ni 金属分布のナノ CT 像：(a) 1000℃，(b) 1150℃，(c) 1250℃．連結した電極部は紫，孤立した島構造は水色，不連続部は黒色で示した．

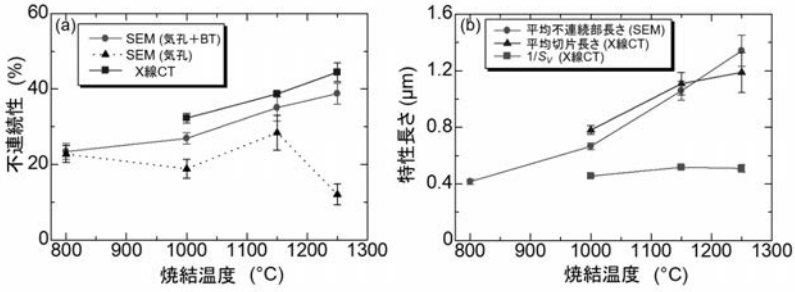


図 3：(a) 不連続性と (b) 特性長さの焼結温度依存性．

図 2 を見ると焼結温度の上昇とともに電極構造の粗大化が起こっていることがわかる．電極構造の不均質さを表す特性長さとして，以下の 3 種類を定義した．(1) SEM 像の不連続部長さの平均，(2) 平均切片長さ，(3) 比表面積（S_V）の逆数 $1/S_V$．図 3(b) より (1)，(2) の特性長さは焼結温度とともに増大した．図 3(a)，(b) の比較から，不連続部の成長は特性長さの粗大化と関連することがわかる．

表面張力に駆動された表面拡散によるナノポーラス金属の粗大化では表面積が減少するので，比表面積の逆数 $1/S_V$ が増加する[10]．一方，図 3(b) では特性長さ $1/S_V$ の増加は顕著ではない．このことは，電極構造の粗大化の駆動力として表面張力に加えて内部応力の寄与が大きいことを示している

4 ま と め

既存の産業用 X 線マイクロトモグラフィー装置は X 線が円錐状に広がるが，半影効果により像がぼやけるという原理的な問題がある．一方，放射光 X 線は平行であり，高輝度を利用して分光器により単色化でき，材料の材質や寸法に応じて X 線エネルギーを選択できるという利点がある．結像型顕微鏡は空間分解能が高いだけでなく，計測時間や３次元再構成演算時間も 8 分程度と短く，高効率計測できる．ここでは MLCC の電極構造解析例について解説したが，今後，さまざまな高信頼性セラミックスの製造プロセス開発，デバイスの信頼性評価に活用されると期待される．MLCC は一種の積層複合材料であり，ある意味で内部応力の塊のようなものである．もちろん，ここで説明した手法は複合材料の信頼性解析へと展開する予定である．

文献

1) A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka, and T. Nakamura, Microsc. Microanal. **24** 106–107 (2018).
2) G. Okuma, S. Watanabe, K. Shinobe, N. Nishiyama, A. Takeuchi, K. Uesugi, S. Tanaka and F. Wakai, Sci. Rep. **9,** 11595 (2019).
3) 大熊 学, 若井 史博, セラミックス **55**, 514-517 (2020).
4) H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1-15 (2003).
5) B. Yu, W. Wei, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 2328-2331 (2005).
6) M. M. Samantaray, K. Kaneda, W. Qu, E. C. Dickey, and C. A. Randall, J. Am. Ceram. Soc, **95,** 992–998 (2012).
7) Z. Yan, O. Guillon, C. L. Martin, S. Wang, C. S. Lee, and D. Bouvard, Appl. Phys. Lett., **100,** 263107 (2012).
8) J. P. Heath, J. H. Harding, D. C. Sinclair, J. S. Dean, J. Euro. Ceram. Soc. **39**, 1170-1177 (2019).
9) G. Okuma, N. Saito, K. Mizuno, Y. Iwazaki, H. Kishi, A. Takeuchi, M. Uesugi, K. Uesugi, and F. Wakai, Acta Mater, 206, 116605 (2021).
10) Y. K. Chen-Wiegart, S. Wang, Y. S. Chu, W. Liu, I. McNulty, P.W. Voorhees, and D.C. Dunand, Acta Mater. **60,** 4972-4981 (2012).

イオン液体を用いた金属酸化物ナノシートの合成と電気物性評価

東京理科大学　勝又健一

1　はじめに

金属酸化物粒子の形状制御は、その材料が有する物性や特性を引き出す手段の一つとして注目を集めている。特に、2 次元の金属酸化物ナノシートは優れた誘電特性や触媒活性を有するなど大変期待されている。しかし、その合成方法は固相法により合成した層状体を単層剥離する方法、または溶液中で界面活性剤等を用いて形状制御する方法しかなく、さらには既存（既報）の層状体からしか合成できないため、新しい化学組成のナノシートを得ることは困難であった。申請者は最近、イオン液体の分子構造と不揮発性で高い融点という特徴を利用することで、酸化ジルコニウム単結晶ナノシートを合成できることを世界で初めて見出した。この合成手法はイオン液体と金属塩から生成される前駆体を制御することで、種々の化学組成からなる特異ナノ構造体の合成へ応用できる可能性を示した特筆すべき結果である。加えて、合成したナノシート構造に由来する新しい物性の発現が期待される。しかしながら、合成条件の詳細な検討とナノシート形成メカニズムについて明確になっていない。

2　研究目的

本研究では、イオン液体を用いたジルコニア単結晶ナノシートの合成について、種々の合成条件を検討し、その形成メカニズムについて明らかにすることを目的とした。

3　研究成果

前駆体の作製条件の検討

前駆体の作製方法は、イオン液体と金属塩を耐圧テフロン容器に入れて加熱するイオノサーマル法とした。加熱することでイオン液体と金属イオン種の反応性が上がるだけではなく、流動性が増す（粘性が下がる）ことで、イオン液体分子と金属イオン種が結合した複合分子の配列が促進され、5 または 6 員環同士が層状に並ぶと考えられる。

前駆体から金属酸化物への焼成プロセスの検討

焼成中にイオン液体は焼成して無くなるため、緻密なシート計上を維持するにはイオン液体中に存在する金属イオン種の濃度が重要である。そこで、焼成する雰囲気、温度、昇温速度、イオン液体中に存在する金属イオン種の濃度を検討し、シート状の金属酸化物が得られる条件を見つけ出すとともに前駆体の形状が与える影響と形成メカニズムについて調査した。

前駆体および焼成後の形状に対するイオン液体種の影響

塩素系イオン液体を用いてジルコニア形態制御を試みた。イオノサーマル処理後ではロッド状の粒

子が規則正しく配列し前駆体が得られ、焼成することでジルコニアを得ることができた。また、イオン液体に水を加えることで直接ジルコニアを得ることができ、イオン液体の側鎖が長い場合において立方晶、正方晶が得られることがわかった。

フッ素系イオン液体を用いイオノサーマル処理を行った。ヘキサメチレンテトラミンを用いてイオノサーマル処理を行うと $NH_4Zr_2F_9$ のプレートが得られ（図 1）、イオノサーマル処理温度や処理時間を変化させることでプレートの形を制御できることがわかった。また、NH_4F を用いた場合では厚みのあるプレート $NH_4Zr_2F_9$ が得られることがわかった。さらに原料として NaF, NaCl など入れることでブロック状の形態を作ることに成功した。

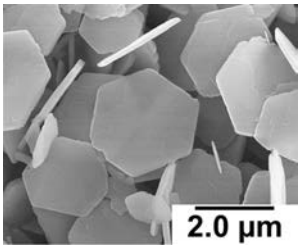


図 1. $NH_4Zr_2F_9$ の SEM 像

エチレングリコールをイオン液体に入れイオノサーマル処理を行うことで$(NH_4)_3ZrF_7$が得られ、イオノサーマル処理時間 24 h では八面体、48 h ではロッドと丸い粒子が得られた（図 2）。さらに、イオン液体とエチレングリコールの比率を変化させることで初期では立方体であるが頂点が溶け出し、八面体に変化し、その後八面体の面から繊維状粒子が析出し成長していくことでロッドが形成されると考えられた。

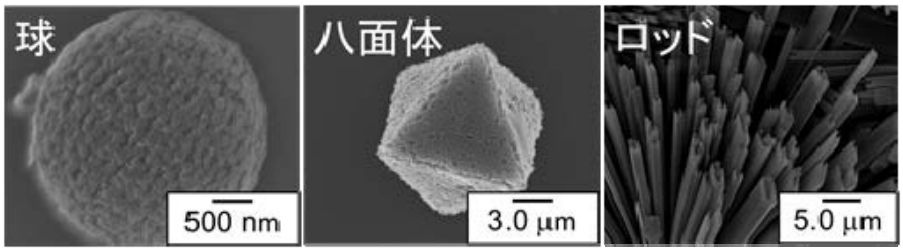


図 2. 異なる処理時間で得られた$(NH_4)_3ZrF_7$ の SEM 像

ナノシートジルコニアの合成条件の検討

フッ素系イオン液体を用いたイオノサーマル処理後では六角形プレート形状を有す $NH_4Zr_2F_9$ が得られた。このジルコニア前駆体を洗浄し、イオン液体を取り除いた後に焼成することで多孔体ジルコニアナノシートが得られた。一方、イオノサーマル後、イオンフラックス法を用いることでジルコニアナノシートを得ることに成功し、AFM から観察されたナノシートシートの厚さはおよそ 3 nm から 9 nm であった。一部のシートでは段差がありシートが重なっている様子が確認された。ジルコニアナノシートは(010)を平面に持つシートであることが TEM 観察により分かった（図 3）。

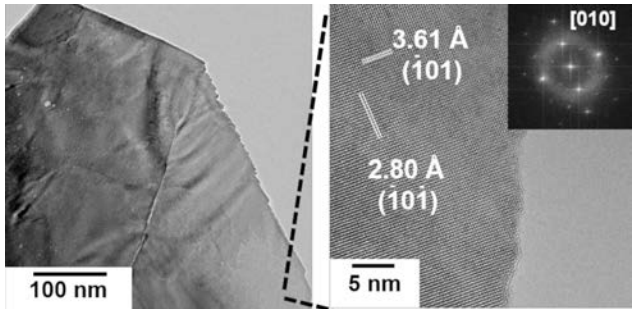


図 3. 焼成後に得られたジルコニアの TEM 像

イオン液体を洗浄し焼成した場合、200ºC 付近から前駆体 $NH_4Zr_2F_9$ の熱分解が起こり F_2, NH_3, H_2O などが構造中から放出され、シート内に穴が形成され多孔体ジルコニアナノシートが得られたと推察される。一方、イオンフラックス法により合成した場合、イオン液体を取り除いた場合と同様に 200ºC 付近で前駆体 $NH_4Zr_2F_9$ の熱分解が起こる。しかし、イオン液体中に溶存しているジルコニウムイオンが形成される穴を補充しシート構造を保ったと考えられる。また、高温下で存在できるイオン液体が π – π stacking を引き起こしシート構造が形成しやすい反応場が生じていると考えられる。AFM より観

察されるシート表面の段差は、シートが重なってできた層状化合物 $NH_4Zr_2F_9$ が焼成途中で剥がれ落ち段差ができたと予想される。

4　まとめ

用いるイオン液体によって得られる前駆体組成および形態は変化し、焼成後のジルコニアにも影響した。フッ素系のイオン液体を使うとプレート状の前駆体が得られ、イオン液体中で焼成することによりジルコニア単結晶ナノシートが合成できることが分かった。

π共役系分子を用いた液晶の光配向制御

埼玉工業大学　木下 基

1　はじめに

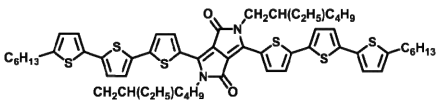
持続的発展を続ける低環境負荷型の社会貢献のためには，ソフトな有機分子を基盤とする有機光・電子デバイスの早熟が鍵である。特に，有機半導体を用いる電子デバイスの開発において，高い電荷移動度を持つ分子集合体を開発することは，素子の動作特性向上だけでなく，素子の厚膜化に寄与できるので，デバイス作製プロセスの信頼性向上の観点から実用化において重要な課題となっている。従来より高性能デバイス開発に関しては，移動度の高いπ共役系分子を用いて，蒸着法，溶液キャスト法，結晶成長法，熱アニーリング法などにより，分子を密接に並べる手法が検討されているが，分子集合体である固体の分子配列は熱力学的に安定な配向をとるため，必ずしもデバイスに適した分子配列をもつ集合体が得られるかどうかはわからない。このため，分子設計を固体物性に上手く反映させるための分子配向手法の確立は急務である。

2　研究目的

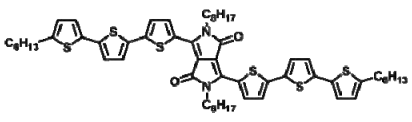
これまでにπ共役系色素である液晶性オリゴチオフェンを用いて，光を照射するだけで液晶の配向変化を誘起し，緻密な配向制御により光学部材へ応用可能なことを示している。しかしながら，光配向可能なπ共役系色素としてはオリゴチオフェン系しか検討されておらず，色素の構造と配向変化の相関については未解明である。本研究では，π共役系分子集合体の光配向手法をいかに有機半導体に展開することを目的として，ジケトピロロピロール色素の光配向挙動について検討を行った。

3　研究成果

図１に示す有機太陽電池用の色素としても知られているジケトピロロピロール誘導体，2,5-di-(2-ethylhexyl)-3,6-bis-(5''-n-hexyl-[2,2',5',2'']-terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione (SMDPPEH) および 2,5-dioctyl-3,6-bis-(5''-n-hexyl-[2,2',5',2'']-terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3, 4-c]pyrrole-1,4-dione (SMDPPO) を所定の濃度で室温でネマチック液晶を示す4'-heptyloxy-4-biphenylcarbonitrile (7CB)に混合したを所定の濃度含む試料を調製し，シランカップリング剤にて垂直配向処理したガラスセル（スペーサー110 μm）に封入することによってサンプルを作製した。サンプルにダイオードレーザーからの波長 650 nm の光を照射し，透過光が形成する干渉縞をスクリーン上にて観察することによって SMDPPEH および SMDPPO の光応答挙動を評価した。



SMDPPEH



SMDPPO

図１　用いた化合物

7CB に SMDPPEH および SMDPPO を混合させたところ，SMDPPEH は 7CB と相溶するのに対して，SMDPPO は 7CB と相溶せず結晶として析出した。それゆえ，光応答性の評価は SMDPPEH を含むサンプルにて評価した。サンプルにレーザー光を照射したところ，ある一定以上の光強度でゆらぎを伴った干渉縞が観測されることから，SMDPPEH が光配向性を示すことが明らかとなった(図 1)。また，SMDPPEH の濃度依存性について調べたところ，色素濃度が 0.075 mol%の時に、配向変化にかかる閾値強度の低下や最大干渉縞数が最大となり，液晶の配向変化を大きく誘起できることがわかった(図 2)。これは液晶の配向変化を誘起するトルクは濃度が高くなるほど大きくなるが、光照射に伴う熱の発生も大きくなるため液晶系の安定性に影響を及ぼしやすくなるためと考察した。また，照射光の入射角度を変えたところ，入射角が 20°から 30°では干渉縞数が最大となり，光の入射角度を調整することによって配向変化を大きく誘起できることが明確になった(図 3)。これは入射角が 20°から 30°では色素の励起濃度が高く配向変化が誘起されやすくなることに加えて，サンプル中の光路長が長くなるので見かけの干渉縞数が増大したためと考えている。また，それ以上の角度では，基板表面における反射光が徐々に大きくなり，サンプルへ入射する光量が減少して，配向変化が誘起されにくくなるためと考察した。それゆえ，ある一定の光強度照射下では，サンプルの調光挙動に角度選択性を付与できることが明らかになった。

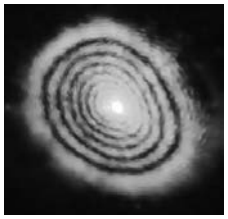


図 1 回折像写真

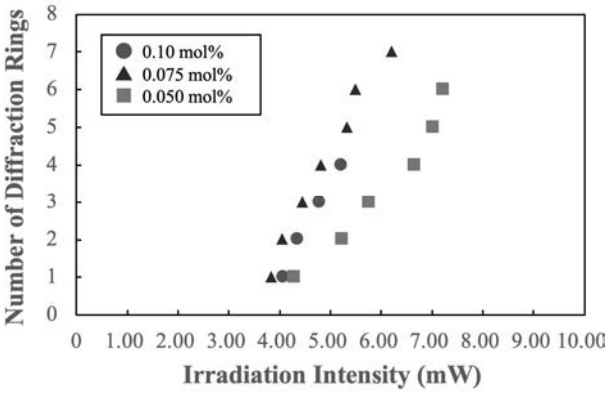


図 2　干渉縞数の光強度依存性

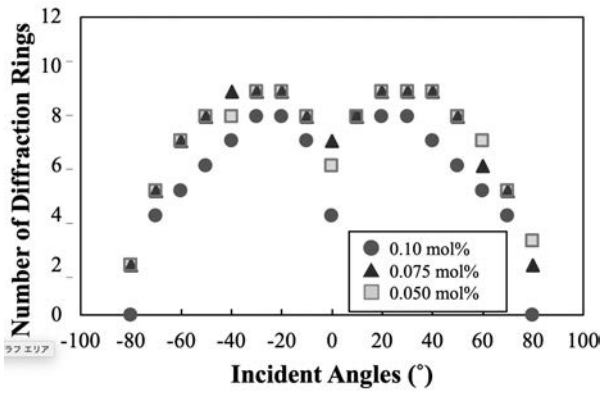


図 3　干渉縞数の入射角度依存性

4　ま　と　め

本研究では，π 共役系分子集合体の光配向手法をいかに有機半導体に展開することを目的として，ジケトピロロピロール色素の光配向挙動について検討を行ったところ，液晶と相溶可能な SMDPPEH は液晶中において色素が光配向することを見出した。手持ちのレーザー光の光強度が 7.0mW 程度の出力しか得られなかったため，さらに高い光強度では配向変化を大きく誘起できる可能性がある。今後，有機半導体デバイスへ応用するためには光強度についても詳細な検討が必要であると考えている。

2 価のスズを含む新しいチタン酸塩の合成と特性評価

山梨大学大学院医学工学総合研究部
附属クリスタル科学研究センター　熊田伸弘

1　はじめに

Sn は Pb と同じ 14 族に属しその酸化物では 2 価あるいは 4 価の原子価を取ることができる。そこで非鉛圧電体の可能性を求めてペロブスカイト型 $Sn^{2+}TiO_3$ の合成が試みられているが、未だ同化合物の報告はされていない。申請者もソフト化学的手法を用いて同化合物の合成を試み、Sn^{2+}を含む Sn_2TiO_4 を合成することができた [1)]。最近、同じようなソフト化学的手法を用いてイルメナイト型 $SnTiO_3$ が合成できることが報告された [2)]。これまで Sn^{2+}を含むチタン酸塩はこの 2 種類の化合物だけであるが、これらの結果によって合成手法を工夫することで Sn^{2+}を含む新たなチタン酸塩の合成の可能性が示された。

2　研究目的

本研究では水熱反応や高圧法などの合成手法によって Sn_2TiO_4 およびイルメナイト型 $SnTiO_3$ 以外の Sn^{2+}を含むチタン酸塩の探索することを目的としている。さらに、その生成物について粉末X線回折、透過型電子顕微鏡などを用いて結晶構造を解明するとともに、電子構造を第一原理計算によって明らかにすることで新たな機能性無機材料の開発を目指す。

3　研究成果

出発物質に 3 種類のアルカリチタン酸塩($Li_2Ti_3O_7$, $Na_2Ti_3O_7$, $K_2Ti_4O_9$)および SnF_2 を用いて 80～200℃の温度範囲で 2 日間の水熱反応を試みた。$Li_2Ti_3O_7$ を出発物質に用いた場合には 120℃で Sn_2TiO_4 がほぼ単一相として合成できた。SPring-8 の放射光粉末 X 線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、報告されている空間群 $P4_2/mbc$(#135)として、格子定数は a = 8.5034(2), b = 5.9280(1)Å で、R 因子は R_{wp} = 2.06%となり、Sn_2TiO_4 であることが確認できた。既報の Sn_2TiO_4 の格子定数は a = 8.490(2), b = 5.923(2)Å であり、本研究で合成した Sn_2TiO_4 の方が a 軸が僅かに長かった。$Li_2Ti_3O_7$ を出発物質に用いて合成された Sn_2TiO_4 の Rietveld 解析の粉末 X 線回折パターンを**図 1** に示す。一方、$Na_2Ti_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ を出発物質に用いた場合には 160℃でパイロクロア型相が合成できた。しかし、出発物質に関わらず不純物相として SnO_2 およびアナターゼ型 TiO_2 が認められた。$Na_2Ti_3O_7$ を出発物質に用いた方が $K_2Ti_4O_9$ を出発物質に用いた場合より不純物相が少なかった。

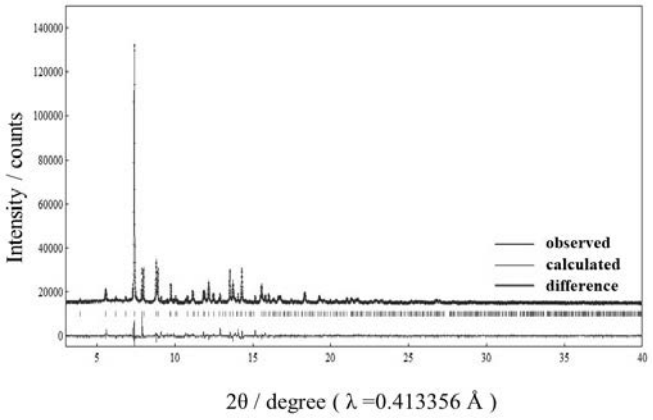


図 1　$Li_2Ti_3O_7$を出発物質として合成されたSn_2TiO_4のRietveld解析プロファイル

$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いて合成されたパイロクロア型相を通常の粉末X線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、空間群 Fd-3m(#227)として、格子定数は a = 10.3860(2)Å で、R 因子は R_{wp} = 8.04%となり、パイロクロア型相であることが確認できた。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成相のRietveld解析の粉末X線回折パターンを**図 2** に示す。$K_2Ti_3O_7$を出発物質に用いて合成されたパイロクロア型相のRietveld解析では格子定数は a = 10.3862(3)Å で、R 因子は R_{wp} = 15.07%であり、不純物相の影響で R 因子がやや高くなった。$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成相の化学組成はRietveld解析では $Sn_{1.69}Ti_2O_{6.15}$ となった。SEM-EDX による組成分析では $Na_2Ti_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ のどちらを出発物質に用いた場合でのNaおよびKは検出されず、$Na_2Ti_3O_7$を出発物質に用いた場合の生成物の Sn/Ti 比は 0.88 であり、Rietveld 解析から求めた Sn/Ti=0.85 に近い値であった。また、可視光照射下でのフェノール分解による光触媒活性は認められなかった。

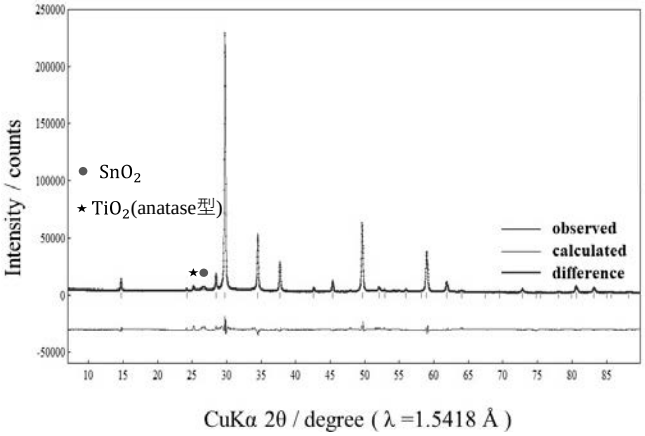


図 2 $Na_2Ti_3O_7$を出発物質として合成されたパイロクロア型相のRietveld解析プロファイル

4 ま と め

$Na_2Ti_3O_7$ と SnF_2 を用いた水熱反応によって Sn^{2+}を含むパイロクロア型 $Sn_{1.69}Ti_2O_{6.15}$ を合成することができた。今後は放射光粉末 X 線回折データを用いた結晶構造の精密化を行うとともに、電子構造の解明および詳細な物性を調査する予定である。

5 参考文献

1) N. Kumada, et al., *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1298–1300 (2009).

2) L. Diehl, et al., *Chem. Mater.*, **30**, 8932–8938 (2018).

鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価

一般財団法人 電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域　柴山淳

1　はじめに

地震で多くの被害が報告されがちな鉄筋コンクリート造建物であるが，経済性にとみ，自由な造形性を有し，高い耐久性・耐火性を有するなど，都市構造物には欠かせない利点を有している．そこで，地震に対する鉄筋コンクリート造部材の損傷について再度検討を行い，どのような損傷が問題で，どのようにすれば損傷を低減できるかについて考察を行うことが重要である。

2　研究目的

鉄筋コンクリート造部材の実験においてこれまでに使われなかった光ファイバーセンサを用いて，損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発する。

3　研究成果

※2020 年度は、新型コロナウイルス感染拡大の影響により、共同利用研究が進まない状況であった。

2019 年度の共同利用で実施した実験で得られたデータの分析を行い、成果をとりまとめ、日本建築学会大会で発表した。

植村 一貴、小原 拓、河野 進、柴山 淳：PC 鋼材の緊張力に着目したアンボンド PCaPC 造壁の曲げ耐力に関する実験的研究、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）、pp. 725-726、2020. 9

4　ま　と　め

光ファイバーセンサを用いることで、これまでになく詳細に繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート造部材の鋼材のひずみ分布を計測することに成功し、鉄筋コンクリート構造物の損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発した。このデータは、損傷を精度よく評価できるようになること，簡単なモデルで精度よく予測できるようになること，残存性能を評価できるようにつながる。本研究の成果により，建物に代表される都市の社会基盤をより安全かつ強靭にしていくことができる．

水平二方向載荷下における長孔を有する鉄骨造屋根定着部の力学的性状

千葉大学大学院工学研究院　建築学コース　島田　侑子

1　はじめに

RC 構造物上に鉄骨トラス屋根を設置する際，ローラー支承となるようにベースプレートに長孔を有する接合部（以下，長孔定着部）が用いられている．この長孔定着部は安価で簡便であるものの，過去の地震において，長孔の可動域を超えた鉄骨屋根の応答変位が生じて，アンカーボルトが長孔に衝突し，アンカーボルトの破断，ベースプレートやモルタル等の損傷が報告されている．地震下での長孔定着部の破壊までの履歴特性については，既往研究で一方向載荷実験が行われており，軸力の影響や，ベースプレートと水平力作用位置との距離によるモーメントの影響などが示されている．しかし，水平二方向からの地震入力を受けると，長孔側面にアンカーボルトが衝突することで大きなせん断力がかかり，早期に長孔定着部が破壊することが考えられるが，このような点に着目した既往研究が少なく，詳細は明らかになっていない．またモルタルの外周の補剛が，定着部の耐力上昇に寄与することが既往研究で示されているが，水平二方向載荷を受ける長孔定着部での効果は不明である，

2　研究目的

本研究は，長孔定着部を対象として水平二方向載荷を受けた場合に孔方向以外での長孔定着部の挙動，長孔側面とアンカーボルトの衝突による耐力上昇や破壊モードの変化を検討する．また，過去実施した長孔を有しない定着部の載荷実験で力学的性状に大きく違いを生じた補強方法に関して，長孔定着部における補強効果の確認も行う．

3　研究成果

2020 年度は水平二方向載荷実験を実施できなかったことから，有限要素解析で二方向載荷時のアンカーボルト周りの挙動を確認した．ANSYS19.1 を用い，文献 1)に示す長孔定着部の一方向載荷試験体を元として二方向載荷試験体モデルを製作した.モデルはアンカーボルトが埋め込まれている RC 部分，ベースモルタル，敷きプレート，ベースプレート，ワッシャープレート，座金，ナット，アンカーボルト(M22)で構成され，全てソリッド要素である．長孔は幅 27mm とし，スライドさせる X 正方向の孔長さは 127mm とした．モルタルとコンクリートの圧縮強度は文献 1)に示されたものを用い，アンカーボルトおよび鋼材の特性値は JIS 規格をもとにバイリニア型で設定した．ベースプレートと敷きプレート間，およびワッシャープレートとベースプレート間に接触要素を設定し，それぞれ摩擦係数を 0.14，0.3 とした．

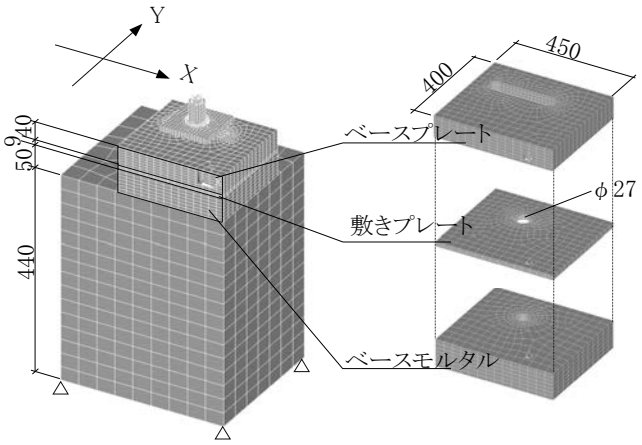


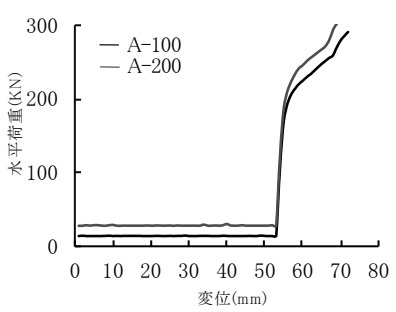
図 1　解析モデル

パラメーターおよび試験体名を表1に示す．今回の解析においては鉛直荷重，載荷方向（一方向、二方向楕円），楕円の長軸：短軸の比，初期変位をパラメーターとした．

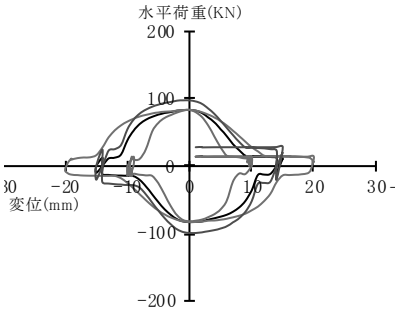
図2にベースプレートの水平荷重と変位による荷重変形関係を示す．一方向載荷（Aシリーズ）により，長孔によるスライドの後，アンカーボルトが接触することで耐力が上がることを確認し，軸力の違いによって大きな違いは生じなかった．

表1　パラメーター

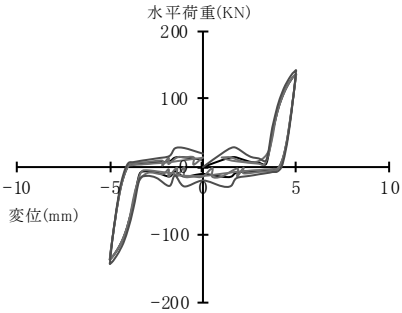
試験体名	載荷方向	入力型	軸力 (KN)	初期変位 X方向接触
A-100	一方向	-	100	-
A-200		-	200	-
B-3-100	二方向	3:1	100	-
B-3-200		3:1	200	-
B-2-100		2:1	100	-
B-4-100		4:1	100	-
C-3-100-a	二方向	3:1	100	×
C-3-100-b		3:1	100	○



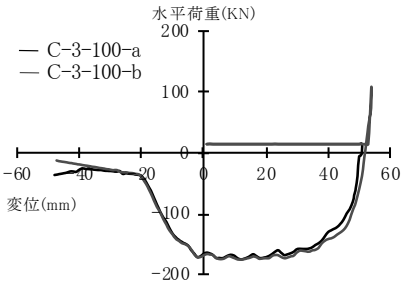
a）A シリーズ



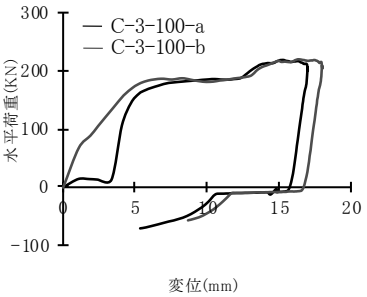
b）Bシリーズ(X方向)



c）Bシリーズ(Y方向)

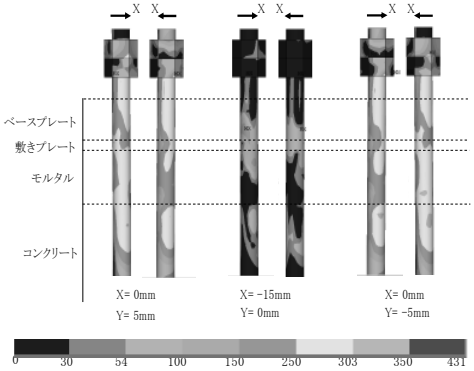


d）Cシリーズ(X方向)



e）Cシリーズ(Y方向)

図2　荷重変形関係



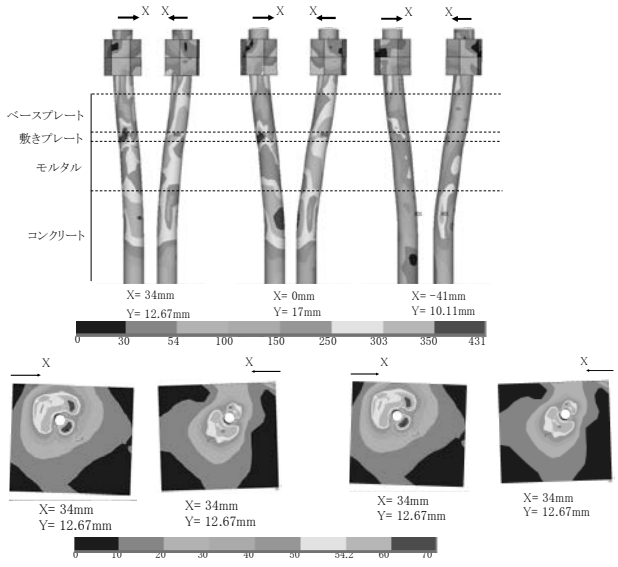


図 3　応力コンター図（左：B シリーズ　右：C シリーズ）

二方向載荷（B シリーズ）は柱脚の水平二方向載荷実験を参考として楕円載荷とした．X 方向について接触後緩やかに荷重は増加し楕円の軌道に合わせて荷重が変化した．Y 方向については一方向載荷に似た荷重変形を示した．なお，楕円の長軸：短軸の比による大きな違いは生じなかった．図 3 に示す応力コンター図および変形図より，アンカーボルトの応力は二方向載荷によるねじれを受けている．また楕円の半周点（X=15mm,Y=0mm）においてベースプレートとの接触はないが，楕円の軌道により残留応力が発生していた．

二方向載荷（C シリーズ）は A シリーズと同じくアンカーボルトと孔の接触により荷重が増加し，その後さらに荷重が増加していた．アンカーボルトとベースプレートとの接触位置ではアンカーボルトに食い込みが発生した．接触面が徐々に変化するのに伴い，アンカーボルトにねじれるような大きな応力が生じていた．Y 方向の最大変位到達後，アンカーボルトは塑性変形しており，楕円サイクルの半分のサイクルの途中（X＝-41mm、Y=10.11mm）で逆側のベースプレート側面と接触し，アンカーボルトの接触点がベースプレートとコンクリートの二点になりスライドしなくなった．

4　ま　と　め

（1）アンカーボルトはベースプレートおよびコンクリートとの接触位置で大きな応力を生じ，特に二方向載荷の場合は，アンカーボルトにねじれるような応力が発生した．

（2）C シリーズにおいて最終的にアンカーボルトの塑性変形により，接触点が二点となりスライドしなくなった．地震被害の場合も同様のことが生じていたことが考えられる．

参考文献

1)和田直記，白鳥和希，山下哲郎：鉄骨置屋根構造スライド支承部の可動性に関する研究 ： その 1 実験概要，日本建築学会大会学術講演梗概集(近畿），pp.879-880，2014.9

震災後火災を経験する各種鋼材の高温時性能評価

東京都市大学　焦瑜

1　はじめに

大地震に伴う火災が起こる確率が高く、兵庫県南部地震直後、3 日間の間に約 6500 棟の建物が火災にあった[1)]。その中で強震によって火災が発生する前から損傷を受けた建物が稀でなかった。震災直後の火災において、振動による鋼構造建物が損傷を受け、すでに塑性化した鋼材が高温を経験することが予想される。しかし、鋼構造の耐火設計法は、「健全」な鋼材の高温時性能を基づき構築されている[2)]。文献 3)は数少ない地震の影響を考慮した火災時骨組の挙動に関する研究であり、地震による残留層間変形角が骨組の崩壊温度への影響を検討された。この研究では、残留層間変形角 1/50 まで変形した骨組の損傷と劣化を考慮しない・鋼材の損傷が高温時性能への影響も考慮しない仮定のもとで行われた。火災前の地震による鋼材の塑性化がある程度進んだ場合、文献 2）で推奨される高温時性能モデルが適用できない可能性が十分ありえる。震災直後火災に罹った鋼構造の耐火性能を正確に評価するには、まずは最も基本となる塑性化が進んだ各種鋼材の高温時性能を至急解明する必要がある。

2　研究目的

本研究では、震災後火災を考慮した予歪の導入による損傷をさせた鋼材（SS400）の高温引張試験を行い、ある程度塑性化が進んだ鋼材の高温時力学性能を明らかにする。2020 年度では、予歪を導入するための歪載荷履歴を検討する。予歪載荷履歴の振幅と損傷のレベルを調べるため、鋼構造骨組の応答解析及び部材解析を行い、大地震時鋼部材危険断面における鋼材が経験する歪履歴を求める。そして、一定振幅繰り返し載荷履歴を前提とし、求めた歪履歴を分析して予歪載荷履歴を提案する。

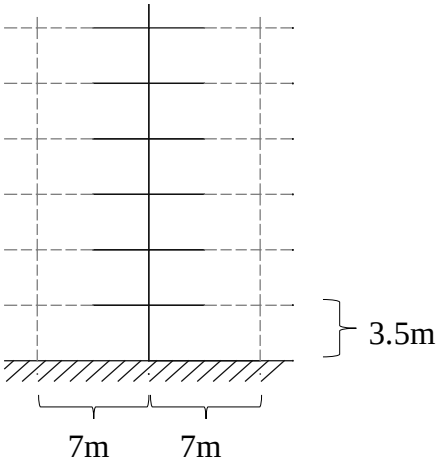
3　研究成果－予歪実験用載荷履歴

3．1　骨組の応答解析モデル

6 層と 9 層の無限均等ラーメン骨組の地震応答解析を行い、損傷を受ける梁端の変形履歴を取り出し、部材面内解析で梁端スカラップ底の歪履歴を求める。得られた歪履歴を用いて、予歪の載荷履歴を作成する。例として、図 1 に解析に用いるスパン 7m、階高 3.5m の 6 層骨組モデルの詳細を示す。このモデルでは、柱脚と柱の剛性比は 1.3 と設定し、P-Δ 効果も考慮した。更に、様々な地震の影響を検討するため、9 つの地震より、10 個のサイトで記録された地震波を入力した。すべての地震波はレベル 2（PGV=50kine）になるように、入力レベルを調整した。表 1 に入力地震波のリストを示す。解析の結果から、骨組における最も損傷が大きい梁の変形履歴を取り出し、弾性範囲の除いて梁の変形履歴を求めた。ここで、部材角振幅が $2/3\theta_p$ より小さいサイクルを除いた。

3．2　梁の面内部材解析

スカラップを有する柱梁接合部を想定し、前節で求めた梁部材の変形履歴を部材の面内解析[4)]に入力して、梁端フランジスカラップ底における応力－歪関係を求める。図 2 に El-centro 波の結果（応力−



6層解析モデル

階数	部材寸法[mm]	スパン[mm]
6	H-600x260x10x14	3290
5		
4		
3		3270
2	H-655x280x10x16	
1		

図 1　6 層骨組解析モデル

表 1　入力地震波

地震	地震波	PGV[m/s]	入力倍率	6層 Rmax[rad]	9層 Rmax[rad]
Imperial Valley(1940)	El Centro	0.38	1.32	0.013	0.012
Kern Country(1952)	Taft	0.18	2.78	0.013	0.012
Tokachi-oki(1968)	Hachinohe	0.37	1.35	0.018	0.014
Loma Prieta(1989)	Gilroy Array	0.45	1.11	0.015	0.013
Northridge(1994)	Newhall	0.97	0.52	0.015	0.017
	Olive View	1.29	0.39	0.014	0.011
Kobe(1995)	JMA Kobe	0.89	0.56	0.018	0.014
Chi chi(1999)	TCU129	0.55	0.91	0.014	0.017
Tohoku(2011)	JMA Sendai	0.54	0.93	0.013	0.01
Kumamoto(2016)	Kik-net Mashiki	1.42	0.35	0.019	0.013

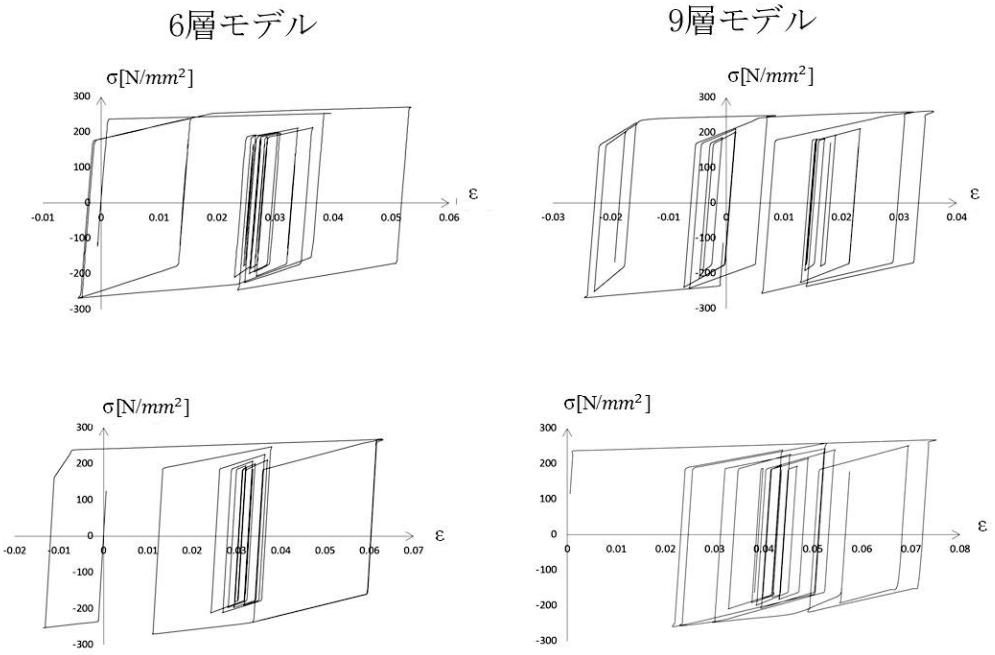


図 2　El-centro 波を受ける場合梁端フランジ応力－歪関係

歪関係）を例示する。面内解析については、文献 4）で提案された方法を用いた。この方法では、まず鋼材の応力－歪関係を用いて、梁断面内の釣合いから断面のモーメント－曲率関係を求める。次に材長方向を微小に分割し、曲率は微小区間で一定なので回転角と変位を求め、境界条件として回転角と変位が分かれば次区間の回転角と変位を求める事ができる。そして、材長方向にモーメント–曲率関係を用いて積分することで、モーメント–部材角関係を求められる。

３．３　予歪載荷履歴

一定振幅繰り返し載荷履歴を前提として予歪載荷履歴を検討した。まずは各モデルに各地震波を入力したケースの梁端フランジスカラップ底における歪履歴より、最大歪振幅を求め、実験に用いる歪履歴の振幅を決定した。そして、文献 5）で提案された鋼部材の危険断面における鋼材の Manson-Coffin 型疲労寿命の評価式を適用することで、各地震波を受けた骨組における最も損傷を受けている梁の梁端危険断面近傍の鋼材の損傷度を評価し、文献 6）で提案された鋼素材の疲労式より、当該歪振幅での繰り返し回数を求めた。

以上の方法を用いて、すべての解析結果を分析した結果、以下のように予歪載荷履歴を提案した。

1）一定歪振幅 4%で 30 回繰り返す（損傷：D 値 20%）

2）一定歪振幅 4%で 61 回繰り返す（損傷：D 値 40%）

3）一定歪振幅 6%で 12 回繰り返す（損傷：D 値 20%）

4）一定歪振幅 6%で 23 回繰り返す（損傷：D 値 40%）

４　ま　と　め

大地震を経験した鋼構造建物は継続使用している間に火災を起こすことを想定し、すでにある程度損傷を浴びた鋼構造建物の火災時の性能を評価することが必要である。そこで本研究では、ある程度損傷した鋼材の高温時特性を実験で調べるための予歪載荷履歴を提案した。提案載荷履歴は様々な地震を経験した鋼構造骨組の最も損傷している部材の危険断面における歪履歴を分析し、最大振幅及び損傷のレベルを考慮している。

今後、提案した載荷履歴を用いて第一段階の予歪載荷実験と第二段階の高温引張試験を行い、損傷した鋼材の高温時特性を調べる。

【参考文献】

1）日本建築学会、東日本大震災合同調査報告　建築編 3 鉄骨造建築物/シェル・空間構造、2015 年 7 月

2）日本建築学会、鋼構造耐火設計指針、2017 年

3) 近藤史郎、池田憲一、鈴木弘之：地震後の残留層間変形角による崩壊温度の低下、地震被害を受けた鋼架構の火災時安定性（その 1）、日本建築学会構造系論文集 Vol.73 No. 630, pp. 1369-1376、2008

4）山田哲、焦瑜、吉敷祥一：スカラップ底からの延性破壊によって決まる鉄骨梁の塑性変形能力評価法、日本建築学会構造系論文集 Vol.80 No. 711, pp. 767-777、2015

5）近野裕樹、焦瑜、山田哲、Randy Tenderan：ランダム載荷を受けるスカラップを有する鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力評価、鋼構造年次論文報告集、2020 年 11 月

Al-リッチ Fe_2O_3-Al_2O_3 固溶体の低温熱容量と相転移現象

京都大学大学院 エネルギー科学研究科　高井茂臣

1　はじめに

α-Fe_2O_3(ヘマタイト)と α-Al_2O_3(コランダム)はいずれもコランダム型構造を示すものの，格子定数の違いから両者の固溶領域は極めて狭く，いずれも両端の組成から 10 %程度しか固溶しない．近年申請者らのグループでは，γ-Fe_2O_3 と γ-Al_2O_3 を出発物質として遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングにより，$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ の組成全率で Vegard 則が成り立つ固溶体の形成を見出した。

2016 年度の共同利用研究では，x = 0.5 の組成で低温熱容量測定を行ったところ，4 K 程度の極低温で小さな熱異常を示すことを見いだした．この異常は磁化率測定でも検出され，何らかの相転移に関するものと予想されたが，現在のところ相転移の本質は明らかではない．一方，磁化率測定では Al-リッチな領域(x = 0.6 ～0.8)でも磁化率のジャンプが見いだされており，転移エントロピーの組成依存性から相転移について研究を行うアプローチがある．そこで本研究では，$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ のうち Al リッチな組成の試料で低温熱容量測定を行い，低温熱異常の挙動を観測することにした．

2　実験

$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$，x = 0.75 のサンプルについて，γ-$Fe_2O_3$ および γ-Al_2O_3 を化学量論比に混合し，遊星型ボールミルを用いて 800 rpm で回転させた．ポットとボールには窒化ケイ素製のものを選択し，30 分ごとにインターバルをはさんで合計 4 時間のミリングにより合成した. また, 今後の測定用に x = 0.25 も同時に合成した．得られた試料は粉末 X 線回折により結晶相を調べた．

当初は低温熱容量測定を行うことになっていたが，移動等の制限のため，熱容量測定は次年度に持ち越すことになった．

3　研究成果

Fig. 1 に x = 0.25 および 0.75 の組成の試料の粉末 X 線回折パターンを示す．いずれもピークはブロードではあるが，不純物相は見られなかった．また，Al-リッチな x = 0.75 の方がピークが高角度側に存在することから, Al の置換によって格子定数が小さくなることも確認できる．

現在のところ低温熱容量測定は行えていないが，Mossbauer 測定，中性子回折からは劇的な相転移現象は見出されていない．エントロピーの変化を精密に測定することにより，この熱異常についてより深い知見が得られるものと期待している．

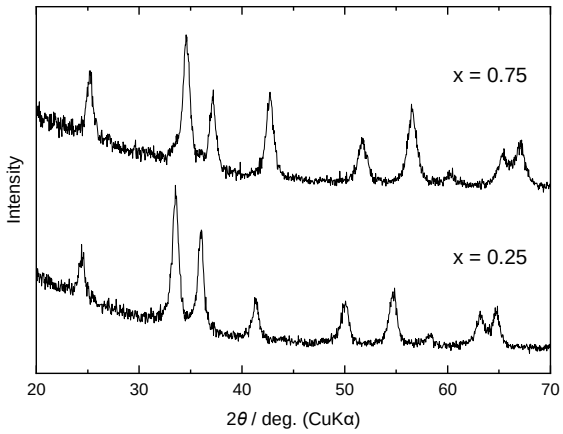


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$, x = 0.25 and 0.75.

鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構

宇都宮大学　中野達也

１　はじめに

鉄骨造 3 階建て住宅等では，近年，天井高の高い居住空間のニーズが高まっている．このような小規模鉄骨造建築物では，構造上主要な部材の接合に，高力ボルトではなく，普通ボルトが用いられることも多い．現行規定で高度な構造計算が必要となる軒高 9m を超える場合にも，普通ボルト接合を用いた建築物が容易に建設できることが要望されている．一般的に普通ボルト接合では大きな張力を導入しないため，クリアランスによる接合部のすべりに起因して，初期段階から変形の増大が生じ，地震時にはスリップを伴う履歴性状が生ずる．1 年目の検討結果から，支圧状態に至る前に骨組が層間変形角の制限値を超えるケースが少なくないことが確認された．

２　研究目的

そこで接合部のすべり量を抑える方策のひとつとして床スラブによる上フランジ接合部のすべり拘束に着目する．2 年目は，デッキ合成スラブによる普通ボルトを用いた梁継手のすべり拘束効果について，スラブの有無，スラブと梁の接合形式の影響を把握するための載荷実験を行う．

３　研究成果

層せん断力と層間変形角の関係から，普通ボルト試験体の支圧後の剛性および耐力は，スラブが取り付くことで正曲げ時にはスラブの合成効果によって上昇し，負曲げ時には純鉄骨とほぼ変わらないことが確認できた．スラブの有無を比較すると，スラブ付き試験体の支圧開始点に相当する層間変形角は，純鉄骨試験体のそれに比べて半分程度であった．スラブと梁の接合形式を比較すると，接合形式による差異は小さく，支圧後の剛性にも大差はみられなかった．また，スタッド溶接試験体は負曲げ時のひび割れが多く，焼抜き栓溶接試験体は少ないことが確認できた．スタッド溶接試験体は負曲げ時のスラブのひび割れにより，焼抜き栓溶接試験体は溶接部の破断によってすべり拘束効果が喪失したと考えられる．

４　まとめ

[1] 普通ボルト試験体にデッキ合成スラブを取り付けることで上フランジ接合部のすべりが拘束され，純鉄骨試験体に比べて支圧開始点に相当する梁継手回転角は理論どおり半分程度となることを実験的に確認した．

[2] デッキ合成スラブと梁の接合形式について，完全合成梁の条件を満たすスタッド溶接の場合だけでなく，不完全合成梁や焼抜き栓溶接の場合でも，同等のすべり拘束効果が得られることを実験的に確認した．

[3] すべり拘束効果は，スタッド溶接ではコンクリートのひび割れ，焼抜き栓溶接では溶接部の破断によって喪失されることを実験的に確認した．

強誘電性鉄酸化物の研究

防衛大学校　応用科学群　応用物理学科　濵嵜容丞

1　はじめに

強誘電性、強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料は、低消費電力デバイスへの応用が期待され研究されている。しかし、多くの材料が室温以下でしか両秩序を持っておらず、室温で両秩序を示す材料は非常に少ない。そこで、高い磁気相転移温度を磁気交換相互作用の大きな鉄酸化物に着目し、マルチフェロイック材料の開発を行う。$BaTiO_3$や$Pb(Zr,Ti)O_3$で知られるペロブスカイト型強誘電体は、d^0元素を使用する。一方、磁性の発現には d^n 元素を使用する必要があり、ペロブスカイト型構造におけるマルチフェロイック物質の開発は容易ではない。そこで、従来のペロブスカイト型構造とは異なる結晶構造に着目し、マルチフェロイック材料の開発を行う。

2　研究目的

本研究ではペロブスカイト型構造と異なるκ-Al_2O_3型構造の鉄単純酸化物に着目し、マルチフロイック材料の探索と物性評価を行う。

3　研究成果

これまでκ-Al_2O_3型構造を有するε-Fe_2O_3は、粒形サイズを制御することで安定化する結晶相である。そこで、ε-Fe_2O_3を適切な単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで安定化させることに成功した。X線回折測定より、面直にc軸配向したエピタキシャルε-Fe_2O_3薄膜であること、面内に120°間隔で3つのドメインが存在することが明らかにした。磁気特性評価より室温でヒステリシスループを確認し、室温以上でフェイ磁性を示すことが確かめられた。

強誘電性を評価するため、下部電極に導電性単結晶基板を使用した。室温で分極－電場ループ測定を試みたところ、明瞭な強誘電性ヒステリシスループを得ることに成功した。残留分極値は、～2$\mu C/cm^2$と計算値（～20$\mu C/cm^2$）に比べて小さな値であった。これは、面内に存在するドメインが、分極反転を阻害したためと考えられる。

4　ま　と　め

準安定相であるマルチフェロイックε-Fe_2O_3をエピタキシャル成長させることで安定化させ、物性評価を行った。室温でフェリ磁性と強誘電性を確かめることに成功した。

薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製

東京工業大学　一杉 太郎

1　はじめに

超高圧下では大気圧下では合成できない物質を合成することができ、新奇な物性を発現させることができる。例えば、二酸化チタン(TiO_2)は 12 GPa 以上においてバデライト型構造に相転移することが知られ[1]、その特異な電子状態から、高い光触媒特性を有することが理論的に予測されている[2]。しかし、バデライト型 TiO_2 は大気圧下では不安定であるため、減圧過程で相転移し、大気圧下への回収はできていない。このように、超高圧下でのみ存在でき、大気圧下に取り出せない物質は無数に存在する。

そこで、そのような物質の安定化に向けて、基板単結晶の結晶構造を反映して成長するエピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜では、基板単結晶から 10 GPa 以上に及ぶ応力を加えられることが知られており[3]、この応力によってバルクでは不安定な構造を安定化することができる[図 1]。しかし、エピタキシャル薄膜成長が行われる超高真空下では、高圧相の形成が困難であり、高圧相エピタキシャル薄膜に関する研究報告は少ない。

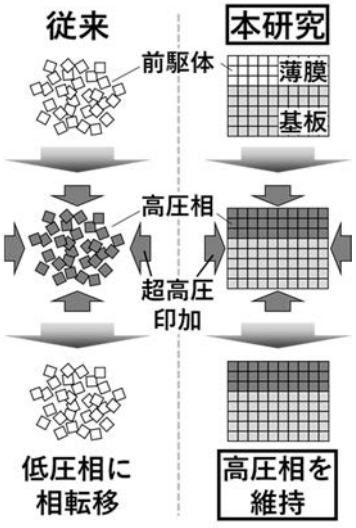


図 1 基板からの応力によって大気圧下でも不安定な高圧相物質を安定化させる。

そのような中、昨年度の本共同利用研究を通して薄膜試料に超高圧処理する技術を開発し[図 1]、高温高圧下の熱力学的な安定条件で高圧相薄膜合成が可能になった[4]。そこで本年度は、(1)単結晶表面における配向結晶成長と、(2)バデライト型 TiO_2 の大気圧下回収の 2 つの研究に取り組んだ。

2　研究目的

(1)に関しては、結晶骨格を維持したまま元素置換等の反応が生じるトポタキシャル反応に着目した。単結晶表面のトポタキシャル反応は、配向した結晶の育成に有効であることが期待される。そこで、大型単結晶基板に超高圧を処理できる本技術を活用し、Al_2O_3 と H_2O の反応により生じる高圧相酸水酸化物 α-AlO(OH)の配向結晶成長を試みた。

(2)に関しては、大気圧下で不安定な高圧相物質の安定化に向け、高圧相バデライト型 TiO_2 に着目した。様々な基板やバッファー層を活用し、そのエピタキシャル薄膜の安定化効果により大気圧下回収を目指した。

3　研究成果

(1) 基板単結晶の表面トポタキシャル反応による配向結晶成長[5]

(100)面方位の α-AlO(OH)の成長が期待される Al_2O_3(001)を基板に用い[6]、水分を含んだ NaCl を圧媒体として基板を接触させ、α-AlO(OH)の安定領域である 8 GPa、600ºC で超高圧処理した[7]。超高圧処理後の X 線回折測定の結果から、超高圧処理により 2θ = 22.3º、ψ=±25.0º に α-AlO(OH) 110 の回折スポットが生じ[図 1]、(100)配向成長した α-AlO(OH)が得られることが分かった。走査型電子顕微鏡を用いて表面構造を観察したところ、Al_2O_3(001)の対称性を反映して 120º ごとにドメインを持った結晶が成長していることが分かった。以上のように、高圧下における単結晶の表面改質により、高圧相物質の配向結晶成長に成功した。

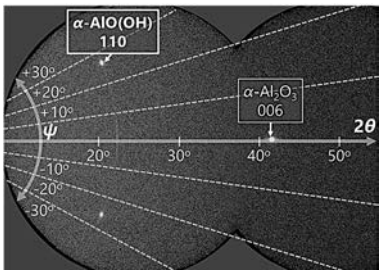


図 1. 2 次元検出器で測定した超高圧処理後の Al_2O_3 基板の X 線回折測定結果。

(2) バデライト型 TiO_2 の大気圧下回収の検討

バデライト型構造は、対称性の低い単斜晶系で、かつ 7 配位カチオンを局所構造に持つ非常に独特な構造である。ZrO_2 の安定構造として知られているが、その構造をもつ物質は少ない。本年度では、バデライト型 TiO_2 の作製に向け、様々な基板上に非晶質 TiO_2 薄膜を作製し、バデライト型 TiO_2 の安定領域で超高圧処理した。しかし、いずれの基板上においても減圧相である α-PbO_2 型の多結晶膜が得られ、バデライト型を安定化できなかった。

続いて、バデライト型 TiO_2 の安定化に向け、バデライト型 ZrO_2 バッファー層の活用を検討した。様々な基板上にバデライト型 ZrO_2 のエピタキシャル薄膜作製を試みたが、バッファー層として使用可能なものが得られなかった。いずれも、多結晶化や別の相が成長した。現状では、(i) 格子整合の良い基板が存在しない点、(ii) バッファー層を成長させられる基板が限られる点の 2 点からバデライト型 TiO_2 構造の安定化が困難である。引き続き検討を進める。

4　ま　と　め

本年度は、単結晶表面上への高圧相物質の配向結晶成長と、大気圧下で不安定な高圧相物質の大気圧下回収について取り組んだ。前者については、Al_2O_3 と H_2O の反応により、高圧相酸水酸化物である α-AlO(OH)の配向結晶が得られ、高圧相物質の物性研究に向けた新たな手法を見出せた。後者に関しては、いまだバデライト型 TiO_2 は得られていない。今後は、安定化に有効な基板が存在する対称性の高い構造(ペロブスカイト構造・岩塩構造など)の化合物に焦点を絞り、不安定な高圧相の大気圧下回収に取り組む。

【参考文献】

1. Sato *et al.*, *Science*. **251**, 786 (1991).
2. Buckeridge *et al.*, *Chem. Mater*. **27**, 3844 (2015).
3. Konishi *et al.*, *J.Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
4. Sasahara *et al.*, *AIP Adv.* **10**, 025125 (2020).
5. Sasahara *et al.*, *ACS Omega.* **5**, 23520 (2020).
6. Löffler *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 534 (2003).
7. Ohtani *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 3991 (2001).

生体信号解析におけるフィルタ設計に関する研究

岐阜市立女子短期大学　松浦 康之

1　はじめに

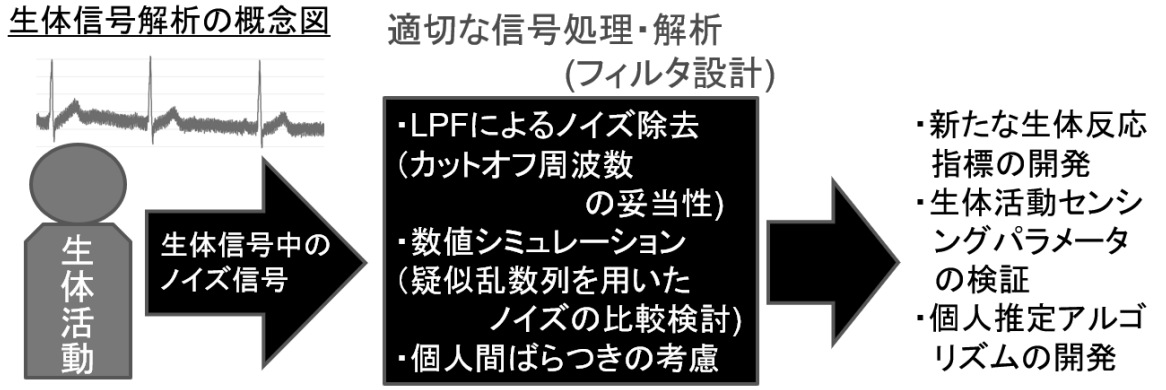
一般的に、生体信号計測では、体動や呼吸といったノイズに対して、ローパスフィルタを用いたノイズ処理が行なわれている。しかし、このカットオフ周波数の設定によって、ノイズ除去が十分ではないあるいは、過度なカットオフ周波数の設定により本来の信号成分を除去する場合があるなど、本来抽出すべき情報を抽出できず、必要な生体信号を得られていないと言った課題がある。そのため、生体計測時に生じるノイズをどのように取り扱うかは重要である。また、生体計測のノイズは、人や計測対象によって異なることや解析上の設定パラメータにばらつきがあるといった課題も存在している。

2　研究目的

本研究では、ノイズ解析手法の課題について整理したうえで､生体信号評価のための標準的なノイズ解析手法の基礎的研究の蓄積を行う。これによって、生体信号を用いた生体状態評価精度の向上や、人の内臓制御機構のモデル化への発展に寄与する。さらに、本研究結果は、生体信号のみならず、広範囲な分野への応用が期待される。

3　研究成果

今年度はコロナ禍の影響で、当初予定していた研究内容を進めることができなかった。当初予定していた実験については、人と人との接触を伴うため、今年度については実験そのものを中止せざるを得ず、フィルタ設計に関する文献調査と検討のみに留まった。



4　ま　と　め

今年度はコロナ禍の影響によって、当初の研究を進めることができなかった。次年度、本研究内容について進めていく。また、フィルタ設計に関する視点だけではなく、ノイズを含んだ状態の元データのデータ処理・解析手法にも着目し、研究を進めていく予定である。

鋼構造制振建物におけるコンクリートスラブ有効幅に関する検討

工学院大学　松田頼征

1　はじめに

鋼構造制振建物は、構面の対角にガセットプレート（以下、ガセット）を介してダンパーを取り付ける形式が典型的であり、その梁はコンクリートスラブ（以下、スラブ）と鉄骨梁スタッドコネクタ（以下、スタッド）が一体となった合成梁であることが典型である。このような形式のガセットが取付く梁端では、ガセットが方杖・ハンチとして機能することから塑性ヒンジがガセット端部に形成され、柱面付近ではスラブ有効幅が狭いことからスラブの圧縮破壊が生じうる。従って、合成梁の耐力はどちらかで決定されるが、スラブ有効幅がガセット端部での広さやスタッドの変形によって受ける影響などは、申請者が知る限り研究されていない。さらに、有効幅は曲げモーメントに対して考慮されてきたが、ダンパー力の水平成分として伝達される梁軸力にどの程度発揮されるかも検討する必要がある。

2　研究目的

本研究の目的は、制振構造における合成梁を対象に、どの程度の有効幅が発揮されるかを実験と解析から明らかにすることである。鉄骨部とスラブ形状にパラメータを与えた実験から、スラブの有効幅がどのように変化するかを明らかにする。また、上記の実験とは別の合成梁に複曲率曲げを与えた既往実験を再現できる解析モデルを作成し、パラメトリックスタディを実施する。解析モデルは、スラブをシェル要素とし、実験の荷重変形関係を再現できるものとする。パラメトリックスタディはガセットプレートの有無・形状、スタッドのずれ剛性、軸力の有無であり、これによってスラブ有効幅がどのように変化するかを分析する。

3　研究成果

3．1　制振構造の部分架構実験における有効幅

図 1 のような、実大部分架構実験を対象とする。試験体は 4 体あり、試験体 14 は BH-500×250×12×22 に 155mm の等厚スラブが打設され、試験体 15～17 はそれぞれ梁ウェブの薄い鋼梁（BH-500×250×9×22）、ガセットプレートに溶接される水平サイドスチフナを除去した架構、梁継手を有する鋼梁に溝直行スラブが取付いたものである（図 2）。歪計測点は図 3 のとおりである。

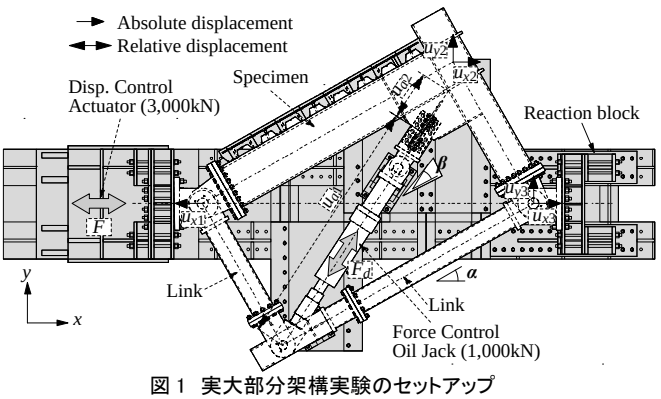
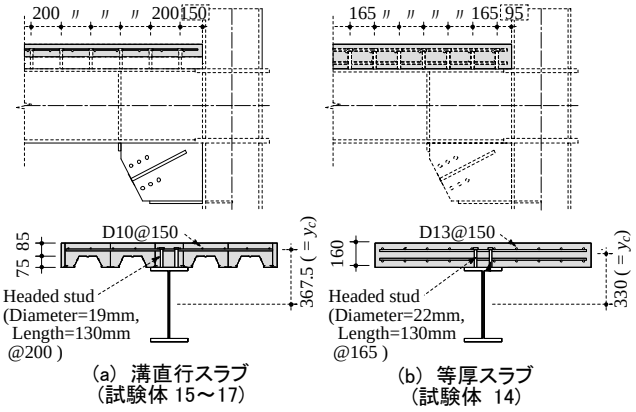


図 1　実大部分架構実験のセットアップ

図 4 に層間変形角 1/200 での試験体 15 の鉄筋歪分布を示す。A 断面以外で鉄骨梁直上が最大となる凸形である。A 断面では凹形であり切欠きの局所的な影響であることを FEM 解析で再現・確認している。図 5 に θ = +1/200 で

の各試験体の有効幅分布を示す。有効幅は、歪分布を梁直交方向に積分して最大値で除した値[1]とし、歪が集中する分布ほど狭く評価される。A, B3, C3 断面では有効幅が狭い。A 断面では切欠きによる影響、C3 断面では柱面に近いために応力の拡がりが狭い位置のためと考えられる。ただしばらつきは大きくなく、有効幅の平均値は試験体 14 から 17 の順に 839, 773, 758, 777mm で概ね同等であった。



(a) 溝直行スラブ (試験体 15～17)　(b) 等厚スラブ (試験体 14)

図 2 各試験体のスラブ形状

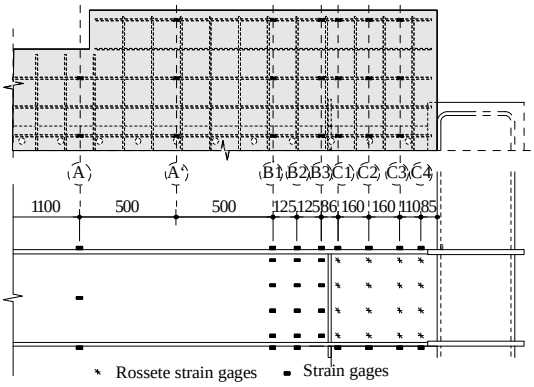


図 3 歪計測点

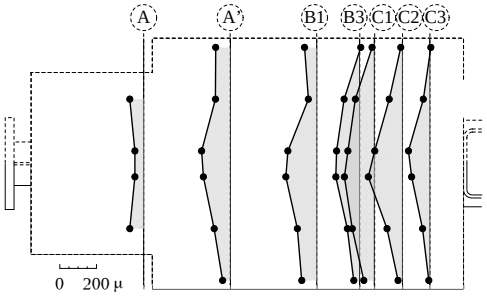


図 4 スラブ歪分布 θ= +1/200 (試験体 15)

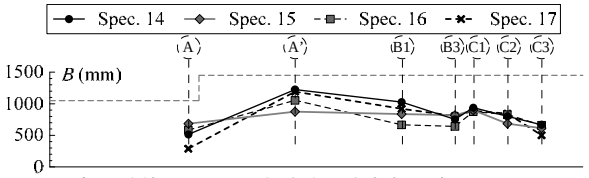


図 5 各試験体における梁軸方向の有効幅分布 θ= +1/200

３．２　複曲率曲げを受ける合成梁を対象にしたパラメトリックスタディ

文献 2 の試験体を有限要素法解析で再現し、その解析モデルに基づいてパラメトリックスタディを実施する。左右梁端に時計回りを正とするモーメント M_L, M_R、および等しい変形角 θ が作用する場合を考える。試験体は、合成梁 3 体と純鉄骨梁 1 体であり、鉄骨梁部分は H-250×125×6×9 を有する。コンクリートスラブ (以下、スラブ) は、等厚部 50mm、幅 1500mm であり、梁端部の幅 300mm のエンドプレートに接触するように配置されている。鉄筋は D10@90、デッキプレート(AK36, 25mm)のリブは梁材長方向と直交する。

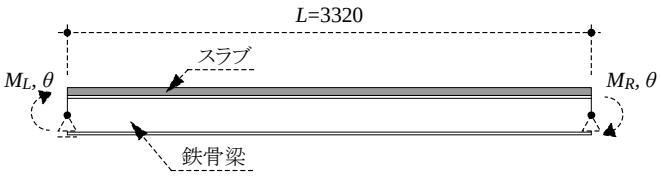


図 6　対象の合成梁及び左右梁端の変形角とモーメントの定義

図 7 の解析モデルは、鋼部材とスラブは 4 節点シェル要素でモデル化し、スタッドは 2 節点梁要素を用いてモデル化している。スラブを模擬するシェル要素はスラブ中立面に設置され、鉄骨梁の上フランジ板の中立軸との間に設けた梁要素で接合される。この梁要素にスタッドのせん断力とすべり量の関係を持たせる。左右梁端のスラブ接触面では、ギャ

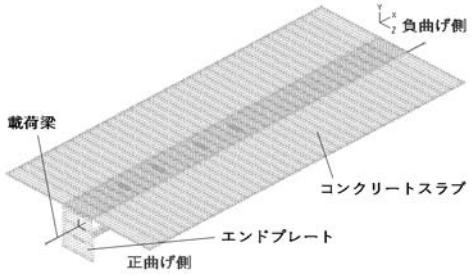


図 7　解析モデル

ップ要素を用いてベースプレートとスラブの支圧と離間を再現する。本解析では、全ての材をバイリニアで置換した。図 8 の解析と実験の比較から確認されるように、本解析は実験をよく再現できている。

続いて、パラメトリックスタディを実施した。パラメータはとして、ずれ剛性、ガセットの有無、梁軸力 Nの有無である。なお、スタッド剛性は 5 種のずれ剛性 k（k=0.1，0.5，1，5，10 kN/mm/mm）であり、文献 2 の押し抜き実験では 0.528kN/mm/mm である。ガセットは、正曲げ端に 150×300 のガセットプレートを取り付けた。軸力 Nは鉄骨梁図心に鋼梁降伏軸力 N_yの 15%の圧縮軸力を作用させた。

上記の解析から得られる有効幅の分布を図 9～11 に示す。横軸が梁長さ方向の位置 x(mm)、縦軸が有効幅 B(mm)であり正曲げが作用する左端から梁中央までを示す。図 9 のスタッド剛性による影響について、正曲げ側梁端から梁長さの 4 分の 1 程度の位置（図中、区間 A）までは、スタッド剛性による影響がほぼないことが確認される。そこから梁中央付近（図中、区間 B）ではスタッド剛性が大きいほど、有効幅が小さい。反曲点付近ではスタッドに作用するせん断力が大きく、スタッド剛性が大きいほどスタッドとスラブの節点において歪集中の影響が大きくなったことでこのような結果になったと考えられる。ガセットの有無と圧縮軸力の有無についても、これらがスラブ有効幅に及ぼす影響がないことが確認される。

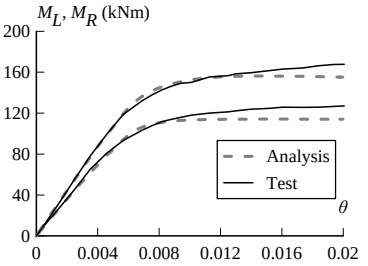


図 8　実験と解析の荷重変形関係の比較

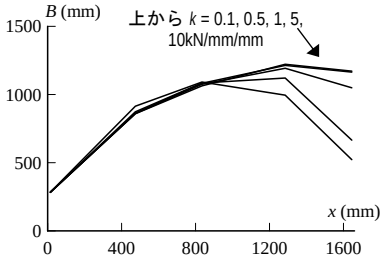


図 9　ずれ剛性がスラブ有効幅に及ぼす影響

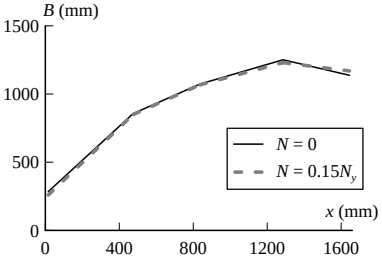


図 10　圧縮軸力の有無がスラブ有効幅に及ぼす影響

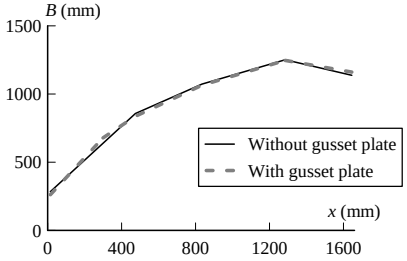


図 11　ガセットプレートの有無がスラブ有効幅に及ぼす影響

4　ま　と　め

実大部分架構実験と既往実験の解析・パラメトリックスタディから、鉄骨部や合成梁構成部材がスラブ有効幅に及ぼす影響を分析した。実大部分架構実験ではスラブ厚さ・梁ウェブ厚さ・スチフナの有無・梁継手の有無、解析ではスタッド剛性の大きさ・ガセットの有無・圧縮軸力の有無について検討したが、いずれもスラブ有効幅には影響しないことが確認された。

参考文献

1)　山野辺宏治，矢部喜堂，和田章：3 スパン連続合成梁を有する鉄骨骨組の水平加力実験，日本建築学会構造系論文集 第 487 号, pp.121-129, 1996.9

2)　井上一朗，金 成垠，五十嵐 定義：合成ばりの弾性剛性と終局曲げ耐力に関する実験的研究，日本建築学会論文報告集 第 344 号, pp.68-80, 1984.10

高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果

東京都市大学　理工学部　　宗像　文男

１　はじめに

近年開発された繊維強化プラスチック（FRP　：Fiber-Reinforced Plastics）や金属材料では繊維状の第二成分を導入することにより強度の向上が図るといった複合材料の研究開発が行われている。一方で、構造材料としてだけでなく熱伝導などの機能性材料の開発も盛んに行われている。特に、ダイヤモンド構造配位を取るβ型窒化ケイ素結晶は、柱状(針状)結晶として結晶成長することが知られている。熱伝導に異方性を持った異方性結晶を母材中に分散配置させ、混合混練過程や熱処理過程で生じる分散粒子の自己組織化を利用した高熱伝導性の方向制御を可能とするフォノニクス材料として期待できる。

２　研究目的

自動車や航空機におけるエンジン関連部材や電子機器半導体基板などにおける実用部品の熱流制御という観点から、フォノン伝導の伝播方向を制御した材料組織の構築を図る。特に実用的な金属、セラミックス、ポリマーの各材料における異方性熱伝導制御に注目し、ミクロな結晶格子欠陥でフォノン伝導の方向制御が施された高熱伝導結晶を配置したマクロな材料組織を構築することを目指す。特に、材料組織についてマルチフラクタル解析の適用を図る事で、材料組織の緒物性とフラクタル次元（情報次元及び相関次元）との相関性を調査する。これらの結果を基に、熱力学的パラメーターとの関連性を明かにすることで、自己組織化材料組織の特徴を計量形態学的に指標化することを目的とした。

３　研究成果

2020 年度は、2019 年度の結果を基に窒化ケイ素結晶と SUS316L のコンポジット材料の混練速度を変えて自己組織化材料組織の構築が可能であるか検討を行った。得られた材料組織に対してマルチフラクタル解析した結果、右図に示す様に混練速度に対してフラクタル一般次元 Dq（ｑ＝0，1，2）をプロットが得られ、混練速度の変化に伴う粒子の凝集分散により、粒子形態と粒子配置が系統的に変化することが示された。

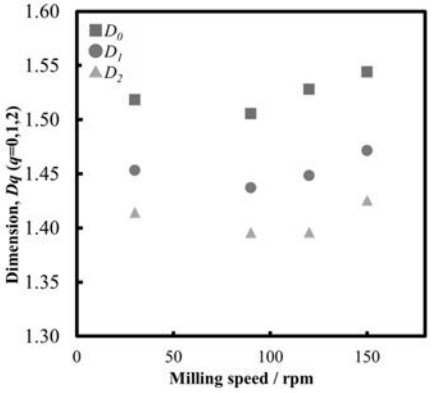


図　混練速度に対する一般次元 Dq（ｑ＝0，1，2）の変化

４　ま　と　め

高伝導性窒化ケイ素結晶を SUS316L 母材に添加したコンポジット材料成形体を作製し、粉体混練速度に対する材料組織の形態変化についてマルチフラクタル解析を試み、混練速度の変化に対するフラクタル一般次元 Dq（ｑ＝0，1，2）が系統的に変化することを確認した。次年度以降、より詳細な材料組織の特徴を解析し、粒子群の異方性形態と熱物性についての相関について検討を加えていく。

液中レーザアブレーションによる機能性ナノ粒子生成と光学的応用

東京工業大学 物質理工学院　和田裕之

1　はじめに

レーザアブレーションを用いた材料創成は大変注目されており、高い結晶性で元素をドープした機能性ナノ粒子の生成が可能で、医療、エネルギー、エレクトロニクス等の幅広い分野での応用が期待されている。

2　研究目的

本研究では、各種機能性ナノ粒子を作製し、医療分野ではがん治療やバイオイメージング、エネルギー分野では太陽電池、エレクトロニクス分野では白色発光ダイオードへの応用を検討する。

3　研究成果

1. 医療分野 (がん治療)[1)]

アップコンバージョン蛍光体である $NaYF_4$:Er,Yb や Gd_2O_3:Er,Yb のナノ粒子化を行い、光線力学的療法での応用に向けて近赤外光照射時の発光スペクトル (Fig. 1) 等を測定した。

2. 医療分野 (バイオイメージング)[2),3)]

近赤外光吸収物質であるフタロシアニン (Pc) や硫化銅 CuS のナノ粒子化を行い、各照射レーザフルエンスでのナノ粒子の吸収スペクトル (Fig. 2) や光音響イメージング特性 (Fig. 3) 等から、高フルエンスである程、信号が増加することが分かった。

3. エネルギー分野 (太陽電池)[4)]

化合物半導体である Cu_2ZnSnS_4 のナノ粒子を作製し、各照射レーザフルエンスでの電子顕微鏡観察 (SEM) を行った。

4. エレクトロニクス分野 (白色発光ダイオード)

黄色蛍光体 YAG:Ce ナノ粒子を作製し、青色発光ダイオードと組み合わせて白色発光ダイオードを試作し、色度図等を用いて発光色の光学特性を評価した。

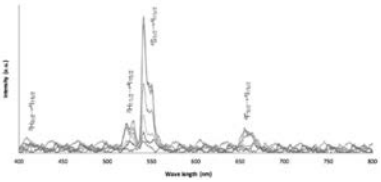


Fig. 1. Upconversion spectra of $NaYF_4$:Er,Yb nanoparticles (λ_{ex}: 980 nm).[1)]

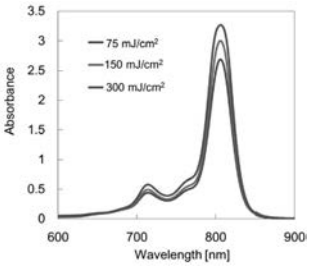


Fig. 2. Absorption spectra of prepared nanoparticles in sulfuric acid.[2)]

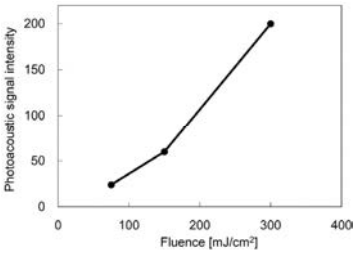


Fig. 3. Photoacoustic signal intensity of Pc nanoparticles as a function of laser fluence of laser ablation in liquid.[2)]

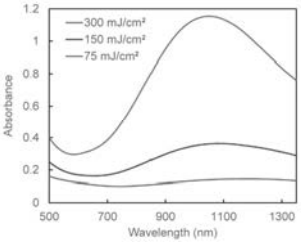


Fig. 4. Absorption spectra of CuS nanoparticle solution at each laser fluence.[3)]

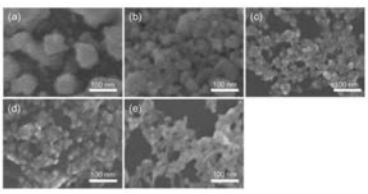


Fig. 5. SEM images of nanoparticles (laser fluence: (a) 118, (b) 158, (c) 208, (d) 258, and (e) 308 mJ/cm²).[4)]

参考文献

1) Koro Yagi, Kazuki Mori, Osamu Odawara, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. 32 (2020) 022062.
2) Teruki Akimori, Kentaro Nakamura, Tsuyoshi Asahi, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. 32 (2020) 022070.
3) Kazuki Isoda, Ryuga Yanagihara, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada　IEICE Trans. Electronics, in press.
4) Li Kun, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada, J. Laser Appl. in press.

バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ（国内ワークショップ NO.35）

長岡技術科学大学　田中 諭

１　はじめに

日本のセラミックス産業は電子セラミックスや構造用セラミックスを中心として高い競争力を持つ．また，燃料電池，DPF，風力発電などのエネルギー・環境問題に対して，セラミックス部品の適用とその性能への要求は高く，今後も発展すると考えられる．従って，従来の製造における性能及び信頼性向上についてはもちろん，これまでとは一線を画するようなさらに高い性能と信頼性をセラミックス製品に付与していく必要がある．そのためには，企業，公的研究機関，大学の研究者が一同に会し，さらに，プロセス研究者と評価研究者が同じ場で議論して，高度かつ新しい視点で製造時および稼働時の信頼性向上に資する新しい基礎科学と基盤技術を構築することが求められる．

貴研究所の若井史博教授のご指導の下，『バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ』を昨年に引き続き開催した．今年度は，電子セラミックスを取り上げ，信頼性に関する新規な話題について企業や公的研究機関及び大学の研究者に依頼して講演いただき，さらに深く議論を行った．

２　研究目的

本ワークショップでは，粉体プロセスで作られるバルクセラミックス各分野の研究者が一同に会して，セラミックスの高信頼性化を実現するための具体的な議論をし，その結果として，次世代バルクセラミックス開発のための基盤技術と基礎科学の構築することを目的とする．また，このような高度な議論の中に多くの学生・若手研究者が加わり，基盤科学を担う人材育成についての効用も期待している．

３　研究成果

バルクセラミックスの信頼性は，構造材料だけでなく電子セラミックスでも同様に重要である．特に，開発を行う研究者においては特性に加えて，その信頼性の確保も同様に重要な課題であり，苦労されている方も多い．そこで，電子セラミックスにおける信頼性に関する最近のトピックから基礎的な内容について議論した．結晶粒子や粒界の力学特性，非破壊評価，積層セラミックコンデンサの絶縁劣化箇所の可視化，放射光 X 線ナノ CT による電子デバイスの信頼性解析といった内容となった．以下に会の詳細をまとめた．

2020 年度第１回バルクセラミックスに関するワークショップ
主催：東京工業大学フロンティア材料研究所
協賛：日本セラミックス協会バルク先進バルク材料とそのシステムの高信頼性化研究会
開催日時：2021 年１月２１日（木）14：00 から 17：00
場所：Web 開催（zoom を利用）
参加者：42 名　（大学教員 5 名，公的研究機関 5 名，企業 27 名，学生 5 名）

プログラムは以下の通りである

- 「積層セラミックコンデンサにおける絶縁劣化箇所の特定と可視化」井澤 一欽（京セラ株式会社）
- 「SPring-8 放射光 X 線ナノ CT による電子デバイスの信頼性解析　～MLCC の電極構造形成プロセス～」　大熊 学（物質材料研究機構）
- 「マイクロカンチレバー曲げ試験によるセラミックスのメソスケール力学特性評価」多々見純一（横浜国立大学）
- 「波長掃引型光コヒーレンストモグラフィーによるセラミックス内部構造の非破壊評価技術」高橋　拓実（神奈川県立産業技術総合研究所）

井澤氏は積層セラミックスコンデンサ（MLCC）では絶縁劣化箇所の特定について講演した．MLCC は酸素のマイグレーションが絶縁劣化の原因であると考えられている．井澤氏らは絶縁破壊直前まで抵抗を低下させた試料を用いて，IR-OBIRCH（Infra-Red Optical Beam Induced Resistance Change, IR-OBIRCH）の手法により局所劣化箇所を特定した．さらにその劣化箇所付近を収束イオンビーム加工法で取り出し，抵抗顕微鏡を用いて電極間の低抵抗の伝導パスの形成を可視化し，カソード側の誘電体相の劣化を明らかにしている．これは酸素空孔の寄与を示唆する．また化学機械研磨後の光学顕微鏡観察から誘電体層の局所的な薄化がそもそもの電界強度の集中を引き起こした原因であることも示した．これらの知見は効率的な品質改善を促すとともに，絶縁劣化の本質を探求することに貢献する．

大熊氏は放射光 X 線ナノ CT による MLCC の電極形成プロセスについて講演した．放射光 X 線ナノ CT の分解能が 100nm と非常に高いことを利用して，電極層内の不連続層だけでなく，焼結時の不連続部の形成過程についても明らかにしている．電極の形状変化について，表面及び電極／誘電体界面に沿った拡散により表面及び界面の面積を減少させる方向に起こる．一方，形状変化は弾性ひずみエネルギーを減少させる方向に起こる．電極と誘電体層の共焼結では電極及び誘電体層の焼結収縮が生じる温度が異なるため内部応力が発生しこれを緩和する方向に物質が移動することが構造形成に影響を及ぼす．この他にも電極層内の気孔構造や電極の界面粗さについても画像を示すとともにその形成原因について考察を行っている．

多々見氏は収束イオンビーム加工法で作製したマイクロカンチレバー試験片の曲げ試験で種々のセラミックスのメソ領域の力学特性について講演した．試験片の長手方向が MLCC の積層方向と垂直になるように長さ 10 μm の試験片を切り出して試験を行うと曲げ強度が 4 GPa と非常に高い値となった．試験片が小さくなるとバルク体に含まれる気孔やき裂が含まれないことが高い強度の要因となる．同試験法で構造用セラミックスの Si_3N_4 の強度を測定すると 5.9 GPa となり同等に高い．メソ領域の力学特性を基盤としたバルク体の特性の予測や設計が可能となれば，ミクロとマクロを繋ぐことが可能となる．

高橋氏は波長掃引型光コヒーレンストモグラフィー（SS-OCT）によるセラミックスの内部構造の非破壊評価について講演した．アルミナでの SS-OCT の観察像と X 線 CT との比較，MLCC 中の SS-OCT による観察写真を報告した．

４　ま　と　め

本年度はバルクセラミックスの信頼性の中で電子セラミックスの信頼性に着目した.特に MLCC の絶縁破壊について,その劣化要因や劣化機構に関する内容,製造時の不均一な構造形成,新たな検出方法,微小領域での力学特性などに関する講演会となった.電子セラミックスでは機能性が重視されるが,信頼性も当然重要である.企業の研究者が多いのはそのような要因によると思われる.また,コロナ禍のためオンラインで講演会であったことも要因と推測される.

最後に,講演者には不慣れなオンラインの講演会にも関わらず,多くの情報提供いただけたことに感謝申し上げます.本ワークショップの受け入れ教員である若井史博先生にはワークショップにも積極的にご参加の上,多数の質問やコメントをして頂き,本ワークショップがとても興味深い議論の場となりました.また,共同利用推進室の森島様,金井様には,旅費の手配などでいろいろとお世話になりました.ここに,記して感謝の意を表します.

卓越した機能発現を目指した
セラミックプロセッシングに関するワークショップ

静岡大学　脇谷尚樹

１　はじめに

近年、世界的な規模でエネルギーや環境に対する意識が高まりつつあるが、この『意識』と『実現』を橋渡しするものが高い性能を有するセラミックス材料の開発である。例えば、太陽光を高い効率で電気に変換するためには新しい高効率の太陽電池の開発が必要であるが、太陽電池はシリコン、カルコパイライト、二酸化チタンといったセラミックスから構成されている。また、最近、圧電体を並べたマットを人間が踏むことによって電気を発電する『発電床』等が開発されているが、圧電体は典型的なセラミックスである。特に圧電体については近年の環境意識の高まりを受けて毒性のない非鉛系の新しいセラミックスの開発が進められている。セラミックスはプロセッシングを制御することにより特性を大きく変化させることが可能である。例えば、圧電体や磁性体には異方性があり、特定の方位に結晶の方位を制御することにより最高の性能を実現することが可能になる。また、単に方位を制御するのみならず、応力等の外的な要因を与えることによりその性能はさらに高めることが可能になる。本ワークショップはこの分野の第１人者であるフロンティア材料研究所の片瀬貴義准教授を受け入れ教員、静岡大学大学院工学研究科の脇谷尚樹教授を代表者として申請したものである（2011 年度より継続して開催）。

２　研究目的

本ワークショップでは、薄膜、微粒子、バルク等幅広い形態の種々の機能性セラミックスについてプロセッシングを最適化することにより卓越した機能を発現させることを目指している。この目的を達成するため、本ワークショップでは多くのセラミックスの研究者によってプロセッシングが結晶構造、微構造、ナノ構造、バンド構造やその他の物性に及ぼす影響について議論・検討を行う。

３　研究成果

本年度は感染症拡大の影響を受けて対面での研究会開催はできなかったが、オンラインでの研究会を１回（令和３年１月９日（土））開催し、講演及び討論を行った。その講演日時・講演題目・講演者を以下に列記する。

2020 年度プロセス研究会

2021 年 1 月 9 日(土)開催

開催場所：オンライン(zoom)

時間：13:30 ～ 17:30

１．鈴木久男 先生（静岡大学）

題目：－アルコキシドと 40 年－～分子設計された前駆体溶液からの高性能セラミック薄膜及びナノ粒子の低温合成～

２．水谷惟恭 先生（東京工業大学）× 川口昂彦（静岡大学）

題目：コロナ禍と大学教育　－何を気づかされ、何を教えられたか－

４　ま　と　め

今年度で 10 年目のワークショップとなったプロセス研究会であるが、これまでにも劣らず熱のこもった議論がなされた。今年度は感染症拡大の影響で対面開催ができず、オンライン開催となったが、この数年の間では最も多い 24 名の参加があった。今年度で退官となる鈴木教授によるこれまでのアルコキシドの反応制御を駆使した高性能セラミックスのプロセッシングに関する研究内容や、昨今の大学を取り巻く環境を俯瞰しつつ今年度のコロナ禍による影響と今後の大学教育・研究の在り方について情報交換がなされた。これにより、研究の幅が広がった・新しい知見を得られた、などの意見が数多く聞かれ、参加者にとって有意義な研究会となった。また参加者間の協力による新たな研究成果も得られつつある。研究会の参加者にもたいへん好評であることから、今後も継続して研究会の開催及び共同利用研究として継続させて頂きたい。

「共同研究に関わる既発表論文一覧」

この「共同研究に関わる既発表論文一覧」は、当研究所の共同利用研究の成果および動向を知るために、2019・2020 年度共同利用研究代表者に対して共同利用研究に関わる論文を学会誌等に発表した論文著書等を調査し、収録したものです。（2021 年 4 月調査）

◆ 佐賀大学　赤津 隆

2019年度共同利用研究

Evaluation of the water absorption and pyroplastic deformation of alumina-strengthened porcelain with talc-addition：Dong HAO, Takashi AKATSU and Nobuaki KAMOCHI；Journal of the Ceramic Society of Japan

Effect of cordierite crystallization on the water absorption and pyroplastic deformation of an alumina-strengthened porcelain that contains fine talc：Dong HAO, Takashi AKATSU and Nobuaki KAMOCHI；Journal of the Ceramic Society of Japan

Low water absorption and pyroplastic deformation of alumina-strengthened porcelain with petalite and Gairome clay：Dong HAO, Takashi AKATSU, Asami OHTAKE, Atsunori SHIRAISHI and Nobuaki KAMOCHI；International Journal of Applied Ceramic Technology

2020年度共同利用研究

Strengthening in porcelain reinforced with alumina particles：Takashi AKATSU, Miho TOMIYASU, Takahito SHINGAE and Nobuaki KAMOCHI；Journal of the Ceramic Society of Japan

Flexural strength of alumina-strengthened porcelain with both small water absorption and small pyroplastic deformation：Takashi AKATSU, Dong HAO, Anna HUBAREVICH and Katsumi YOSHIDA；Journal of the Ceramic Society of Japan

◆ 東京理科大学　秋津 貴城

2020年度共同利用研究

Optical Properties of Chiral Azo-Schiff Base Mn(II) and Zn(II) Complexes with Silver Nanoparticles.：K. Saiga , T. Haraguchi, Y. Kitahama, T. Hosokai, H. Matsuzaki, D. Moon, M. Sugiyama, M. Hara, and T. Akitsu；Journal of Materials Science and Chemical Engineering

◆ 岡山大学　池田 直

2020年度共同利用研究

鉄欠損を補填したYFe2O4単結晶の電荷秩序逐次相転移：清宮 僚人；岡山大学大学院自然科学研究科数理物理科学専攻　博士前期課程修士論文

Analysis of glass behavior of Lu2Fe3O7 with distributed equivalent circuit model：Fukada, Y., Fukuyama, R., Fujiwara, K., Yoshii, K., Shigematsu, K., Azuma, M. & Ikeda, N；Journal of the physical society of japan. 90, 2, 024710.

Direct evidence of electronic ferroelectricity in YbFe2O4 using neutron diffraction and nonlinear spectroscopy：Fujiwara, K., Fukada, Y., Okuda, Y., Seimiya, R., Ikeda, N., Yokoyama, K., Yu, H., Koshihara, S. & Okimoto, Y.；Scientific reports. 11, 1, 4277.

◆ 神奈川大学　上田 渉

2019年度共同利用研究

Redox-Active Zeolitic Transition Metal Oxides Based on ε-Keggin Units for Selective Oxidation：Z. Zhang, S. Ishikawa, Q. Zhu, T. Murayama, M. Sadakane, M. Hara, W. Ueda；Inorg. Chem.

Intramolecular Electron Transfer and Oxygen Transfer of Phosphomolybdate Molecular Wires：Z. Zhang, M. Sadakane, M. Hara, Y. Li, W. Ueda；Inorg. Chem.

2020年度共同利用研究

Tin Oxide-Coated Transition Metal Oxide Molecular Wires for Biomass Conversion：Z. Zhang, H. Tateno, M. Hara, W. Ueda；New J. Chem.

◆ 物質・材料研究機構　大熊 学

2020年度共同利用研究

放射光X線ナノCTによる電子デバイスの信頼性解析：MLCCの電極構造形成プロセス：大熊 学, 斎藤 直哉, 水野 高太郎, 若井 史博；セラミックス誌

Microstructural evolution of electrodes in sintering of multi-layer ceramic capacitors (MLCC) observed by synchrotron X-ray nano-CT：Gaku Okuma, Naoya Saito, Kotaro Mizuno, Yoshiki Iwazaki, Hiroshi Kishi, Akihisa Takeuchi, Masayuki Uesugi, Kentaro Uesugi, Fumihiro Wakai；Acta Materialia

放射光マルチスケールトモグラフィーで見る粉体成形・焼結プロセスにおける欠陥形成と強度信頼性：大熊 学, 若井 史博；セラミックス誌

Investigation of the stability of NASICON-type solid electrolyte in neutral-alkaline aqueous solutions：Minjie Hou, Tao Qu, Qingkai Zhang, Yao Yaochun, Yongnian Dai, Feng Liang, Gaku Okuma, Katsuro Hayashi；Corrosion Science

◆ 名古屋大学　岡本 佳比古

2018年度共同利用研究

High-Mobility Carriers Induced by Chemical Doping in the Candidate Nodal-Line Semimetal CaAgP：Yoshihiko Okamoto*, Kazushige Saigusa, Taichi Wada, Youichi Yamakawa, Ai Yamakage, Takao Sasagawa, Naoyuki Katayama, Hiroshi Takatsu, Hiroshi Kageyama, and Koshi Takenaka；Physical Review B

2020年度共同利用研究

Large Thermoelectric Power Factor in Whisker Crystals of Solid Solutions of the One-Dimensional Tellurides Ta4SiTe4 and Nb4SiTe4：Yuma Yoshikawa, Taichi Wada, Yoshihiko Okamoto*, Yasuhiro Abe, and Koshi Takenaka；Applied Physics Express

◆ 東京都立大学　梶原 浩一

2019年度共同利用研究

Twinning by Merohedry and Thermal Expansion of Zeolitic Clathrasil Deca-dodecasil 3R：Koichi Kajihara, Hirohiko Kato, Ryo Takahashi, Kiyoshi Kanamura, Hiroshi Mizoguchi, Yukiko Namatame, Hiroyasu Sato；Inorganic Chemistry

2020年度共同利用研究

Luminescence of non-bridging oxygen hole centers as a marker of particle irradiation of α-quartz：L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara；Radiation Measurements

Cosolvent-free sol–gel dip-coating of silica films from tetraalkoxysilane–water binary systems: precursor solutions of long pot life and their characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy：Koichi Kajihara, Keiichi Hiruta, Kiyoshi Kanamura；Journal of the Ceramic Society of Japan

◆ 名古屋大学　片山 尚幸

2019年度共同利用研究

Vanadium trimers randomly aligned along the c-axis direction in layered LiVO2：K.Kojima , N Katayama, S.Tamura, M.Shiomi,and H.Sawa；Physical Review B

2020年度共同利用研究

Slow dynamics of disordered zigzag chain molecules in layered LiVS2 under electron irradiation：Naoyuki Katayama, Keita Kojima, Tomoki Yamaguchi, Sosuke Hattori, Shinya Tamura, Koji Ohara, Shintaro Kobayashi, Koudai Sugimoto, Yukinori Ohta, Koh Saitoh & Hiroshi Sawa；npj Quantum Materials

Robust atomic orbital in the cluster magnet LiMoO2：N.Katayama, H.Takeda, T.Yamaguchi, Y.Yamada, K.Iida, M.Takigawa, Y.Ohta, and H.Sawa；Physical Review B

◆ 産業技術総合研究所　金子 晋久

2020年度共同利用研究

Dual-gate control of the surface carriers of the highly-bulk-resistive topological insulator Sn0.02Bi1.08Sb0.9Te2S：Tetsuro Misawa, Shuji Nakamura, Yuma Okazaki, Yasuhiro Fukuyama, Nariaki Nasaka, Hiroki Ezure, Chiharu Urano, Nobu-Hisa Kaneko, and Takao Sasagawa；Journal of Physics: Condensed Matter

Single-surface conduction in a highly bulk-resistive topological insulator Sn0.02Bi1.08Sb0.9Te2S using the Corbino geometry：Tetsuro Misawa, Shuji Nakamura, Yuma Okazaki, Yasuhiro Fukuyama, Nariaki Nasaka, Hiroki Ezure, Chiharu Urano, Nobu-Hisa Kaneko, and Takao Sasagawa；Applied Physics Letters

◆ 龍谷大学　木村 睦

2020年度共同利用研究

Amorphous Metal Oxide Semiconductor Thin Film, Analog Memristor, and Autonomous Local Learning for Neuromorphic Systems：Mutsumi Kimura, Ryo Sumida, Ayata Kurasaki, Takahito Imai, Yuta Takishita, and Yasuhiko Nakashima；Scientific Reports, to be published

Analysis of Carrier Mobility in Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Thin-Film Transistor using Hall Effect：Kota Imanishi, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura；IEEE Electron Device Lett., Vol. 41, Issue: 7, pp. 1025-1028, July 2020

Image Recognition Using Oxide Semiconductor Crossbar Memristors with Implementation of Slit Detection and Local Autonomous Learning：Yuta Takishita, Mutsumi Kimura, and Yasuhiko Nakashima；IDW '20, pp. 973-976, Dec. 2020

Automation of Characteristic Measurement of Amorphous Oxide Semiconductor Memristors and their Effects：Ryo Sumida, Ayata Kurasaki, Daisuke Makioka, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Brain type System using IGZO Thin Film Synapses：Yuki Onishi, Yuki Shibayama, Daiki Yamakawa, Hiroya Ikeda, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Stacked Cross-point Memory of Synaptic Elements using IGZO Thin Film：Etsuko Iwagi, Takumi Tsuno, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Investigation of Oxide Semiconductor Thin Film Synapse using STDP Learning Method：Tetsuya Katagiri, Daiki Yamakawa, Kenta Yatida, Kazuki Morigaki, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Dependence of Thermoelectric Performance on Annealing Temperature for GTO Thin Film Device：Yamamoto Yuhei, Tatsuya Aramaki, Ryo Ito, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Ferroelectric Thin Film Synapses for Neuromorphic Devices：Yuma Ishisaki, Hiroki Umemura, Daiki Matsukawa, Eisuke Tokumitsu, Kenichi Haga, Toshihiro Doi, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Ferroelectric Gate Thin Film Transistor using Oxide Semiconductor Ga-Sn-O：Tomoki Fukui, Kouki Nakagawa, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Phase Change Random Access Memory using Cu2GeTe3：Shihori Akane, Isao Horiuchi, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2020, Nov. 2020

Image Recognition by Implementation of Visual Cortex and Xbar Memristor：Yuta Takishita, Mutsumi Kimura, and Yasuhiko Nakashima；2020 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, NOLTA 2020, Nov. 2020

ニューロモルフィックデバイス用Ga-Sn-O 薄膜シナプス：柴山 友輝, 大西 祐輝, 山川 大樹, 山根 弘樹, 中島 康彦, 木村 睦；薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会, pp. 129-131, 2020年11月

Ga-Sn-O 薄膜を用いた二層構造ReRAM の最適化：倉崎 彩太, 橋本 快人, 角田 涼, 赤根 詩穂里, 牧岡 大輔, 杉崎 澄生, 木村 睦；薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会, pp. 126-128, 2020年11月

ミストCVD 法により成膜したGa-Sn-O薄膜の熱電特性：荒牧 達也, 山本 佑平, 伊藤 良, 松田 時宜, 池口 翼, 上沼 睦典, 木村 睦；薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会, pp. 116-118, 2020年11月

ミスト CVD 法を用いた Gax-Sn1-x-O/Ga-Ox 薄膜デバイスのメモリスタ特性：杉崎 澄生, 倉﨑 彩太, 荒牧 達也, 松田 時宜, 木村 睦；薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会, pp. 59-62, 2020年11月

Ga-Sn-O Thin Film Synapse for Neuromorphic Device：Yuki Shibayama, Yuki Ohnishi, Daiki Yamakawa, Hiroki Yamane, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura；AM-FPD '20, P-3, Sep. 2020

Evaluation of Thermoelectric Properties of Ga-Sn-O Thin Film formed by Mist CVD Method：Tatsuya Aramaki, Tokiyoshi Matsuda, Yoku Ikeguchi, Mutsunori Uenuma, and Mutsumi Kimura；AM-FPD '20, P-12, Sep. 2020

酸化物半導体Ga-Sn-Oを用いた強誘電体ゲート薄膜トランジスタ：福井 智貴, 中川 滉貴, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-14, pp. 54-57, 2020年12月

Cu2GeTe3を用いた相変化メモリ：赤根 詩穂里, 堀内 功, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-13, pp. 50-53, 2020年12月

Ga-Sn-O薄膜を用いた二層構造ReRAMの最適化：倉崎 彩太, 橋本 快斗, 角田 涼, 赤根 詩穂里, 牧岡 大輔, 杉崎 澄生, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-12, pp. 46-49, 2020年12月

IGZO薄膜シナプスを用いた脳型システム：大西 祐輝, 柴山 友輝, 山川 大樹, 池田 裕哉, 中島 康彦, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-7, pp. 25-28, 2020年12月

STDP学習側を用いた酸化物半導体薄膜シナプス素子の検討：片桐 徹也, 山川 大樹, 谷内田 健太, 森垣 和樹, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-6, pp. 21-24, 2020年12月

ニューラルネットワーク用強誘電体薄膜の誘電特性評価：石崎 勇真, 梅村 浩輝, 松川 大毅, 木村 睦, 徳光 永輔, 羽賀 健一, 土井 利浩；電子情報通信学会, EID2020-5, pp. 17-20, 2020年12月

IGZO薄膜を利用したシナプス素子の積層クロスポイントメモリ：岩城 江津子, 津野 拓海, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-4, pp. 13-16, 2020年12月

非結晶Ga-Sn-O薄膜熱電変換素子の特性評価：山本 佑平, 荒牧 達也, 伊藤 良, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-3, pp. 9-12, 2020年12月

アモルファス酸化物半導体メモリスタの特性測定自動化とその効果：角田 涼, 倉崎 彩太, 木村 睦；電子情報通信学会, EID2020-1, pp. 1-4, 2020年12月

局所自律学習則を用いるリアルニューロモーフィックシステム - 局所自律学習則のバックプロパゲーションへの応用 - : 木村 睦, 中島 康彦；第81回応用物理学会秋季学術講演会, 9p-Z28-17, pp. 19-030, 2020年9月

◆ **電力中央研究所　柴山 淳**

2020年度共同利用研究

PC 鋼材の緊張力に着目したアンボンドPCaPC造壁の曲げ耐力に関する実験的研究：植村 一貴、小原 拓、河野 進、柴山 淳；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ **武蔵野大学　末木 俊輔**

2020年度共同利用研究

Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenation of Alcohols with Carbodiimide via a Hydrogen Transfer Mechanism：Shunsuke Sueki, Mizuki Matsuyama, Azumi Watanabe, Arata Kanemaki, Kazuaki Katakawa, Masahiro Anada；European Journal of Organic Chemistry

Manganese Catalysis：Yoichiro Kuninobu, Shunsuke Sueki, Lutz Ackermann, Nikolaos Kaplaneris；Catalysis with Earth-Abundant Elements (Book Chapter)

◆ **室蘭工業大学　髙瀬 裕也**

2020年度共同利用研究

耐震補強接合部 におけるあと施工アンカーとコンクリート目荒らし面の累加時の耐力評価と単調載荷モデルの提案：山田太蔵，奥山裕希恵，高瀬裕也，阿部隆英；コンクリート工学年次論文報告集

有機系と無機系の接着剤の違いを考慮したあと施工アンカーのダウエルモデル：松永健也，高瀬裕也，阿部隆英，折田現太；コンクリート工学年次論文報告集

◆ 名古屋大学　竹中 康司

2020年度共同利用研究

Annealing effect on local structure and negative thermal expansion of anitperovskite manganese nitride fine particles：M. Ozeki, V. Warne-Lang, H. Tsukasaki, Y. Sakai, N. Katayama, Y. Okamoto, M. Azuma, S. Mori, and K. Takenaka；Applied Physics Express

Annealing effects on negative thermal expansion properties of ball-milled β-Cu1.8Zn0.2V2O7 fine particles：V. Warne-Lang, M. Sato, M. Ozeki, Y. Kadowaki, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka；Ceramics International

◆ 名古屋大　谷口 博基

2020年度共同利用研究

Ferroelectric and dielectric properties of improper ferroelectric Ca8-xSrx[Al12O24](MoO4)2 multilayer capacitors：S. Hirose, T. Usui, M. Tanaka, Y. Katsuya, and H. Taniguchi；J. Appl. Phys. 128, 094101 (2020).

Improper relaxor state in (Ca1-xSrx)8[AlO2]12(MoO4)2：H. Nakamori, I. Terasaki, and H.Taniguchi；Phys. Rev. Mater. 4, 104413 (2020).

Coexisting Mechanisms for the Ferroelectric Phase Transition in Li2SrNb2O7：Y. Motizuki, T. Nagai, H. Shirakuni, A. Nakano, F. Ohba, I. Terasaki, and H. Taniguchi；Chem. Mater. 33, 1257–1264 (2021).

◆ 福岡大学　塚越 雅幸

2020年度共同利用研究

室内外2方向暴露したコンクリート中の夏季・冬季における鉄筋腐食性状に及ぼす表面仕上の影響:野嵜 一磨, 塚越 雅幸, 上田 隆雄;日本建築学会大会学術講演梗概集

外断熱・防水改修時のコンクリートの含水状態がその後の鉄筋腐食性状に及ぼす影響：野嵜 一磨, 塚越 雅幸, 船坂 健介,本田 悟；日本建築学会九州支部研究報告集

◆ 岡山大学　寺西 貴志

2018年度共同利用研究

Low-temperature High-rate Capabilities of Lithium Batteries via Polarization-assisted Ion Pathways：T. Teranishi, N. Katsuji, K. Chajima, S. Yasuhara, M. Inohara, Y. Yoshikawa, S. Yasui, H. Hayashi, A. Kishimoto, M. Itoh；Adv. Electron. Mater.

2019年度共同利用研究

Enhancement of Ultrahigh Rate Chargeability by Interfacial Nanodot BaTiO3 Treatment on LiCoO2 Cathode Thin Film Batteries：S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, K. Chajima, Y. Yoshikawa, Y. Majima, T. Taniyama, M. Itoh；Nano Letters

The effect of relative permittivity of surface supporting materials for high-speed rechargeable LiCoO2 cathode film：S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, Y. Yoshikawa, T. Taniyama, M. Itoh；J. Power Sources

The effects of BaTiO3 nanodots density support on epitaxial LiCoO2 thin-film for high-speed rechargeability：S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, Y. Yoshikawa, T. Taniyama, M. Itoh；Electrochem. Commun.

◆ 宇都宮大学　中野 達也

2019年度共同利用研究

普通ボルトを用いた梁継手の力学性状（その1　普通ボルト接合部のすべりによる梁継手の回転角と骨組の層間変形角）：大場稜平，中野達也，長谷川隆，石原直；日本建築学会大会学術講演梗概集

普通ボルトを用いた梁継手の力学性状（その2　梁継手の純曲げ実験）：橋本直央，中野達也，大場稜平，長谷川隆，石原直；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 忠南大学校　南 正樹

2020年度共同利用研究

Influence of amorphous metallic fibers on spalling properties of high-strength concrete exposed to high temperature：Gyeongcheol Choe, Gyuyong Kim, Hongseop Kim, Euichul Hwang, Sangkyu Lee, Minjae Son, Jeongsoo Nam；Construction and Building Materials

◆ 京都大学　野瀬 嘉太郎

2018年度共同利用研究

Experimental investigation of phase equilibria around a ternary compound semiconductor Mg(MgxZn1-x)2P2 in the Mg–P–Zn system at 300 ºC using Sn flux：Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose；Journal of Solid State Chemistry

A pn-junction between chalcopyrite phosphide semiconductors for photovoltaic application：Shigeru Nakatsuka, Kenji Kazumi, Yoshitaro Nose；Japanese Journal of Applied Physics

2019年度共同利用研究

Performance enhancement of ZnSnP2 solar cells by a Cu3P back buffer layer：Taro Kuwano , Ryoji Katsube , Kenji Kazumi , Yoshitaro Nose；Solar Energy Materials and Solar Cells

◆ 中央研究院　畑中 耕治

2020年度共同利用研究

Surface plasmon-enhanced solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes by incorporating gold nanoparticles：J. –H. Jou, D. Lo, Y. –T. Su, D. K. Dubey, D. –H. Kuan, C. –H. Chiang, F. C. P. Masim, K.Hatanaka, B. Liu, I. Subiyanto, K. –C. Liu, and M. R. Nagar；Nanotechnology

Role of Depolarization Factors in the Evolution of a Dipolar Plasmonic Spectral Line in the Far- and Near-Field Regimes：M. Januar, B. Liu, J. –C. Cheng, K. Hatanaka, H. Misawa, H. –H. Hsiao, and K. –C. Liu；J. Physical Chemistry C

Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow：H. –H. Huang, T. Nagashima, T. Yonezawa, Y. Matsuo, S. H. Ng, S. Juodkazis, and K. Hatanaka；Applied Sciences

THz Wave Emission from ZnTe Nano-colloidal Aqueous Dispersion Irradiated by Femtosecond Laser：H. –H. Huang, Y. –T. R. Chau, T. Yonezawa, M. T. Nguyen, S. Zhu, D. Deng, T. Nagashima, and K. Hatanaka；Chemistry Letters

THz wave emission from Cu2O/Cu interface under femtosecond laser irradiation：Yuen-ting Rachel Chau, Hsin-hui Huang, Mai Thanh Nguyen, Koji Hatanaka, and Tetsu Yonezawa；Appl. Phys. Exp

◆ 東京工業大学　一杉 太郎

2019–2020年度共同利用研究

Impact of Surface Roughness on Recrystallization of an α-Al2O3(001) Single Crystal to α-AlO(OH) Diaspore Microcrystals：Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Masayuki Matsuhisa, Yuji Wada, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi；ACS Omega

2020年度共同利用研究

金属水素化物エピタキシャル薄膜の合成と電子物性：笹原悠輝, 清水亮太, 一杉太郎；セラミックス誌

◆ 北海道大学　福地 厚

2020年度共同利用研究

Stable and Tunable Current-Induced Phase Transition in Epitaxial Thin Films of Ca_2RuO_4:Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Keiji Tsubaki, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Masashi Arita, and Yasuo Takahashi;ACS Applied Materials & Interfaces

◆ 東北大学　前田 匡樹

2019年度共同利用研究

Experimental investigation of influences of several parameters on seismic capacity of masonry infilled reinforced concrete frame：Hamood Alwashali, Debasish Sen, Kiwoong Jin, Maeda Masaki；Engineering Structures

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE CYCLIC BEHAVIOUR OF FERRO-CEMENT LAMINATED MASONRY INFILLED RC FRAME：Debasish SEN，Yuta TORIHATA，Hamood ALWASHALI，and Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

VISUAL RATING METHOD FOR SEISMIC EVALUATION OF EXISTING RC BUILDINGS WITH MASONRY INFILL：A CASE STUDY OF BANGLADESH：Md. Shafiul ISLAM，Debasish SEN，Hamood ALWASHALI，Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

STUDY ON SEISMIC CAPACITY OF EXISTING RC BUILDINGS WITH MASONRY INFILL BASED ON PAST EARTHQUAKES DAMAGE：Hamood ALWASHALI，Md. Shafiul ISLAM，Debasish SEN，and Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

A proposal of Visual Rating method to set the priority of detailed evaluation for masonry infilled RC building：Islam Md., Alwashali, H., Sen D., Maeda M.；Bulletin of Earthquake Engineering

Seismic capacity of RC frame buildings with masonry infill damaged by past earthquakes：Hamood Alwashali, Md. Shafiul Islam, Debasish Sen, Jonathan Monical and Masaki Maeda；Bulletin of the New Zealand Society for Earthquake Engineering

INVESTIGATION OF THE LATERAL CAPACITY OF FERRO-CEMENT RETROFITTED INFILLED MASONRY IN RC FRAME AND SIMPLIFIED PREDICTION APPROACH：Debasish SEN，Hamood ALWASHALI，Md. Shafiul ISLAM，Masaki MAEDA；日本建築学会技術報告集

Proposal of visual rating method for seismic capacity evaluation and screening of RC buildings with masonry infill：M.S. Islam, H. Alwashali, D. Sen & M. Maeda, M.A.M. Sikder & M.R. Islam；日本建築学会技術報告集

Investigation of the Ferro-cement laminated infilled masonry wall under cyclic lateral load：D. Sen, Y. Torihata, H. Alwashali, S. Islam, Z. Tafheem & M. Maeda；2019 Pacific Conference on Earthquake Engineering

Study of Seismic Capacity of Existing RC Buildings with Masonry Infill Damaged by Past Earthquakes：H. Alwashali, M.S.Islam, D. Sen & M. Maeda, J. Monical, M.A.M. Sikder, M.R. Islam；2019 Pacific Conference on Earthquake Engineering

Evaluation of Seismic Capacity and Expected Damage of RC Buildings in Bangladesh Part 1: Study on characteristics of existing RC buildings in Bangladesh：Md. Shafiul Islam，Zasiah Tafheem，Debasish Sen，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Evaluation of Seismic Capacity and Expected Damage of RC Buildings in Bangladesh Part 2: Correlation between Seismic capacity and Damage level：Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Debasish Sen，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Experimental investigation of Ferro-cement laminated masonry infilled in RC frame Part 1: Experimental program：Hamood Alwashali，Debasish Sen，Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Experimental investigation of Ferro-cement laminated masonry infilled in RC frame part 2: Evaluation of Failure Mode and Seismic Capacity under Lateral Load：Debasish Sen，Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

2020年度共同利用研究

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON FERRO-CEMENT LAMINATED MASONRY INFILLED RC FRAME AND CAPACITY EVALUATION：Debasish SEN，Hamood ALWASHALI，Masaki MAEDA，Matsutaro SEKI；コンクリート工学年次論文集

Experimental study of retrofitting masonry infilled RC frames by ferro-cement: An overlooked failure mechanism：Hamood ALWASHALI，Debasish SEN，MD. Shafiul Islam，Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

PROPOSAL OF JUDGEMENT CRITERIA FOR PRIORITY SETTING OF DETAILED SEISMIC EVALUATION OF EXISTING RC BUILDING IN BANGLADESH：Md. Shafiul ISLAM，Hamood ALWASHALI，Zasiah TAFHEEM，Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

REVIEW ON THE EFFECT OF OPENINGS ON THE SEISMIC RESPONSE OF WALL PANELS：Z. Tafheem，H. Al-Washali，A. Shegay，D. Sen，M.S. Islam，M. Maeda，M. Seki；17th World Conference on Earthquake Engineering

VISUAL RATING METHOD AND PRIORITY SETTING OF DETAILED EVALUATION OF EXISTING RC BUILDINGS WITH MASONRY INFILL：M.S. Islam， H. Alwashali， M. Maeda， M. Seki， M.R. Islam， D. Sen， M.A.M. Sikder；17th World Conference on Earthquake Engineering

EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND CAPACITY EVALUATION OF FERRO-CEMENT LAMINATED MASONRY INFILLED RC FRAME：D. Sen， H. Alwashali， Z. Tafheem， M.S. Islam， M. Maeda， M. Seki；17th World Conference on Earthquake Engineering

EXPERIMETAL STUDY ON FERRO-CEMENT RETROFIT FOR RC FRAME WITH INFILLED BRICK MASONRY WALL：D. Sen， J. Lamsal， A. Dutu， H. Alwashali， M. Seki， M. Maeda；17th World Conference on Earthquake Engineering

Advantages and limitations of retrofitting masonry infilled RC Frames by Ferro-cement based on experimental observations：H. Alwashali， D. Sen， M. Maeda， M. Seki；17th World Conference on Earthquake Engineering

IN-PLANE SEISMIC PERFORMANCE OF MASONRY INFILLED RC FRAME WITH AND WITHOUT FERRO-CEMENT OVERLAY：F. Zahura， D. Sen ， R. Sabrin， A. Das， M. Uddin， Z. Tafheem， F. Khanam， H. Alwashali， M. Maeda；17th World Conference on Earthquake Engineering

A review study on the effect of openings on the seismic performance of RC wall panels：Zasiah Tafheem，Hamood Alwashali，Alex Shegay，Debasish Sen ，Md. Shafiul Islam，Seki Matsutaro，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Failure modes and capacity evaluation of Ferro-cement laminated masonry infilled RC frame　Part 1: Identification of possible failure modes：Md. Shafiul Islam，Debasish Sen，Zasiah Tafheem，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Failure modes and capacity evaluation of Ferro-cement laminated masonry infilled RC frame　Part 2: Proposal and validation of capacity evaluation：Debasish Sen，Md. Shafiul Islam，Zasiah Tafheem，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ **名城大学　松田 和浩**

<u>2020年度共同利用研究</u>

プレストレスを導入したCLTロッキング壁柱の柱脚支持部の力学的挙動 (その１)実験概要及び実験結果：犬塚千聖, 増田顕, 松田和浩；日本建築学会東海支部研究報告集

プレストレスを導入したCLTロッキング壁柱の柱脚支持部の力学的挙動 (その２)評価法の提案と実験値との比較検討：増田顕, 犬塚千聖, 松田和浩；日本建築学会東海支部研究報告集

◆ 東北大学　丸山 伸伍

2019年度共同利用研究

Pulsed laser deposition with rapid beam deflection by a galvanometer mirror scanner：S. Maruyama, N. Sannodo, R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi, M. Lippmaa, and Y. Matsumoto；Review of Scientific Instruments

2020年度共同利用研究

Artificially Designed Compositionally Graded Sr-Doped NaTaO3 Single-Crystalline Thin Films and the Dynamics of Their Photoexcited Electron−Hole Pairs：Rio Konno, Shingo Maruyama, Takumu Kosaka, Ryuzi Katoh, Ryota Takahashi, Hiroshi Kumigashira, Nobuyuki Ichikuni, Hiroshi Onishi, and Yuji Matsumoto；Chemistry of Materials

◆ 東京工業大学　安井 伸太郎

2020年度共同利用研究

Growth mechanism and domain structure study on epitaxial BiFeO3 film grown on (La0.3Sr0.7)(Al0.65Ta0.35)O3：In-Tae Bae*, Shintaro Yasui*, Tomohiro Ichinose, Mitsuru Itoh, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, and Hiroshi Naganuma；Journal of Applied Physics

Large polarization switching and high-temperature magnetoelectric coupling in multiferroic GaFeO3 systems：Hui Wang, Yang Zhang, Koki Tachiyama, Zaoyang Xia, Jinghong Fang,Qin Li, Guofeng Cheng, Yun Shi, Jianging Yu, Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, and Mitsuru Itoh；Inorganic Chemistry

◆ 名古屋大　矢野 力三

2020年度共同利用研究

Magnetic Gap of Fe-Doped BiSbTe2Se Bulk Single Crystals Detected by Tunneling Spectroscopy and Gate-Controlled Transports：Rikizo Yano, Andrei Kudriashov, Hishiro T. Hirose, Taiki Tsuda, Hiromi Kashiwaya, Takao Sasagawa, Alexander A. Golubov, Vasily S. Stolyarov, and Satoshi Kashiwaya；The Journal of Physical Chemistry Letters

◆ 東北大学　山本 孟

2020年度共同利用研究

Reversible thermally controlled spontaneous magnetization switching in perovskite-type manganite：Hajime Yamamoto, Satoru Sekikawa, Haruka Taniguchi, Michiaki Matsukawa, Kei Shigematsu, Takashi Honda, Kunihiko Yamauchi, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Terutoshi Sakakura, Masaki Azuma, Shigeki Nimori, Yukio Noda, Hiroyuki Kimura；Chemistry of Materials

Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in (1–x)PbVO3–xBiCoO3 Solid Solutions：Hajime Yamamoto, Kaoru Toda, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Ikuya Yamada, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Hajime Sagayama, Masaichiro Mizumaki, Kiyofumi Nitta, Hiroyuki Kimura；Applied Physics Letters

◆ 静岡大学　脇谷 尚樹

2020年度共同利用研究

Enhanced Magnetoelectric Effects in Self-Assembled Hemispherical Close-Packed CoFe2O4-Pb(Zr0.52Ti0.48)O3 Thin Film：Sridevi Meenachisundaram, Naoki Wakiya, C. Muthamizhchelvan, P. Gangopadhyay, N. Sakamoto, S. Ponnusamy；J. Electron. Mater.

Magnetoelectric Studies of Close-Packed and Hierarchically Ordered CoFe2O4/Pb(Zr0.52Ti0.48)O3/La0.6Sr0.4MnO3/LaNiO3 Multiferroic Thin Films：Sridevi Meenachisundaram, Naoki Wakiya, C. Muthamizhchelvan, P. Gangopadhyay, N. Sakamoto, S. Ponnusamy；J. Electron. Mater.

Dynamic Aurora PLD with Si and Porous Si to Prepare ZnFe2O4 Thin Films for Liquefied Petroleum Gas Sensing：Hiroki Ishigami, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Shenglei Che, Nobuyoshi Koshida, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya；J. Ceram. Soc. Jpn.

Preparation of flat cross section of thin films by perforation fracture method：Naonori Sakamoto, Ayaka Shimamoto, Takahiko Kawaguchi, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki；J. Ceram. Soc. Jpn.

Wide range lattice parameter control by aliovalent substitution to the rare-earth site in cubic garnet Li6.75(La1-XSmX)3Zr1.75Ta0.25O12：Takahiko Kawaguchi, Ken Sugihara, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya；J. Ceram. Soc. Jpn.

Epitaxial growth of neodymia stabilized zirconia on Si(001) substrate using dynamic aurora PLD：Jhansi Lakshmi Sreerama, Haruki Zayasu, Eiji Hamada, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya；J. Ceram. Soc. Jpn.

Molecular Design Effects of Alkoxide-derived Precursor Solution on Low-Temperature Crystallization of Cubic Garnet type Li Ion Conductor：Tomoya Ohno, Jeevan Kumar Padarti, Yoshimasa Hayashi, Shigeto Hirai, Takeshi Matsuda, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Takashi Arai, Hisao Suzuki；Mater Lett.

ダイナミックオーロラPLD法により作製したセラミックス薄膜の磁場誘起スピノーダル分解：脇谷尚樹；J Soc. Inorg. Mater. Jpn.

Defect absorption in selenium films by photothermal deflection spectroscopy：Tamihiro Gotoh；Eur. Phys. J. Appl. Phys.

Effect of heat treatments on the electronic properties of indium sulfide films：Tamihiro Gotoh；Eur. Phys. J. Appl. Phys.

Ultrahigh drive current and large selectivity in GeS selector：Shujing Jia, Huanglong Li, Tamihiro Gotoh, Christophe Longeaud, Bin Zhang, Juan Lyu, Shilong Lv, Min Zhu, Zhitang Song, Qi Liu, John Robertson, Ming Liu；Nat. Commun.

Large Electromechanical Responses Driven by Electrically Induced Dense Ferroelastic Domains: Beyond Morphotropic Phase Boundaries：M. Nakajima, T. Shimizu, H. Nakaki, T. Yamada, A. Wada, T. Nakashima, Y. Ehara, and H. Funakubo；ACS Appl. Electron. Mater.

In Situ XRD Observation of Crystal Deformation of Piezoelectric (K,Na)NbO3 Thin Films：G. Tan, S. H. Kweon, K. Shibata, T. Yamada, and I. Kanno；ACS Appl. Electron. Mater.

Temperature Dependence on the Domain Structure of Epitaxial PbTiO3 Films Grown on Single Crystal Substrates with Different Lattice Parameters：Y. Ehara, T. Nakashima, D. Ichinose, T. Shimizu, T. Yamada, K. Nishida, and H. Funakubo；Jpn. J. Appl. Phys.

Enhanced Intrinsic Piezoelectric Response in (001)-epitaxial Single c-domain Pb(Zr,Ti)O3 Nanorods：K. Okamoto, T. Yamada, K. Nakamura, H. Tanaka, O. Sakata, M. Phillips, T. Kiguchi, M. Yoshino, H. Funakubo, and T. Nagasaki；Appl. Phys. Lett.

Fabrication of (Pb0.9Sr0.1)TiO3/SrTiO3 Artificial Superlattice Thin Films and Their Electromechanical Response：Y. Iguchi, T. Yamada, O. Sakata, M. Yoshino, and T. Nagasaki；J. Ceram. Soc. Jpn.

Enhanced Figure of Merit in Pb(Zr,Ti)O3 Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting：J. Song, T. Yamada, K. Okamoto, M. Yoshino, and T. Nagasaki；AIP Adv.

Growth and Composition of an Ultra-thin Ba-Ti-O Quasicrystal Film and its Crystalline Approximant on Pt(111)：J. Yuhara, K. Horiba, R. Sugiura, X. Li, and T. Yamada；Phys. Rev. Mater.

Facet-Dependent Activity of Hematite Nanocrystals toward the Oxygen Evolution Reaction：Toshihiro Takashima, Shota Hemmi, Qingyu Liu, Hiroshi Irie；Catal. Sci.Tech.

Red Light-Inducible Overall Water-Splitting Photocatalyst, Gold-Inserted Zinc Rhodium Oxide and Bismuth Vanadium Oxide Heterojunction, Connected using Gold Prepared by Sputtering in Ionic Liquid：Masaomi Yoda, Toshihiro Takashima, Kazutaka Akiyosi, Tsukasa Torimoto, Hiroshi Irie；J. Chem. Phys.

Noble Metal Modification of CdS-Covered CuInS2 Electrodes for Improved Photoelectrochemical Activity and Stability：Toshihiro Takashima, Yukitaka Fujishiro, Hiroshi Irie；Catal.

Silver cocatalyst-concentration dependence of overall water splitting performance over silver-inserted solid-state heterojunction photocatalyst composed of zinc rhodium oxide and bismuth vanadium oxide：Hiroshi Irie, Masaomi Yoda, Toshihiro Takashima, and Junya Osaki；Appl. Catal. B, Environ.

Temperature coefficient of the characteristic values of the charge-accumulation-type potential-induced-degraded n-type mono-crystalline silicon photovoltaic cell：Makoto Kasu, Jaffar Abdu, Shigeomi Hara, Sung-woo Choi, Kinichi Ogawa, Yasuo Chiba, Atsushi MasudaMakoto Kasu, Jaffar Abdu, Shigeomi Hara, Sung-woo Choi, Kinichi Ogawa, Yasuo Chiba, Atsushi Masuda；Japanese Journal of Applied Physics

A scanning nonlinear dielectric microscopy investigation of potential-induced degradation in monocrystalline silicon solar cells：Yasuo Cho, Sachiko Jonai, Atsushi Masuda；Applied Physics Letters

Influence of hygrothermal stress on potential-induced degradation for homojunction and heterojunction crystalline Si photovoltaic modules：Atsushi Masuda, Chizuko Yamamoto, Yukiko Hara, Sachiko Jonai, Yasushi Tachibana, Takeshi Toyoda, Toshiharu Minamikawa, Seira Yamaguchi, Keisuke Ohdaira；Japanese Journal of Applied Physics

Influence of emitter position of silicon heterojunction photovoltaic solar cell modules on their potential-induced degradation behaviors：Seira Yamaguchi, Chizuko Yamamoto, Yoshio Ohshita, Keisuke Ohdaira, Atsushi Masuda；Solar Energy Materials and Solar Cells

Reliability improvement and remaining issues on photovoltaic cells and modules：Atsushi Masuda；ECS arXiv

Effect of a silicon nitride film on the potential-induced degradation of n-type front-emitter crystalline silicon photovoltaic modules：Tomoyasu Suzuki, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira；Japanese Journal of Applied Physics

Potential induced degradation in photovoltaic modules composed of interdigitated back contact solar cells in photovoltaic systems under actual operating conditions：Tetsuyuki Ishii, Sungwoo Choi, Ritsuko Sato, Yasuo Chiba, Atsushi Masuda；Progress in Photovoltaics: Research and Applications

Influence of light illumination on the potential-induced degradation of n-type interdigitated back-contact crystalline Si photovoltaic modules：Yuansong Xu, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira；Japanese Journal of Applied Physics

Synthesis and physical properties of the new iridium oxyfluoride Sr2Ir(O,F)6−δ using a topochemical reaction method：K. Kuramochi, T. Shimano, T. Nishio, H. Okabe, A. Koda, K. Horigane, J. Akimitsu, and H. Ogino；Phys. Rev. Materials

Sn addition effects on CaKFe4As4 superconductors：S Pavan Kumar Naik, Shigeyuki Ishida, Yoshihisa Kamiya, Yoshinori Tsuchiya, Kenji Kawashima, Hiroshi Eisaki, Akira Iyo and Hiraku Ogino；Superconductor Science and Technology

Synthesis of CaKFe4As4 bulk samples with high critical current density using a spark plasma sintering technique：Shigeyuki Ishida, S Pavan Kumar Naik, Yoshinori Tsuchiya, Yasunori Mawatari, Yoshiyuki Yoshida, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Yoshihisa Kamiya, Kenji Kawashima and Hiraku Ogino；Superconductor Science and Technology

ペロブスカイト酸化物のアニオン制御と電子物性：荻野拓、越智正之、陰山洋；応用物理

Synthesis, structure, and luminescenceproperties of layered oxychloride Ba3Y2O5Cl2：Yuki Iwasa, Su Yu, Makoto Tatsuda, Kohji Kishio, Takayuki Yanagida, Fumi Takada, Taichiro Nishio, Yoshihiro Tsujimoto, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima and Hiraku Ogino；J. Mater. Chem. C 2020

Double charge polarity switching in Sb-doped SnSe with switchable substitution sites：Chihiro Yamamoto, Xinyi He, Takayoshi Katase, Keisuke Ide, Yosuke Goto, Yoshikazu Mizuguchi, Akane Samizo, Makoto Minohara, Shigenori Ueda, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya；Adv. Funct. Mater.

p-Type Transparent Quadruple Perovskite Chloride Conductors: Fact or Fiction?：Sanlue Hu, Bing Xia, Yang-Peng Lin, Takayoshi Katase, Jun Fujioka, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, Ke-Zhao Du, and Zewen Xiao；Adv. Funct. Mater.

Phonon scattering limited mobility in the representative cubic perovskite semiconductors SrGeO3, BaSnO3, and SrTiO3：Christian A. Niedermeier, Yu Kumagai, Keisuke Ide, Takayoshi Katase, Fumiyasu Oba, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya；Phys. Rev. B

Substrate-independent energy-level pinning of an organic semiconductor provides versatile hole-injection electrodes：Tianshu Zhai, Rongbin Wang, Takayoshi Katase, Frances Quigley, Hiromichi Ohta, Patrick Amsalem, Norbert Koch, and Steffen Duhm；ACS Appl. Electron. Mater.

Shallow valence band of rutile GeO2 and p-type doping：Christian A. Niedermeier, Keisuke Ide, Takayoshi Katase, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya；J. Phys. Chem. C

Coexistence of magnetism and superconductivity in thin film of the Fe-based superconductor Ba1-xLaxFe2As2：Yildirhan Oner, Cihat Boyraz, Hidenori Hiramatsu, Takayoshi Katase, and Hideo Hosono；J. Phys.: Condens. Mater

◆ 東京工業大学　和田 裕之

2020年度共同利用研究

Preparation of chloroaluminium phthalocyanine nanoparticles by laser ablation in liquid and their photoacoustic imaging：Teruki Akimori, Kentaro Nakamura, Tsuyoshi Asahi, Hiroyuki Wada；J. Laser Appl.

Observation of photoluminescence from YVO_4:Eu^{3+} nanoparticles produced in laser ablation in water：Rie Tanabe-Yamagishi, Yoshiro Ito, Haohao Wang, Hiroyuki Wada；Appl. Phys. Express

Preparation of spherical upconversion nanoparticles $NaYF_4$:Yb,Er by laser ablation in liquid and optical properties：Koro Yagi, Kazuki Mori, Osamu Odawara, Hiroyuki Wada；the Journal of Laser Applications

Preparation of Cu_2ZnSnS_4 Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid and Characterization：Li Kun, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada；the Journal of Laser Applications

Preparation copper sulfide nanoparticles by laser ablation in liquid and optical properties：Kazuki Isoda, Ryuga Yanagihara, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada；The Institute of Electronics, Information and Comunication Engineers (IEICE) Transactions on Electroniscs

「共同利用研究に関わる特許」

◆ 龍谷大学　木村 睦

【出願番号】　特願2020-197991
【研究成果（名称）】　ニューラルネットワーク
【発明者】　木村 睦, 小川 功人, 宮前 義範

【出願番号】　特願2020-183082
【研究成果（名称）】　ニューロモーフィック装置及びニューロモーフィックシステム
【発明者】　木村 睦, 中島 康彦

◆ 静岡大学　脇谷 尚樹

【公開番号/登録番号】　特許第6784389号
【研究成果（名称）】　硬質被覆層がすぐれた耐チッピング性、耐摩耗性を発揮する表面被覆切削工具
【発明者】　藤原 和崇, 柿沼 宏彰, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男, 篠崎 和夫

フロンティア材料研究所　２０２０年度共同利用研究報告書

発行日：　2021 年 6 月 30 日

編集・発行：　東京工業大学 科学技術創成研究院　フロンティア材料研究所

問い合わせ：　東京工業大学 科学技術創成研究院　フロンティア材料研究所
共同利用推進室
〒226-8503　横浜市緑区長津田町 4259　R3-27
TEL：045－924－5968
FAX：045－924－5978
e-mail：suishin@msl.titech.ac.jp
ホームページ：https://www.msl.titech.ac.jp