

共同利用研究報告書

2021 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 2021 – 2022

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

2022/6, No.26

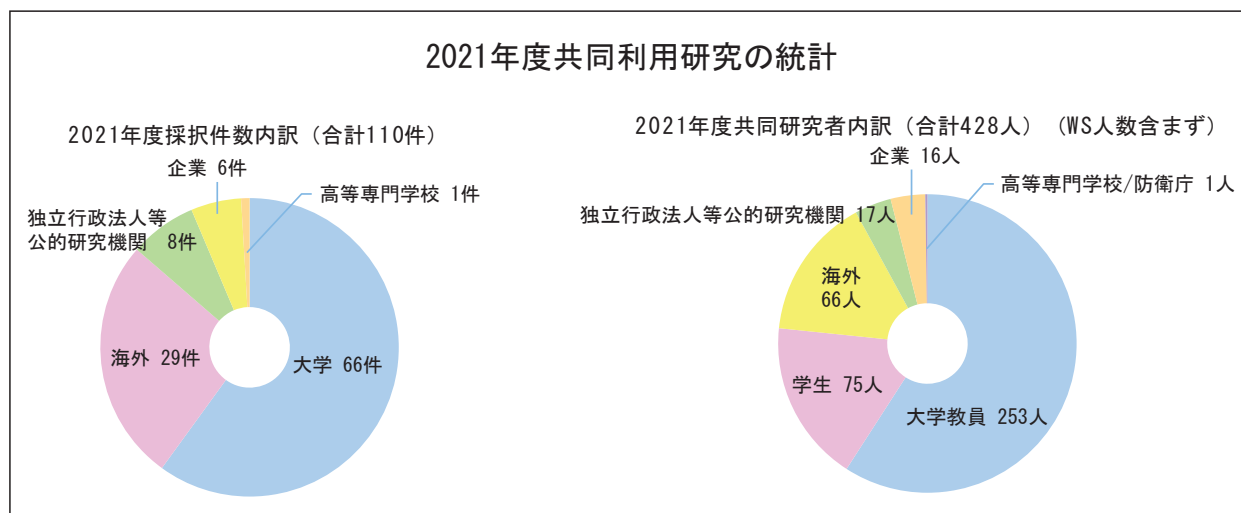
はじめに

本報告書は、2021年4月から2022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110件で、共同利用に携わった研究者数は428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でした。皆様のお力添えを賜り、次の6年間も拠点に認定され、活動を継続して参ります。

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



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		4
	建築物の損傷制御のための構造的評価方法の開発	西村 康志郎	東京工業大学 フロンティア材料研究所		6
国際共同研究A					
	Exploration of Novel Quantum Materials	D. C. King	University of St Andrews	笹川 崇男	9
	Pressure effects on the unique charge order and spin reorientation of PbFeO_3	Youwen Long	Institute of physics, CAS	東 正樹	11
国際共同研究B					
	Enhancing seismic behavior of timber structures	Andreea Casuta (Dutu)	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	16
	Surrogate Resilience Modelling of Steel Moment-Resisting Frames Using Machine Learning in Preliminary Seismic Design	CUI Yao	Dalian University of Technology	吉敷 祥一	19
	Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipaters	David Mukai	University of Wyoming	河野 進	23
	Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems	Dragana Popović	National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University	笹川 崇男	24
	Ultrafast phonon dynamics in heavy fermion materials	Fang Xu	Southwest University of Science and Technology	中村 一隆	26
	Performance evaluation of strengthening options for institutional brick masonry buildings: A case study of Pulchowk Campus	Gokarna Bahadur Motra	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野 進	28
	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	Faculty of Engineering, University of Peradeniya	河野 進	30
	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	中央研究院応用科学研究中心	中村 一隆	33
	Quantum transport evidence of topological band structures of kagome superconductor CsV_3Sb_5	Hechang Lei	Renmin University of China	神谷 利夫	36
	Misfit lattice strain effect on the crystal growth behavior within epitaxially grown BiFeO_3 film	In-Tae Bae	State University of New York at Binghamton	安井 伸太郎	41

Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites (Hydration analysis of high-strength cement composites using waste glass beads)	Jeongsoo Nam	Chungnam National University	河野 進	43
Photo-Induced Ultrafast Symmetry Switch and Its Coherent Control in Thermoelectric SnSe	Jianbo HU	Southwest University of Science and Technology	中村 一隆	46
Enhanced negative thermal expansion and crystal structure of Pb/Bi-based perovskites under high pressure	Jun Chen	University of Science and Technology Beijing	東 正樹	48
International database on bi-directional tests on RC core walls	Katrin Beyer	EPFL, Switzerland	河野 進	50
Proposal of detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings	Kenneth J. Elwood	University of Auckland	河野 進	52
EFFECT OF LOADING DIRECTION ON SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS	Marc O. Eberhard	University of Washington	河野 進	54
Post-earthquake damage evaluation of RC columns reparability and residual capacity	Marco Di Ludovico	University of Naples Federico II	河野 進	56
Effect of Sparsely Spaced Stirrups on the Seismic Behavior of Reinforced Concrete Vertical Structural Elements	Marina L. Moretti	National Technical University of Athens	河野 進	58
Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal	Prem Nath Maskey	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野 進	60
Transport properties of Zn ₃ N ₂ investigated by ionic liquid gate electric-double-layer transistors	Qun Zhang	Fudan university	井手 啓介	62
Development of New Reinforced Concrete Wall System	Rafik Taleb	School of Engineering, University of Edinburgh	小原 拓	65
Exploring the possible origin of the spin reorientation transition in RE-TM oxide	Tanusri Saha-Dasgupta	S. N. Bose National Centre for Basic Sciences	DAS Hena	67
Development of self-centering earthquake resilient friction damper	Tony T.Y. Yang	The University of British Columbia	河野 進	69
GaN catalysts synthesized through the pyrolysis of gallium and melamine and their applications in methane conversion	Yu-Chuan Lin	National Cheng Kung University	鎌田 慶吾	72
Energy behavior of reinforced concrete shear walls	Zeynep Tuna Deger	Istanbul Technical University	河野 進	73
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	75
All Solid State Thin Films for Solid Oxide Fuel Cell	Zhipeng Li	Zynergy Technology Incorporation	安井 伸太郎	82

一般共同研究B

第一原理計算によるCsNdNb ₂ O ₇ における強誘電スイッチングパスの探索	赤松 寛文	九州大学工学研究院	大場 史康	84
軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価	浅田 勇人	芝浦工業大学建築学部	吉敷 祥一	87
非結合軌道を有する新規半導体の探索と物性	飯村 壮史	物質・材料研究機構	平松 秀典	90
電子誘電体RFe ₂ O ₄ の常温電気分極2	池田 直	岡山大学大学院自然科学研究科	安井 伸太郎	93

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	94
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	96
ZnO系希薄磁性半導体へのGdドーブ効果と磁気特性	一柳 優子	横浜国立大学	川路 均	99
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	101
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	104
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 理工学部 応用化学科	東 正樹	105
低温用熱電変換材料候補物質 Ta_4MTe_4 (M = Si, Mn, Fe, Cr)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	108
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	110
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	111
量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	114
強誘電体 $BaTiO_3$ の傾斜バンド構造におけるエネルギーシフトの膜厚さ依存性	狩野 旬	岡山大学 大学院自然科学研究科	安井 伸太郎	115
衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明	川合 伸明	防衛大学校 応用科学群 応用物理学科	中村 一隆	116
ワイル磁性体候補物質である逆ペロブスカイト型マンガン窒化物における輸送特性の調査	川口 昂彦	静岡大学	片瀬 貴義	118
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	120
レーザー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 機械工学系	安井 伸太郎	123
ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ熱電能に関する研究	黒澤 昌志	名古屋大学 大学院工学研究科	片瀬 貴義	125
新規ナノコンポジット磁石の探索研究	小林 齊也	株式会社 Future Materialz	東 正樹	126
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	128
縁端距離の違いによる山形鋼筋かい接合部の最大耐力に関する載荷実験	薩川 恵一	愛知工業大学	吉敷 祥一	130
α -Ti における粒界構造と固溶酸素拡散の第一原理計算	設楽 一希	大阪大学 接合科学研究所	熊谷 悠	132
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	134
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	137
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	高瀬 裕也	室蘭工業大学	西村 康志郎	139

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	142
材料組織型負熱膨張材料における構造と負熱膨張機能の相関解明	竹中 康司	名古屋大学	東 正樹	145
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	148
充填ゼオライト型化合物における新規強誘電・圧電材料の開発	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	大場 史康	151
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	152
誘電体界面の導入による超高出力リチウムイオン電池の開発	寺西 貴志	岡山大学	安井 伸太郎	155
半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製	寺西 利治	京都大学	真島 豊	157
酸化物メモリスタ材料における点欠陥挙動の第一原理解析	藤平 哲也	大阪大学 大学院基礎工学研究科	熊谷 悠	159
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	安井 伸太郎	160
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	163
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	165
白金ベースナノギャップ電極と高融点合金シングルナノ粒子からなる単電子トランジスタの室温安定動作	中村 貴宏	株式会社GCEインスティテュート	真島 豊	167
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	169
実験と理論計算との融合によるリン化合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	172
デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓	原田 尚之	物質・材料研究機構	平松 秀典	174
コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する飼料への適用可能な糖吸着材の探索	春山 智紀	無臭元工業株式会社	原 亨和	175
損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き梁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	176
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	179
2元系アモルファス酸化物における非線形伝導現象発生時のイオン移動解析	福地 厚	北海道大学 情報科学研究院	片瀬 貴義	180
室温マルチフェロイック材料の開発	藤田 晃司	京都大学 大学院工学研究科	重松 圭	183
合金触媒の活性-電子状態相関に関する研究: CO ₂ を利用したプロパン酸化脱水素の例	古川 森也	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	184
NaNbO ₃ 系反強誘電薄膜の結晶構造の評価	別府 孝介	龍谷大学 先端理工学部	山本 隆文	186
室温マルチフェロイック薄膜における電場印可磁化反転機構の解明に関する研究	北條 元	九州大学 大学院総合理工学研究院	東 正樹	187

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	189
高圧印可処理を施した非晶質材料における経時変化の出発原料依存性	正井 博和	産業技術総合研究所	東 正樹	191
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	194
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	196
傾斜組成光触媒エピタキシャル薄膜の作製と評価	丸山 伸伍	東北大学	安井 伸太郎	199
高効率有機分子変換を可能とする金属リン酸塩担持金触媒の開発	三浦 大樹	東京都立大学 都市環境科学研究所	鎌田 慶吾	201
トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究	三澤 哲郎	産業技術総合研究所 計量標準総合センター	笹川 崇男	203
高エントロピー合金型カルコゲナイドの輸送特性評価	水口 佳一	東京都立大学	片瀬 貴義	205
金属間化合物エレクトライドの探索	溝口 拓	物質材料研究機構 MANA 電子活性材料チーム	平松 秀典	207
ナノ多孔性結晶中に取り込まれた異種元素クラスターの局所環境解析	村田 秀信	大阪府立大学	熊谷 悠	209
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	東 正樹	211
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	214
イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測	八巻 徹也	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	217
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	219
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	222
ペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜における基板歪み効果と次元性による新しい電子状態の実現	和達 大樹	兵庫県立大学 大学院理学研究科	片瀬 貴義	224

一般共同研究C

酸化チタン表面上のラッカーゼ及びサレン錯体のXPS測定	秋津 貴城	東京理科大学	原 亨和	226
小振幅繰り返し荷重を受けるコンクリート充填鋼管柱の耐震性能評価	石田 孝徳	横浜国立大学	吉敷 祥一	227
低温化学溶液還元による銅酸化物高温超伝導体中の電子ドーパ量の制御	井上 亮太郎	日本大学 医学部	気谷 卓	230
アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶Mo ₃ VO ₈ 複合酸化物触媒のマイクロ細孔反応場と酸素種解析	上田 渉	神奈川大学 工学部 物質生命化学科	原 亨和	233
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	234
東京工業大学開発触媒を用いたヒドロキシメチルフルフラール合成処方確立	大久保 明浩	群栄化学工業株式会社	原 亨和	238

イオン液体を用いた金属酸化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	241
振動エネルギーを利用した触媒的物質変換のための圧電薄膜の開発	吉川 聡一	東京都立大学 大学院理学研究科	山本 隆文	243
光配向性色素ドーブ液晶	木下 基	埼玉工業大学	東 康男	245
鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価	柴山 淳	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	河野 進	247
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	248
地震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	250
新規NiおよびMn不均一系触媒を用いた炭素-炭素結合形成反応の開発	末木 俊輔	武蔵野大学 薬学研究所	喜多 祐介	253
LaPO ₄ 分散LTPリチウムイオン伝導体のイオン拡散挙動	高井 茂臣	京都大学 大学院エネルギー科学研究科	川路 均	255
強誘電性鉄酸化物の研究	濱崎 容丞	防衛大学校 応用科学群 応用物理学科	安井 伸太郎	256
薄膜技術と超高压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	257
生体信号解析に適したデジタルフィルタの比較	松浦 康之	岐阜市立女子短期大学	東 康男	259
コンクリートスラブと梁継手がガセットプレートを有する合成梁・主架構挙動に及ぼす影響に関する実験研究	松田 頼征	工学院大学	佐藤 大樹	260
自己組織化コンポジット材料の物性に対するフラクタル材料組織の効果	宗像 文男	東京都市大学 理工学部 応用化学科	川路 均	263
C-C結合の切断を伴った触媒的イソシアノ化反応の開発	百合野 大雅	北海道大学 大学院工学研究院	喜多 祐介	264
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	267

国際ワークショップ

第12回先進セラミックス国際会議 (STAC12-The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics)	瀬川 浩代	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	東 正樹	268
--	-------	-----------------------	------	-----

ワークショップ

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	270
--------------------------------------	-------	------	-------	-----

共同利用研究に関わる既発表論文	273
------------------------	-----

共同利用研究に関わる特許	285
---------------------	-----

特定研究 (2021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)

一 研究目的 一

負熱膨張材料は、光通信や半導体製造装置などの構造材で、精密な位置決めをさまたげる熱膨張を補償(キャンセル)できる。還元処理した層状ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 の焼結体は大きな負熱膨張を示すが、そのメカニズムはこれまで不明であった。そこで本研究では Ca_2RuO_4 の結晶構造変化を、電子線回折や放射光X線解析、第一原理計算などの方法で調べた。

一 研究成果・効果 一

Ca₂RuO₄の低温(左)と高温(右)の結晶構造。低温では d_{xy} 軌道のみが2つの電子を持つため、酸素8面体が横に伸びている。8面体が傾斜することでもc軸(縦)方向に収縮している。昇温すると、これらの歪みが解消することで、c軸(縦)方向に膨張、b軸(横)方向に収縮する。

詳細な解析の結果、低温では、4個のルテニウムを持つd電子が、横方向に張り出した d_{xy} 電子軌道を優先的に占有するために、ルテニウムを囲む酸素8面体が縦に収縮しており、さらにそれらが互いに傾斜して、縦方向(c軸方向)の収縮と横方向(b軸方向)の伸張が生じていることがわかった。昇温すると、この結晶構造の歪みが徐々に解消するため、c軸方向に伸長し、b軸方向に収縮する異方的な熱膨張が起こる(左図)。

材料組織を形成する針状の結晶粒は、長手方向がb軸に対応しているため、昇温に伴って太鼓型に変形し、それによって結晶粒間の空隙が減少するために、全体として体積が大きく収縮することが明らかになった(図2)。

また、合成直後の材料は格子間位置に過剰な酸素を取り込んでおり、これが低温での選択的な電子軌道の占有と酸素8面体の傾斜を阻害していることも明らかになった。これは、この過剰な酸素を還元処理で取り除いてはじめて負熱膨張が生じるということであり、還元処理が負熱膨張に果たす役割を確かめることができた。

結晶粒の異方的な熱膨張による材料組織の変化と負熱膨張の模式図

Lei Hu, Yingcai Zhu, Yue-wen Fang, Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Yuki Sakai, Shogo Kawaguchi, Hena Das, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Shigeo Mori, Koshi Takenaka, Masaki Azuma, "Origin and absence of giant negative thermal expansion in reduced and oxidized Ca_2RuO_4 ", *Chemistry of Materials*, **33** (2021) 7665–7674.

特定研究 (2021年度)

「計算・データ科学による電子材料の機能解明と設計」

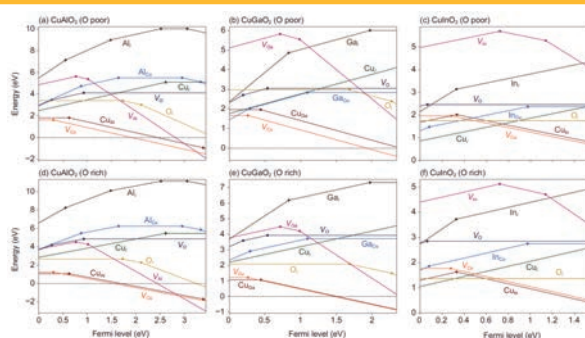
研究代表者：大場史康(東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所)

一 研究目的 一

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、最先端の第一原理計算手法並びに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。

一 研究成果・効果 一

研究成果の一例として、 CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$) 中の固有欠陥の形成エネルギーを右図に示す。いずれの物質においても、Cu空孔は低い形成エネルギーを示し、比較的浅いアクセプタ準位を形成するため、ホール生成に寄与すると考えられる。また、 CuAlO_2 および CuGaO_2 では、フェルミレベルが高い場合、アクセプタ型欠陥のうち特にCu空孔が低い形成エネルギーを示し、ドナーを添加してもCu空孔がキャリア電子を補償することでn型ドーピングが制限されることが示唆される。以上の結果は、 CuMO_2 および関連物質のキャリア生成・補償機構を理解・設計する上で重要な指針になると考えられる。



CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$) 中の固有欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性。フェルミレベルの下限は価電子帯上端、上限は伝導帯下端に対応。

発表論文： 1. T. Gake, Y. Kumagai, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 104602 (2021).
2. A. Takahashi, Y. Kumagai, H. Aoki, R. Tamura, and F. Oba, *Sci. Tech. Adv. Mater. Methods*, in press.

特定研究 (2021年度)

「建築物の損傷制御のための構造的評価方法の開発」
 研究代表者：西村康志郎(東京工業大学科学技術創成研究院)

一 研究目的 一

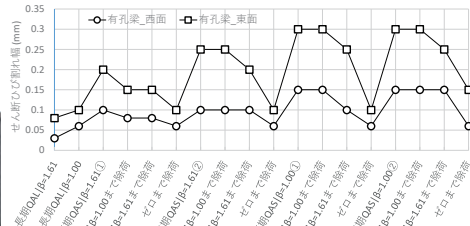
建築物の構造設計は、許容応力度設計から終局限界耐力設計となり、2000年くらいからは性能評価型設計に移行しつつある。この研究では、主にコンクリート系の建築構造物を対象に、損傷制御のための構造的評価方法の開発を目的としている。鉄筋コンクリート梁(RC梁)には配管などのために貫通孔を設けられるが、ここでは、貫通孔を有するRC梁部材の損傷制御のための許容せん断耐力式を検証し、開孔低減率の見直しを行う。

一 研究成果・効果 一

- 貫通孔のあるRC梁のせん断耐力は、開孔比(=開孔径 H /梁せい D)に低減率 β を乗じた分だけ低減させる。
- 現行は $\beta=1.00$ で、低すぎる事が問題。
- 貫通孔の無いRC梁と有孔梁の実験結果より、ひび割れ性状を比較。
- 許容せん断耐力式の開孔低減率を引き上げることがを提案。



せん断破壊した貫通孔のあるRC梁



貫通孔を有する梁ののせん断ひび割れ幅推移

関連論文：柴尾 海斗, 西村 康志郎: 貫通孔と鉄筋のカットオフを有するRC 梁の構造性能に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.86, No.785, pp. 1095-1105, 2021.7

International CRP 2021 – 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 -

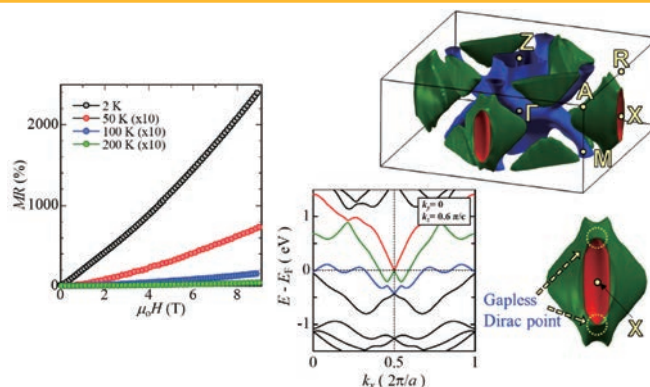
With the advent of topological electronic materials, the concept of semimetals has expanded: topologically-protected zero-gap (= massless) electronic systems are now classified as Dirac/Weyl semimetals. In this study, we have investigated the magnetotransport properties and electronic structures of a topological Dirac nodal-line semimetal, LaAgBi₂.

- Results -

We succeeded in growing high quality single crystals of LaAgBi₂, which was evidenced by the values of the residual resistivity (~250 nΩcm at 2 K) and the residual resistivity ratio (~130).

The MR showed quadratic field-dependence and reached 2400% at 9 T and 2 K without saturation.

First-principles calculations revealed that LaAgBi₂ had nonsymmorphic symmetry-protected "massless" Dirac nodal-line dispersions across the Fermi energy, suggesting an important contribution to the observed large magnetoresistance.



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

[1] M. Murase and T. Sasagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 055003 (2020).

[2] M.S. Bahrany, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al.*, Nature Materials **17**, 21 (2018).

International CRP 2021 – Category A

Pressure effects on the unique charge order and spin reorientation of PbFeO_3

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

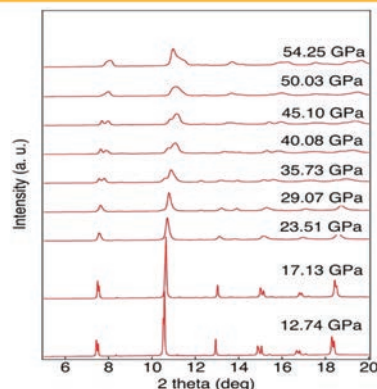
MSL Faculties: Masaki Azuma

- Aims of Research -

This project aims to apply high pressure methods to investigate the lattice, charge and spin structural evolutions in PbFeO_3 . It is highly expected to find exotic pressure-induced charge state transition, crystal structure evolution and/or tunable effects on the spin reorientation transition in this compound. These new findings can significantly accelerate other researches on functional materials.

- Results -

High-quality PbFeO_3 perovskite samples with a good single phase was obtained under high-pressure and high temperature conditions. The ambient detailed crystal structure and charge states of both Fe and Pb were determined. We performed synchrotron x-ray diffraction under high pressure of 0-55 GPa. Two structural phase transitions were found to occur around 35 and 50 GPa, respectively, as shown in the right figure. Since intermetallic charge transfer often occurs in PbMO_3 family and the distinctive charge ordering state in PbFeO_3 , the transition of $\text{Pb}^{4+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Fe}^{4+}$ and pressure induced new charge ordering may be responsible for these two transitions.



Web page: <http://physics.aalto.fi/groups/nanospin/>

International CRP 2021 – Category B

Enhancing seismic behavior of timber structures

Project Coordinator Name: Andreea Casuta

MSL Faculties: 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. A textbook for students is under development, with a special purpose to teach students about the traditional construction methods in both Japan and Romania.

- Results -

Nowadays, most of the people wish new materials for their new houses and this is a sound reason, to actually use the recent research results on new materials. Other people want to learn from tradition and use in a modern and more practical way in the present, taking advantages of the new technologies applied for natural materials, such as insulation panels, rammed earth, cob, etc. But in order to learn from tradition it is necessary to understand it first.

This book focuses on and describes two completely different countries' traditional timber houses. The local materials used for these houses are not very different, although 9000 km apart. The way the people used them is also not very different, and the feeling one gets while visiting such a house is, in fact, the same, you can actually touch the past, the history, the baggage that made us nowadays who we are, and we tend to forget it. This book is about noticing the details of each traditional construction method and compare them between them, with an engineer's eye and taking into account the local seismic culture, which both have in common, although not at the same intensity and frequency.



Tfmo.utcb.ro

International CRP 2021 – Category B

Surrogate Resilience Modeling of Steel Moment-Resisting Frames

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

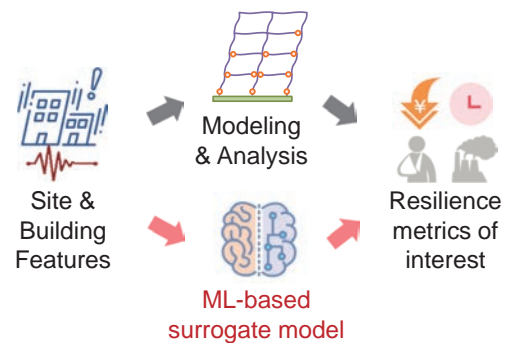
MSL Faculties: KISHIKI Shoichi

- Aims of Research -

The project aims to bridge the gap between preliminary design variables and resilience metrics of interest by developing a machine learning-based surrogate model, which aids the design practitioners in selecting satisfying design combinations of stiffness and strength in the preliminary seismic design. With a proper choice, the time and effort involved in iterative design revisions can be drastically reduced.

- Results -

The project proposed a machine learning-based surrogate resilience modeling method in preliminary design for the support of direct resilience-informed design approach. An illustrative application to the steel moment-resisting frames (SMRF) office buildings validated its effectiveness based on a data set composed of 10,000 code-compliant SMRFs subjected to 100 strong ground motions. The XGBoost model performed best to obtain the resilience index R as regards loss and recovery time among six regression algorithms. The SHapley Additive exPlanations (SHAP) approach highlights the importance of the seismic-hazard-related design basic acceleration and the stiffness-related building period coefficient on the prediction of the XGBoost model.



Web page: http://faculty.dlut.edu.cn/cuiyao/zh_CN/index.htm

International CRP 2021 – Category B

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipaters

Project Coordinator Name: David Mukai (University of Wyoming)

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The primary aims of this research are to develop a numerical model for rocking concrete walls with energy dissipaters, calibrate this model, model walls for validation, conduct simulations of buildings with traditional and rocking walls, estimate impact of rocking walls on damage levels.

- Results -

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

International CRP 2021 – Category B

Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems

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

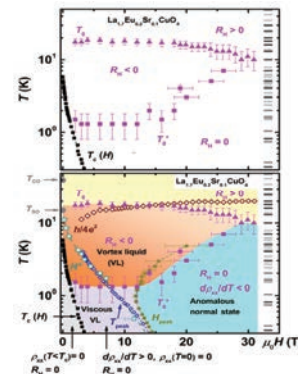
MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

The central issue for understanding the high-temperature superconductivity in cuprates is the nature of the ground state that would have appeared had superconductivity not intervened. The purpose of this study is to gain new insight into the electronic ground state of high- T_c cuprates by means of the Hall effect.

- Results -

The Hall effect on $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ was measured over the entire in-plane T - H vortex phase diagram for T down to $T/T_c^0 \sim 0.003$ and fields up to $H/T_c^0 \sim 10$ T/K, and deep into the normal state. We found the vanishing of the Hall coefficient in this field-revealed normal state for all $T < (2 - 6)T_c^0$, where T_c^0 is the zero-field superconducting transition temperature. The behavior of the high-field Hall coefficient is fundamentally different from that in other cuprates such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, and may imply an approximate particle-hole symmetry that is unique to stripe-ordered cuprates. Our results highlight the important role of the competing orders in determining the normal state of cuprates.



[1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 12, 3724 (2021).
 [2] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 11, 3323 (2020).

International CRP 2021 – Category B

Ultrafast phonon dynamics in heavy fermion materials

Project Coordinator Name : Fang Xu (Southwest University of Science and Technology)

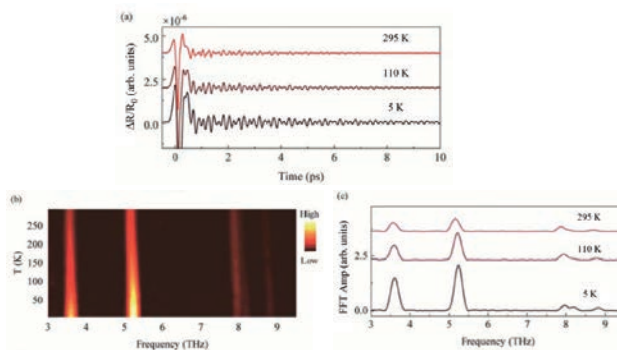
MSL Faculties: Kazutaka Nakamura

- Aims of Research -

The Kondo effect in electronic correlation systems manifests as the emergence of collective hybridization and the formation of an energy gap at the coherent temperature T . Thus, to verify the existence of the Kondo effect in CeNiGe_3 material, femtosecond-resolved coherent phonon spectroscopy, which provides a non-equilibrium way to study the dynamics of collective bosonic excitations in CeNiGe_3 , are used in this work. And we report a comprehensive study of the temperature-dependent dynamics of bosonic quasiparticles in CeNiGe_3 utilizing coherent phonon spectroscopy.

- Results -

The phenomena of non-equilibrium dynamics of bosonic quasiparticles in CeNiGe_3 does not exhibit any features which can be associated with the emergence of collective hybridization induced by the Kondo effect at low temperature is revealed by femtosecond-resolved coherent phonon spectroscopy. Instead, the temperature-dependent coherent phonon behavior can be well described by the common anharmonic effect. Moreover, we have also indicated that the appearance of the crystal field effect can affect the lattice vibrations in CeNiGe_3 .



International CRP 2021 – Category B

Retrofit of Hi-rise RCC Buildings in Nepal (Renovation and Strengthening of Institutional Brick Masonry Buildings)

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra

MSL Faculty: Prof. Susumu Kono



- Aims of Research -

Evaluating seismic performance of brick masonry buildings with precast beams and slabs. Finding technically viable retrofit options and evaluating seismic performance.

- Results -

- Moderate decrease in fundamental period with retrofit options (24-29%), indicates the increase on structural stiffness (performance).
- RC-jacketing found to be most efficient option of strengthening for masonry structures (80% increase in capacity, 48% decrease in roof displ.).
- RCC columns combined with brick piers via shear-keys, is the new option developed, moderately increased the capacity (57%) and reduces roof displacement by 26%.
- RCC columns combined with piers via shear-keys only at ground storey, slightly increased the capacity (14%) and reduces roof displacement by 21%.

International CRP 2021 – 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

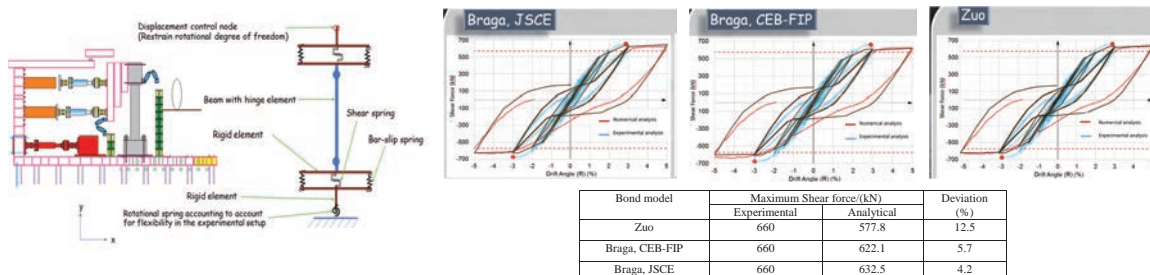
MSL Faculty : Prof. KONO Susumu

- 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 -

The specimen is subjected to reverse cyclic loadings. Cyclic analysis results are compared with experimental results for the selected specimen to check the accuracy of predictions from considered bond models. Three selected bond models from (JSCE 2005; Braga-CEB-FIP 1990; Zuo 2000) are considered. Comparison of analytical and experimental results are shown in Figure 5. 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. Experimental and analytical results are compared at 3% drift ratio as shown in Table. Analytical model of Braga with bond strength given in (JSCE code) accurately predict the bar pullout stress under cyclic loading.



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

国際研究B(2021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」

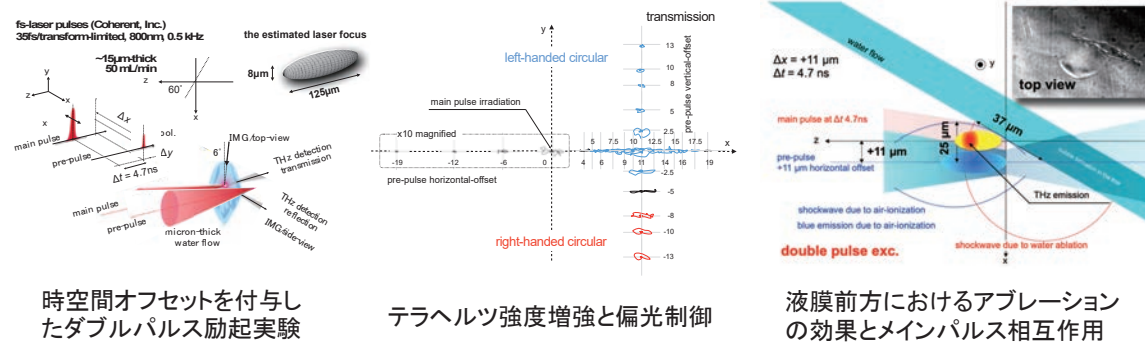
研究代表者：畑中耕治(中央研究院応用科学研究中心)

共同研究対応教員：中村一隆

一 研究目的 一

高強度ダブルパルス励起条件では、プレパルス照射により対象試料表面の過渡的な改質を誘起した後メインパルスを照射することでテラヘルツ発生に至る。プレパルスの強度が十分高く遅延時間も数nsと長い場合、試料表面の電子励起状態の生成緩和に続き、アブレーションと呼ばれる巨視的形態変化が誘起される。この条件においては、プレパルスとメインパルスを同軸で照射する条件が必ずしも最適とは限らず、アブレーションに起因する試料表面の過渡的形態変化に応じた空間オフセットを考慮する必要があると考えられる。本研究では、ダブルパルス照射(プレパルス+メインパルス)の遅延時間(Δt)と照射する相対的位置に対して空間オフセット($\Delta x, \Delta y, \Delta z$)を精緻に付与した上で励起光として用い、試料を蒸留水の液膜としてテラヘルツ波の発生機構を明らかにすることを目的とする。

一 研究成果・効果 一



時空間オフセットを付与したダブルパルス励起実験

テラヘルツ強度増強と偏光制御

液膜前方におけるアブレーションの効果とメインパルス相互作用

発表論文: H. -H. Huang, et al., "Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow", Applied Sciences, 10(6), 2031-2044 (2020). H. -H. Huang, et al., "Spatio-temporal control of THz emission", submitted (2022). H. -H. Huang, et al., "Shockwave-assisted THz wave emission from air", in preparation.

International CRP 2021 - Category B

Quantum transport evidence of topological band structures of kagome superconductor CsV_3Sb_5

Project Coordinator Name: Hechang Lei

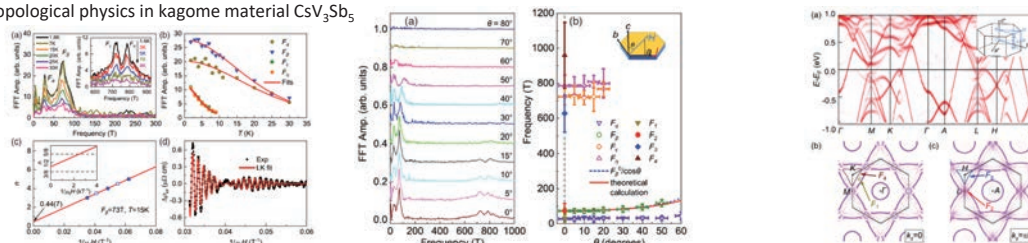
MSL Faculties: Toshio Kamiya

- Aims of Research -

The original target of this project is exploration correlated topological materials with exotic physical properties. CsV_3Sb_5 is a good candidate to study the relation between topological electron structure and correlation effects. In this project, we synthesized CsV_3Sb_5 single crystals by the Sb flux method and then studied the magnetotransport properties under high magnetic field to reveal the topological band structure of CsV_3Sb_5 .

- Results -

The Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations emerge at low temperature and four frequencies of $F_\alpha = 27$ T, $F_\beta = 73$ T, $F_\gamma = 727$ T, and $F_\delta = 786$ T with relatively small cyclotron masses are observed. For F_β and F_γ , the Berry phases are close to π , providing clear evidence of nontrivial topological band structures of CsV_3Sb_5 . Furthermore, the consistency between theoretical calculations and experimental results implies that these frequencies can be assigned to the Fermi surfaces locating near the boundary of Brillouin zone and confirms that the structure with an inverse Star of David distortion could be the most stable structure at charge density wave (CDW) state. These results will shed light on the nature of correlated topological physics in kagome material CsV_3Sb_5 .



Analysis of SdH oscillations in CsV_3Sb_5 for $H//c$ Angular dependence of SdH oscillations Comparison between theoretical and experimental results

International CRP 2021 – Category B

Misfit lattice strain effect on the crystal growth behavior within epitaxially grown BiFeO₃ film

Project Coordinator Name: In-Tae Bae MSL Faculties: Shintaro Yasui

- Aims of Research -

BiFeO₃ is by far the most widely studied multiferroic material because of its unique property, i.e., the combination of large ferroelectric polarization and G-type antiferromagnetism well above room temperature, implies tremendous potential in spintronics and smart energy applications. There has been extensive effort to improve the ferroelectricity and antiferromagnetism properties in thin film BiFeO₃ through so called "strain engineering". With this approach, the epitaxial BiFeO₃ films grown on a variety of single crystalline oxide substrates are under lattice stress.

- Results -

An epitaxial BiFeO₃ layer was grown on LSAT (100) substrate to investigate lattice misfit effect of LSAT on the BiFeO₃ overlayer in terms of crystal structure, lattice strain status, and domain structure. TEM and SAED data was acquired to show microstructural and crystal structural details of the BiFeO₃ layer, respectively. TEM data was further compared with HAADF-STEM image to quantitatively evaluate lattice imperfections such as dislocation to evaluate strain status within BiFeO₃ film. SAED pattern was further compared with XRSM data to quantitatively evaluate the volume-averaged amount of lattice strain applied within BiFeO₃. Since XRSM is volume-averaged information as opposed to SAED being highly localized information, XRSM data can also be used to study BiFeO₃ domain structure. Moreover, while most of the previous reports have used pseudocubic approximation to describe domain structures found in BiFeO₃, we used hexagonal notation, which describes rhombohedral symmetry flawlessly, to discuss domain structure. The result was compared with those acquired by using pseudocubic notation to find whether there are any discrepancies or not. Based on the epitaxial relationship determined by SAED and XRSM data, atomistic model was created to discuss about growth mechanism of BiFeO₃ film. Overall, the suitability of LSAT substrate to grow high-quality BiFeO₃ was discussed.

International CRP 2021 – Category B

Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites

Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam (Chungnam National University)

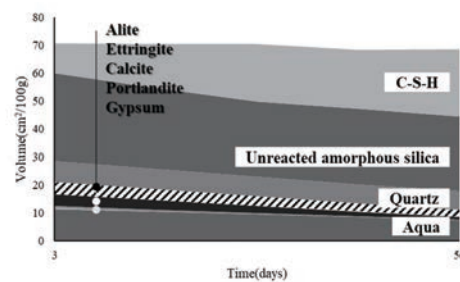
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

In this study, we examined whether non hydrated reactants inside HSCC can be reduced using waste glass beads (WGB) as LWA based on the internal hydration mechanism of high-density concrete. In addition, WGB was subjected to pre-wetting to examine the internal hydration improvement effect of water-containing aggregates, and the hydration tendency by age was identified through thermodynamic modeling.

- Results -

The experimental results of this study show that the WGB used in HSCC can improve the internal hydration reaction. It was found that the curing method for HSCC mixed with WGB can affect the number of hydration products according to age which also influences the extent of strength development. In case of steam curing, strength development and internal hydrate formation levels at early ages were almost resembled those of room temperature curing at 56 days of age. Even after the completion of steam curing, the proportion of unreacted silica inside was partially reduced and the internal moisture content was maintained at a certain level by pre-wetted WGB. Therefore, it is judged that WGB can contribute to reducing unreacted hydrates inside HSCC.



<Typical thermodynamic modeling of HSCC with WGB>

International CRP 2021 – Category B

Photo-induced ultrafast and coherent control in SnSe

Project Coordinator Name: Jianbo Hu (Southwest University of Science and Technology)

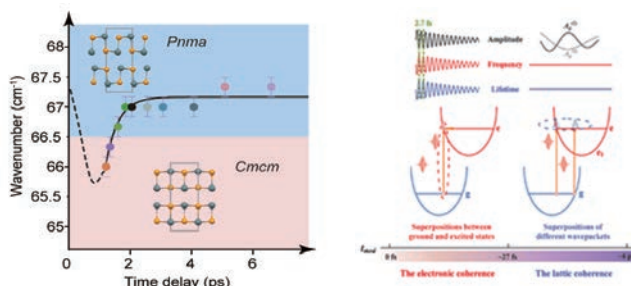
MSL Faculties: Kazutaka Nakamura

- Aims of Research -

This project aims to investigate the non-equilibrium property in SnSe. In particular, the ability to drive symmetry switch by ultrafast lasers without assistance of temperature or pressure and to temporally and discriminatorily manipulate phononic processes in thermoelectric materials will be demonstrated and assessed. These observations not only reveal fascinating physical phenomena, but also provide insight for the design optimization of the next generation of thermoelectric materials.

- Results -

Our results demonstrate that optical excitations can transiently switch the point-group symmetry of the crystal from *Pnma* to *Cmcm* at room temperature in a few hundreds of femtoseconds with an ultralow excitation carrier density. Furthermore, we have demonstrated that utilizing coherent control spectroscopy, electronic and lattice coherences inherited from optical excitations can be exploited independently to manipulate phonon oscillations in a highly selective manner.



Jianbo Hu, et al. J. Phys. Chem. Lett. 13: 442 (2022); 13: 2584 (2022)

Web page: <http://physics.aalto.fi/groups/nanospin/>

International CRP 2021 – Category B

Enhanced negative thermal expansion and crystal structure of Pb/Bi-based perovskites under High Pressure

Project Coordinator Name: Jun Chen (University of Science and Technology Beijing)

MSL Faculties: Masaki AZUMA

- Aims of Research -

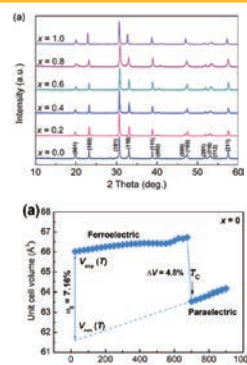
- (1) Preparation of new $\text{PbTiO}_3\text{-BiMeO}_3$ compounds that could exhibit enhanced NTE by high-temperature and high-pressure method.
- (2) Study the crystal structure and electron structure of these materials by using diffraction and absorption spectrum based on the large synchrotron radiation facility (SPring-8).

- Results -

(1) A series of $0.5\text{PbTiO}_3\text{-}0.5\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds have been synthesized by the high-pressure and high-temperature method. Its crystal structures have been studied by the temperature dependence of the synchrotron X-ray diffraction. Controllable thermal expansion from large volume contraction in a limited temperature window ($x = 0$, $\Delta V = -4.8\%$, $675 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$) to a nonlinear strong NTE over a wider temperature range ($x = 0.8$, $\alpha_V = -6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, $\text{RT} \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) were achieved in these ferroelectrics.

(2) High-resolution synchrotron X-ray diffraction data of a series of perovskite-type ferroelectrics, such as, $\text{NaN}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, La-doped PbZrO_3 solid solutions have been collected at the state-of-the-art the large synchrotron radiation facility SPring-8.

Part of these results have been submitted to ACS Applied Materials & Interfaces, Inorganic Chemistry journals.



International CRP 2021 – Category B

International database on bi-directional tests on RC core walls

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

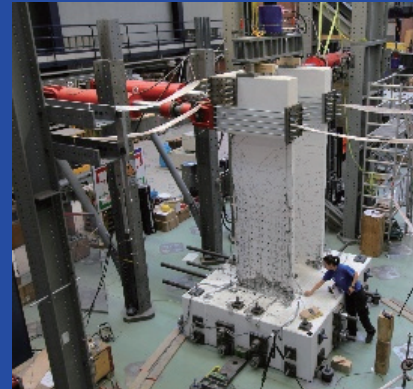
MSL Faculties: Prof. Susumu (Sam) Kono

- 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 and deformation capacity is also rather independent of the load path while for non-planar walls the load path has an effect on the strength and deformation capacity. Based on the test data available, the deformation capacity in the principal directions is reduced by $\sim 1/3$ if the wall is subjected to bi-directional loading.



Test setup for bi-directional test at EPFL

International CRP 2021 – Category B

Proposal of detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings

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

MSL Faculties: Sam Kono

- Aims of Research -

The expectation is to provide recommendations for New Zealand's detailed post earthquake damage evaluation guidelines to allow a more accurate assessment of damaged building performance. There is also an expectation to provide suggestions for alternative design approaches with the aim of improving resilience of concrete buildings to seismic events.

- Results -

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_{5-95}) 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).

International CRP 2021 – Category B

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

Project Coordinator Name: Marc Eberhard, University of Washington

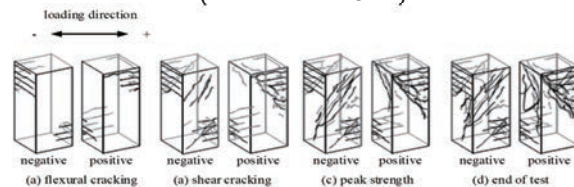
MSL Faculty: Professor Susumo Kono

- Aims of Research -

Modify the current evaluation methodology (Hua et al. 2019) to apply to columns that are deformed in a general direction, not just along one of the principal axes of a column.

- Results -

The Covid-19 pandemic made it impossible for US researchers to visit Tokyo Institute of Technology in 2021. Independently, a model was 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 (Hua et al. 2021).



Hua, Jingjing, Gu, Xiang-Lin, Eberhard, Marc O., Wouagabe, Justin (2021). "Influence of Lateral Loading Direction on Seismic Behavior of Shear-Critical Reinforced Concrete Intermediate Short Columns." Engineering Structures. February. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2021.113573>.

International CRP 2021 – 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 Facilities: 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 structures has been developed in correlation with the variation of dynamic properties (period elongation) through vibration-based SHM.

- Results -

Table 1: Seismic damage level and corresponding reparability

A set of 250 rectangular RC bridge piers with solid cross-section has been generated to assess the range of variation of the selected modal-based damage features as a function of the seismic damage level. The definition of the RC bridge piers dataset relies on the Latin Hypercube sampling technique. Lower bounds (i.e., 16th percentile) and upper bounds (i.e., 84th percentile) of the distribution for the natural period elongation have been computed to build the correlation matrix between changes in dynamic properties for each seismic damage level, as shown in the figure.

Park&Ang Damage Index	Damage level	Reparability	Damage state (DS)
$DI < 0.10$	No or slight damage	Repairable damage	DS0
$0.10 \leq DI \leq 0.25$	Minor damage	Repairable damage	DS1
$0.25 < DI \leq 0.4$	Moderate damage	Repairable damage	DS2
$0.4 < DI < 0.80$	Severe damage	Irreparable damage	DS3
$DI \geq 0.80$	Complete damage	Irreparable damage	DS4

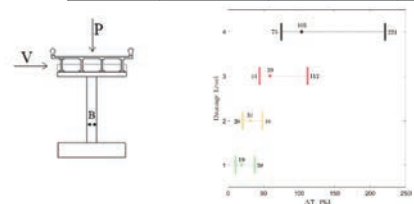


Figure 1: Seismic damage level and natural period elongation relations

International CRP 2021—Category B

Effect of Sparsely Spaced Stirrups on the Seismic Behavior of Reinforced Concrete Vertical Structural Elements

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

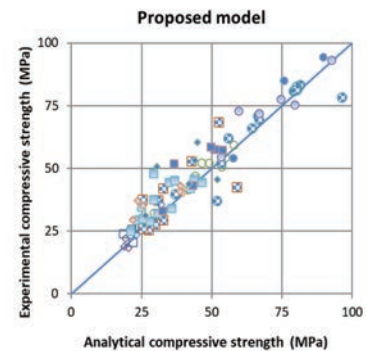
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

This project aimed to further explore the potential of using fiber reinforced polymer (FRP) jackets to counterbalance the negative effect of inadequate transverse reinforcement on reinforced concrete (RC) columns, and more particularly on the prevention of buckling of the longitudinal rebars. The objectives of the project included the assessment of existing design models for the resistance of substandard RC columns.

- Results -

The potential of retrofitting RC columns with buckled longitudinal reinforcement by application of fiber reinforced polymer (FRP) jackets seems to be a promising technique to enhance the seismic performance of RC columns, as demonstrated by experimental studies in the literature. In order to assess the seismic performance of RC vertical elements, with different layouts of transverse reinforcement, which are strengthened through FRP jackets, it is essential to accurately estimate the axial strength of such RC columns. To this end, experimental results from the literature for FRP-confined RC columns, with different geometrical and reinforcement characteristics, have been assembled and applied to evaluate the predictive capacity of 7 existing design models. It was concluded that Eurocode 8-1 (EN1998-1) provisions lead to generally safe and reliable results, and hence are recommended to use.



Moretti M.L et al. 2021. Axial strength estimation of reinforced concrete columns confined through fiber reinforced polymer (FRP) jacketing. Journal of Multidisciplinary Engineering Science, Volume 8, Issue 4.

International CRP 2021—Category B

Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal

Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey

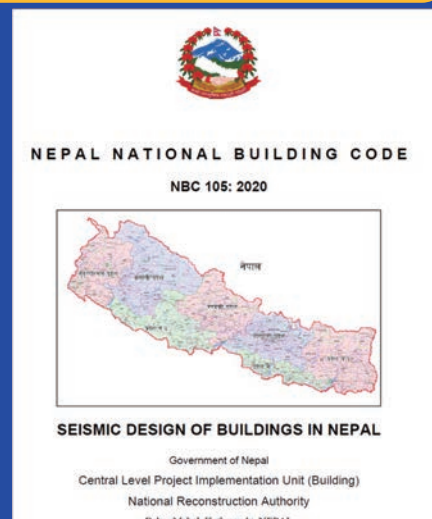
MSL Faculties: Susumu Kono

- 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.



国際研究B(2021年度)

「Transport properties of Zn₃N₂ investigated by ionic liquid gate electric-double-layer transistors」

研究代表者：Qun Zhang (Fudan university) 共同研究対応教員：井手啓介

— 研究目的 —

Zn₃N₂ shows high electron mobility >100 cm²V⁻¹s⁻¹ in polycrystalline phase, which endows it with high potential as an active material for transistor devices. In this study, we have fabricated ionic liquid gated electric-double-layer transistors (EDLTs) to investigate the transport properties of Zn₃N₂ and exhibit its true potential as an active material for thin-film transistors.

— 研究成果・効果 —

The output curves of a typical Zn₃N₂ EDLT with Ti/Au contacts are shown in Fig. 1. The transfer curve measured at 210 K shows an optimum saturation mobility of 46.6 cm²V⁻¹s⁻¹, a threshold voltage of 0.07 V, an on/off current ratio of 10⁶, and a subthreshold swing of 0.17 V·dec⁻¹. The temperature dependence of channel sheet electron density under different gate voltages was also investigated. It is estimated that a sheet electron density of 1.85 × 10¹³ cm⁻² is accumulated when a V_g = +2.5 V is applied at 210 K. The results indicate that Zn₃N₂ is a promising high-mobility active material for future electronics applications.

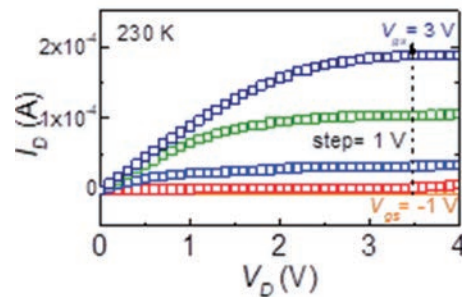


Fig. 1 Typical output curves of Zn₃N₂ EDLT measured at 230 K.

International CRP 2021 – Category B

Development of New Reinforced Concrete Wall System

Project Coordinator Name: Rafik Taleb (University of Edinburgh)

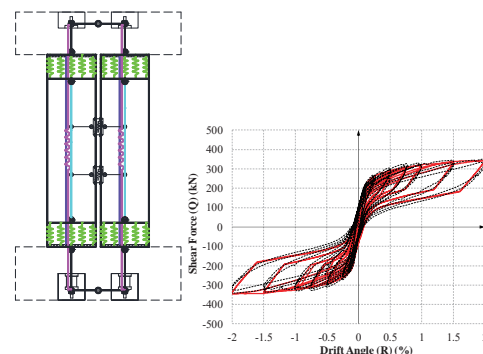
MSL Faculties: Taku OBARA

- Aims of Research -

This research aims to evaluate a multi-spring model in predicting the load-deformation curves and the damage of the tested rocking concrete walls. The numerical model is able to evaluate the timing and determining factors of each damage limit state of the rocking concrete wall with dampers and without dampers.

- Results -

Numerical analysis was conducted to reproduce the limit states and damage conditions for the hybrid rocking wall. Shear force - drift angle relation was well simulated with the multi-spring model by using a spring element length of l_p equal to 0.5 times wall length. Residual drift angle, strain condition of the concrete, and PT rod force were simulated numerically with good accuracy until R=2.00%. Damage conditions and limit states for the hybrid rocking wall were simulated numerically and the drift angle of each limit state was well-simulated. Limit state controlling factors in the experiment were also reproduced by the numerical model.



International CRP 2021 – Category B

Exploring origin of spin reorientation transition in RE-TM oxides

Project Coordinator Name : Tanusri Saha-Dasgupta

MSL Faculty: Hena Das

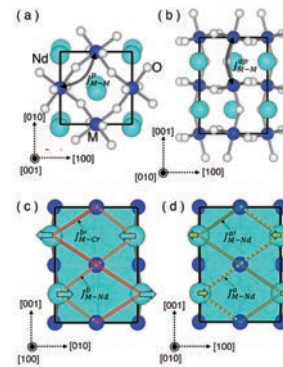
- Aims of Research -

To provide microscopic understanding of complex magnetic behavior arising due to interplay of rare-earth and transition metal magnetism.

- Results -

Interplay of transition metal and rare-earth Hybridization and single-ion anisotropy drives the observed spin-reorientation transition in Specific RE-TM oxide, NdCrO3.

A yet unreported C-type antiferromagnetism Is found in Nd sublattice, throwing debate on cooperative ordering of Nd spins.



International CRP 2021 – Category B

Development of self-centering earthquake resilient friction damper

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 self-centering friction 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 novel self-centering damper named SCFD is proposed. SCFD uses the conical and flat friction surfaces and PT tendons to provide self-centering capability when the SCFD is subjected to translation deformations in all directions. Detailed mechanisms and design equations for SCFD have been derived. The response of the SCFD is verified using cyclic component tests. The results show that the proposed equation matches well with the experimental results. The results show that SCFD can be easily tuned to achieve different hysteresis shapes with stable energy dissipations.

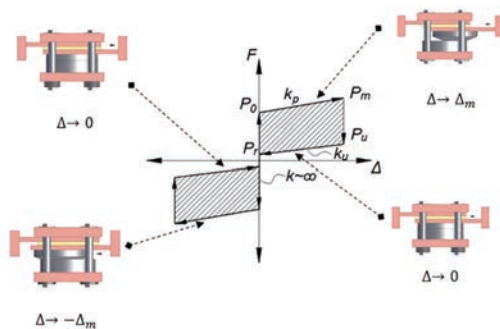


Figure 1: Concept of SCFD

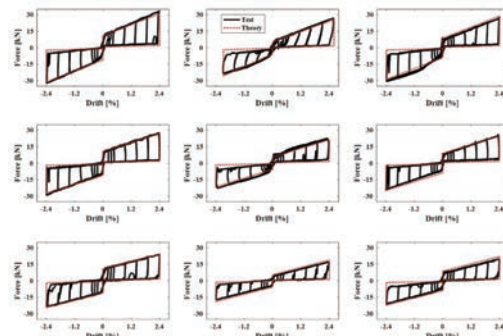


Figure 2: Force-deformation response of HSF

International CRP 2021 – Category B

GaN catalysts synthesized through the pyrolysis of gallium and melamine and their applications in methane conversion

Project Coordinator Name : Yu-Chuan Lin (National Cheng Kung University)

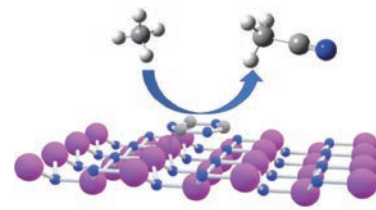
MSL Faculties: Keigo Kamata

- Aims of Research -

The anaerobic conversion of methane to acetonitrile (AcCN) using GaN catalysts synthesized through the solid-state pyrolysis of gallium nitrate hydrate and melamine was investigated. The as-synthesized GaN catalysts had higher porosities, lower crystallinities, and better activities in methane conversion than those of the commercial GaN.

- Results -

The anaerobic conversion of methane to acetonitrile (AcCN) using GaN catalysts synthesized through the solid-state pyrolysis of gallium nitrate hydrate and melamine was investigated. A series of GaN catalysts (unsupported GaN, 50 wt% GaN/SiO₂, and 5 wt% GaN/SiO₂) were prepared, and their physicochemical properties were analyzed. The as-synthesized GaN catalysts had higher porosities, lower crystallinities, and better activities than those of the commercial GaN. Among tested catalysts, 5 wt% GaN/SiO₂ displayed the highest methane conversion rate and AcCN productivity at 700 °C. Residual carbonaceous and nitrogen species, such as sp²-N (N = C) and cyano-N (NC), are likely to participate in the transformation of methane to AcCN.



Methane conversion to acetonitrile by surface CN containing GaN

International CRP 2021 – Category B

Energy behavior of reinforced concrete shear walls

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

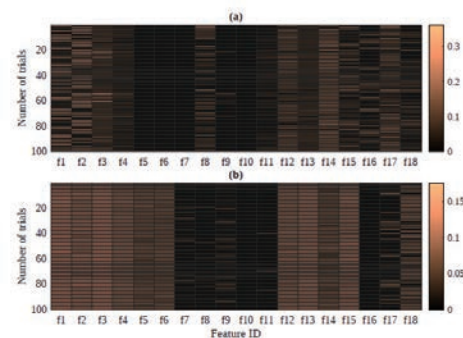
MSL Faculties : Susumu Kono

- 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

International CRP 2021 – Category B

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

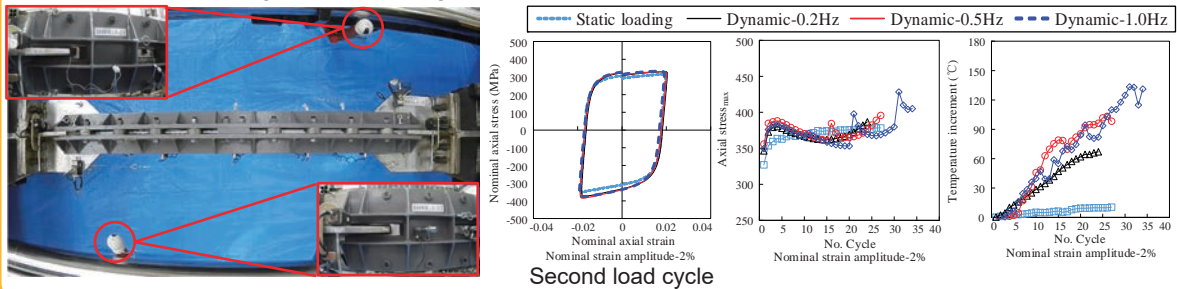
MSL Faculties: Shoichi Kishiki

- Aims of Research -

We aim to obtain reliable test data by performing quasi-static loading and dynamic loading tests on the geometrically identical BRBs, which provides data support for the calibration of the one-dimensional rheological model proposed before. Specially designed all-steel assembled BRBs were used so that the core can be visually inspected and temperature of the core directly measured.

- Results -

Eleven geometrically identical BRBs were subjected to either dynamic or quasi-static uniaxial loading until the core plates fractured. The results show that higher strain rate resulted in higher peak axial force, higher compression overstrength factor and higher temperature of core plate.



Web page: <http://qu-zhe.net/>

International CRP 2021 – Category B

All Solid State Thin Films for Solid Oxide Fuel Cell

Project Coordinator Name: Zhipeng Li

MSL Faculties: Shintaro Yasui

- Aims of Research -

A 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.

- Results -

In this work, we investigated possibilities of synthesizing all solid state thin film 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.

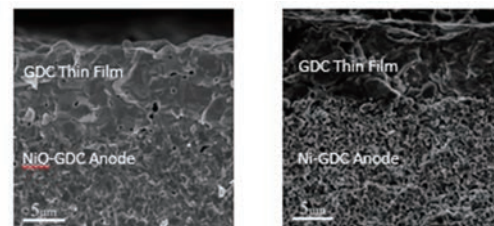


Fig. Gd doped ceria thin film deposited on Ni-GDC Anode substrate.

一般研究B(2021年度)

「第一原理計算によるCsNdNb₂O₇における強誘電スイッチングパスの探索」

研究代表者：赤松寛文(九州大学)

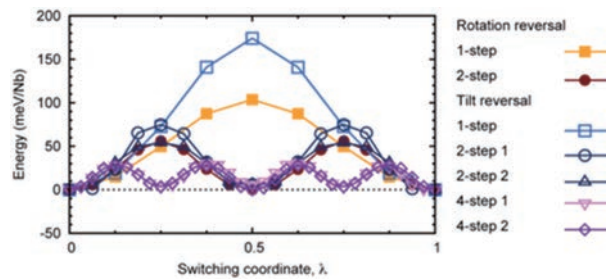
共同研究対応教員：大場史康

— 研究目的 —

本研究では、第一原理計算を用いて、ハイブリッド間接型強誘電体 Dion-Jacobson(DJ)型CsNdNb₂O₇における強誘電スイッチング機構を明らかにし、ハイブリッド間接型強誘電体の誘電特性を改良する指針を得ることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

第一原理格子力学計算により得られた空間群 P2₁am、Pbcm、Cc2m、Pnam、I2cmに属する構造の計64種類のドメインバリエーションを経由構造とする分極反転パスを探索した。最もエネルギー障壁の低い分極反転パス(4-step 2)では、P2₁am→Cc2m→Pb2₁m→C2cm→P2₁amと4ステップで構造が変化し、分極が反転した。このパスでは、層と並行な方向への八面体チルトが90度ずつ、上下の層で交互に回転する。RP型Ca₃Ti₂O₇と比較してエネルギー障壁は小さいことが明らかになった。これはDJ型CsNdNb₂O₇が、RP型よりも低い抗電場を示した理由の一つであると考えられる。



一般研究B(2021年度)

「軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価」

研究代表者：浅田勇人(芝浦工業大学)

共同研究対応教員：吉敷祥一

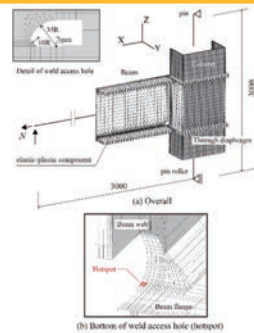
— 研究目的 —

曲げと同時に軸方向力を作用させた梁端接合部の載荷実験および数値解析(FEA)を通じて、その現実的な性能を実証し、その結果から、軸方向力の影響を陽に考慮した設計法を構築することを目的とする。具体的には軸方向力を考慮した最大曲げ耐力を明らかにするとともに、塑性変形能力を確保する観点から、梁端接合部に許容できる軸方向力(軸力比)の限界値を明確にする。

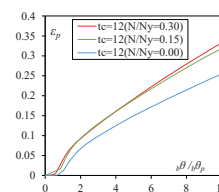
— 研究成果・効果 —

本年度は載荷実験に対応した有限要素解析モデルを製作し、梁の引張軸力および柱の鋼管厚が破壊起点位置の相当塑性歪に与える影響を検討した。

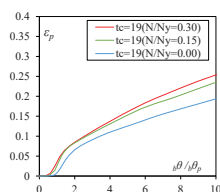
解析結果より、同一の軸力比であっても、梁が接合される柱の鋼管厚によって破壊起点位置(HotSpot)の歪集中の程度に違いがあり、塑性変形能力を確保する上で、鋼管厚に応じた軸力比制限の必要性が示された。



解析モデルと破壊起点位置



鋼管厚12mm



鋼管厚19mm

相当塑性歪と梁の塑性率の関係

一般研究B(2021年度)

「非結合軌道を有する新規半導体の探索と物性」

研究代表者：飯村壮史(物質・材料研究機構)

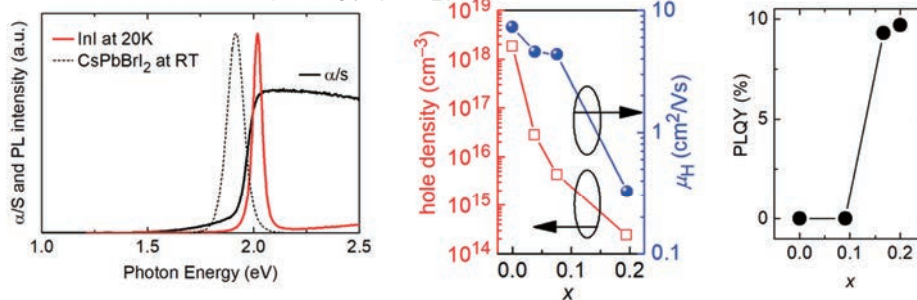
共同研究対応教員：平松秀典

一 研究目的 一

ダイヤモンド型構造を有する半導体を用いた発光ダイオード(LED)は、緑色波長域において発光量子効率が低下する“グリーンギャップ問題”や赤外域のバンドギャップを得るために毒性元素の利用が必須等の問題を抱えている。本研究では、結晶軌道の非結合化に着目し、伝導帯および価電子帯のエネルギー準位を制御することにより、ダイヤモンド型半導体にはない新たな機能を示す新規半導体材料の設計、合成、物性解明に取り組む。

一 研究成果・効果 一

ヨウ化インジウムおよびヨウ化亜鉛銅の半導体特性を評価



新規LED向け半導体創製を目的としてInIおよびCu_{1-2x}Zn_xIの第一原理計算による電子物性の評価と固相法による試料合成および物性評価を行った。InIは20Kで2eVにピーク中心を持つシャープなバンド端発光が、Cu_{1-2x}Zn_xIはZnドーピング量を増やすに従いPLQYが10%ほどの赤色発光が観測された。

発表論文：

Tsuji, M.; Iimura, S.; Kim, J.; Hosono, H. Hole concentration reduction in CuI with Zn substitution and its mechanism: toward Device application, submitted.

一般研究B(2021年度)

「電子誘電体RFe₂O₄の常温電気分極2」

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

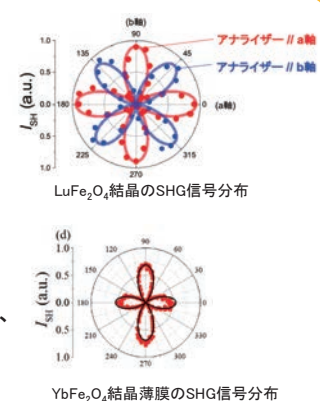
一 研究目的 一

極的な電子分布だけで強誘電体となる電子強誘電体候補のLuFe₂O₄, YbFe₂O₄, YFe₂O₄単結晶試料や単結晶薄膜試料について、常温での自発分極の存在を確定する。電子強誘電体に期待される、電場や磁場などへの交差応答、また超高速、あるいは低エネルギー応答等の特徴的な物性を解明する。

一 研究成果・効果 一

電子強誘電体では、自発電気分極がイオン変位ではなくイオン上の電子の分布だけで現れ、電子交換で分極が反転する新しい強誘電体である。こ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Feイオンが極性電子分布を持つ。我々はこれまで化学当量の優れたYbFe₂O₄の合成に成功し、非線形光学応答(SHG測定)から、常温の電気分極の存在を確定し、電子分布の超格子単位胞がCmの空間群に属することを解明した。今年度はLuFe₂O₄やYFe₂O₄の単結晶、YbFe₂O₄単結晶薄膜も、同様の極性電荷秩序相を持つことを解明した。さらに単結晶薄膜でも電場アニール効果を明らかにした。右図に新たに判明したLuFe₂O₄結晶とYbFe₂O₄薄膜の二次高調波光発生測定データを示す。

21年度は、コロナ禍の移動制限のため、当初予定のPFM実験ができなかったが、郵送ベースで東工大のグループとの共同研究測定を遂行した。今後もこの研究を続け、これまで見出した数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解明を行う。



・学会発表: Electronic Ferroelectricity from the Polar Charge Ordering of RFe₂O₄, N. Ikeda, et al., MRM2021, Dec 16, 横浜パシフィコ

・プレス発表: 室温で結晶内の電子秩序が強誘電性を生み出すことを発見

一般研究B(2021年度)

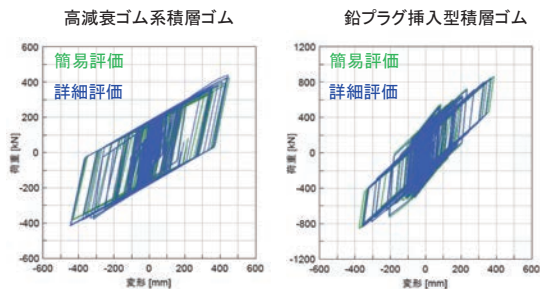
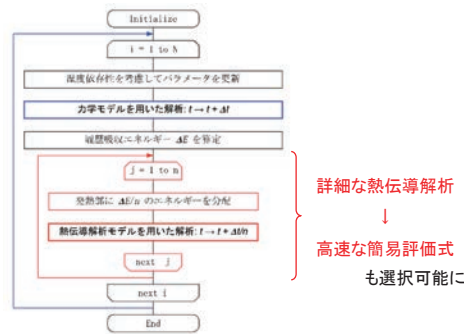
「拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発」

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 —



一般化→単純化された熱・力学連成挙動解析

計算を高速化しつつ、ほぼ同等な応答結果を取得

https://opensees.berkeley.edu/wiki/index.php/MultipleShearSpring_Element
https://opensees.berkeley.edu/wiki/index.php/KikuchiAikenHDR_Material

一般研究B(2021年度)

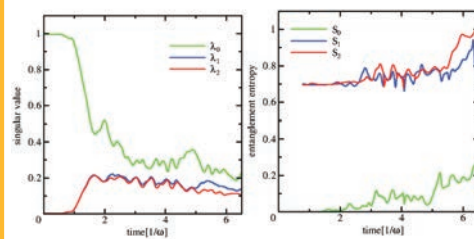
「電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論」

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。各時刻における電子・格子・光子系波動関数についてSchmidt分解の方法によって特徴的な状態を抽出し、量子もつれ生成過程の詳細を明らかにする。

— 研究成果・効果 —



各時刻における特異値 λ_n (左図)およびそれぞれに対応するフォノン間エンタングルメントエントロピー S_n (右図)

Schmidt分解によって量子もつれ生成ダイナミクスを支配する量子状態を抽出し、それぞれの特異ベクトルが生成する量子もつれとそのダイナミクスを数値計算によって調べた。

光照射前の状態が直接的に時間発展することによる量子もつれ生成とは別に、フォノン生成とともに現れる強くもつれた状態が、系全体としてのもつれ生成に重要な役割を果たす。

観測・測定過程の選択によって強くもつれた状態を効率的に抽出することにより、系に貯蔵される量子もつれを増強可能である。

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", J. Phys. Soc. Jpn. 90, 104714 (2021).

K. Ishida and H. Matsueda, "Dynamics of photoinduced entanglement generation between remote electron-phonon systems", J. Phys. Conf. Ser. 2207, 012041 (2022).

一般研究B(2021年度)

「ZnO系希薄磁性半導体へのGdドーピング効果と磁気特性」

研究代表者：一柳優子(横浜国立大学 工学研究院)

共同研究対応教員：川路均

研究目的

本来ZnOはバルクで反磁性を示すが、ナノサイズにすることで磁化が発現する。ZnOはワイドバンドギャップ、高いイオン結合性をもつ。このようなZnOに室温強磁性であるGdをドーピングすることで、磁化の向上を試みた。また、GdはZnに比べてイオン半径が大きいため、ドーピングされたGdがどのように配位するかが重要である。本研究では、Gdドーピング量を0, 3, 5, 10%と変えたZnOを作製し、XAFSによる局所構造解析をした上で、電気・磁気的特性の変化の考察を行うことを目的とした。

研究成果・効果

- ・作製した粒子は単相のウルツ鉱型構造
- ・ナノサイズにすることで酸素欠損を示唆
- ・GdはZnと置換
- ・ナノサイズにすることで
バンドギャップエネルギーが減少
→酸素欠損により電子がドナー準位を形成
- ・ナノ粒子に磁化が発現 &
Gdドーピング量に従い磁化が上昇
→磁気ポーラロンモデル

Table.1 ZnOナノ微粒子のGdドーピングによる特性変化

	粒径 (nm)	Zn-O 間の配位数	E_g (eV)
ZnO std.	-	4.00	3.37
Gd 0% ZnO	16	3.71	2.80
Gd 3% ZnO	16	3.92	2.89
Gd 5% ZnO	17	3.80	2.82
Gd 10% ZnO	17	3.80	2.86

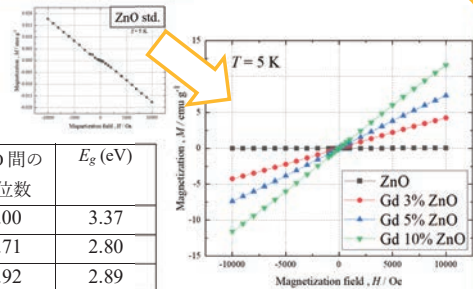


Fig.2 ZnOナノ微粒子のGdドーピング量別磁化曲線

発表論文・関連論文

T. Ide, K. Fujikawa, T. Hashimoto, K. Kanda, A. Aihara, A. Oshima, Y. Ichiyanagi, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 16 (2018) 1

一般研究B(2021年度)

「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」

研究代表者：犬伏徹志(近畿大学)

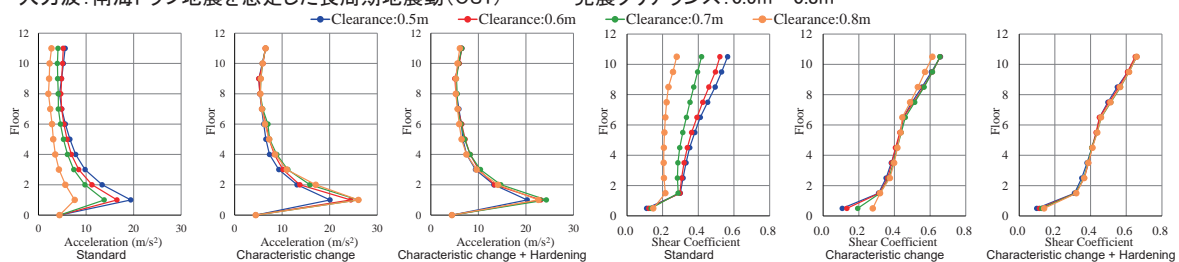
共同研究対応教員：佐藤大樹

研究目的

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。

研究成果・効果

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(LSB)、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(OS1) 免震クリアランス：0.5m~0.8m



10層モデル(LRB+LSB)：入力倍率1.2倍

特性変化が大きい場合はハードニングの影響は小さく、クリアランスが大きいほど応答が大きくなる可能性がある

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

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、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。

一 研究成果・効果 一

- 1)秋田県企業と「モミガラ糖化残渣の肥料化」および「窒素肥料」の開発に取り組み、生育に効果があることを確認した。
- 2)「グルコース⇒HMF」プロセスを上場企業に紹介した。触媒反応装置の開発に参加し知見を提供した。流通法リアクター、筒型濃縮機の実現に寄与した。
- 3)FDCAプロセス開発に参加企業を得た。

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いない、ガラス実験装置の次の小型実験装置が無いという企業が多い。実験補助サービスなども含めプロセスへの関心を高める必要がある。

一般研究B(2021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(近畿大学理工学部応用化学科)

共同研究対応教員：東 正樹

一 研究目的 一

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、異方的な熱膨張挙動を示す $Pb_5(VO_4)_3F$ において、結晶粒の空隙を埋める微細構造効果による負熱膨張特性の向上が起こっているのかを確かめるため、焼結体試料の負熱膨張を測定することを目的とした。

一 研究成果・効果 一

歪みゲージを用いて、490°C、12時間の条件で焼結した $Pb_5(VO_4)_3F$ 焼結体試料の、試料片長さ温度変化を測定した。測定した結果を図に示す。150 K以下での、高温六方晶から低温単斜晶への構造相転移に伴い、負熱膨張が起こっていることが確認された。しかし、格子体積の温度変化から見積もられる線熱膨張係数 α_L が -43 ppm/Kであるのに対して、試料片長さ温度変化から見積もられる線熱膨張係数 α_L は -44 ppm/Kであった。 $Pb_5(VO_4)_3F$ は、c軸長が大きく変化する一方、a,b軸長の変化は大きくないという異方的な熱膨張挙動を示すが、そこから期待される微細構造効果による負熱膨張特性の向上は確認できなかった。微細構造効果には、焼結状態が大きな影響を与えるものと推測される。よって、今後は、焼結条件の再検討および元素置換による負熱膨張動作温度の向上を行っていく。

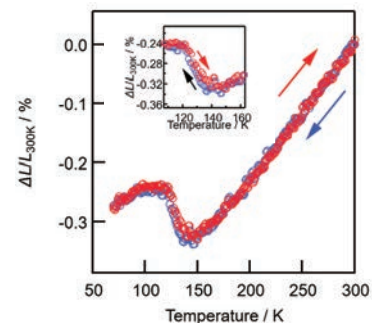


図 $Pb_5(VO_4)_3F$ 焼結体試料の試料片長さ温度変化。

一般研究B (2021年度)

「低温用熱電変換材料候補物質 Ta_4MTe_4 ($M = Si, Mn, Fe, Cr$)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)

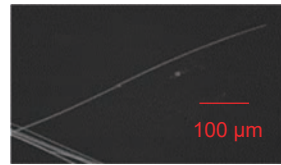
共同研究対応教員：笹川 崇男

— 研究目的 —

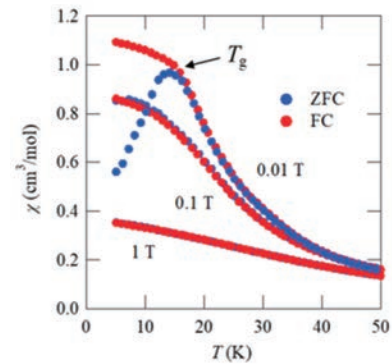
熱電冷却は伝導電子によるヒートポンプであり、次世代の全固体冷却技術として期待される。しかし、従来材料を用いた性能向上が頭打ちであり、現状の実用は特殊用途に留まる。本研究では、様々な遷移金属Mを含む Ta_4MTe_4 と Nb_4MTe_4 の単結晶を合成し、熱電変換性能を評価する。様々な元素の場合の結果を比較検討することにより、 Ta_4SiTe_4 の合成条件の最適化に反映させる。

— 研究成果・効果 —

$Nb_4(M, Si)Te_4$ ($M = Cr, Fe, Co, Ni$)ウイスカー結晶はいずれも、金属的な電気伝導を示した。このうち、 $Nb_4(Co, Si)Te_4$ の磁気抵抗は、磁場に対して直線的に増加する特異なふるまいを示した一方、 $Nb_4(Cr, Si)Te_4$ と $Nb_4(Fe, Si)Te_4$ では負の磁気抵抗が現れた。また、 $Nb_4(Fe, Si)Te_4$ では、右図に示したように $T_g = 15$ Kのスピングラス的な磁化率が観測された。



上図: $Nb_4(Fe, Si)Te_4$ ウイスカー結晶の電子顕微鏡像。
右図: $Nb_4(Fe, Si)Te_4$ ウイスカー結晶の磁化率の温度依存性。 T_g はスピングラス転移温度。



一般研究B (2021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)

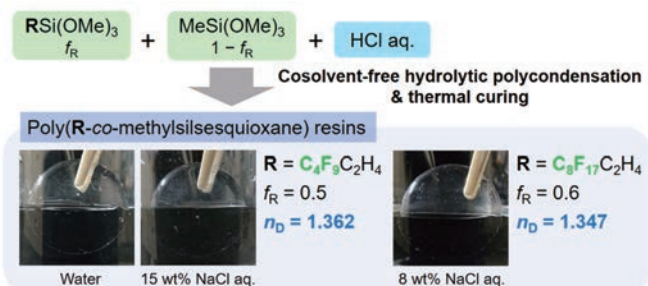
共同研究対応教員：平松秀典

— 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 —

- ケイ素アルコキシドと水のみからシリカ系材料が合成できる無共溶媒法によって、フルオロアルキル基を含む3官能ケイ素アルコキシドから低屈折深紫外透明樹脂の合成に取り組み、波長589nmでの屈折率が~1.35の深紫外透明樹脂の合成に成功した。
- 含塩酸素過剰シリカガラス中にClClO分子に加え、ClOCl分子が存在することを示し、紫外吸収に寄与していることを指摘した。また、 Cl_2 分子から O_2 分子へエネルギー移動が起こることを見出した。



発表論文・関連論文：T. Tsuchiya, Y. Fukuda, K. Kanamura, K. Kajihara, "Low-refractive-index deep-ultraviolet transparent poly(fluoroalkyl-co-methyl-silsesquioxane) resins synthesized by cosolvent-free hydrolytic polycondensation of organotrimethoxysilanes," J. Phys. Chem. B 125, 8238-8242 (2021); L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, I. Bite, M. Leimane, K. Smits, A. Silins, "Optical absorption of excimer laser-induced dichlorine monoxide in silica glass and excitation of singlet oxygen luminescence by energy transfer from chlorine molecules," Phys. Status Solidi A 218, 2100009 (2021)

一般研究B(2021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

研究目的・概要

レーザー変位計の利用により、表題解析法開発の可能性を調べた。デモ機併用により損耗厚さを測定したが、超音波測定法に固有のレーザー損耗厚さは十分薄く、本測定法による被測定材料の表面損耗量が許容範囲内であることを示した。代表的な核融合用構造材料等の高密度エネルギー入射損耗解析が、本超音波法により問題なくできることを示した。さらに同類の変位計により測定可能な透明材料の厚さの極小値の推定ができることを示した。これらの結果、変位計の残り部分の追加調達により、次年度の成果がさらに期待できることが判った。

研究成果・効果

我々は最近、近い将来の核融合炉構造壁候補材料等の厚さ変化をその場測定するために、レーザー誘起超音波測定法の利用を提案している。そこで先ず、同法によるサンプルの厚さ測定を、レーザー技術総合研究所で行った。その際、照射レーザー光による被測定材料の表面損耗が許容範囲内であることを示しておく必要がある。そこで、マルチカラー同軸変位計を新規に調達するための準備を進めた。寸法的に2小モデルの変位計1式をメーカーよりデモ機として借受け、サンプルの表面損耗量を測定した。これらの結果、損耗量は十分少なく、超音波法による厚さ測定が問題なく行えることを示した。更に透明材料の厚さ測定にもマルチカラー同軸変位計が有用であることを示し、来年度に変位計の残りの部分を追加調達できれば、さらなる成果が得られる見通しが立った。研究結果の一部を図に示す。図1は稼働中の変位計計測システム、図2はアルミニウム(放射性ベリリウム代替)の変位計測定結果で、この他にもタングステン、炭化ケイ素、黒鉛等も測定した。

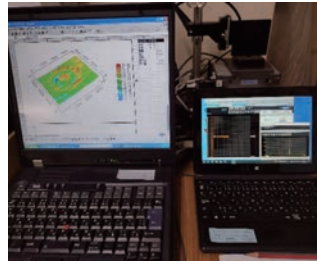


図1 稼働中の変位計計測システム近影

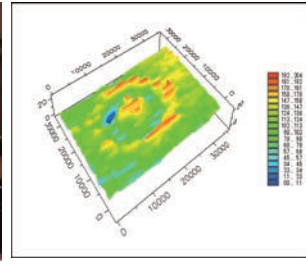


図2 サンプル材料の変位計測定結果例

発表論文：K.Kasuya, O.Kotyaev, Y.Izawa, K.Tokunaga, H.Kawaji : Various laser applications to material thickness measurements, Abstract Book and Proceedings of full text paper, 23rd Symposium on High power laser sources and applications, Prague, Czech, June 20-23, 2022.

一般研究B(2021年度)

「量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索」

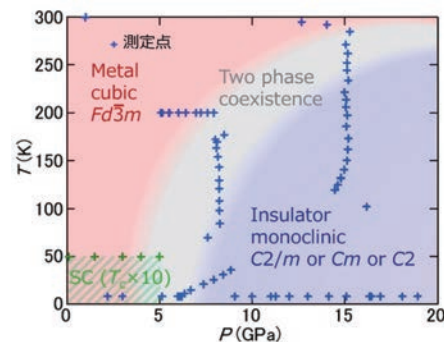
研究代表者：片山 尚幸(名古屋大学大学院工学研究科)
 共同研究対応教員：笹川 崇男

研究目的

低温で金属-非磁性絶縁体転移を示すロジウムスピネル LiRh2O4 において、① 低温で Rh³⁺と Rh⁴⁺の価数分離が生じていること、② Rh⁴⁺間では二量体が形成されていること、③ Rhの価数分離のパターンは Anderson 条件を満たしていること、④ 絶縁体の直上では電荷と量体化の結合した揺らぎが現れていること、を明らかにした。この研究を礎として、超伝導を示すロジウムスピネルの構造物性研究に着手する。CuRh2S4 や CuRh2Se4 は常圧下で超伝導を示すが、圧力下で超伝導-絶縁体転移を生じる。圧力下で LiRh2O4 のような電荷秩序を伴う量体化相が実現していると考えている。この圧力下構造を解き明かし、超伝導が電荷と短距離化した量体化の結合した揺らぎから現れていることを明らかにすることを旨とする。

研究成果・効果

笹川研究室の電気炉を利用した合成により、CuRh2S4の純良粉末試料を得ることに成功した。これを用いて、あいちSR BL5S2において回折実験、Spring-8 BL10XUにおいて高压X線回折実験を行い、常圧と圧力下における構造研究を行った結果、高压下において電荷秩序/量体化相が発達していることを明らかにした。得られた電子相図は右図のようになっている。これは、電荷秩序に隣接して超伝導相が現れるNa0.33V2O5などに代表される圧力相図とは圧力に対する応答が真逆であるという面白い特徴をもつ。また、J-PARC PLANETIにおいて高压下PDF解析実験を行った結果、相転移近傍で短距離秩序が発達している兆候を捉えることに成功した。今後は、短距離秩序と超伝導の絡み合いについて明らかにしていきたい。



発表論文・関連論文：M. Shiomi, NK et al., Phys. Rev. B 105 L041103 (2022).

一般研究B(2021年度)

「強誘電体BaTiO₃の傾斜バンド構造におけるエネルギーシフトの膜厚さ依存性」

研究代表者：狩野 旬(岡山大学)

共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

酸化物強誘電体が発見された当時よりその半導体物性の研究が試みられたが、誘電体は絶縁体であるという認識からあまり注目されることがなかった。我々は放射光を用いた角度分解硬X線光電子分光(AR-HAXPES)により、BaTiO₃薄膜の結晶表面から内面に向かって価電子帯を含む原子軌道がエネルギーシフトするバンド傾斜現象の解明を目指している。

— 研究成果・効果 —

誘電体は、強誘電性の有無に関わらず一般的にキャリア濃度が低い。傾斜バンド構造は放射光源を用いたAR-HAXPESにより観測する。AR-HAXPESはバルク敏感とはいえ、チャージアップを防ぐ手立てが必要である。これらの問題は、平坦性の高い単結晶基板上に下部電極層、誘電体層、上部電極層を連続エピタキシャル成長させることによって解決可能である。幸いにも本課題で用いる物質はどれもペロブスカイト型構造の酸化物であり、パルスレーザー堆積法(PLD)を用いることでナノオーダーの膜厚をもつ積層薄膜構造を作製することに成功した。得られた試料を使ってAR-HAXPES実験を5月下旬にSPring-8にて実施予定である。

発表論文・関連論文：セラミックス 56, 463 (2021)
日本物理学会誌 最近の研究から(掲載決定)

一般研究B(2021年度)

「衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明」

研究代表者：川合伸明(防衛大学校 応用科学群 応用物理学科)

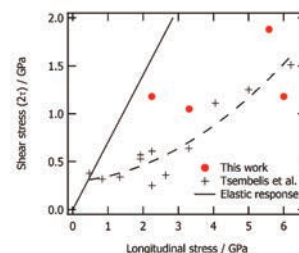
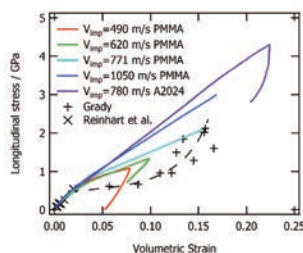
共同研究対応教員：中村一隆

— 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10⁴/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、近年、大型建造物の基礎・柱部材への使用が進んでいる超高強度コンクリートを対象に衝撃荷重に対する圧縮変形挙動およびせん断強度の評価を行った。

— 研究成果・効果 —

- 高速飛翔体の衝突により生じる衝撃応力波を試験体内部に埋め込んだマンガニウムフィルム応力ゲージにより測定
- 測定された応力波伝播プロファイルおよび、衝突方向とそれに垂直な方向との応力差から、衝撃圧縮挙動およびせん断強度を導出



超高強度コンクリートの衝撃応力-圧縮体積ひずみ関係および、衝撃力-内部せん断力関係

- 内部空隙の圧壊強度が、静的圧縮強度(170 MPa)の約3倍(0.5 GPa)に上昇⇒空隙圧壊過程に顕著な荷重速度依存性が存在
- 低衝撃応力ではセメント単体より高いせん断応力を維持できるが、衝撃応力の増加に伴いその差は小さくなる。⇒セメントのせん断強度における圧縮応力依存性の効果により、骨材とセメントの強度差が小さくなったことが原因と考えられる。

一般研究B(2021年度)

「ワイル磁性体候補物質である逆ペロブスカイト型マンガン窒化物における輸送特性の調査」

研究代表者：川口昂彦(静岡大学)

共同研究対応教員：片瀬孝義

一 研究目的 一

本研究では、逆ペロブスカイト型構造を有するマンガン窒化物のひとつである Mn_3SnNi に着目した。本物質はマンガンの磁気モーメントが三角格子を組むことで、磁気フラストレーションを生じることや、理論計算においてワイル点の存在が示唆されていることから、ワイル磁性を発現することが期待されている。ただし、 Mn_3SnNi におけるワイル磁性発現の報告はこれまでにない。一方で、 Mn_3SnNi にBi部分置換を試みた粉末試料において、ワイル磁性を示唆する特異な磁気特性を確認した。これは、スピン軌道相互作用の大きなBiが置換されたことで、伝導に寄与する電子のスピン軌道相互作用が増強されたのではないかと推察している。もしこの試料が確かにワイル磁性体であれば新規磁気デバイスのための新しい材料候補となり得る。そこで、本研究ではその実用化に向けて、 $Mn_3(Sn,Bi)N$ の薄膜化と、そのホール効果の測定を目的とした。

一 研究成果・効果 一

$Mn_3(Sn,Bi)N$ 薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いてMgO(001)基板上に30~60 nm程度の膜厚となるように成膜を行った。700°Cの成膜では、薄膜中に $Mn_3(Sn,Bi)N$ がエピタキシャル成長する様子は確認されたが、単相ではなくMn単体の析出も見られた。また、大気中では薄膜中で次第に劣化していく様子が確認された。これは副相であるMn単体が酸化反応を起こし、同時に $Mn_3(Sn,Bi)N$ も分解・酸化したと考えられる。また、300°Cの成膜では $Mn_3(Sn,Bi)N$ 相の結晶化は見られなかった。一方、500°Cの成膜では、(001)面外配向した単相の $Mn_3(Sn,Bi)N$ エピタキシャル薄膜を得ることに成功した。

単相薄膜の磁化測定を行ったところ、270 K程度での強磁性的な磁気転移を確認した。また250 K以下の低温ではゼロ磁場冷却後測定(ZFC)と磁場中冷却測定(CF)で磁化の大きさに明らかに違いが認められた。これはスピングラスの挙動と呼ばれ、バルク試料でも観測されている。すなわち、薄膜試料でもバルク試料と同様な挙動が観測された。ただし、バルク試料に比べて、薄膜試料では磁気転移温度は低く、飽和磁化はやや大きいことが分かった。この原因の候補として、格子歪が考えられる。実際に、薄膜の面内および面外の格子定数を測定したところ、面内に伸張していることが分かった。すなわち、基板との熱膨張係数差によって薄膜に格子歪が生じ、 $Mn_3(Sn,Bi)N$ 中のMn-Mn距離の変化やカゴメ格子のバランスの崩れが、磁気転移温度や飽和磁化に影響を与えたと考えられる。

さらに、磁気転移温度以下の100 Kにおいてホール効果測定を行ったところ、通常のホール効果は観測されたものの、異常ホール効果は観測されなかった。薄膜表面が酸化した可能性もあるため、その影響も考えられるが、本質的な問題だった場合、これはベリー曲率の影響を受けなかった可能性が高い。理論的解析がまだ及んでいないが、ノンコリニアな磁気三角格子だとしても、スピングラスの挙動を示す温度域では、むしろ異常ホール効果は小さくなってしまう可能性も Mn_3Sn 合金などでは示されている。実際、本研究で得られた $Mn_3(Sn,Bi)N$ 単相薄膜は強磁性的な転移が見られた270 K以上でもM-H測定においてヒステリシスが確認されており、むしろ室温の方が、異常ホール効果が観測される可能性も残されている。本年度の研究では100 K以外のホール効果測定をするまでには至らなかったが、今後の研究で様々な可能性を明らかにしていきたい。

発表論文・関連論文：白井友晴、川口昂彦、坂元尚紀、鈴木久男、脇谷尚樹、第34回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集、2021.9。
白井友晴、川口昂彦、坂元尚紀、鈴木久男、脇谷尚樹、第41回電子材料研究討論会講演予稿集、2021.11。

一般研究B(2021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)

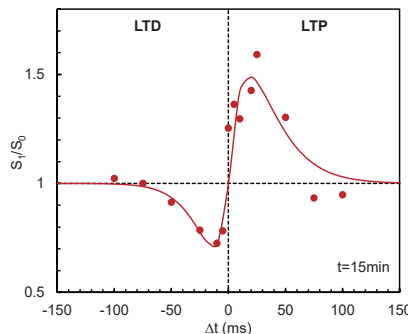
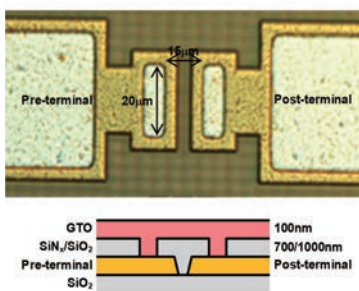
共同研究対応教員：神谷 利夫

一 研究目的 一

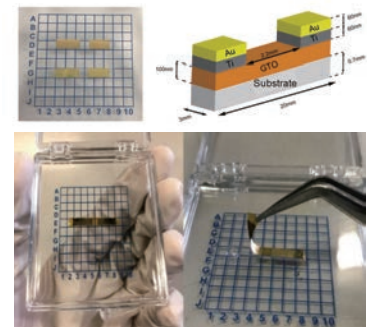
アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と、IGZOのみならずGTOといった新規材料も含め、新規応用提案
メモrista・脳型集積回路・熱電発電素子の研究・試作・評価・発表

一 研究成果・効果 一

AOS薄膜プレーナ型STDPシナプスデバイス



AOS薄膜デバイス
熱電発電素子



発表論文：Y. Ohnishi, Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Crosspoint-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 7, 078003, 2021
Y. Shibayama, Amorphous-Metal-Oxide-Semiconductor Thin-Film Planar-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Synapse Device, IEEE Electron Device Lett. 42, 7, 1014, 2021
M. Kimura, Thermoelectric Generator using Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Device, ICCE 2022

一般研究B(2021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

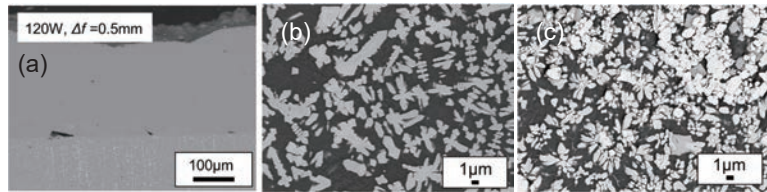
研究目的

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・高靱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。

WC-HEA超硬合金の硬度をWC-Co超硬合金のそれと比較すると、25vol.%WCの場合で380HV程度、また50vol.%WCの場合で300HV程度の顕著な硬度の上昇が得られた。



レーザDEDで積層造形した(a)HEA, (b)HEA-25vol.%WC, (c)HEA-50vol.%WCの微細組織。

	0vol.%WC	25vol.%WC	50vol.%WC
WC-Co超硬合金	170 HV	550 HV	900 HV
WC-HEA超硬合金	200 HV	930 HV	1200 HV

一般研究B(2021年度)

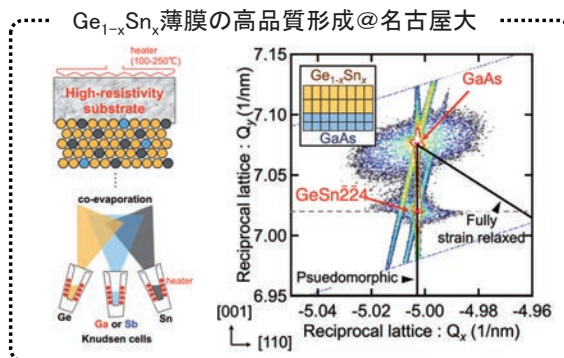
「ゲルマニウムスズ薄膜のフォノドラッグ熱電能に関する研究」

研究代表者：黒澤 昌志 (名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻)
共同研究対応教員：片瀬 貴義

研究目的

IoT社会実現には、メンテナンスフリーなセンサモジュール (即ち、省エネ+創エネ) が必須である。本共同利用研究では、創エネ方法として「熱発電」にフォーカスし、低温物性の理解が進んでいない新しいIV族熱電材料 (ゲルマニウムスズ: $Ge_{1-x}Sn_x$) の基礎物性を実験的に明らかにすることを目的とした。低温物性評価@フロンティア研で明らかとなる知見を結晶成長@名古屋大にフィードバックし、フォノドラッグ熱電能の出現可能性を探求した。

研究成果・効果



高パワーファクター ($30 \mu W cm^{-1} K^{-2}$ @ 室温)、バルクでは観測されない条件下での熱起電力の増大を発見

温度依存性の同時計測
@ 東工大フロンティア研



- ・電気伝導率
- ・キャリア密度
- ・キャリア移動度
- ・熱起電力

一般研究B(2021年度)

「新規ナノコンポジット磁石の探索研究」

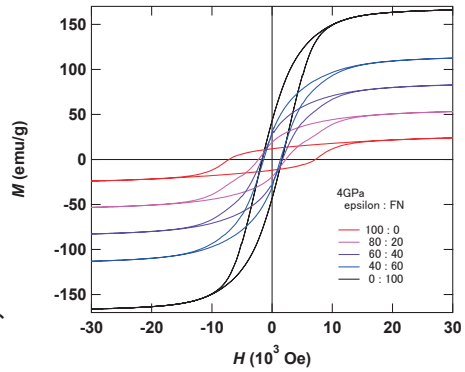
研究代表者：小林 斉也(株式会社Future Materialz)
共同研究対応教員：東 正樹

一 研究目的 一

東教授が構築してきた超高压加圧法を利用し、弊社の独自技術で得られる $Fe_{16}N_2$ 、 $\epsilon-Fe_2O_3$ 粉末を高圧プレスによって、ナノコンポジット成形体化することで、非常に扱いやすい硬質磁石材料が得られるか、その検証を行った。

一 研究成果・効果 一

$Fe_{16}N_2$ 、 $\epsilon-Fe_2O_3$ を100:0~0:100の重量比で混合した粉末を、4GPaでプレスした試料の磁化曲線データを右図に示す。うまくナノコンポジット化した。混合比により、システマティックに磁気特性が変化していることが分かる。つまり、 $\epsilon-Fe_2O_3$ が増えると磁化は小さいが保磁力が大きくなる傾向、 $Fe_{16}N_2$ が増えると磁化が大きくなる傾向が明らかである。磁化については、組成量により直線的に変化していた。一方、保磁力は $Fe_{16}N_2$ が増えると「一気に」小さくなっていった。この「一気に」という部分には実はからくりがある。 $\epsilon-Fe_2O_3$ の結晶密度は $5.12g/cm^3$ 、 $Fe_{16}N_2$ のそれは $7.44g/cm^3$ であり、 $Fe_{16}N_2$ は $\epsilon-Fe_2O_3$ の1.45倍もの密度を持っているので、 $Fe_{16}N_2$ を $\epsilon-Fe_2O_3$ 100%から増やす組成にすると、実は体積当たりの $Fe_{16}N_2$ 量は想定以上に増えている。このため「一気に」という感覚のデータとなっている。今後は、 $\epsilon-Fe_2O_3$ -rich組成部分で、重量比を細かく振って、その変化を再度確認する必要がある。



関連新聞発表：化学工業日報 2022年1月12日 「窒化鉄系磁石材料 実用化へ レアアースフリー訴求」

一般研究B(2021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」

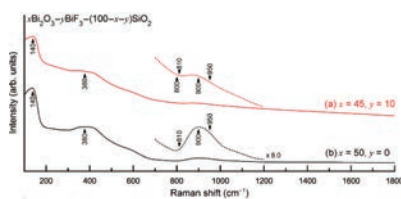
研究代表者：斎藤 全(愛媛大学 大学院理工学研究科)
共同研究対応教員：平松 秀典 教授

一 研究目的 一

偏光制御用光学素子としての高屈折率性・低光弾性を有する鉛フリー透明酸化物ガラスの構造解析を実施した。高電子分極性カチオン周囲の局所構造情報とガラスネットワークの特徴を抽出し、得られた知見を電気伝導性酸化物ガラス探索に活かすことを目的とした。

一 研究成果・効果 一

顕微ラマン散乱分光によるフッ素をドーブした $Bi_2O_3-SiO_2$ および $Bi_2O_3-B_2O_3$ ガラスのネットワークを調査した。

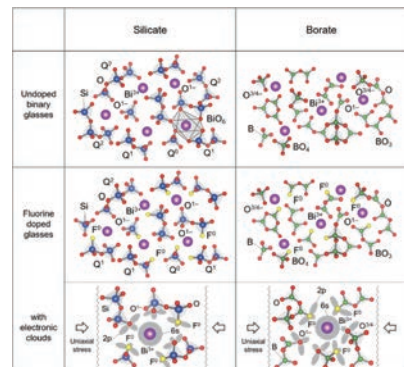


フッ素アンドープ(上)およびドーブ(下)ビスマス酸化物ガラスのラマン散乱スペクトル。

フッ素をドーブすると光学バンドギャップが増加して無色透明な試料が得られる。



フッ素ドーブによって高電子分極カチオン(Bi^{3+})が分散した高屈折率・低光弾性ガラス構造が実現される。



発表論文：K. Hayashi, T. Shimizu, S. Matsuishi, H. Hiramatsu, A. Saitoh, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 33, 2242 (2022).

一般研究B(2021年度)

「縁端距離の違いによる山形鋼筋かい接合部の最大耐力に関する载荷実験」

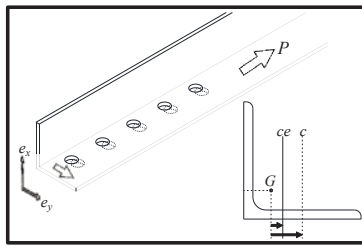
研究代表者：薩川恵一(愛知工業大学)

共同研究対応教員：吉敷祥一

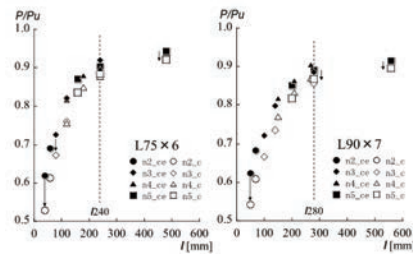
— 研究目的 —

本研究では山形鋼断面の中立軸位置と軸力方向の作用軸位置との縁端距離に着目し、縁端距離の違いが接合部耐力へ及ぼす影響について検証する。

— 研究成果・効果 —



研究概要



実験結果

本研究では面外偏心量に着目し、偏心量の大きさが接合部耐力へ及ぼす影響を追加検証した。継手長さが短いときは面外偏心量の違いは最大引張耐力に大きく影響することがわかった。

一般研究B(2021年度)

「 α -Tiにおける粒界構造と固溶酸素拡散の第一原理計算」

研究代表者：設楽 一希(大阪大学 接合科学研究所)

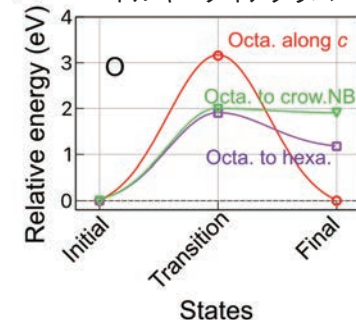
共同研究対応教員：熊谷 悠

— 研究目的 —

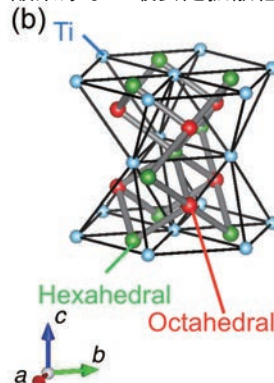
金属中の微量軽元素は実験では検出、分析が困難であることが多く、粉末冶金プロセスの設計においては軽元素のTi格子内や界面での拡散挙動の理解が望まれている。本研究では、プロセス設計に必要な不可欠な酸素原子の拡散挙動を第一原理計算により原子レベルで明らかにし、優れた機械特性を有する軽元素固溶型Ti合金の設計指針を得ることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

(a) 酸素原子の各拡散経路でのエネルギーダイアグラム



(b) 酸素原子の最安定拡散経路



α -Ti結晶中の酸素原子の拡散機構を解明

- ・ 遷移エネルギーは約1.9 eV
- ・ 八面体孔サイトから六面体孔もしくはNon-basal crowdionサイトを經由して長距離拡散

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

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、地盤との動的相互作用を考慮した建築物(SRモデル)に対して、同等の応答が得られる基礎固定系建築物の減衰定数を抽出する手法として、応答せん断力係数から算出する一致係数を提案し、その一致係数が最大となる時の各種建築物の減衰定数の傾向について、内部粘性減衰を剛性比例型減衰とした場合の検討を行う。さらに、地盤との動的相互作用を考慮した建築物の応答加速度時刻歴を用いて、部分空間法によるシミュレーションにより、減衰定数のシステム同定を行い、一致係数が高くなる減衰定数と比較検討する。

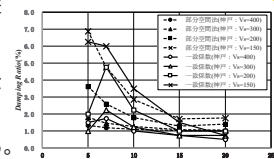
一 研究成果・効果 一

部分空間法によるシミュレーション手順について、まず、SRモデルの時刻歴応答解析を行い、上部構造の全ての質点における加速度応答時刻歴を算出する。次に、入力データを地動加速度時刻歴、出力データを全ての質点の加速度応答時刻歴とした場合、最下階・中間階・最上階の3質点を用いた場合、最上階のみの場合の3ケースについて、部分空間法により基礎固定系モデルにおける等価固有周期ならびに等価減衰定数を同定を行い、比較検討する。

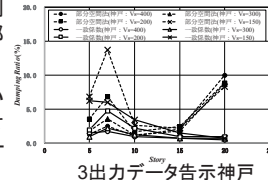
全出力データを用いることができれば、階数や地盤のせん断波速度に関わらず、精度よく同定できる。

出力数を減らした場合、低層建物においては、ある程度、精度よく推定できていることがわかる。しかし、階数が高くなるにつれて、減衰定数を過大評価しており、危険側の傾向になっている。さらに、地盤のせん断波速度Vsが小さくなると、部分空間法による等価減衰定数は、大きく算定される。

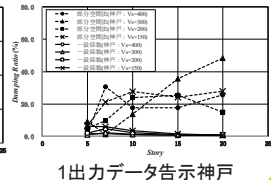
最上階のみのデータを用いた場合、5層の建物は精度よく同定できているが、7層以上の建物になると、減衰定数は大きく算出される。また、せん断波速度の違いによるばらつきも大きくなる。減衰定数の値も、他ケースと比較して、大きな値となっており、過大評価していることがわかった。



全出力データ告示神戸



3出力データ告示神戸



1出力データ告示神戸

一般研究B(2021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)

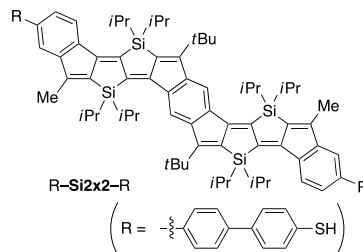
共同研究対応教員：真島 豊

一 研究目的 一

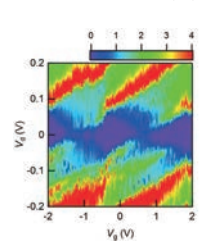
単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスを構築するには、このような条件下で安定なπ共有有機化合物の開発・利用が必要である。本共同研究では、代表者が開発した新しい有機合成手法によって精密に構造制御された新規π共役化合物を用いた単分子電子デバイスを作製し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。

一 研究成果・効果 一

デバイス作製に用いる化合物として、今年度はとくにケイ素架橋π共役化合物Si₂x₂を中心に検討し、その両端に剛直なビフェニル部位をもたせた分子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。その結果、分子が電極の片側に吸着したデバイスが単電子トランジスタとして有効に機能することを見出した。一方、同分子が電極間を架橋したデバイスの動作については、更なる改善が必要であることもわかり、π共役分子と電極を繋ぐ両側のリンカーとして剛直かつ非対称な構造を新たに設計し、その合成およびデバイス作製と機能評価を行う予定である。



Experimental 2D dI/dV_3 (nS)



一般研究B(2021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」

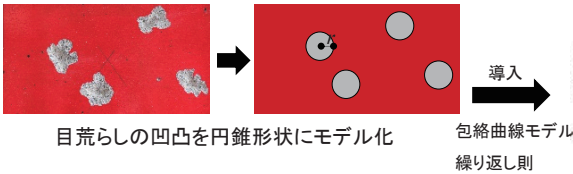
研究代表者：高瀬 裕也(室蘭工業大学)
共同研究対応教員：西村 康志郎

一 研究目的 一

既存構造物の耐震補強では、あと施工アンカーとチップングによる目荒らしによって、新設部材が既存部材に接合される。しかし、組み合わせ応力を受ける接合部の挙動を、定量的に評価した研究例は見当たらない。2020年度までに、付着特性を考慮したアンカー筋のダウエルモデル¹⁾を構築しているため、本研究では、目荒らしとアンカー筋による接合部に組み合わせ応力を与える実験を行って、荷重変位曲線のモデル化の構築を目的とする。

一 研究成果・効果 一

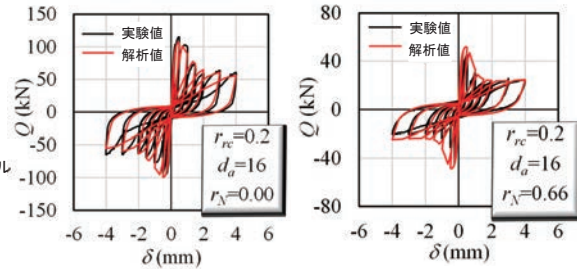
チップングによる目荒らし



軸力を考慮した目荒らしのせん断強度式

$$\tau_{rc} = \left(\frac{r_{rc} D_{max}}{\sqrt{50\pi}} f_c^{0.4} + 0.5 \right) (1 - 0.85c)$$

τ_{rc} : 最大せん断応力, r_{rc} : 目荒らし面積比, f_c : コンクリート圧縮強度, D_{max} : 最大深さ, c : 圧縮応力または引張応力比



提案強度式を用い、さらに包絡曲線モデル²⁾と繰り返し則を導入して目荒らしの挙動を再現し、ダウエルモデル¹⁾と累加することで、組み合わせ応力を受ける接合部の挙動を良好に再現できた。本成果は、耐震補強接合部の合理的で効率的な設計法の構築に寄与できるものと期待される。

発表論文・関連論文：1) Matsunaga, K., Takase, Y. and Abe, T.: Modeling of dowel action for cast-in and post-installed anchors considering bond property, Engineering Structures, Vol.245, Article Number:112773, 2021.10, 2) 山田太蔵, 高瀬裕也, 阿部隆英: 目荒らしとあと施工アンカーを併用した耐震補強接合部の組み合わせ応力下における力学挙動, コンクリート工学論文集, Vol. 33, pp.33-42, 2022.5 (掲載決定)

一般研究B(2021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

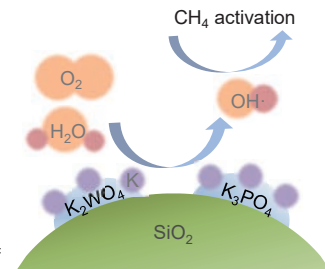
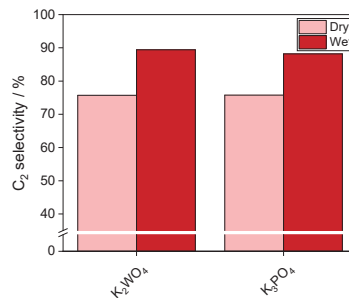
一 研究目的 一

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。

一 研究成果・効果 一

新規アルカリ金属塩触媒の探索

メタン選択酸化反応用触媒にはアルカリ金属タングステン酸塩が頻りに用いられる。今回、リン酸塩でもタングステン酸塩と同様の高い選択性が得られることが明らかになった。特にH₂Oが共存するときに高い選択性を示し、アルカリ金属カチオンがOHラジカルを経由した高選択的な酸化反応の中心的な役割を果たしている可能性が示唆される。



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

一般研究B(2021年度)

「材料組織型負熱膨張材料における構造と負熱膨張機能の相関解明」

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

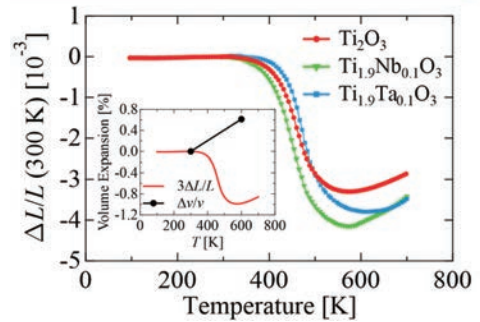
一 研究目的 一

研究代表者が開発したルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 や $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ といった材料組織効果型負熱膨張材料における、負熱膨張と構造の相関を詳細に調べるとともに、新規材料の探索を行う。これにより、電子デバイをはじめ、産業の広い分野に存在する熱膨張制御の強い要望に応える。結晶学的なユニット・セルの熱膨張が正でも、十分大きな材料組織効果がある場合にバルク体が負熱膨張を示すかを、 Ti_2O_3 を例に検証する。

一 研究成果・効果 一

Ti_2O_3 セラミック焼結体で大きな負熱膨張を観測[1]

- ・絶縁体-金属転移と関係
310-570 Kにおいて線膨張係数 $\alpha_L = -12$ ppm/K
- ・結晶学的ユニット・セルは正の熱膨張 ($\alpha_L = +7$ ppm/K)
ユニット・セルは顕著な違方的な熱変形
➡ 材料組織効果のみによるバルクの負熱膨張発現



$\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M: Nb, Ta) 焼結体の線膨張 $\Delta L/L$ [1]. 基準温度: 300 K. 昇温過程で測定された。

Ca_2RuO_4 における電子軌道の役割[2]

- ・負熱膨張に対する電子軌道の役割を詳細に検証

成果の論文発表:

[1] Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka, Appl. Phys. Lett. 119, 171901 (2021).

[2] L. Hu, Y. C. Zhu, Y. W. Fang, M. Fukuda, T. Nishikubo, Z. Pan, Y. Sakai, S. Kawaguchi, H. Das, A. Machida, T. Watanuki, S. Mori, K. Takenaka, and M. Azuma, Chem. Mater. 33, 7665 (2021).

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

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、数値解析や既往の設計式などを用いた検討に基づいて、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。

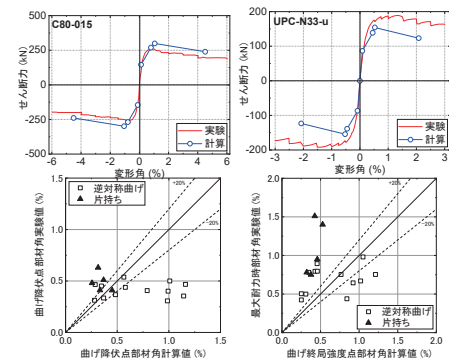
一 研究成果・効果 一

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」に示される、ボンドPC部材を対象とした骨格曲線の特性点評価法を準用



既往のアンボンドPCaPC柱試験体の実験結果(18体)を用いて、評価式の精度を検証

- ・第二折れ点(曲げ降伏): 逆対称曲げ試験体では過大評価傾向、片持ち試験体では大幅に過小評価
- ・第三折れ点(曲げ終局): 全体的に過小評価傾向、特に片持ち試験体では大幅に過小評価
- ・第四折れ点(安全限界): 全体的に過小評価傾向



関連文献: 日本建築学会大会パネルディスカッション資料(PC構造), 2021

一般研究B(2021年度)

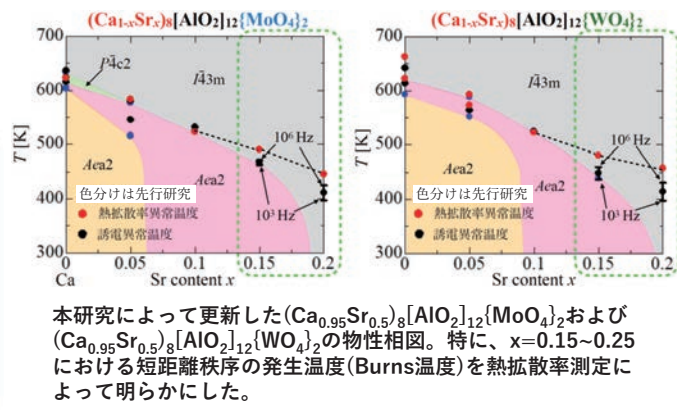
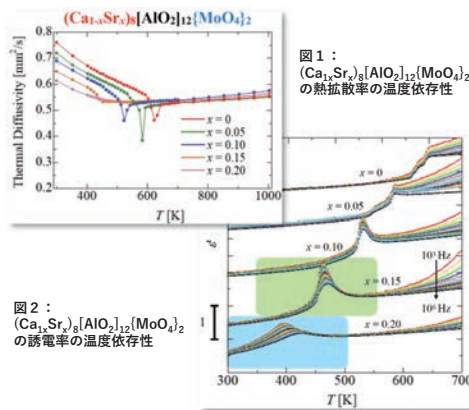
充填ゼオライト型化合物における新規強誘電・圧電材料の開発

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

研究目的

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ゾーダライト型の充填ゼオライト型酸化物に着目し、優れた誘電・圧電特性を備えた新規材料の開発に取り組む。

研究成果・効果



一般研究B(2021年度)

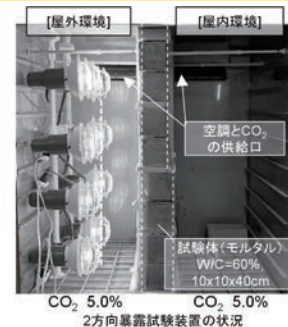
「実構造部材を想定した2面同時暴露による鉄筋コンクリート部材の劣化挙動の把握」

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：吉数祥一

研究目的

建築物の実使用状態に近い室内外を想定した2面暴露の促進劣化試験方法を提案し、内外壁面での中性化の進行の挙動と、その後の鉄筋腐食性状について、部材内部の温度・含水率が非正常である場合について検討し、従来の定常状態での試験法と結果の有効範囲と限界について明らかにする。

研究成果・効果



実際の建築物の壁面では、室内外面でそれぞれ異なる温湿度となり、さらにこれが年間・一日を通して変化するような環境に曝されることになる。本研究では、このような壁面の状況を右図のようにモデル化して再現できる装置を作製した。従来通りの試験体全体を一定の環境に暴露する方法では、室内側の中性化による劣化については夏季と冬季の温湿度差の影響の評価が難しいケースが存在することを実験的に示した。これにより、従来の試験方法では見つけることが出来ない、不具合や劣化の生じる条件を明らかとし、部材構成と使用環境を考慮した新しい材料の性能の基準や耐久性評価システムを構築し、各使用状態に応じた塗膜・含侵系の鉄筋コンクリートの保護仕上工法と材料の開発を行う。

投稿した関連の論文

- 塚越 雅幸, 船坂 健介, 上田 隆雄, 室内外を想定した2方向からの異なる温湿度の作用が外断熱が施工されたモルタルの中性化および内部の鉄筋腐食に及ぼす影響 日本建築学会構造系論文集, vol.86, No.783, pp.686-695, 2021年5月
- 野崎 一磨, 塚越 雅幸, 上田 隆雄, 本田 悟, 室内外2方向への暴露下での外断熱・防水を有するモルタル中の鉄筋腐食性状, コンクリート工学会年次論文集, vol.43, No.1, pp.437-442, 2021年6月

一般研究B(2021年度)

「誘電体界面の導入による超高出力リチウムイオン電池の開発」

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

— 研究目的 —

これまで誘電体界面を介した高速電荷移動経路を特定し、誘電体-活物質-電解質の三相界面(TPI)密度が一つの重要な構造パラメータとなることを明らかにした。本年度は、粒径が小さく分散性に優れた誘電体ナノキューブを用いてTPI密度を増大させ、更なる電池出力特性の改善を目指した。

— 研究成果・効果 —

図1は最適熱処理600°Cにおける、従来sol-gel方で作製したBTO、およびナノキューブBTO(NC-BTO)における10C容量保持率のTPI密度依存性である。Sol-gel BTOでは、TPI密度 $4.5 \times 10^6 \mu\text{m}/\text{mm}^2$ においてレート特性は極大となり、それ以上のTPI密度では悪化に転じた。一方、BTO-NCではTPI密度の増大に伴い、レート特性は単調に向上した。同程度のTPI密度($\sim 10^7 \mu\text{m}/\text{mm}^2$)で比較すると、BTO-NCの容量保持率はsol-gel BTOの約1.6倍であった。この時、BTO-NCのLCO表面被覆率は20%以下であったのに対し、Sol-gel BTOにおいては被覆率が80%近くであった。

図2に示すように、Sol-gelにおいては、TPI近傍で充放電反応に寄与できない不活性Liが多く残存する領域(デッドレイヤー)が存在している一方、BTO-NCにおいては、Redox反応に寄与するLi量に対して供給されるTPIが十分多く、LiデッドレイヤーがSol-gelに比べて大幅に低減できていることが特性改善の要因と推定した。

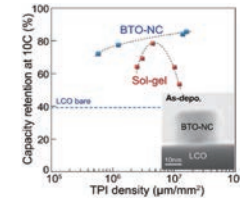


図1 BTO-NCおよびsol-gel BTOにおける10C容量保持率のTPI密度依存性

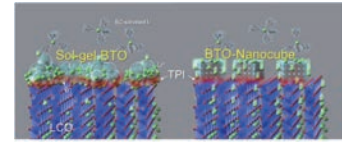


図2 BTO-NCおよびSol-gel BTOにおけるLi移動経路の模式図

[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). [5] T. Teranishi et al., *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2101682 (2021). *Inside back cover*採用. 2021.12.24岡山大学プレスリリース

一般研究B(2021年度)

「半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製」

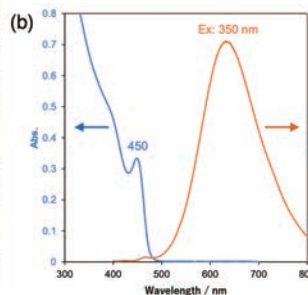
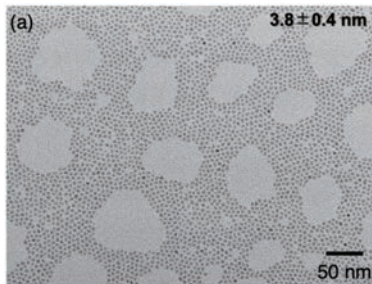
研究代表者：寺西利治(京都大学)

共同研究対応教員：真島豊

— 研究目的 —

本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指し、寺西研究室において種々の粒径(バンドギャップ)の半導体ナノ粒子を合成する。次に、半導体ナノ粒子を真島研究室で作製した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、トンネル遷移により少数のエネルギーレベルを通じて電子がソースからドレインへと共鳴輸送される室温共鳴トンネルトランジスタを創製する。

— 研究成果・効果 —



粒径 $3.8 \pm 0.4 \text{ nm}$ の単分散CdSナノ粒子に成功し(a)、紫外可視近赤外吸収スペクトルおよび発光スペクトル(励起波長350 nm)から、CdSナノ粒子は欠陥発光が支配的であり、ナノ粒子表面に多数の欠陥があることが分かった(b)。このCdSナノ粒子を架橋性有機配位子でナノギャップ電極に選択集積させたデバイスにおいて9 Kで負性微分コンダクタンスが確認でき、異なる粒径・配位子長・欠陥量のCdSナノ粒子を用いることで、室温共鳴トンネルトランジスタ動作が期待される

一般研究B(2021年度)

「酸化物メモrista材料における点欠陥挙動の第一原理解析」

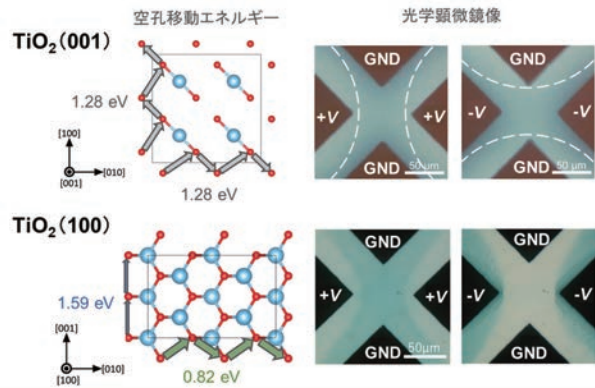
研究代表者：藤平哲也(大阪大学)
共同研究対応教員：熊谷悠

一 研究目的 一

超低消費電力の非従来型記憶論理演算素子(人工シナプス)への応用が期待される金属酸化物系のメモrista材料について、抵抗変化現象の原子レベル素過程を理解し、高性能メモrista素子の設計と開発を行うことを目的とする。特にルチル型TiO₂酸化物に着目し、抵抗変化の起源と考えられている酸素空孔の形成、ドリフト・拡散および集積の挙動を第一原理計算により解析し、結晶微細構造変化・電気特性との相関を明らかにする。

一 研究成果・効果 一

ルチル型TiO₂の(001)及び(100)面方位を有する表面スラブモデルを構築し、酸素空孔の形成エネルギーおよび移動エネルギー障壁を第一原理電子状態計算により評価した。酸素空孔の移動エネルギー障壁は(001)面モデルでは面内で等方的な傾向を示す一方で、(100)面モデルでは[010]方向の障壁が小さくなるという結果が得られた。この計算結果は実験で観察されているTiO₂平面型メモrista素子における酸素空孔の再分布挙動とよく整合している(右図)。さらにダイポールシート法を用いた計算から、欠陥挙動に与える外部電場の効果を検討した。



発表論文・関連論文：
二宮 雅輝, 藤平 哲也, 林 佑介, 酒井 朗, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-S203-3

一般研究B(2021年度)

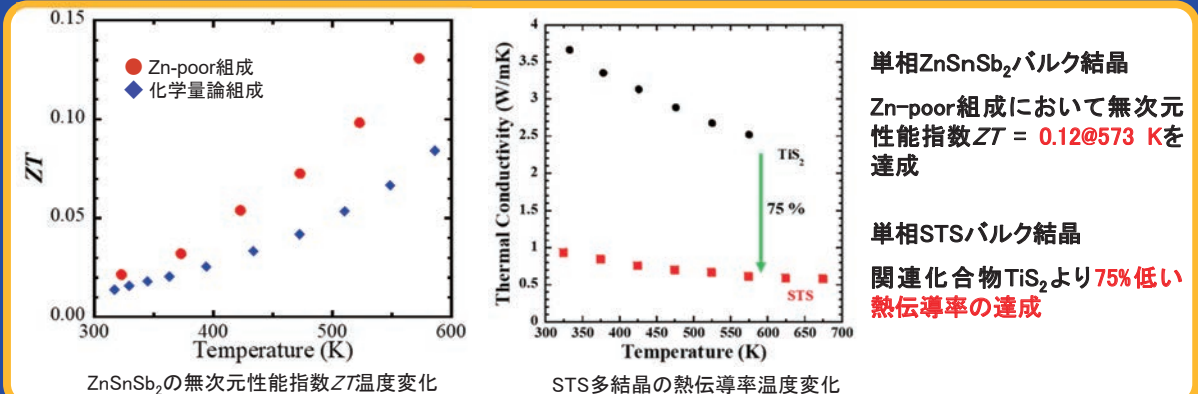
「多元系化合物半導体材料の熱電特性」

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

一 研究目的 一

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カルコパイライト化合物 ZnSnSb₂とチムニーラダー型化合物Sr₉Ti₈S₂₄ (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。

一 研究成果・効果 一



発表論文・関連論文：Y. Shigeeda, A. Nagaoka, K. Yoshino, and K. Nishioka, J. Phys. Chem. Solids **161**, (2022) 110417.
K. Kamimizutaru, A. Nagaoka, Y. Shigeeda, K. Nishioka, T. Higashi, S. Yasui, and K. Yoshino, J. Phys. Chem. Solids **163**, (2022) 110589.

一般研究B(2021年度)

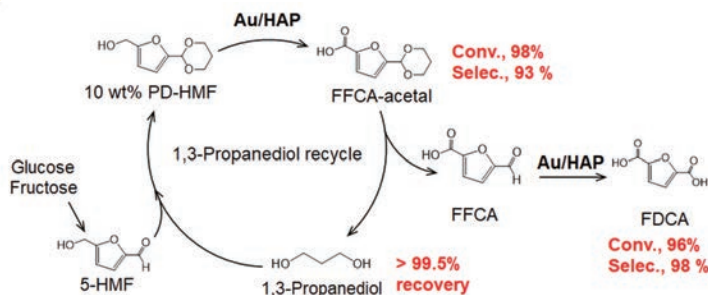
「バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析」

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

一 研究目的 一

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Na₂CO₃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。保護材の分離回収を意識した逐次反応をデザインし、高いFDCA収率と保護材の回収率の両立を目指した。

一 研究成果・効果 一



HMFアセタール水溶液(10 wt%)にAu/HAP, Na₂CO₃(基質に対して2等量)を加え、耐圧容器内にて酸素加圧下(0.5 MPa), 100 °C, 2時間の加熱撹拌をしたところ、FFCAアセタールを93%の選択率(転化率 98%)で得た。ここで得られた反応溶液に塩酸を加えて60 °Cで加熱すると加水分解が定量的に起こり、FFCAおよび1,3-プロパンジオールが99.5%以上の収率で得られた。更に10 wt%のFFCA水

溶液にAu/HAP, Na₂CO₃(基質に対して2等量)を加え、耐圧容器内にて酸素加圧下(0.5 MPa), 60 °C, 6時間の加熱撹拌し、FDCAを選択率96%(転化率98%)で得た。この逐次反応における生産性向上を目指すためには、2つの酸化過程をさらに最適化する必要がある。未保護のFFCAをFDCAへと変換する2段階目の酸化反応をさらに最適化すると、20 wt%の基質水溶液とAu/HAP触媒を利用しても、FDCAを95%で合成できた。

一般研究B(2021年度)

「不揮発性磁気メモリのためのL₁₀-FePd規則合金/グラフェントンネル接合の極微構造解析」

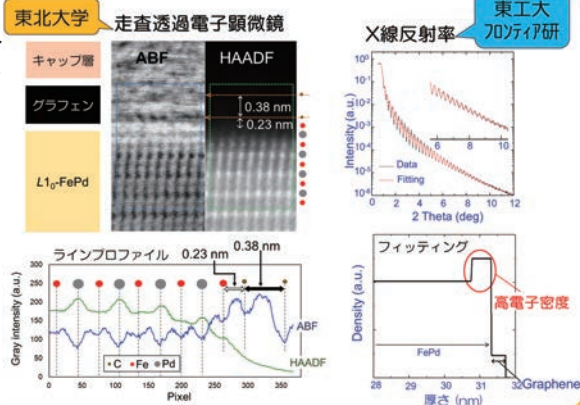
研究代表者：永沼 博(東北大学)
共同研究対応教員：安井伸太郎

一 研究目的 一

MgOをグラフェンに代替した強磁性トンネル接合構造のために界面構造について詳細に理解することを目的とし、グラフェンとL₁₀-FePdの界面を共同利用装置である反射率X線回折により明らかにする。

一 研究成果・効果 一

共同利用装置の反射率X線回折の結果、L₁₀-FePdとグラフェンの界面のL₁₀-FePd側に高電子密度層が形成していることがフィッティングの結果から明らかとなった。また、その厚さはL₁₀-FePd表面から約1nmであった。東北大学内で走査型電子顕微鏡による断面観察実験と比較検討を行った。その結果、グラフェンとL₁₀-FePdの層間距離が約0.23 nmとPhysisorption型に比べて距離が短くなっており、Chemisorption型のファンデルワールス力となっていることがわかった。つまり、L₁₀-FePdとグラフェンの層間距離が短くなり、界面での電子密度が増大したと考えられる。この電子密度が増大した結果、混成軌道が誘起されて界面垂直磁気異方性が現れることをX線磁気円二色性(XMCD)測定により明らかとなった。この界面垂直磁気異方性はFe/MgO系に匹敵する強い結合となっていることが第一原理計算より予測されており、マイクロマグネティクスシミュレーションの計算から最先端のXnm世代の超高記録密度に対応できることが示唆された。



発表論文: H.Naganuma, S. Yasui, ACS Nano, 16, 4139 (2022).
学会発表: H.Naganuma, S. Yasui, 応用物理学会秋季講演会(講演番号22p-02-2) 2021年9月22日 ポスター賞受賞
日経新聞web版(2022年3月2日掲載): https://www.nikkei.com/article/DGXZRP627561_S2A300C2000000/

一般研究B(2021年度)

「白金ベースナノギャップ電極と高融点合金シングルナノ粒子からなる単電子トランジスタの室温安定動作」

研究代表者：中村貴宏(株式会社GCEインスティテュート)
共同研究対応教員：真島 豊

一 研究目的 一

研究代表者の独自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が、二つの金属を合金化する際の混合熱が大きな正の値をとる金ならびにイリジウムの合金化は達成されていない。本研究では、両者との混合熱が小さい白金を介した三元系合金とすることで、構造が安定かつアルカンチオール修飾が可能なナノ粒子の合成を試みた。

一 研究成果・効果 一

Au₂₀Pt₄₀Ir₄₀水溶液中に形成したナノ粒子のXRDプロファイルは面心立方構造に起因する回折パターンを示し、そのピーク位置は金、白金、イリジウムいずれのピーク位置とも一致しない。また、ナノ粒子のSTEM-HAADF像では金がナノ粒子の外側に多く分布するものの固溶合金を形成していることがわかる。このことから、熱的に極めて不安定な組み合わせの金属(金とイリジウム)であっても、その間を取り持つ金属(白金)を介させることで固溶合金を形成できることが明らかとなった。

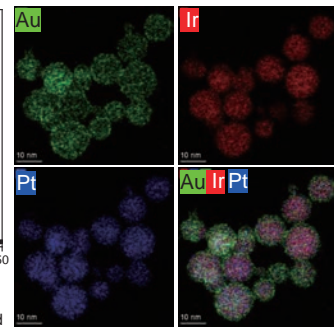
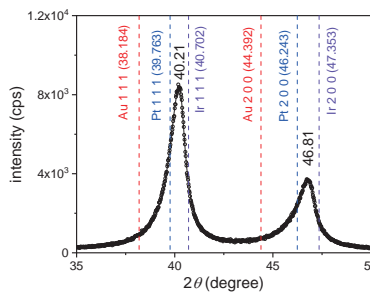


Fig. 1. (a) XRD profile and (b) STEM-EDS mappings of NPs fabricated by laser-induced nucleation method in Au₂₀Pt₄₀Ir₄₀ solution.

学会発表：T. Nakamura, 6th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids 他4件
書籍：T. Nakamura, High-Energy Chemistry and Processing in Liquid, Springer Nature, 21-32 (2022).

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

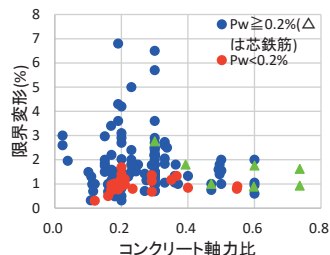
せん断破壊型鉄筋コンクリート(RC)柱を対象として、過去に実施された多数の実験結果を用いて軸力との関係を調べることを目的とする。ここで、限界変形は大変形領域において水平力が最大耐力の80%まで低下したときの水平変形と定義する。検討に際して、過去に実施された多数のRC部材の実験結果を収集・分析した実験データベース¹⁾等に示されたせん断破壊型RC柱試験体195体を用いて検討する。

一 研究成果・効果 一

限界変形とコンクリート軸力比 η には明確な相関はみられない。

$$\eta = N / (b \cdot D \cdot \sigma_B)$$

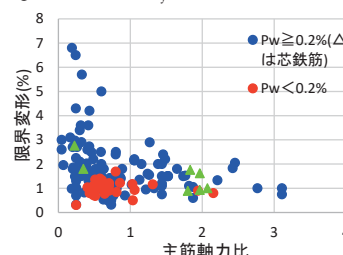
N:軸力, b・D:柱断面積, σ_B :コンクリート圧縮強度



限界変形と主筋軸力比 η_s には相関があり、 η_s が大きいほど限界変形が小さい。

$$\eta_s = N / (A_g \cdot \sigma_s)$$

A_g :主筋総断面積, σ_s :主筋降伏強度



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

一般研究B(2021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

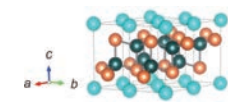
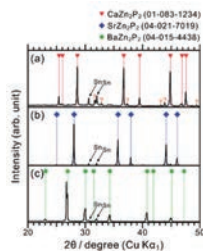
一 研究目的 一

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。

一 研究成果・効果 一

リン化物光吸収半導体に適したパートナー材料(n型エミッタ)の探索

理論計算との連携から、アルカリ土類-亜鉛-リン系化合物を提案。

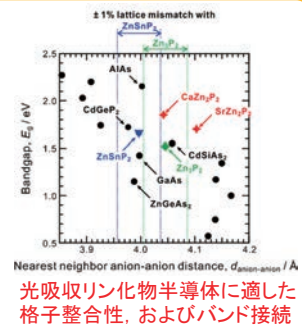


- ✓ Snをフラックスとして用いることで合成に成功。
- ✓ CaZn₂P₂, SrZn₂P₂については理論計算で予測される結晶構造と合致。

Compounds	Bandgap / eV		IP* / eV
	indirect	direct	
CaZn ₂ P ₂	1.85	2.05	5.0
SrZn ₂ P ₂	1.70	1.89	5.0
BaZn ₂ P ₂	-	-	4.9

*IP: Ionization Potential

- ✓ バンドギャップ、イオン化ポテンシャルについても評価
→ 理論計算と定性的に合致



発表論文等:

R. Katsube, Y. Nose, "Synthesis of alkaline-earth Zintl phosphides MZn_2P_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) from Sn solutions", *High Temp. Mater. Process.* **41**, 8 (2022).
T. Kuwano, R. Katsube, S. Jonston, A. C. Tambol, Y. Nose, "Deep level transient spectroscopy and photoluminescence studies of hole and electron traps in ZnSnP₂ bulk crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 020905 (2022).

一般研究B(2021年度)

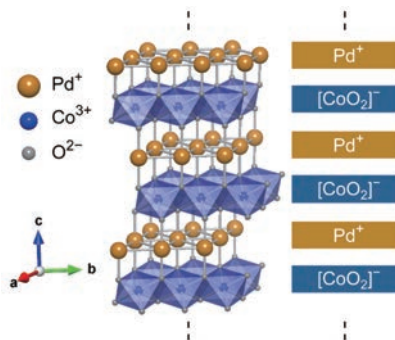
「デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓」

研究代表者：原田 尚之 (物質・材料研究機構)
共同研究対応教員：平松 秀典

一 研究目的 一

デラフォサイト型金属PdCoO₂は、Pd⁺層と[CoO₂]⁻層が交互に積層された結晶構造を持つ(下図)。Pd⁺層の持つ高い電気伝導性に加え、極性表面を持つことが特徴である。本研究ではPdCoO₂表面の電子状態を明らかにするとともに、ヘテロ構造において極性表面の作る物性・機能を探索する。

一 研究成果・効果 一



PdCoO₂は終端面によって物性が大きく異なる。表面をPd⁺層で終端すると、最表面のPd⁺層が磁性を持つことがこれまでに分かっている。表面では空間反転対称性が破れているため、Rashbaスピン-軌道相互作用が表面の電子状態に強く影響している可能性がある。これを調べるために、PdCoO₂のab面方向に磁場を印加しながら、交流で磁気抵抗を測定した。磁気抵抗の解析から、Pd⁺層で終端されたPdCoO₂薄膜が大きなRashba係数を持つことが明らかになった [1]。また、PdCoO₂やその他のデラフォサイト型金属の薄膜研究に関するレビューを発表した [2]

[1] J. H. Lee, T. Harada, F. Trier, L. Marcano, F. Godel, S. Valencia, A. Tsukazaki, and M. Bibes, "Nonreciprocal transport in a Rashba ferromagnet, delafossite PdCoO₂", *Nano. Lett.* **21**, 8687 (2021).
[2] T. Harada, "Thin-film growth and application prospects of metallic delafossites", *Mater. Today Adv.* **11**, 100146 (2021).

一般研究B(2021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剤の探索」

研究代表者：春山 智紀
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 —

マンノース吸着試験では、1wt%マンノース溶液30ml中に各種単体飼料3gを添加し1時間攪拌後、マンノース溶液濃度をHPLCにて測定し、その濃度から各単体飼料のマンノース吸着率を求めた。
各単体飼料のマンノース吸着率は、乾燥バガス、飼料用炭の2%が最大であった。また、菜種油粕、キャッサバ、アルファルファについては、試験後のマンノース溶液濃度の増加がみられた。特にアルファルファは23%増となったことから、クエン酸処理などを行うことでマンノースが得られる可能性がある。
単体飼料とは別にマンノース吸着性が認められたTiO₂をマンノースとガラクトース混合溶液(0.5wt%~1.0wt%濃度)30ml中に3g添加し吸着試験を行ったところ、わずかにガラクトースの方がマンノースより優先的にTiO₂に吸着することが分かった。

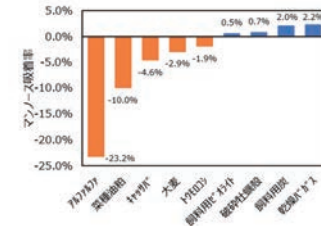


Fig.1 単体飼料のマンノース吸着率

Table 1 マンノースとガラクトース混合液中のTiO₂吸着能

濃度条件	マンノース	ガラクトース
0.5 wt%	27.7%	31.2%
1.0 wt%	14.1%	17.1%

一般研究B(2021年度)

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

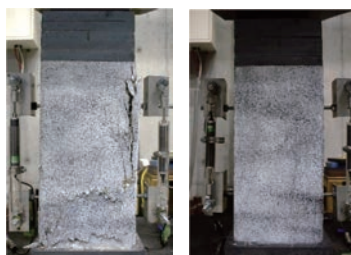
研究代表者：日比野陽(名古屋大学)
共同研究対応教員：河野進

— 研究目的 —

壁付き鉄筋コンクリート部材の壁筋の付着と拘束効果の関係を定量的に把握することを目指し、鉄筋の付着性状がコンクリートの拘束効果と圧縮性状に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

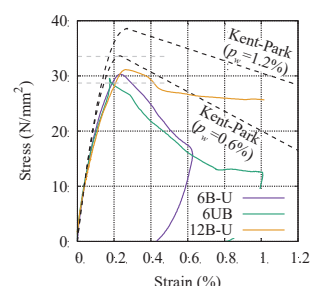
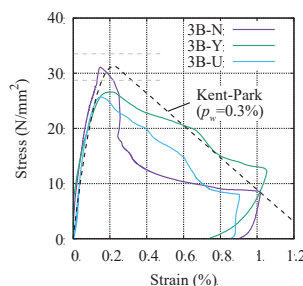
鉄筋の付着劣化性状によりコンクリートの破壊性状が異なる。



3B-N

3B-U

鉄筋が付着劣化を有する場合の最大圧縮応力度はKent-Park式で計算される最大圧縮応力度よりも小さくなった。



一般研究B(2021年度)

「BaTiO₃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）

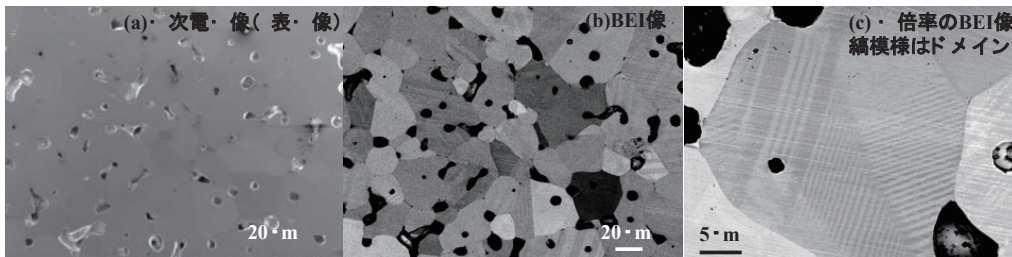
共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

BaTiO₃セラミックスは高誘電率材料としてセラミックスコンデンサ(MLCC)の製造に使用されている。そのMLCCは多くの電子デバイスに数多く使われている。本研究では、BaTiO₃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、ドメインによる誘電率などの物性への影響を明らかにする。

— 研究成果・効果 —

走査型電子顕微鏡のBackscattering electron image法による強誘電体ドメインの観察



走査型電子顕微鏡(SEM)観測法で強誘電体ドメインを観測した場合、一般的に適切な酸で試料をエッチングした後ドメインの観測を行うが、本研究で化学エッチングを使わない簡便なドメイン観測方法を検討した。その結果、Backscattered electron image(BEI)法による強誘電体ドメインの観測ができた。今後、本手法を活用し、BaTiO₃などの強誘電体セラミックスのドメイン解明、さらにドメインによる物性への影響を明らかにしたいと考えている。

一般研究B(2021年度)

「2元系アモルファス酸化物における非線形伝導現象発生時のイオン移動解析」

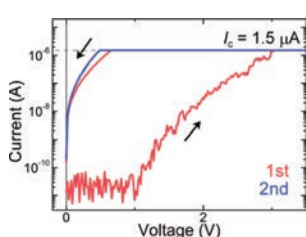
研究代表者：福地 厚（北海道大学 情報科学研究院）

共同研究対応教員：片瀬 貴義

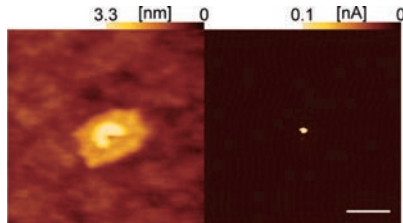
— 研究目的 —

アモルファス酸化物半導体では近年、単純に材料に電場を印加するだけで顕著かつ多様な非線形伝導現象が発現する事が実験的に報告されており、従来の半導体としての用途を超えた、機能的なエレクトロニクス材料としての新たな応用可能性が開拓されつつある。本課題では a-TaO_x、a-NbO_x等のアモルファス酸化物半導体において原子レベルの平坦性を持つ超平坦薄膜を作製し、そのプローブ顕微鏡計測を通じて、各種の非線形伝導現象の起源となるイオン移動の物理的な機構を明確化させ、アモルファス酸化物を用いた人工シナプス・人工ニューロン素子の設計・開発指針を確立する事を目的とする。

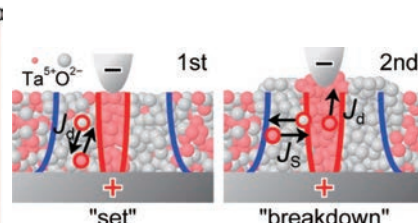
— 研究成果・効果 —



C-AFM法により測定された a-TaO_x膜のI-V特性



2段階の伝導度変化の発生後において a-TaO_x膜に観測されたナノプラトール構造



提案されたイオン移動機構の模式図

0.2 nm以下の二乗平均粗さを持つ超平坦a-TaO_x薄膜を作製したことで、そのC-AFM計測においてアナログ抵抗変化現象の発現を示す多段階の伝導度変化が観測された。a-TaO_xにおけるアナログ抵抗変化は、数nm未満の極めて微小な構造変化を伴う現象であることが示されたとともに、不可逆的な絶縁破壊の発生時には膜内に特徴的なナノプラトール構造が発生する事が分かった。

一般研究B(2021年度)

「室温マルチフェロイック材料の開発」

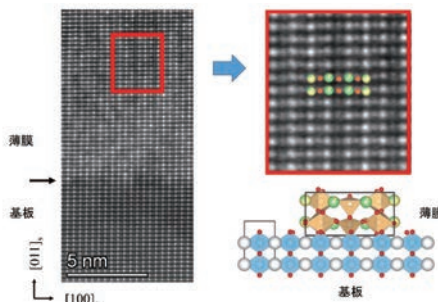
研究代表者：藤田 晃司(京都大学)
共同研究対応教員：重松 圭

— 研究目的 —

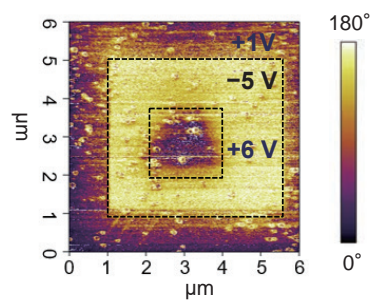
強誘電性と強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料では、電場による磁化の制御や磁場による分極の制御が可能であり、低消費電力メモリーへの応用が期待されている。しかし、多くの材料が室温以下でしか両秩序を持っておらず、高温動作する実用材料の開発が望まれている。本研究では、高温マルチフェロイック材料として層状ペロブスカイト鉄酸化物に着目し、構造解析と物性評価を行った。

— 研究成果・効果 —

高角度環状暗視野(HAADF)像



圧電応答顕微鏡(PFM)像



単結晶基板上にエピタキシャル成長したLaCa₂Fe₃O₈薄膜に対して、外部電場による分極反転挙動を確認し、室温での強誘電性を明らかにした。

一般研究B(2021年度)

「合金触媒の活性—電子状態相関に関する研究:CO₂を利用したプロパン酸化脱水素の例」

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

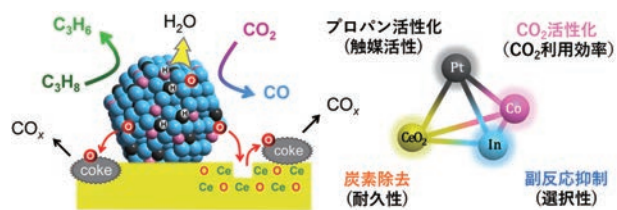
— 研究目的 —

CO₂を利用したプロパン酸化脱水素は高効率なプロピレン製造とCO₂の有効利用を同時に達成可能な反応として近年注目されているが、実用レベルで有効な触媒が開発されていないため未だ基礎研究の範囲を出ていなかった。そこで本研究では、多元素合金触媒を基盤とした新規触媒設計により、CO₂とプロパンの活性化や副反応の抑制に有効な金属を原子レベルで近接させることで、本反応に有効な触媒の開発を目指した。

— 研究成果・効果 —

C₃H₈の活性化、CO₂の活性化、副反応の抑制にそれぞれPt、Co、Inが有効であることを見出し、これら有する三元系合金ナノ粒子を調製した。また担体にはコークの燃焼除去やCO₂の吸着促進のためCeO₂を用いた。Pt-Co-In/CeO₂触媒は本反応に極めて高い性能を示す革新的触媒として機能し、**活性・選択性・耐久性・CO₂利用効率の全てにおいて世界最高性能を発揮する**ことが判明した。

特に**活性は従来触媒の5倍**に達し、CO₂を削減しながらプロピレンを高効率かつ長時間安定的に製造することが可能になる。本研究結果を進展させることで、従来型のプロパン脱水素工業プロセスに代わって**カーボンニュートラルの実現に貢献可能な新たなプロピレン製造システム**を構築できると期待される。



論文：F. Xing, Y. Nakaya, S. Yasumura, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nature Catalysis*, 2022, 5, 55-65. 特許：特願2021-088480 「酸化脱水素用触媒」
日刊工業新聞 2022年1月31日 「プロパン脱水素反応、CO₂を酸化剤に活用 北大が高効率触媒」
日経産業新聞 2022年3月2日 「プラスチック原料「プロピレン」製造にCO₂活用 北大」

一般研究B(2021年度)

「NaNbO₃系反強誘電薄膜の結晶構造の評価」

研究代表者：別府孝介(龍谷大学 先端理工学部)

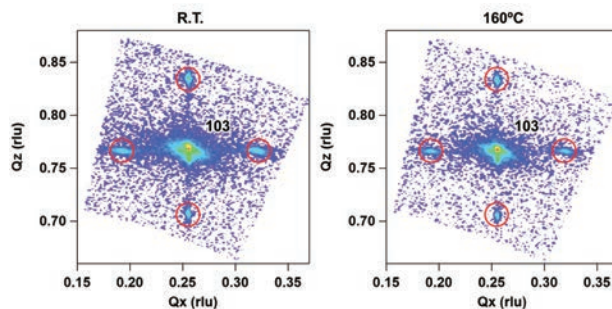
共同研究対応教員：山本隆文

— 研究目的 —

エネルギー貯蔵を指向した反強誘電薄膜の開発においてその構造を知ることは必須事項の一つである。我々は環境に配慮した反強誘電体としてNaNbO₃ (NN)系の反強誘電体に着目し、NNに様々な金属種を少量添加した反強誘電体薄膜を作製することに成功している。本研究ではNaNbO₃-CaSnO₃ (NNCS)薄膜に着目し、室温時と実際に反強誘電特性が観察される高温時の薄膜構造について検討を行った。

— 研究成果・効果 —

NNCS薄膜は室温においても160°Cにおいてもその反強誘電相をほぼ同じ状態で維持していることが確認された。最も優れたエネルギー貯蔵特性を示した温度も160°Cと一致していることから、薄膜構造の保持が高温での反強誘電特性、特にエネルギー貯蔵特性の維持にも寄与していることを示唆する知見を得ることができた。今後の高性能反強誘電薄膜の開発の設計へと応用が期待される成果であると考えている。



NNCS薄膜の逆格子マップの103反射付近の拡大図
赤い円はNNCSの反強誘電相由来の反射スポットを示している

発表論文・関連論文：

Kosuke Beppu, Fumiya Funatomi, Hideaki Adachi, Takahiro Wada, "Fabrication of antiferroelectric NaNbO₃-CaSnO₃ film by pulsed laser deposition" Japanese Journal of Applied Physics, 60, SFFB01 (2021).

一般研究B(2021年度)

「室温マルチフェロイック薄膜における電場印可磁化反転機構の解明に関する研究」

研究代表者：北條元(九州大学大学院総合理工学研究院)

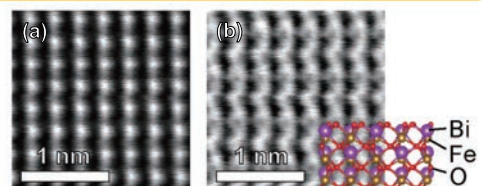
共同研究対応教員：東正樹

— 研究目的 —

複数の強的秩序が共存したマルチフェロイック物質は、次世代の超低消費電力のメモリ実現のための鍵となる物質である。室温で強誘電性と反強磁性が共存したBiFeO₃は、電場による磁化制御が可能な物質として注目を集めている。本研究ではBiFeO₃薄膜について、電気分極の反転前後におけるFe-O₆八面体の酸素カラムの位置を原子分解能の走査透過電子顕微鏡を用いて直接観察することで、電気分極反転に伴うFe-O₆八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印加磁化反転機構を解明することを目的とした。

— 研究成果・効果 —

- 集束イオンビーム法を用いて、位置選択的に高品質なTEM試料を作製する手法を確立
- 当初の目的であった電気分極が反転した領域としていない領域の界面を特定し観察することはできなかったが、ABF像において酸素カラムに起因したコントラストを観測することに成功し、Fe-O₆八面体が回転している様子を直接観察することができた



<1-12>入射のBiFeO₃薄膜の
(a)HAADF像と(b)ABF像
電気分極 P

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

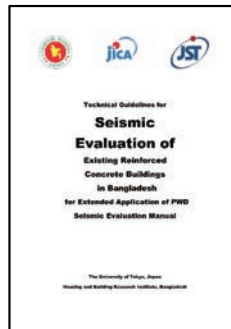
開発途上国では経済発展により都市化が進行する一方で、低強度・低品質な建築物が数多く存在し、地震などの災害により甚大な人的・経済的被害が発生するリスクが急激に高まっている。そこで、開発途上国の各国の技術レベル、設計規準・慣行、施工品質、経済や文化的背景に基づいて、日本が誇る耐震診断・耐震改修技術を、改良し、また、新たな技術を開発し、開発途上国の建築及び都市の耐震化に資すること。

一 研究成果・効果 一

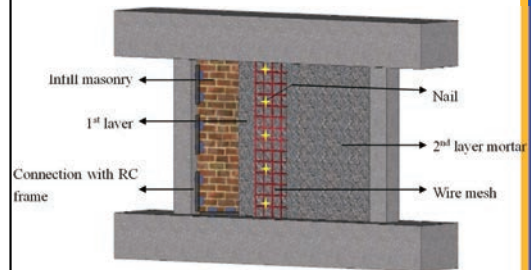
①URM壁の破壊メカニズムと影響因子

	Column $h_c = h_{up} \cdot \eta$		Short Column $h_c = h_{up} \cdot 2 \cdot \eta$ (change at mid height)	
	Shear Type A $Q_u/Q_m > 1$	Flexural Type B $Q_u/Q_m < 1$	Shear Type C $Q_u/Q_m > 1$ for $h_{up}/2$	Flexural Type D $Q_u/Q_m < 1$ for $h_{up}/2$
Type I Diagonal compression $a/h_c \geq 0.30$			N.A.	N.A.
Type II Sliding - diagonal cracking failure $0.2 < a/h_c < 0.30$	N.A.	N.A.		
Type III Overall flexural $a/h_c \leq 0.2$			N.A.	N.A.
Type IV Column punching & joint sliding $a/h_c \leq 0.2$	N.A.		N.A.	N.A.

②耐震診断法へのURM壁の導入



③URM壁の耐震補強構法



発表論文・関連論文：D. Sen, H. Alwashali, M.S. Islam, M. Seki, M. Maeda, "Lateral Strength Evaluation of Ferrocement Strengthened Masonry Infilled RC frame Based on Experimentally Observed Failure Mechanisms", Research Square, ver 1, April 2021, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-422754/v1>

一般研究B(2021年度)

「高圧印可処理を施した非晶質材料における経時変化の出発原料依存性」

研究代表者：正井博和(産業技術総合研究所 材料・化学領域)
共同研究対応教員：東 正樹

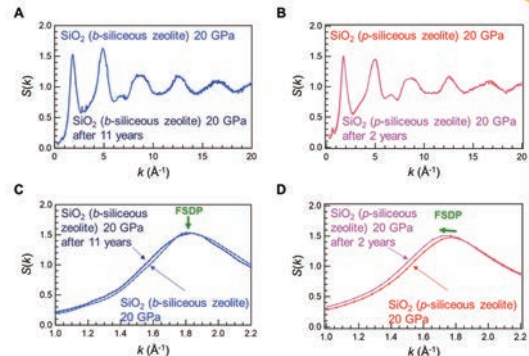
一 研究目的 一

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。昨年度までの共同利用研究により、高圧印可により、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を見出した。本年度は、これまでに高圧印可により作製した非晶質SiO₂について、再度、高エネルギー回折実験を実施し、構造の経時変化と出発原料との相関を明らかにすることを目的とした。

一 研究成果・効果 一

粉末ゼオライト(Siliceous zeolite)を出発原料として、2019年度、及び、2020年度共同研究において作製した非晶質SiO₂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、構造因子S(k)におけるFirst sharp diffraction peak (FSDP)の経時変化を検討した。

1. 粉末ゼオライトを原料として高圧印可により作製された非晶質SiO₂において、作製2年後に測定したS(k)において、FSDPのピークシフトが確認された。
2. 単結晶ゼオライトを用いて作製された試料においては、作製から11年経った後においても、FSDPの明瞭なシフトは確認されなかった。



単結晶ゼオライト(b-siliceous zeolite) (A)、および、粉末ゼオライト(p-siliceous zeolite) (B) から得られた非晶質SiO₂における時間経過後の構造因子S(k)の比較。C、D. それぞれのFSDP領域の拡大図

➡ 高圧印可により作製した非晶質材料の安定性が原料に依存することを実証した。

一般研究B(2021年度)

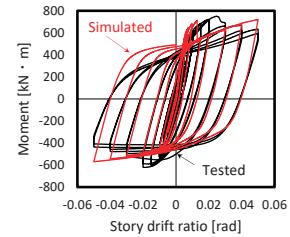
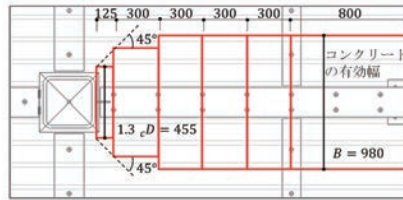
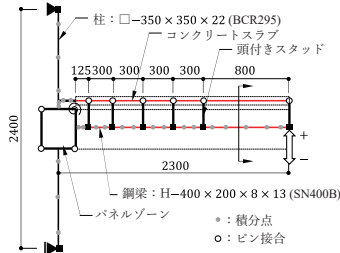
「合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究」

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

一 研究目的 一

昨年度、実施した模型載荷実験より、デッキプレート付合成梁の耐力および変形性能を検証し、デッキプレートを配置やシアコネクタの本数に影響を受けることを確認した。本研究では、数値解析により、デッキ合成スラブ、鋼梁、頭付きスタッドをモデル化し、合成梁の実験挙動を数値解析により再現することを試み、合成梁を合理的に評価する手法の提示を目的とした。

一 研究成果・効果 一



対象試験体のモデル化

荷重-変形関係

数値解析で、デッキ合成スラブのコンクリート有効幅、有効厚さを変化させて、対象試験体の載荷性能を分析できる手法を確立した。今後、シアコネクタの剛性、耐力や、コンクリートの材料特性を見直しつつ、さらに実験結果を合理的に捉えられるモデルの構築を目指す。

発表論文・関連論文：外山寛太郎、松井良太、岡崎太郎、西村康志郎：数値解析によるデッキプレート付合成梁の載荷性能の検証，日本建築学会大会学術講演梗概集，2022.9(発表予定)

一般研究B(2021年度)

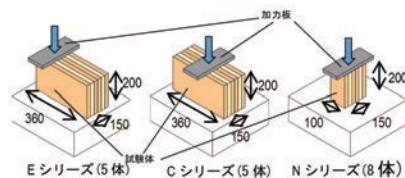
「高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発」

研究代表者：松田和浩(名城大学理工学部建築学科)
共同研究対応教員：佐藤大樹

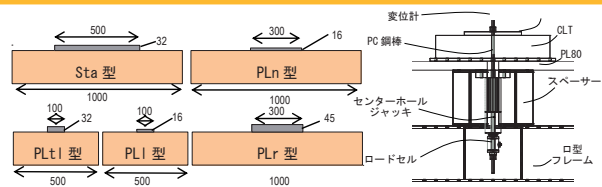
一 研究目的 一

持続可能な社会の実現に向けて、木材利用の必要性が高まっている。これまでに、CLTロッキング壁構造の壁柱単体実験や、柱・梁接合部実験を行い、その力学特性を把握してきた。本年度は、昨年度のCLT壁柱試験体から切り出した試験体を用いて、めり込み発生時の材料特性を把握する実験と、柱頭部周辺の要素実験を実施し、実験結果を踏まえて構造性能評価法を改良する。

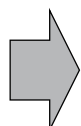
一 研究成果・効果 一



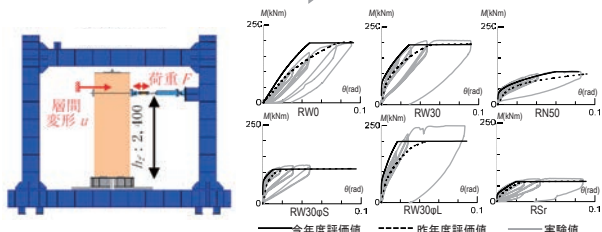
CLTめり込み試験 → めりこみ特性を把握



定着板部分圧縮試験 → 圧着部の特性を把握



壁柱単体実験で得られた柱脚支持部のM-θ関係の評価式を改良した。かつ、上で示した2つの要素試験の結果を用いることにより、評価値の精度を向上させることができた。



一般研究B(2021年度)

「傾斜組成光触媒エピタキシャル薄膜の作製と評価」

研究代表者：丸山伸伍(東北大)
共同研究対応教員：安井伸太郎

一 研究目的 一

傾斜組成薄膜は、膜厚方向に組成を意図的に変化させた構造の薄膜で、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、傾斜組成構造を光触媒材料へ応用することを目的とし、ZnO薄膜にMgの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薄膜をパルスレーザ堆積法により作製して、その構造や光触媒特性を調査した。

一 研究成果・効果 一

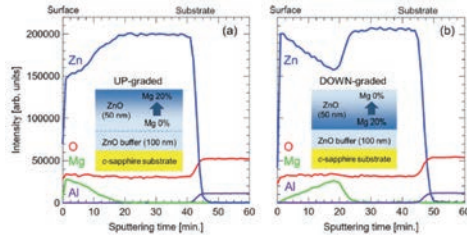


図1. (a) Up-graded, (b) Down-graded構造をもつ傾斜組成 Mg-ZnO薄膜のXPSピーク強度の深さプロファイル

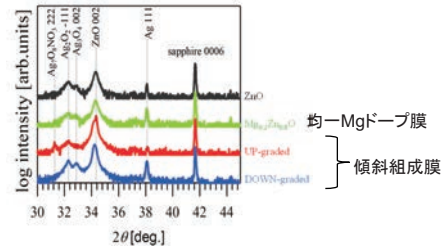


図2. 光反応後の薄膜のXRDパターン

c面サファイア基板の上に結晶性と表面平坦性を向上させるためのバッファ層(100nm)を堆積させ、その上にMgのドーピング量が連続的に変化した傾斜組成を作製した。XPSのピーク強度の深さプロファイル(図1)から、ほぼ設計通りの線形な傾斜組成が出来ていることを確認した。各薄膜を硝酸銀水溶液に浸し高圧水銀ランプを照射して光反応を行なった結果、銀の酸化物が生成し、そのXRDピーク強度はDown-graded薄膜で最も大きく、Mgの濃度傾斜の違いが光触媒特性に影響を与えることが示唆された[1]。

[1] 佐藤 湧太, 丸山 伸伍, 神永 健一, 松本 祐司, 第82回応用物理学学会秋季学術講演会, 13p-N203-4, 2021年9月13日.

一般研究B(2021年度)

「高効率有機分子変換を可能とする金属リン酸塩担持金触媒の開発」

研究代表者：三浦大樹(東京都立大学都市環境科学研究科)
共同研究対応教員：鎌田慶吾

一 研究目的 一

粒子径が数nm以下に制御された金ナノ粒子はソフトなルイス酸性や特異な酸素分子活性化能といった他の金属ナノ粒子にはないユニークな触媒特性を示すことが知られている。多様な機能を有する金属リン酸塩を金触媒の担体として適用できれば、担持金触媒の有機合成用触媒としての有用性を高めることが出来る。そこで本研究では、金ナノ粒子を金属リン酸塩上に高分散に担持する手法の開発を目的とした。

一 研究成果・効果 一

アンモニア水を沈殿剤とすることで、金属リン酸塩に金ナノ粒子を高分散に担持することが可能であることを見出した。

Au/ZrP₂O₇のTEM像

金属リン酸塩担持金触媒がアルキンのヒドロアミノ化に高活性を示した

発表論文・関連論文： H. Nishio, H. Miura, K. Kamata, T. Shishido, *Catal. Sci. Technol.* 2021, 11, 7141–7150.

一般研究B(2021年度)

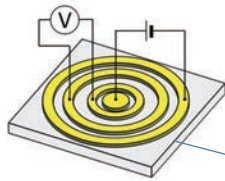
「トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究」

研究代表者：三澤哲郎(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

一 研究目的 一

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抵抗が量子化される現象である。量子化ホール抵抗は、直流抵抗の一次標準としても用いられている。本研究ではトポロジカル絶縁体の表面金属状態における量子ホール効果の精密測定を目指している。トポロジカル絶縁体の表面状態を精密に測定するため、コルビノ型の4端子素子を作製し、単一トポロジカル表面による輸送特性の評価を行った。

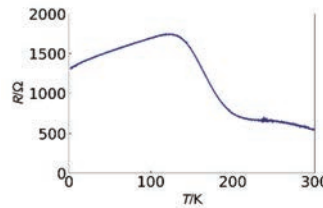
一 研究成果・効果 一



コルビノ型素子の特長

- 単一表面の輸送測定が可能
- 一様な電流分布が実現できる
- 電極形状を精密決定可能

トポロジカル絶縁体 Sn-BSTS結晶薄片



抵抗の温度依存性

等価回路モデルを用いた電気伝導のシミュレーションにより、室温付近では上面および下面の金属電子状態が電気伝導を支配しており、低温では上面のみが伝導に主に寄与していることが確認された。

トポロジカル絶縁体は絶縁体的なバルクと金属的な表面を併せ持つ物質である。金属的表面に由来する電気輸送特性を正確に測定するため、高バルク絶縁性トポロジカル絶縁体Sn-BSTS 結晶薄片の表面に4端子コルビノ型素子を作製した。抵抗の温度依存性測定を解析することにより、低温においてSn-BSTSの上面金属状態に由来する電気伝導が実現していることが確認された。トポロジカル表面における量子輸送現象の精密理解や、トポロジカル絶縁体を用いた新たなデバイスへの応用が期待される。

発表論文・関連論文：T. Misawa, S. Nakamura, Y. Okazaki, Y. Fukuyama, N. Nasaka, H. Ezure, C. Urano, N.-H. Kaneko, and T. Sasagawa, Single-surface conduction in a highly bulk-resistive topological insulator $\text{Sn}_{0.02}\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ using the Corbino geometry, *Appl. Phys. Lett.* 118, 033102 (2021)

一般研究B(2021年度)

「高エントロピー合金型カルコゲナイドの輸送特性評価」

研究代表者：水口佳一(東京都立大)
共同研究対応教員：片瀬貴義

一 研究目的 一

NaCl型金属テルライド(MTe)は超伝導体、熱電材料、トポロジカル物質として物性研究が進められている。また、MTeのMサイトを5元素で固溶した(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Teは高エントロピー合金型(HEA型)超伝導体として興味深い性質を示す。本研究では金属テルライド超伝導体の新規開発と、(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Te系におけるキャリアドーピング機構の解明を目的とした。

一 研究成果・効果 一

① 新超伝導体(Ag,In,Sn,Bi)Teの開発 (図1)

(Ag,Sn,Bi)Teがトポロジカル物質である可能性をバンド計算との比較から提案し、In部分置換によって電子キャリアドーピングを行い、バルク超伝導体を開発した。今後、トポロジカル超伝導体候補物質としての研究が期待される。

② HEA型超伝導体(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Teのキャリアドーピング機構解明

(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Te系においてIn量を系統的に変化させた物質を開発し、In置換が電子キャリアを生じさせ、 T_c を上昇させることを見出した。

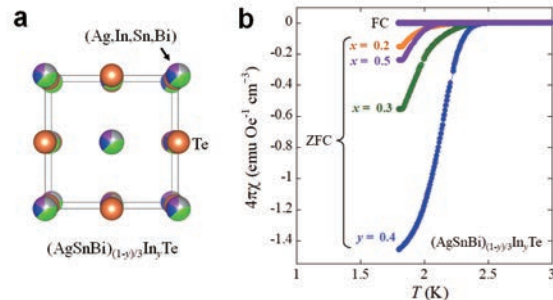


図1. (a) 新超伝導体(Ag,In,Sn,Bi)Teの結晶構造図. (b)磁化率の温度依存性.

発表論文・関連論文：T. Mitobe et al., *Sci Rep* 11, 22885 (2021).

一般研究B(2021年度)

「金属間化合物エレクトライドの探索」

研究代表者：溝口拓(物質材料研究機構MANA)
共同研究対応教員：平松秀典

— 研究目的 —

これまでのエレクトライドは、 $C_{12}A_7:e$ や Ca_2N など明らかな電子過剰型のバルクのイオン性結晶を母体とするものであるが、本研究では、この範疇を超えた新規なエレクトライド物質を計算と実験を組み合わせで探索した。DFT電子構造計算と実験を組み合わせ、効率的に材料探索を進める。我々のこれまでの経験に基づき、その化学的安定性からマイルドなエレクトライドとして材料応用の可能性を持つケイ化物や、遷移金属陰イオンを含むユニークな電子構造を持つ金属間化合物などを中心に調査を行った。

— 研究成果・効果 —

計算によるスクリーニングの結果、ハーフホイスラー型のSi、Ge化物の金属間化合物が、ユニークな電子構造を持つことを発見した。例えば、LiAlSiは、欠陥bcc型の結晶構造を取る。見方を変えると、AlSiの閃亜鉛鉱型フレームワークを持ち、それに付随する結晶学的すき間の半分を、Liイオンが占有している。図1に示すように、ダイヤモンド型(Si)、閃亜鉛鉱型(SiC)の結晶構造と密接な関係がある。しかるに、LiAlSiはバンドギャップ $E_g \sim 0.1\text{eV}$ の間接ギャップ半導体であり、その E_g は極端に小さい。伝導帯の底は、実空間では、LiAlSi中の空隙に位置し、この半導体は電子化物によく似た電子構造を持つことを発見した。DFT計算により、圧力依存性を調査したところ、LiAlSiは、10GPa以下の圧力で、 E_g を閉じ、価電子帯の電子は伝導帯に移動し、電子化物が出現することがわかった。

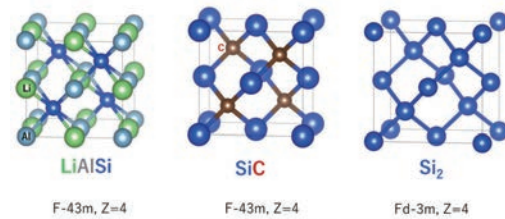


図1. 四配位系半導体の結晶構造の比較

一般研究B(2021年度)

「ナノ多孔性結晶中に取り込まれた異種元素クラスターの局所環境解析」

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

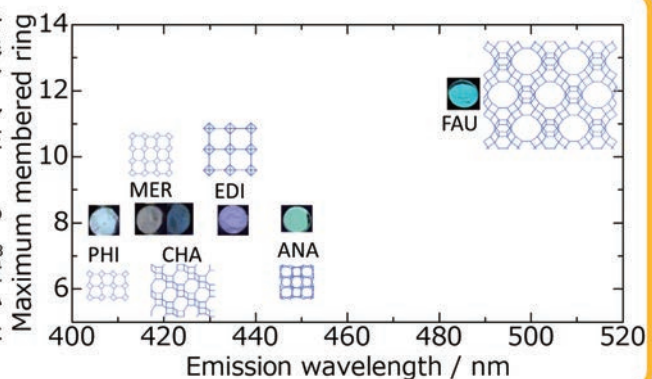
— 研究目的 —

ゼオライトや金属有機構造体(MOF)は結晶構造中にナノメートル程度の細孔を有する物質であり、その細孔内に様々なイオンや分子を取り込むことができる。一部の物質では、細孔中で複数のイオンや分子がクラスターを形成することが報告されているが、その詳細については未解明な点が残されている。そこで本研究では、ナノ多孔性結晶中で形成される異種元素クラスターの局所環境解析を行った。

— 研究成果・効果 —

Ag添加ゼオライトでは、イオン交換後に熱処理を行うことでゼオライトの細孔中にAgクラスターが形成され、蛍光を発現する。これらのAg添加ゼオライト蛍光体に関して、 $Ag-L_3$ 端X線吸収スペクトル(XANES)を測定したところ、Agは0価の状態が存在することが明らかになった。

一方、Ag添加LTL型ゼオライトは、熱処理を行っても蛍光を発現しなかった。粉末X線回折と $Ag-L_3$ XANESから、Agは0価でゼオライト中のKサイトを置換していることが分かった。このサイトは開口が小さいため、Agが0価の状態では拡散が制限されるためにクラスターの形成が妨げられたと考えられる。



一般研究B(2021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」

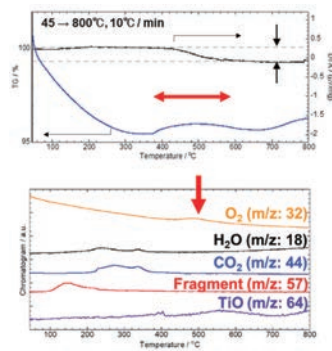
研究代表者：森茂生(大阪府立大学)

共同研究対応教員：東正樹

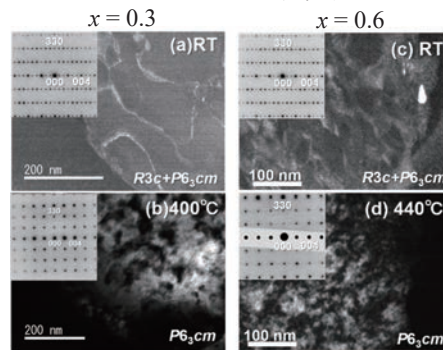
— 研究目的 —

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おこなわれている。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 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ 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。

DSC及びGC-MS測定結果 ($x = 0.3$)



TEM加熱その場観察



菱面体構造中の過剰酸素が脱離することに誘発されて、菱面体構造から六方晶構造へ構造変化

S.Mori, T. Kamoi, H. Nakajima, H. Tsukasaki, Y. Ishii, H. Ishibashi, Y. Kubota, J.Yamasaki, MRM2021, 2021年12月16日、Yokohama.

一般研究B(2021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。そのような超伝導状態を発現する研究舞台には様々なものが提案されている。本研究ではその舞台として特に磁性をドーパしたトポロジカル絶縁体に着目し、結晶特性の改善と評価から取り組み、その超伝導近接効果の調査を行っている。本年度ではこの物質の表面の評価と通常の近接効果とは異なる現象の観測に取り組んだ。

— 研究成果・効果 —

物質の内側であるバルクは半導体で、表面状態は高易動度の電子がいるのを反映し、結晶を薄くへき開くと表面支配率が上昇することを通じて表面状態支配的な輸送特性の観測にまず取り組んだ。その結果図1(a)に示すように薄いほど桁で抵抗率の減少を確認し、さらに低温・高磁場下では高易動度の低キャリアを反映した表面状態の抵抗の量子振動現象を観測した。この物質においては初めての観測となり、表面状態の理解へとつながった。さらにこの物質にNbの超伝導電極を使って近接効果を調査した。その結果、図1(b)に示すように、極低温では超伝導ギャップを反映したギャップ構造を観測した。特異なのは、磁場を印加するとギャップが深化する点である。通常の超伝導接合では磁場による超伝導電子対の破壊によってギャップはなだらかに浅く変化していくことが期待される。それとは真逆の現象は特異な表面状態に起因したものと考えている。今後はさらにこの詳細を明らかにしていく。

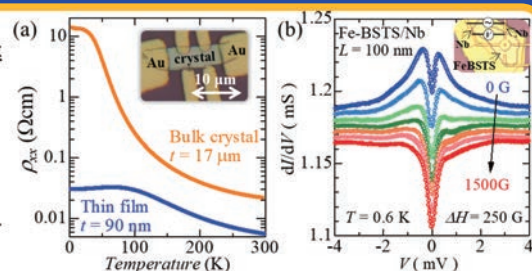


図1(a)バルク結晶と剥片化した微小結晶の抵抗率の温度依存性の比較。高温ではバルクの特性を、低温では表面状態を反映した温度依存性になっている。(b)Fe-BSTSとNbの超伝導接合の磁場応答。磁場の印加でギャップが深化している。

関連発表論文：R. Yano et al., Journal of Physical Chemistry Letters 12, 4180-4186 (2021).

一般研究B(2021年度)

「イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測」

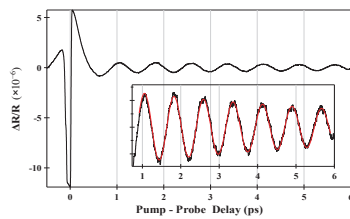
研究代表者：八巻 徹也 (量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所)
共同研究対応教員：中村一隆

一 研究目的 一

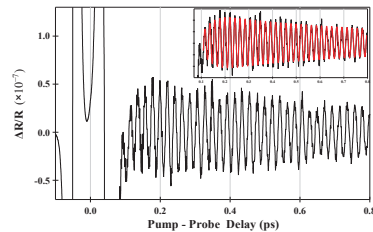
本研究は、イオンビーム誘起欠陥を有する炭素担体を利用した高活性白金ナノ微粒子触媒の創製に資するため、レーザー分光計測によって物質表面へのイオンビーム照射効果の解明を目指すものである。特に、フェムト秒時間分解分光計測により、フォノン・電子ダイナミクスにおけるイオンビーム誘起欠陥の影響を調べる。

一 研究成果・効果 一

高配向性熱分解グラファイトのフェムト秒時間分解過渡反射率計測を行い、グラファイト面間C-C振動モード(1.35TH)と面内C-C振動モード(47THz)のコヒーレントフォノン振動を計測することができた。



グラファイト面間C-C振動モード(1.35TH)



グラファイト面内C-C振動モード(47TH)

発表論文・関連論文：T. Kimata, K. Nakamura, and T. Yamaki, "Electrocatalysts developed from ion-implanted carbon materials" in "High energy chemistry and processing in liquid", eds. T. Yatsushashi et. al., pp. 311-330 (Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2022).

一般研究B(2021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

一 研究目的 一

本研究では、相模トラフ地震を想定した長周期地震動に対する免震建物の応答特性を把握するため、免震部材の組合せ配置の異なる二つのモデルを設定し、各免震部材の特性変化を考慮した時刻歴応答解析により、南海トラフ地震を想定した長周期地震動との比較を行う。

一 研究成果・効果 一

図4に示す相模トラフ地震の各地点の累積吸収エネルギーを見ると、同じ関東圏のKA1より大きな値を示す地点が多いことが分かる。特に小田原と富津の値が大きく、OS1やCH1ほど大きくはないがOS2,CH2,SZ1,SZ2と同等以上の値を示している。特性変化率については、HDRモデルは、等価水平剛性、切片荷重ともに、地震動によらず比較的小さい。LRBモデルは、Keqの変化率は比較的小さいが、累積吸収エネルギーの大きな地点ではQdの変化率が大きく、小田原、富津、OS1~SZ2で変化率が25%を下回っている。

図5に示す相模トラフ地震の各地点の応答は、免震部材の組合せによらず、同じ関東圏のKA1に比べて大きいことがわかる。特に、小田原やHDRモデルの神奈川EWではクライテリアの50cmを超えており、特性変化を考慮したOS2と同程度の応答となっている。また、HDRモデルは、検討した全地震動において、特性変化の有無による応答の差は小さい。LRBモデルも、相模トラフ地震においては、小田原を除けば特性変化の影響による応答の差は小さく、OS1やCH1で見られるような、特性変化の影響による極端な変位増大は生じていないことがわかる。

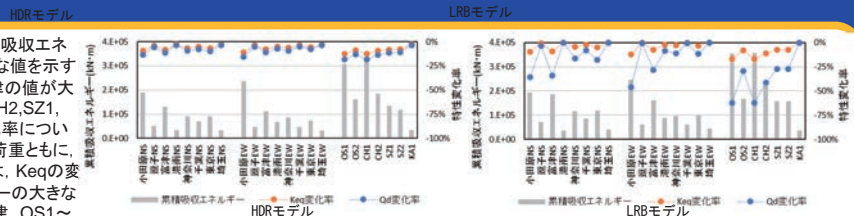


図4 免震層の累積吸収エネルギーと水平特性変化率

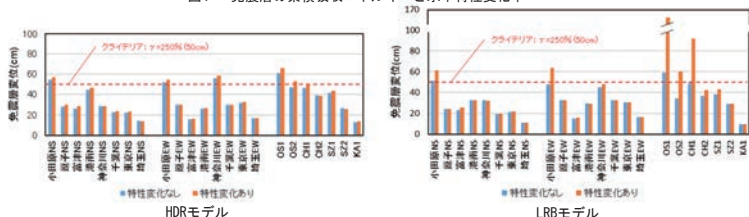


図5 免震層の最大応答変位

一般研究B(2021年度)

「遷移金属イオンを含む酸化物の電子物性」

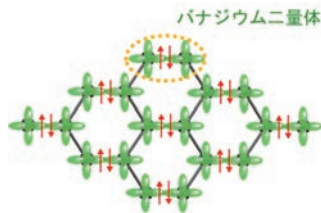
研究代表者：山本孟(東北大学多元物質科学研究所)
共同研究対応教員：東正樹

— 研究目的 —

最大で10万気圧以上の圧力を発生する超高压合成法と量子ビーム実験、強相関電子物理学に基づく電子物性制御を駆使して、新たな電子状態の発見と革新的な機能性物質の創出を行った。

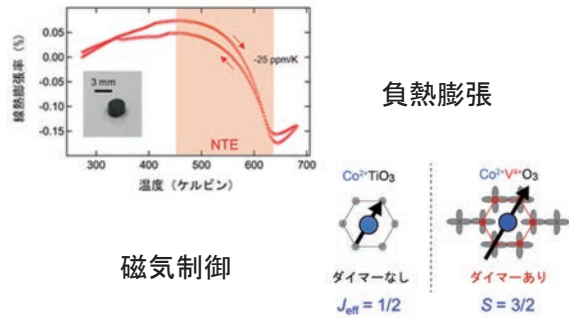
— 研究成果・効果 —

新たな電子状態の発見



イルメナイト型酸化物MgVO₃における
カチオン二量体化現象を発見

機能の創出



磁気制御

負熱膨張

発表論文・関連論文：1. Hajime Yamamoto ほか、Journal of the American Chemical Society, 144, 3, 1082-1086 (2022)

一般研究B(2021年度)

「ペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜における基板歪み効果と次元性による新しい電子状態の実現」

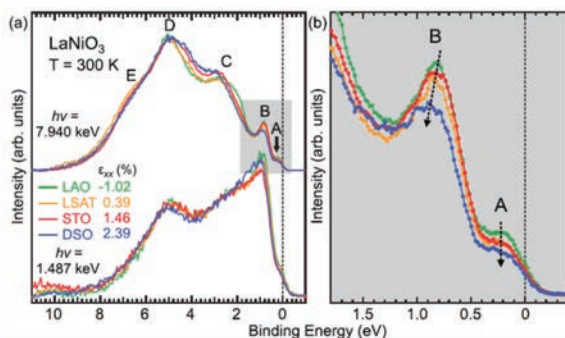
研究代表者：和達大樹(兵庫県立大学 大学院理学研究科)
共同研究対応教員：片瀬貴義

— 研究目的 —

ペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜の基板からの歪み効果により、電子相関の物理を明らかにし、金属絶縁体転移や新しい磁気秩序の実現を行いたいと考えた。特に、放射光X線による光電子分光を用いることで、新しい電子状態の観測を目指した。最終的には、基板歪み効果、次元性、レーザー照射などによる新しい電子状態の実現を行いたい。

— 研究成果・効果 —

LaNiO₃薄膜の価電子帯の光電子分光スペクトル



7.940 keVと1.487 keVのX線により、価電子帯の光電子分光スペクトルに対する伸長歪みの影響を調べた。左図(a)に示すように、A-Eの5つの特徴的な構造が観測された。以前の研究との比較により、構造AとBは、それぞれO2p軌道と混成したNi 3dのeg軌道とNi t2g軌道の反結合性状態と考えられる。結合状態と非結合状態は構造C-Eに対応する約2-8eVにある。構造A-Cに対応する0-4 eV付近の状態は、伸長歪みに伴い(b)のような系統的な変化を示している。このように、新しい電子状態の実現に向けた重要な一歩となる成果が得られた。

発表論文：K. Yamagami, K. Ikeda, A. Hariki, Y. Zhang, A. Yasui, Y. Takagi, Y. Hotta, T. Katase, T. Kamiya, and H. Wadati, "Hard x-ray photoemission study on strain effect in LaNiO₃ thin films", Appl. Phys. Lett. 118, 161601 (2021).

一般研究C(2021年度)

「酸化チタン表面上のラッカーゼ及びサレン錯体のXPS測定」

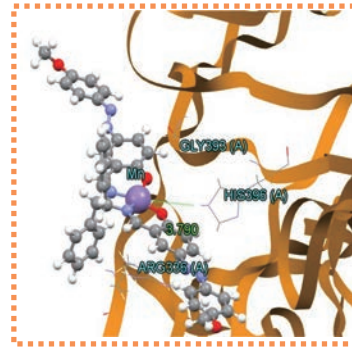
研究代表者：秋津貴城(東京理科大学)
共同研究対応教員：原 亨和

— 研究目的 —

錯体と酵素ラッカーゼとの複合化を用いた光利用型のバイオ燃料電池への応用で、陽極部分を中心とした電極構築を目指した、酵素ラッカーゼとキラルアゾサレン(シッフ塩基)金属錯体の複合系に関して、いくつかの要素技術の条件検討を行った。

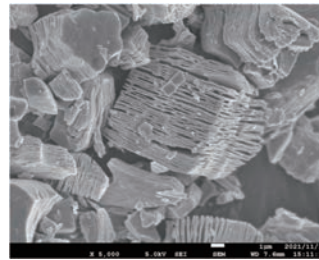
— 研究成果・効果 —

ラッカーゼ+キラルアゾサレン錯体



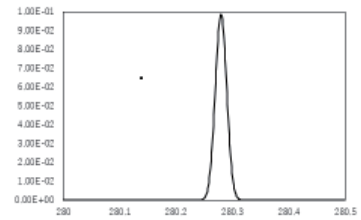
電極材料となる無機固体の探索

(MxeneTi₂C₃はCNTより高電流値)



グラフェンでの内殻DFT計算

(XPS実験と合わせる補正が必要)



招待講演: T. Akitsu et al., "Electrode materials for laccase using two dimensional MXene " Virtual Meet on 2D Materials and Graphene (2022).
T. Akitsu, "XPS and XAS studies on adsorption and valences for metal complexes" Role of Chemistry in Environmental Protection, Indian Chemical Society (2021).
T. Akitsu, "Photophysical and chiroptical properties of hybrid materials of chiral azo-Schiff base metal complexes" The 7th Int'l Conference on Physical Chemistry (2021).

一般研究C(2021年度)

「小振幅繰り返し荷重を受けるコンクリート充填鋼管柱の耐震性能評価」

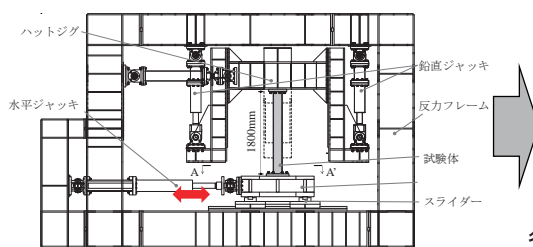
研究代表者：石田孝徳(横浜国立大学)
共同研究対応教員：吉敷祥一

— 研究目的 —

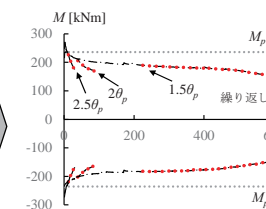
近年発生が懸念されている南海トラフなどを震源とする巨大海溝型地震は、長周期成分が卓越し、かつ、継続時間が長いという特徴を有している。このような地震荷重下では、建物を構成する構造部材には、比較的小さな振幅での多数回の繰り返し荷重を受けることが考えられる。本研究では、我が国の超高層鉄骨造建物の柱柱として用いられるコンクリート充填角形鋼管柱(GFT柱)を対象として、小振幅下での耐力劣化挙動や繰り返し変形性能を把握することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

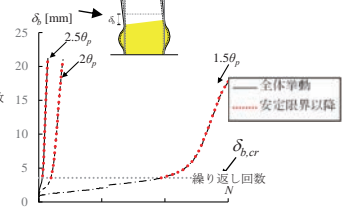
変位振幅を主なパラメータとした荷重実験



ピーク荷重の推移



局部座屈変形δbの推移



各サイクルにおけるピーク荷重と局部座屈変形の推移を調査
既往の中空鋼管における知見(安定限界=耐力劣化と局部座屈変形が急激に進展する限界)の適用性を検証

一般研究C(2021年度)

「低温化学溶液還元による銅酸化物高温超伝導体中の電子ドーピング量の制御」

研究代表者：井上 亮太郎(日本大学医学部)

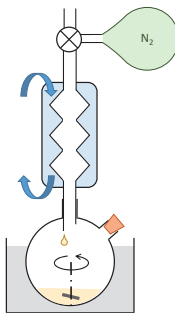
共同研究対応教員：気谷卓

— 研究目的 —

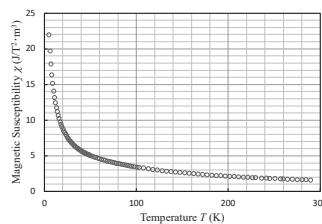
研究代表者らはこれまでに200℃以下の低温で酸化物を還元する手法＝低温化学溶液還元を開発してきた。これを用いて銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度の制御を目指す。電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体 $Nd_{1-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (NCCO)を還元し、SQUIDによって磁化率の温度依存性を測定して超伝導転移温度を調べる。

— 研究成果・効果 —

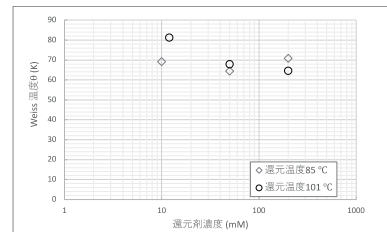
低温化学溶液還元
(常圧環流方式)



$LiBH_4$ 101℃ 50 mM 68.8 h



$$\text{Curie-Weiss則 } \chi(T) = \frac{C}{T + \theta}$$



還元によってWeiss温度 θ が減少
反強磁性的電子相関がもっと抑制されれば超伝導が発現すると期待

一般研究C(2021年度)

「アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒のマイクロ細孔反応場と酸素種解析」

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

— 研究目的 —

本研究では、Keggin構造ベースの新規合成、酸化触媒能試験、そして活性酸素種の同定と形成過程を解明することを目的とした。活性酸素種は通常、活性化の程度に応じてO-O結合の強度が異なるため、重酸素を用いた分光測定によりその酸素種の状態解明が可能であるが、触媒の性質に大きく依存し、容易ではない。今回の研究期間内では、過酸からの酸素種の発生とそれによるオレフィンのエポキシ化反応の検証と結晶構造解析に基づく物質状態解析から酸素種の形成機構の解明を実施した。

— 研究成果・効果 —

Keplarate($Mo_{72}V_{30}$)と呼ばれる大きなボール型のヘテロポリ酸を原料にBiの酸素多面体をリンカーに縮合させ、3次元細孔性結晶 $Bi_{3.3}[VMo_{9.4}V_{2.6}O_{40}]$ を合成した。このものは不均一触媒として穏やかな条件で各種オレフィンを過酸で液相酸化し、高い選択率で対応するエポキシ化合物を与えることを見出した。

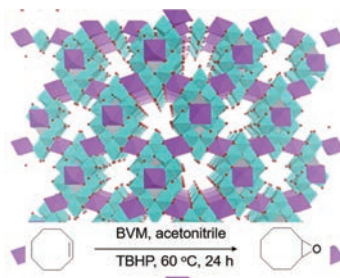


図1 ε-Keggin構造を基本単位とする細孔性結晶の構造とこれを触媒とするオレフィンのエポキシ化

α-Keggin構造のヘテロポリモリブドリン酸のピリジニウム塩合成し、これを適切な温度で熱処理することで、ピリジニウム塩結晶が生成する。このものの構造解析に成功し、またアルデヒドの気相酸化に極めて高い触媒性能を示すことを見出した。結晶構造を基に新しい酸素分子活性化の機構を提示した。

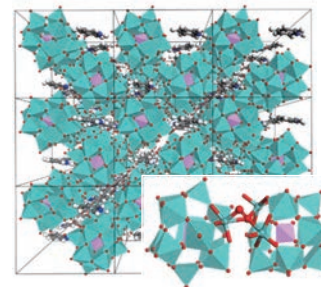


図2 α-Keggin構造を基本単位とするピリジニウム塩結晶の構造とα-Kegginダイマー間での酸素分子活性化

一般研究C(2021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CO₂吸収シート作製の試み」

研究代表者：大石克嘉(中央大学大学院理工学研究科)

共同研究対応教員：真島豊

一 研究目的 一

本研究課題では、通電により実現する自己発熱型CO₂吸収コンポジットの1つである{Si/SiO_x/Li₄SiO₄}を、より安価で単位質量あたりのCO₂吸収量が拡充されたシート状の自己発熱型CO₂吸収コンポジット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している。今回、CO₂コンポジット中のケイ素ベース部分を、レアメタリック社製のケイ素粉末から作製したケイ素セラミックス使用して自己発熱型CO₂吸収コンポジットの作製を試みる。

一 研究成果・効果 一

自己発熱型CO₂吸収コンポジット{Si/SiO_x/Li₄SiO₄} (図1)のSiベース部分を成す導電性Siセラミックス(焼結体)の製造工程について検討した。今回、安価なケイ素Si粉末からSiセラミックスを製造する際、カーボンヒータ加熱式電気炉を使用せず、代わりに気密性が非常に高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事により、良質な導電性ケイ素セラミックスが容易に得られる事を確認できた。さらに、得られたケイ素セラミックスの表面上にCO₂吸収物質であるLi₄SiO₄層の作製にも成功した。しかしながら、真島研所有の分析装置が付属した電子顕微鏡で観察及び元素・分析を行った結果、ベースを形成するケイ素セラミックスには数%の気孔が存在するため、Li₄SiO₄作製時に融解したLi₂CO₃がそれら気孔内部に浸透したため、ケイ素セラミックス内部にも酸素が存在することが確認された。今後は、ケイ素セラミックスをより緻密なものにして行く。

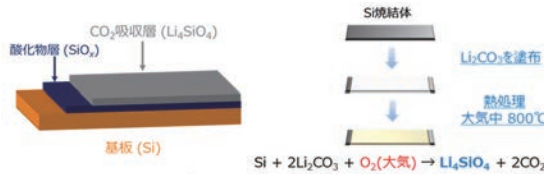


図1 自己発熱型CO₂吸収コンポジットの構造と作製方法

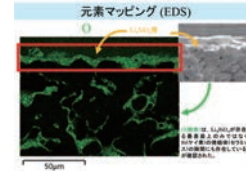


図2 自己発熱型CO₂吸収コンポジット上の元素分析

関連論文：Analysis of CO₂ absorption reaction of Li₄SiO₄ 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.

一般研究C(2021年度)

「東京工業大学開発触媒を用いたヒドロキシメチルフルフラール合成処方の確立」

研究代表者：大久保明浩、天野達、小林誠、太田貴之(群栄化学工業株式会社)

共同研究対応教員：原 亨和 教授

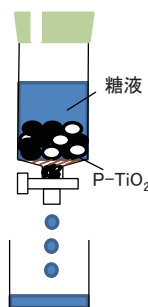
一 研究目的 一

2020年度より、リン酸チタニア触媒(P-TiO₂ 原研究室開発)を用いたヒドロキシメチルフルフラール(HMF)合成処方の検討を開始。昨年度はバッチ式での基礎検討を進めた。2021年度は、高収率及び高選択率を実現する処方確立を目指し、固定相流通系(カラム合成系、循環合成系)での合成実験を試みた。

一 研究成果・効果 一

東京工業大学 原研究室に訪問し、以下2点を実施した。

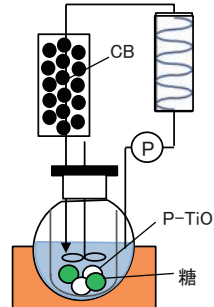
(1) 実験結果に対するディスカッション (2021.6.15)



合成装置イメージ図

- ・弊社内で、左図の様なカラム合成系(常圧)にてHMF合成実験を実施。
- ・原研究室に訪問し、上記系での合成結果を報告。
- ・カラム合成系ではHMFが合成できなかったことを報告。

(2) 循環合成装置 状況確認 (2021.12.21)



合成装置イメージ図

- ・原研究室より、ラボ内に循環合成装置を構築中と報告を受け、実際の装置を確認する為に訪問し立ち合いを実施。
- ・各槽の容量、ポンプの性能及び装置の材質等の知見を共有した。

一般研究C(2021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」

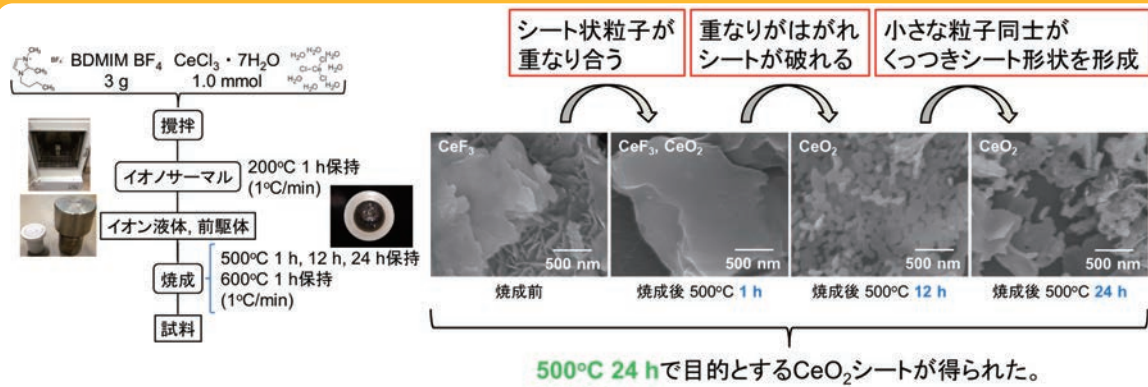
研究代表者：勝又健一(東京理科大学)

共同研究対応教員：東康男

研究目的

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して酸化ジルコニウム単結晶ナノシートを合成できたことをふまえて、自動車排気ガス浄化触媒(三元触媒)として使われているセリアージルコニア固溶体ナノシートの合成を目指し、CeO₂ナノシートの合成に挑戦した。

研究成果・効果



一般研究C(2021年度)

「振動エネルギーを利用した触媒的物質変換のための圧電薄膜の開発」

研究代表者：吉川聡一(東京都立大学 大学院理学研究科)

共同研究対応教員：山本隆文

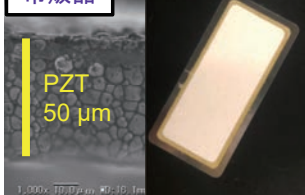
研究目的

我々は、柔軟な金属基板上にPb(Zr,Ti)O₃(PZT)圧電薄膜と金属粒子活性サイトをデザインし、振動エネルギーを数Vから数十Vの電位に変換して化学反応を進行させる振動触媒反応系を構築したい。本研究では、ステンレス基板上にスキージ法、水熱合成法など、種々の成膜方法でPZT圧電薄膜を作製し、その表面形状や結晶性を調べ、高効率な振動触媒の開発を試みた。

研究成果・効果

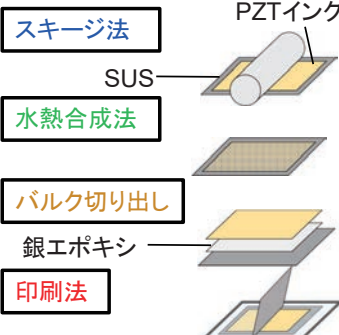
振動触媒素子の自在設計

市販品

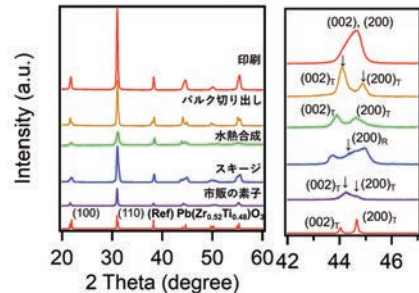


- 高い圧電特性が期待できる
- 50~100 μm 程度の厚みのPZT
- 表面金属種を自在に設計可能

4通りの製膜方法を検討



作製した素子のXRDパターン



c軸方向へ結晶成長→高い圧電特性が期待される

一般研究C(2021年度)

「光配向性色素ドーブ液晶」

研究代表者：木下基(埼玉工業大学)

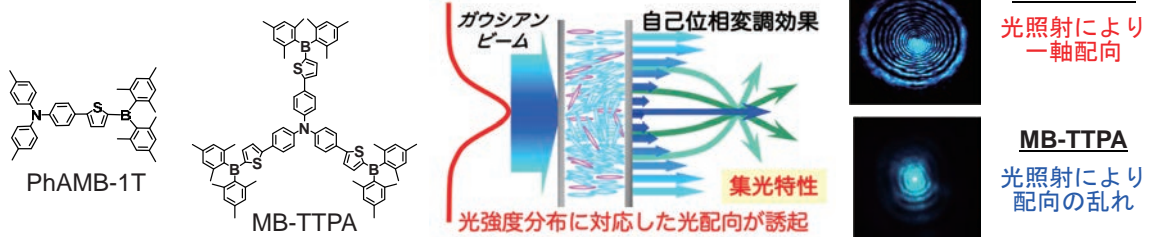
共同研究対応教員：東 康男

— 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た。昨年度は、太陽電池用の有機半導体として知られているジケトピロピロールを含むオリゴチオフェン誘導体について検討を行い、液晶と相溶性の高い誘導体が光配向性を示すことを明らかにした。本年度は、有機EL素子としても実績のあるホウ素とチオフェンを含む有機半導体の光応答挙動について検討した。

— 研究成果・効果 —

光配向挙動の検討



類似したクロモフォアをもつ異なる有機半導体の光配向挙動について検討したところ、遷移吸収モーメントが一方向性のPhAMB-1Tが光配向性を示した。今後は弱い光強度においても配向応答可能な有機半導体の開発が必要である。

一般研究C(2021年度)

「鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価」

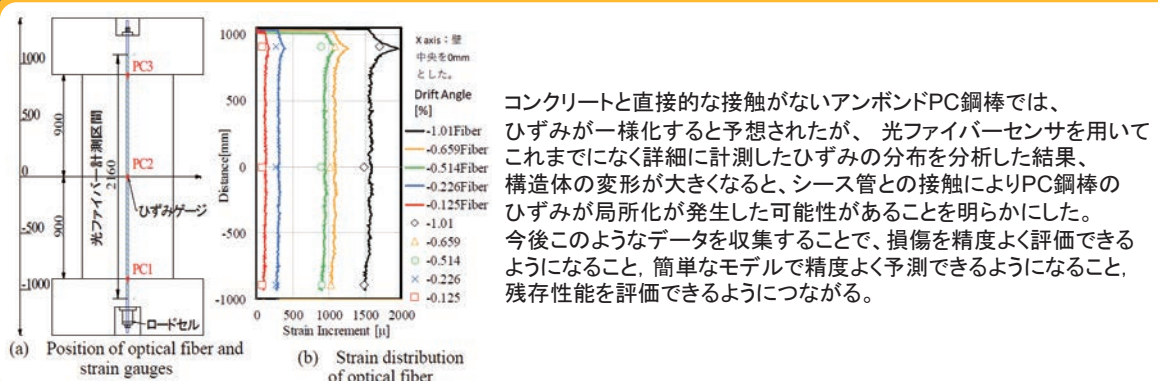
研究代表者：柴山淳(電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域)

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、どのような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 —



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い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なること、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PCaC 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

一般研究C(2021年度)

「水平二方向载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

一 研究目的 一

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载荷を受けた場合の力学的性状を検討する。

一 研究成果・効果 一

骨組の弾塑性解析により、二方向载荷を受ける屋内運動場の定着部の長孔と丸孔の組合せによる影響を確認した。

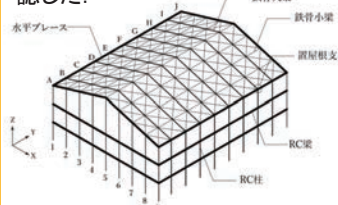


図1 解析モデルの構成

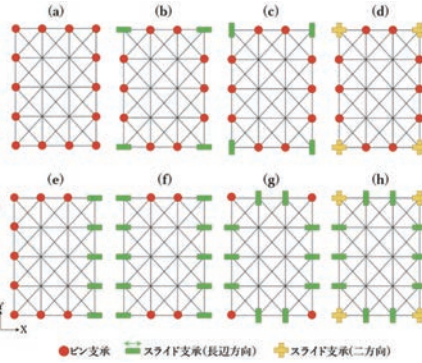


図2 定着部の組合せ

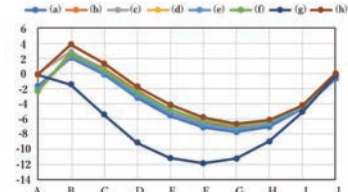


図3 水平変位差 [mm]

長孔のスライド方向においては定着部間で変位差を生じる(図3)が、直交方向は変位がほぼ生じないため、二方向载荷の履歴は、変形と荷重を同時に加える履歴が適当と考えられる。

一般研究C(2021年度)

「地震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

一 研究目的 一

大地震発生後、地震被害を受けた建物が火災に見舞われる例が多い。地震後ある程度損傷を受けた場合、損傷が鋼材の高温時力学特性へ与える影響が不明であり、無損傷鋼材の高温時性能を用いた基本崩壊温度の算出及び耐火性能の検討の妥当性を検証する必要がある。本研究では、建築構造用鋼材SS400とSA440を対象とし、大地震による損傷が鋼材の高温時力学性能及び鋼架構の基本崩壊温度に及ぼす影響を検討する。

一 研究成果・効果 一

Step.1 予歪载荷実験

予歪振幅	4%	6%
損傷度	20%	30 / 39
	40%	61 / 78
		12 / 15
		23 / 31

SS400 / SA440 : 繰り返し回数

Step.2 高温引張試験

温度

- RT(室温)
- 300°C
- 500°C
- 700°C

・損傷を受けたSA440鋼材の高温時力学性能が低下

・損傷の影響で崩壊温度最大130°C低下

一般研究C(2021年度)

「新規NiおよびMn不均一系触媒を用いた炭素-炭素結合形成反応の開発」

研究代表者：末木 俊輔(武蔵野大学薬学研究所)
共同研究対応教員：喜多 祐介

— 研究目的 —

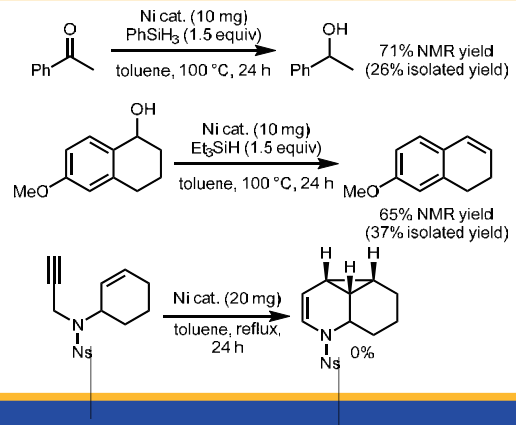
共同研究者の喜多助教らにより調製されたアルコールの酸化反応や還元的アミノ化反応に対して高い触媒活性を示す不均一系ニッケルおよびマンガン触媒について、さらなる有機合成化学反応への適用を目指し、具体的には炭素-炭素結合形成反応や還元反応などへの適用を試みることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

不均一系ニッケル触媒およびヒドロシランを還元剤として使い、アセトフェンを基質とする還元反応を検討した。種々のヒドロシランを用いて反応を行ったところ、フェニルシランを用いた際に目的の還元反応が進行することが分かった。

また不均一系ニッケル触媒存在下、 α -テトラロールを基質、トリエチルシランを添加剤としてトルエン溶媒中反応させたところ、脱水反応が進行し、スチレン誘導体が得られることが分かった。

最後に炭素-炭素結合生成反応としてエンイン類の環化異性化反応についても適用を試みたが、触媒活性は認められなかった。



一般研究C(2021年度)

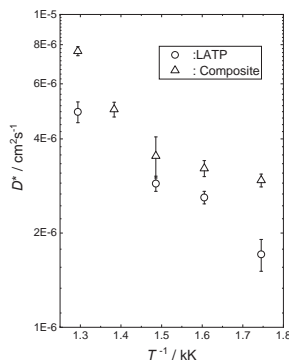
「LaPO₄分散LATPリチウムイオン伝導体のイオン拡散挙動」

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

— 研究目的 —

リチウムイオン伝導体LATP (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃)は、全固体電池の酸化物系固体電解質材料として有力な候補の一つである。我々はLaPO₄絶縁体粒子を分散させることにより、イオン伝導率が3倍程度まで向上することを見出してきた。本研究では、リチウムイオンの拡散挙動を明らかにするために、固体NMRおよび中性子ラジオグラフィ実験を行い、リチウムの拡散係数を直接調べることにした。

— 研究成果・効果 —



固体NMRは現在のところ有為のデータが得られていない。⁶Liをトレーサーとして⁷LiからなるLATPおよびLATP-LaPO₄コンポジット中のリチウムの拡散係数測定の結果を左図に示す。母体とコンポジットの拡散係数の差は室温の電気伝導率から予想されるよりも小さいものの、確かにコンポジットの拡散係数は母体よりも高い値を示した。マクロなトレーサー拡散係数測定では、バルクと空間電荷層を利用した拡散の両方の総和を観測しているが、高温ではバルクの寄与が大きくなるために、室温で予想されたよりも低い値になるものと考えられた。

左図：トレーサー拡散係数のアレニウスプロット。○：LATP，△：LATP-LaPO₄コンポジット。

一般研究C(2021年度)

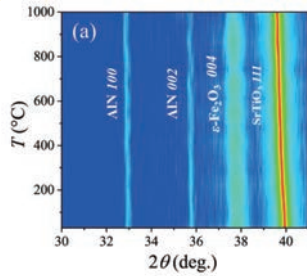
「強誘電性鉄酸化物の研究」

研究代表者：濱寄 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

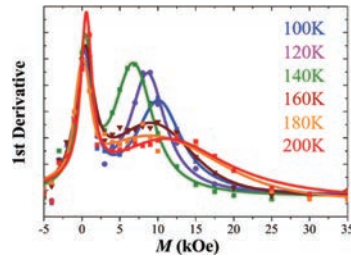
— 研究目的 —

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。

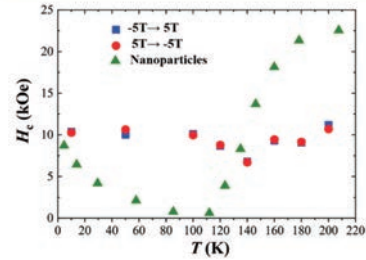
— 研究成果・効果 —



X線回折パターン



Hcの温度依存性



Hcの温度依存性

マルチフェロイック ϵ -Fe₂O₃エピタキシャル薄膜を作製し、結晶相の安定性および磁気特性の詳細について調査した。

発表論文: Yosuke Hamasaki et al., Ferroelectric and magnetic properties in ϵ -Fe₂O₃ epitaxial film, *Appl. Phys. Lett.*, 2021,119, 182904

一般研究C(2021年度)

「薄膜技術と超高压技術を組み合わせた新物質創製」

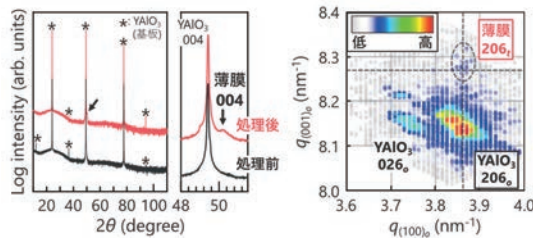
研究代表者：一杉 太郎(東京工業大学)
共同研究対応教員：東 正樹

— 研究目的 —

超高压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、超高压下のみで存在でき、大気圧下に取り出せない物質も無数に存在する。そこで、そのような物質の安定化に向け、エピタキシャル薄膜における構造安定化に着目し、薄膜試料に超高压印加するための技術開発を進め、実現してきた。本年度は、高压相物質の中でも大気圧下で不安定なペロブスカイト(Pv)型CaSiO₃に着目し、その大気圧下回収を検討した。

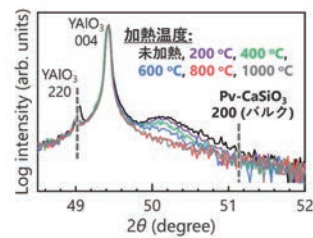
— 研究成果・効果 —

基板の影響を受けたPv構造を有する薄膜結晶の合成に成功



Pv構造を持つYAlO₃基板上に非晶質CaSiO₃薄膜を堆積し、15.6 GPa、600 °Cの超高压処理を施した。その結果、基板の影響を受けたPv構造を有した薄膜結晶の合成に成功した。

得られたPv型薄膜結晶の安定性を確認



大気圧下で加熱を行ったところ、薄膜結晶の非晶質化が生じることを観測した。得られた結晶は準安定構造であることを確認した。

発表論文・関連論文：笹原 悠輝, 清水 亮太, 西山 宣正, 東 正樹, 一杉 太郎. エピタキシャル安定化を活用したCaSiO₃ペロブスカイトの大気圧下回収の検討, 第62回超高压討論会, 2021年10月18-20日 アクリエひめじ

一般研究C(2021年度)

「生体信号解析に適したデジタルフィルタの比較」

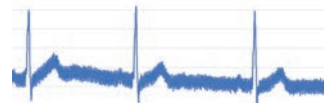
研究代表者：松浦 康之(岐阜市立女子短期大学)
共同研究対応教員：東 康男

研究目的

近年、着衣や腕時計型などによるウェアラブル機器を用いた生体信号計測を簡便に収集可能になっている。一方で、生体信号計測では、体動や呼吸といったノイズの処理手法の検討は重要である。このデジタルフィルタの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いった課題がある。本研究では、生体信号評価のためのノイズ処理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

本研究の概念図



生体信号中のノイズ信号

- ・医療機器による測定
 - ・ウェアラブル機器による測定
 - ・生体計測機器による測定
- など

適切な信号処理・解析

- ・フィルタによるノイズ除去 (カットオフ周波数の妥当性)
- ・機器の違いによるノイズ除去
- ・目的に応じた処理手法の選択
- ・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

※今年度もコロナ禍の影響で、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、プレ実験のみしか行うことが出来ず、フィルタや評価手法の検討のみに留まった。

一般研究C(2021年度)

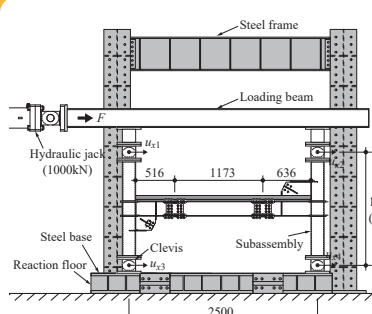
「コンクリートスラブと梁継手がガセットプレートを有する合成梁・主架構挙動に及ぼす影響に関する実験研究」

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

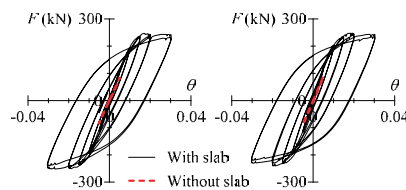
研究目的

本研究の目的は、ガセットプレートと梁継手が取付く合成梁を対象に、複曲率曲げと梁継手挙動の相互作用が合成梁の弾塑性挙動に与える影響を明らかにすることである。本年度は、縮小部分架構試験体の載荷実験を実施した。ここに、その結果と考察を述べる。

研究成果・効果

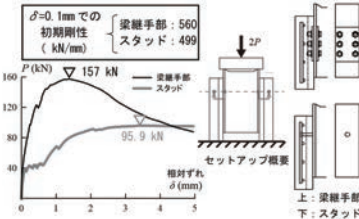


実験セットアップ



梁継手なし 梁継手あり
水平荷重F-層間変形角θ関係

梁継手によって初期剛性が增大するが、スラブによる剛性増大は梁継手の有無でほぼ差異はなかった。鉄筋や鋼梁の歪挙動も同様であった。



梁継手部は高力ボルトによって、スタッド1本よりも高いせん断力耐力と初期剛性を示した。これによる影響度を今後の解析検討で明らかにする。

一般研究C(2021年度)

「研究課題」 自己組織化コンポジット材料の物性に対するフラクタル材料組織の効果

研究代表者： 宗像文男(東京都市大学 理工学部)

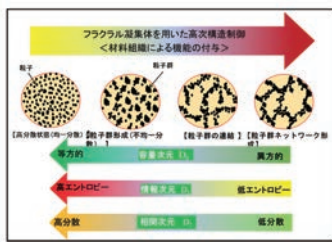
共同研究対応教員： 川路 均 教授

— 研究目的 —

自己組織化プロセスによって形成されるフラクタル凝集体の内部構造や界面構造は、コンポジット材料の熱伝導や熱容量といった熱物性や電子物性に大きな影響を及ぼす。そこで、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)中に添加された高熱伝導性β型窒化ケイ素や強誘電体酸化チタンBaTiO₃が形成したフラクタル凝集体のコンポジットの材料物性への影響についてマルチフラクタル解析による材料組織解析とこれらの物性機能の両立性を検討する。

— 研究成果・効果 —

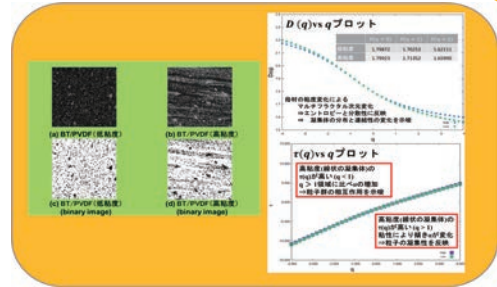
高次構造制御による材料機能の付与



コンポジット化による異なる材料機能の両立 (高熱伝導と強誘電性)

マルチフラクタル解析法

r : ボックス幅 q : モーメント次数
 P_r : 番号 r のボックス内の線の存在確率
 $P_r^q = \sum_{i=1}^{N(r)} (p_i(r))^q$
 Existence probabilities $N(q,r)$: 黒点を含むボックス数
 $D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln \sum P_r^q}{\ln r} = \frac{1}{q-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln N(q,r)}{\ln r}$
 $D(q) \times q$ プロット: D_q : 容量次元=形態 D_1 : 情報次元=配置エントロピー $S < q < \infty$ と等価
 から算出 D_2 : 相関次元=分岐性
 $\tau(q) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln P_r^q}{\ln r}$ $\tau(q)$: 自由エネルギーに関連 $\tau(q) = Fq$ F は自由エネルギー
 α : 粒子又は粒子群の凝集エネルギー
 内部エネルギー変化に対応 $\tau(q) \times q$ プロットから算出
 $\alpha(q) = \frac{d\tau(q)}{dq}$ 数に、 $F = U - TS$ ($q = 1/T$)
 $\tau(q) = q\alpha(q) - f(\alpha)$ \Rightarrow 熱力学的解析が可能!!



【まとめ】材料組織の変化に対応してフラクタル一般次元D-qプロットに加えて、 τ -qプロットを用いる事で熱力学的解析が可能になった。特に、内部エネルギーに関連する α が粒子群の凝集性に関連した材料組織の変化を反映していた。

関連論文： Fumio Munakata, Mariko Takeda, Kazuhiro Nemoto, Kazuya Ookubo, Yoshihiro Sato, Yuka Mizukami, Masashi Koga, Satoko Abe, Yue Bao, Ryota Kobayashi, "Multifractal characteristics of the self-assembly material texture of β -Si₃N₄/SUS316L austenitic stainless steel composites", Journal of Alloys and Compounds, 853(2021)156570. ; Fumio Munakata, Kazuya Ookubo, Mariko Takeda, Yoshihiro Sato, Yuka Mizukami, Kazuhiro Nemoto, Satoko Abe, Yue Bao and Ryota Kobayashi, "Self-assembly process under a solid-state reaction of β -Si₃N₄/austenitic stainless-steel composites: stirring conditions and material texture", Journal of Composite Materials, 56(2022)455-466.

一般研究C(2021年度)

「C-C結合の切断を伴った触媒的イソシアノ化反応の開発」

研究代表者： 百合野大雅(北海道大学大学院工学研究院応用化学部門)

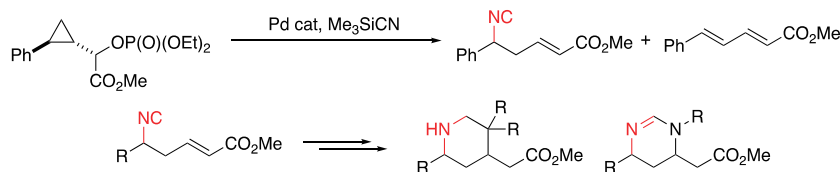
共同研究対応教員： 喜多 祐介

— 研究目的 —

多様な有機変換反応に用いられるイソニトリルは、材料化学、医薬品製造の両方の観点から注目されている重要な反応剤である。他方、イソニトリルそのものの合成については古典的な手法に頼らざるを得ないのが現状である。本研究では、従来困難であったイソニトリルの触媒的合成法の開発、なかでも、C-C結合切断を伴った新奇かつ実用に即した官能性イソニトリルの触媒的合成手法の実現を目的とした。

— 研究成果・効果 —

シクロプロピルメチルリン酸エステルを用いた触媒的イソシアノ化反応の開発



適切にデザインした基質を用いることで、シクロプロパンの開裂を伴った触媒的イソシアノ化反応の実現に世界で初めて成功した。特に、シクロプロピル基上にアリール基、脱離基 α 位にエステル基を導入することが鍵であった。得られたイソニトリルは含窒素六員環化合物であるペリジジンや、環状アミンなど、様々な有用化合物に変換できることが期待される。

日本化学会第102春期年會にて口頭発表(D203-2pm-11)

一般研究C(2021年度)

「液中レーザー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

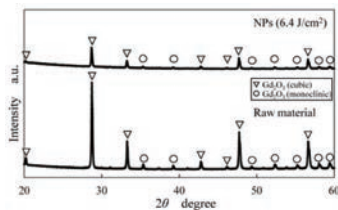
— 研究目的 —

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ピング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、特に医療分野の光線力学的療法によるがん治療や光音響によるバイオイメージングへの応用を検討する。

— 研究成果・効果 —

医療分野(がん治療)

Gd₂O₃:Er,Yb

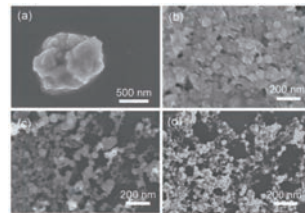


XRD patterns of (a) target and (b) nanoparticles.¹⁾

- ・高い結晶性のナノ粒子が生成
- ・結晶性の不純物の生成はなし

医療分野(バイオイメージング)

銅フタロシアニン

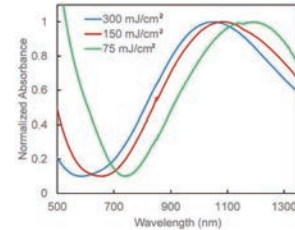


SEM images of raw material and nanoparticles at each fluences: (b) 75 mJ/cm², (c) 150 mJ/cm² and (d) 300 mJ/cm².²⁾

- ・レーザー照射によるナノ粒子化と更なる微細化

医療分野(バイオイメージング)

CuS



Normalized absorption spectra of CuS nanoparticle solution at each laser fluence.³⁾

- ・レーザー照射強度の増加と共に吸収スペクトルがブルーシフト

1) Y. Tei, H. Wang, Y. Kitamoto, M. Hara, H. Wada, J. Laser Micro / Nanoengineering (JLMN), 16 (2021) 115.
 2) K. Omura, Y. Kitamoto, M. Hiroyuki Wada, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
 3) K. Isoda, R. Yanagihara, Y. Kitamoto, M. Hara, H. Wada, IEICE Trans. Electronics, E104-C (2021) 390.

国際ワークショップ(2021年度)

「第12回先進セラミックス国際会議 (STAC12 – The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics)」

開催日時：2021/7/6-8、場所：オンライン

研究代表者：瀬川 浩代(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

共同研究対応教員：東 正樹

— 研究目的 —

STACIは先端のセラミックス科学技術研究に特化した国内発の国際会議である。今回のSTAC-12では様々なセラミックス材料の中でも電池材料などのエネルギー利用に関する技術を重点テーマとして取り上げた。今回のSTAC-12はコロナ渦により1年延期を行い、オンラインにより計算による材料設計に関する研究を中心に種々のセラミックス材料研究に関する発表が行われた。

— 研究成果・効果 —

招待講演22件、口頭発表47件、ポスター発表49件の計118件の論文発表があり、246名が参加した。STACの特徴として、毎回主催機関と重点領域が変わることが挙げられる。口頭発表トピックスは大別して(1)Advanced characterization、(2)Bio/medical/environmental materials、(3)Catalyst, Chemical materials、(4)Electro-magnetic materials、(5)Engineering materials、(6)Materials design and informatics、(7)Semiconductors、(8)Solid state chemistryの8つについて行った。オンラインにもかかわらず多数の出席者があった。



<http://conf.msl.titech.ac.jp/Conference5/STAC12/wiki/>

ワークショップ(2021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:2022年1月8日

場所:オンライン(zoom)

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

— 研究目的 —

本ワークショップでは、薄膜、微粒子、パ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。

— 研究成果・効果 —

(1)[第1回ナノ材料研究会] 講演者:参加者全員。参加者:15名、参加機関:10機関

(2)本年度は研究会の名称を「ナノ材料研究会」に改名し、その第1回の研究会を開催した。今年度も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、15名の参加があった。今回は15名の参加者全員に短い講演をいただいたが、これまでも劣らず熱のこもった議論がなされた。それぞれ短い講演ながらも興味深い研究の数々に触れたことで、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。

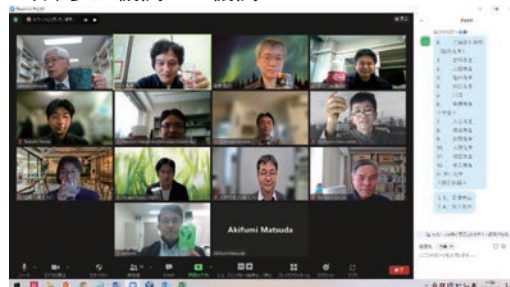


図1 第1回ナノ材料研究会における集合写真

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 東 正樹

1 はじめに

ほとんどの物質は、温度が上昇すると、熱膨張によって長さや体積が増大する。光通信や半導体製造など、精密な位置決めや部材の寸法管理が要求される局面では、このわずかな熱膨張が問題になる。そこで、温度が上昇すると収縮するという、“負の熱膨張”を持つ物質によって、構造材の熱膨張を補償（キャンセル）することが試みられている。

しかし、負の熱膨張を持つ材料は種類が少なく、市販品の負熱膨張材料では、昇温による体積収縮の割合が 1.7 %程度と小さいことが問題だった。平成 29 年 1 月には、名古屋大学の竹中教授らによって、還元処理した層状ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 の焼結体が、345 K 以下の 200 K にわたる昇温によって 6.7 %もの体積収縮を示すことが発見され、注目を集めた。この巨大な負熱膨張は空隙の多い材料組織に由来すると考えられたが、そのメカニズムはこれまで不明だった。また、還元処理が負熱膨張に果たす役割も分かっていなかった。

2 研究目的

今回の研究では、負熱膨張のメカニズム解明と、還元処理の役割を解明することを目的に、昇温に伴う Ca_2RuO_4 の結晶構造変化を、電子線回折、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 と BL19B2 での放射光 X 線回折実験、BL22XU での放射光 X 線全散乱データ PDF 解析、BL14B2 での X 線吸収微細構造、そして第一原理計算を用いて詳細に調べた。

3 研究成果

詳細な解析の結果、低温では、4 価のルテニウムが持つ d 電子が、横方向に張り出した d_{xy} 電子軌道を優先的に占有するために、ルテニウムを囲む酸素 8 面体が縦に収縮しており、さらにそれらが互いに傾斜して、縦方向（c 軸方向）の収縮と横方向（b 軸方向）の伸張が生じていることがわかった。昇温すると、この結晶構造の歪みが徐々に解消するため、c 軸方向に伸長し、b 軸方向に収縮する異方的な熱膨張が起こる（図 1）。材料組織を形成する針状の結晶粒は、長手方向が b 軸に対応しているため、昇温に伴って太鼓型に変形し、それによって結晶粒間の空隙が減少するために、全体として体積が大きく収縮することが明らかになった（図 2）。

また、合成直後の材料は格子間位置に過剰な酸素を取り込んでおり、これが低温での選択的な電子軌道の占有と酸素 8 面体の傾斜を阻害していることも明らかになった。これは、この過剰な酸素を還元処理で取り除いてはじめて負熱膨張が生じるということであり、還元処理が負熱膨張に果たす役割を確かめることができた。

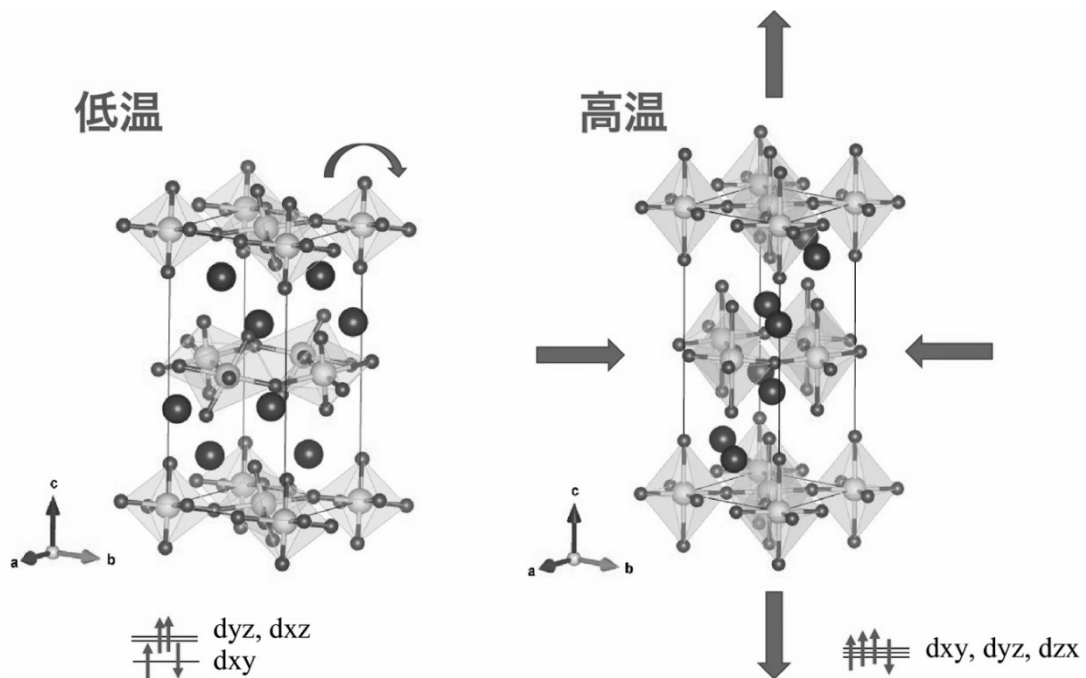


図1 Ca_2RuO_4 の低温（左）と高温（右）の結晶構造。低温では d_{xy} 軌道のみが2つの電子を持つため、酸素8面体が横に伸びている。8面体が傾斜することでもc軸（縦）方向に収縮している。昇温すると、これらの歪みが解消することで、c軸（縦）方向に膨張、b軸（横）方向に収縮する。

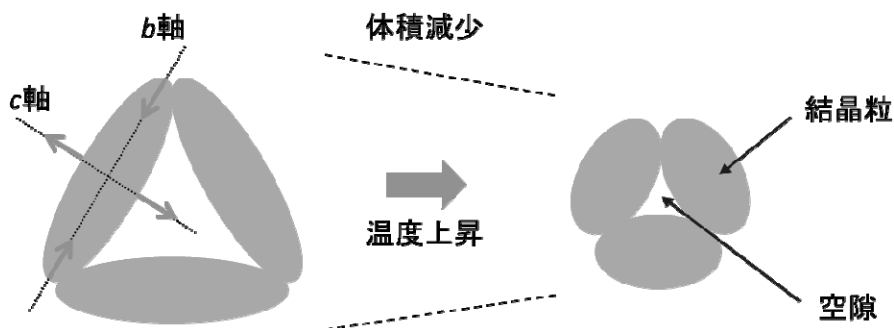


図2 結晶粒の異方的な熱膨張による材料組織の変化と負熱膨張の模式図。

4 まとめ

Ca_2RuO_4 は、広い温度範囲にわたって巨大な負熱膨張を示すが、実用化に向けては、高価なルテニウムを含むという問題を抱えている。本研究では、ルテニウムの特定の電子軌道が占有されていることと、酸素8面体の傾斜が生じていることが、巨大負熱膨張の起源であることが明らかになった。今後はこれをもとに、ルテニウムの代わりに安価な金属元素を用いた、同様の特性を持つ新たな負熱膨張材料の設計が期待される。

Lei Hu, Yingcai Zhu, Yue-wen Fang, Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Yuki Sakai, Shogo Kawaguchi, Hena Das, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Shigeo Mori, Koshi Takenaka, Masaki Azuma, “Origin and absence of giant negative thermal expansion in reduced and oxidized Ca_2RuO_4 ”, *Chemistry of Materials*, **33** (2021) 7665-7674.

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手法の開発を進めた。またその手法を酸化物等の様々な半導体・絶縁体に適用した。例えば、 CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)は、 p 型酸化物ワイドギャップ半導体のプロトタイプとして古くから研究されている。[参考文献 1-3] その固有点欠陥・ドーピング挙動を理論的に理解することは、新規 p 型酸化物ワイドギャップ半導体を設計・探索する上で、有用な知見になると考えられる。そこで、 CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)の固有点欠陥に関する詳細な第一原理計算を行った。図 1 に CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示す。[発表論文 1] この結果から理解できる固有点欠陥の性質として、 CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)のいずれにおいても、Cu 空孔は低い形成エネルギーを示し、比較的浅いアクセプタ準位を形成するため、ホール生成に寄与すると考えられる。また、制御された成長条件下では、ドナー型欠陥によるホールの補償は p 型ドーピングを制限しないと考えられる。さらに、 CuAlO_2 および CuGaO_2 では、フェルミレベルが高い場合、アクセプタ型欠陥のうち特に Cu 空孔の形成エネルギーが非常に低い値を示すことがわかる。したがって、ドナーとして働くドーパントを添加しても、Cu 空孔がキャリア電子を補償することで n 型ドーピングが制限されることが示唆される。

以上の結果は、 CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)および関連物質のキャリア生成・補償機構を理解・設計する上で重要な指針になると考えられる。また、このような個々の物質に関する理論的知見を系統的に蓄積するとともに、多様な物質を対象としたハイスループット計算とその結果の機械学習を行うことで、新たなワイドギャップ半導体の予測へと研究を展開した。

4 ま と め

第一原理計算を主体とした計算科学手法の開発並びにデータ科学手法との連携を進め、様々な無機材料の特性の起源の解明や物質・材料探索に応用した。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。

参考文献

1. H. Kawazoe *et al.*, *Nature (London)* **389**, 939 (1997).
2. K. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 1790 (2001).
3. H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1583 (2001).

発表論文

1. T. Gake, Y. Kumagai, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 104602 (2021).
2. A Takahashi, Y Kumagai, H Aoki, R Tamura, and F Oba, *Sci. Tech. Adv. Mater: Methods, in press.*

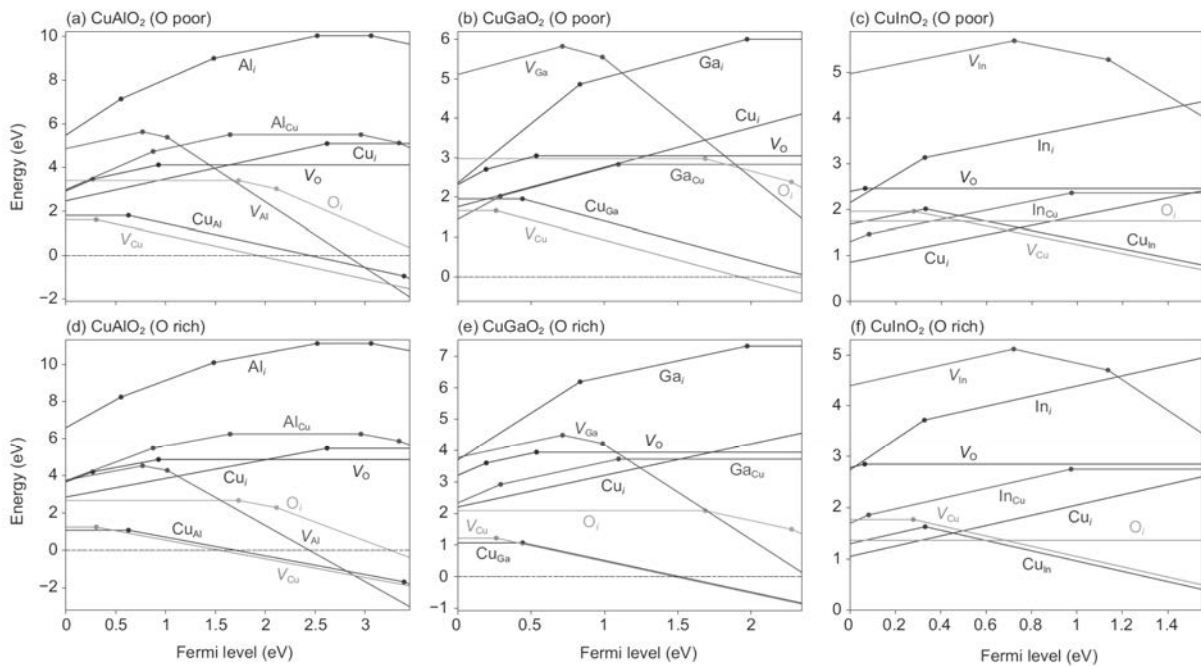


図 1. CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性 [発表論文 1]。(a)-(c)の O poor 条件、(d)-(f)の O rich 条件では、化学ポテンシャルの各極限を考慮している。価電子帯上端をフェルミレベルの基準としており、上限は伝導帯下端に対応する。

建築物の損傷制御のための構造性能評価方法の開発

東京工業大学科学技術創成研究院 西村康志郎

1 はじめに

建築物の構造設計は、許容応力度設計から終局限界耐力設計となり、2000年くらいからは性能評価型設計に移行しつつある。これは、地震などによる災害後にも継続利用が要求されるようになってきたためであり、建築物の機能に関する多様な要求に対して、構造性能を評価する必要性が高まっている。具体的には、建築物の耐力や強度だけでなく、変形も評価する必要がある。部材と部材の接合部での過度なずれや、コンクリートの大きな残留ひび割れなどの損傷で、十分な耐力を残していても機能を維持できない場合がある。この研究では、主にコンクリート系の建築構造物を対象に、損傷制御のための構造性能評価方法の開発を目的としている。本稿では、貫通孔を有する鉄筋コンクリート梁（RC梁）部材の損傷制御のためのせん断耐力評価について報告する。

2 研究目的

RC梁には配管などのために貫通孔を設けられるが（図2(b)参照）、従来、終局せん断強度の確認をもって地震に対する安全性が検討されてきた。日本建築学会の「鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説」（以下、RC規準）¹⁾では、2010年版において貫通孔を有する梁の許容せん断耐力式が示された。許容せん断耐力式は、使用性や損傷制御性を検討するために使用されるものだが、ひび割れ性状など実験結果を用いた検証がなされていないこと、貫通孔の直径による低減率（開孔低減率）が小さく過大評価となり得ること、などいくつかの指摘を受けている。本研究では、実験結果に基づいて許容せん断耐力式を検証し、開孔低減率の見直しを行う。

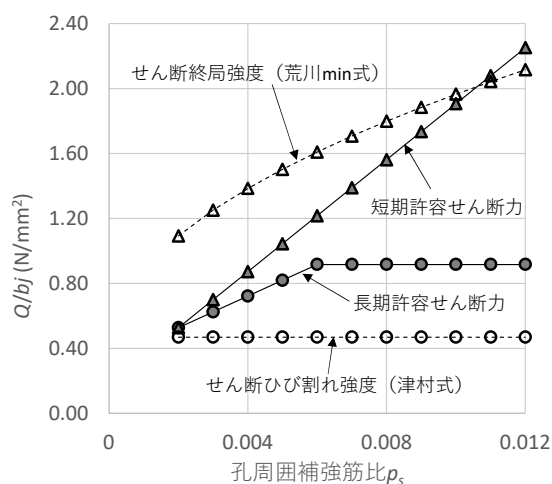
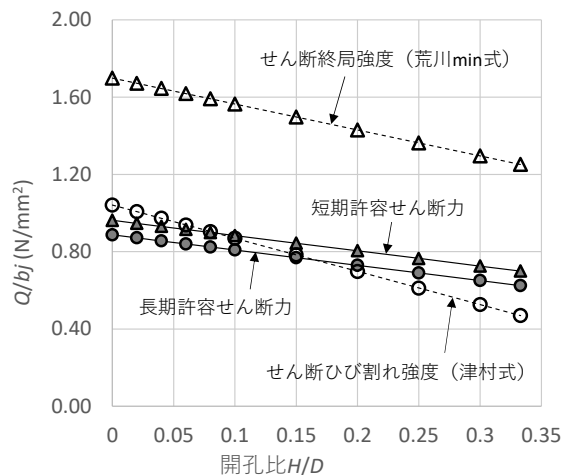
3 研究成果

3.1 許容せん断力式と実験式の関係

RC規準にある梁の許容せん断力式は以下のように表現でき、梁せい D に対する貫通孔の直径 H の比に乗じる低減率 β （以下、開孔低減率）は 1.00 である。 $H=0$ の時は無孔梁の耐力式と同じになる。

$$Q_{A0} = bj \left\{ \alpha f_s \left(1 - \beta \times \frac{H}{D} \right) + 0.5_w f_t (p_s - 0.002) \right\} \quad (1)$$

一方、実験式のせん断終局強度の修正荒川 min 式やせん断ひび割れ強度の津村式²⁾では、 β はそれぞれ 1.61 と 1.65 で、開孔低減率が大きい。図 1 はせん断耐力の計算値を比較したもので、横軸を開孔比 H/D (a 図) と孔周囲補強筋比 p_s (b 図) としている。長期許容せん断力は使用性の検討のために用いられる。長期許容せん断力には安全率が考慮されており、無開孔では津村式より低いが、開口低減率が低いため、開孔が大きくなると津村式を上回る（図 1a）。短期許容せん断力は損傷制御の検討のために用いられるが、図 1b のように、孔周囲補強筋比が高くなると、短期許容せん断力がせん断終局強度を上回ることがある。このように、許容せん断力式では開孔低減率 β が低いという課題を有している。



(a) 開孔比とせん断耐力計算値との関係

(b) 孔周囲補強筋比とせん断耐力計算値との関係

図1 許容せん断力と実験式によるせん断耐力との関係

3. 2 ひび割れ幅と許容せん断力の関係

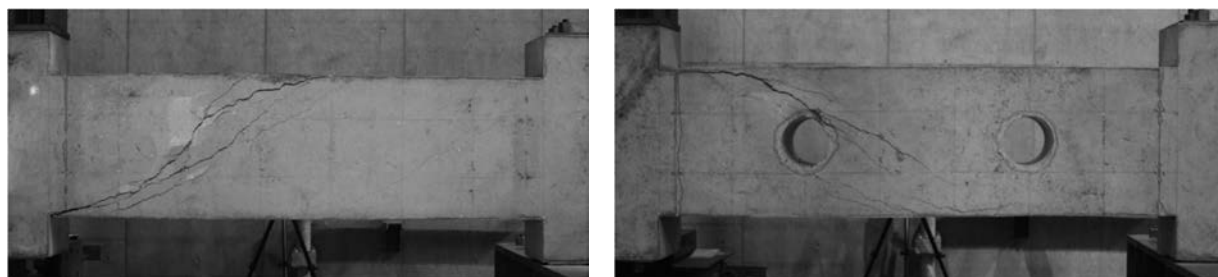
許容せん断力は、部材の損傷と関連付けて評価する必要がある。ここでは、せん断破壊した鉄筋コンクリート梁試験体の実験結果を用いる。試験体は、貫通孔のない無孔梁、中央に貫通孔1個の有孔梁、片側に貫通孔1個の有孔梁、貫通孔4個の有孔梁の4体で、繰り返し逆対称曲げ実験を行った。試験体は、せん断終局耐力で無開孔部と開口部が同程度、せん断終局耐力は曲げ耐力の0.7倍程度とした。無孔梁と有孔梁のひび割れ性状が同程度となるような開孔低減率 β を検証する。ここでは、最もひび割れ幅の大きかった有孔梁（貫通孔2個）と無孔梁を比較する。図2は、梁試験体の最終破壊時の写真である。

ひび割れ幅計測は加力中に荷重を止めて行った。順番は、長期許容せん断耐力、短期許容せん断耐力の1回目、除荷、短期許容せん断耐力の2回目、除荷、である。ただし、短期の1回目と2回目の間は負加力も行っている。許容せん断力は、無開孔、 $\beta=1.00$ 、 $\beta=1.61$ の3種類である。除荷時の荷重は、無孔梁では荷重ゼロ、有孔梁では長期許容せん断力時の荷重と荷重ゼロでひび割れ観測した。せん断ひび割れの最大幅の推移を図3に示す。ひび割れ幅は正加力と負加力のそれぞれで計測したが、ここでは正加力の結果を示す。図3の縦軸はせん断力実験値を梁の断面積 b_j で除したもの、横軸はひび割れ計測を行った荷重を時系列で示している。

長期許容せん断力については、無孔梁のひび割れ幅が0.06mm、有孔梁のひび割れ幅は、 $\beta=1.61$ で0.03~0.08mm、 $\beta=1.00$ で0.06~0.10mmとなった。現行の有孔梁の許容せん断力（ $\beta=1.00$ ）では、無孔梁よりもややひび割れが大きく、 $\beta=1.61$ で同等である。

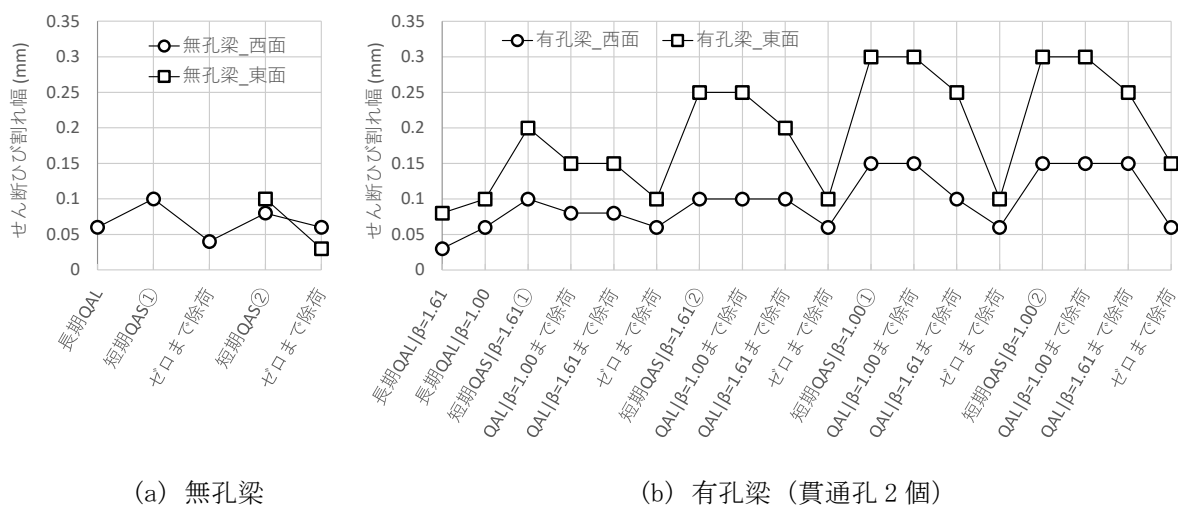
短期許容せん断力は、地震後を想定し、除荷時のひび割れ幅で検証する。無孔梁のひび割れ幅は、1回目の除荷（荷重ゼロ）で0.04mm、2回目の除荷（荷重ゼロ）は0.03~0.06mmで若干広がった。有孔梁の除荷時（荷重ゼロ）のひび割れ幅は、0.06~0.10mmと無孔梁よりやや広く、 $\beta=1.00$ の2回目では0.06~0.15mmとさらに広がった。無孔梁に比べると、ひび割れ幅は1.5~2倍程度広いが、 $\beta=1.61$ であれば許容範囲と言える。通常、地震後の残留ひび割れ幅の許容値は0.2~0.3mmとされており¹⁾、この試験体の縮尺が1/2なので、0.1mm以下であれば許容範囲と考えられる。長期許容せん断力まで除荷した場合については、 $\beta=1.61$ の短期許容せん断力から $\beta=1.61$ の長期許容せん断力まで除荷したと

きは、ひび割れ幅が狭くなる傾向がみられた。一方、 $\beta=1.00$ の短期許容せん断力から $\beta=1.00$ の長期許容せん断力まで除荷したときは、ひび割れ幅が変化しなかった。残留ひび割れ幅の制御の観点から、開孔低減率 β は1.00から実験式($\beta=1.61$)と同程度に引き上げることが望ましいと言える。



(a) 無孔梁 (b) 有孔梁 (貫通孔 2 個)

図 2 せん断破壊した鉄筋コンクリート梁試験体



(a) 無孔梁

(b) 有孔梁 (貫通孔 2 個)

図 3 許容せん断力の荷重時と除荷時のせん断ひび割れ幅推移

4 まとめ

現行の許容せん断力式では、開孔低減率が $\beta=1.00$ と低いため、実験に基づいた耐力式よりも高くなる場合があり、開孔低減率 β を引き上げる必要がある。鉄筋コンクリート梁の実験結果を用いて許容せん断力とひび割れ幅との関係を検証した結果、実験式と同じ $\beta=1.61$ を用いると、長期許容せん断力で有孔梁のせん断ひび割れ幅は無孔梁と同程度となった。短期許容せん断力の後の除荷では、無孔梁に比べてひび割れ幅は1.5~2倍程度広いが、 $\beta=1.61$ であれば許容範囲であり、残留ひび割れ幅を抑制する観点から、開孔低減率を実験式($\beta=1.61$)と同程度に引き上げることが望ましいと言える。

参考文献

- 1) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説、2018
- 2) 津村浩三、遠藤利根穂、清水泰、能瀬泰延：斜めワイヤメッシュで補強した鉄筋コンクリート造有孔梁の多数回繰り返し水平加力実験、その7 孔部せん断ひび割れ強度の推定、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造II、pp. 501-502、1985.10

Exploration of Novel Quantum Materials

Phil D.C. King
University of St Andrews

1. Team Members

Tokyo Institute of Technology: M. Murase, 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

With the advent of topological electronic materials, the concept of semimetals has expanded: topologically-protected zero-gap (= massless) electronic systems are now classified as Dirac/Weyl semimetals. Some topological Dirac and Weyl semimetals with the good balance of hole and electron carrier concentrations have shown non-saturating extremely large magnetoresistance (MR) due to their high carrier mobility. In this study, we have investigated the magnetotransport properties and electronic structures of a topological Dirac nodal-line semimetal, LaAgBi₂.

3. Results

Single crystals of LaAgBi₂ were grown by the self-flux method. By the four-terminal method, temperature and magnetic field dependences of the *ab*-plane resistivity $\rho_{ab}(T,H)$ of the LaAgBi₂ single crystal were measured. The residual resistivity at 2 K and the residual resistivity ratio, $RRR = \rho_{ab}(300 \text{ K})/\rho_{ab}(2 \text{ K})$, were determined to be 250 n Ω cm and 131, respectively. Figure 1 shows the magnetic field dependence of magnetoresistance ratio $MR = (\rho_{ab}(H) - \rho_{ab}(0))/\rho_{ab}(0)$ at various temperatures. The MR showed quadratic *H*-dependence as similar to other extremely large MR materials, and reached 2400% at 9 T for 2K without saturation.

In general, the large MR observed in topological semimetals is attributed to the high mobility of electrons and holes in addition to their excellent carrier compensation. Without imperfections, both the carrier balance and the electron/hole

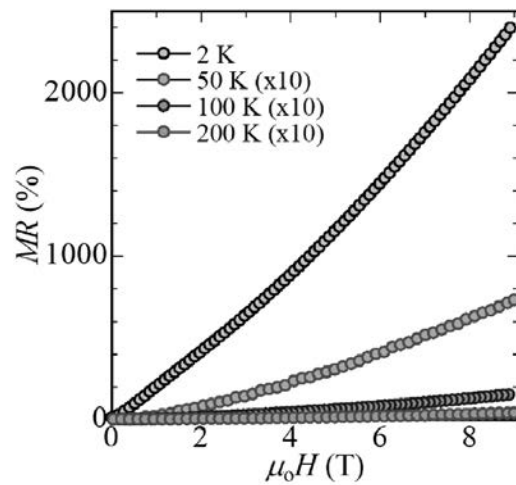


Fig. 1 *H*-dependence of MR at various temperatures in LaAgBi₂ single crystal.

masses are determined by the electronic structures alone. In order to examine the topological electronic structures in LaAgBi₂, first-principles calculations with spin-orbit coupling were performed. The calculated electronic band structures of LaAgBi₂ along several high-symmetry directions are shown in Fig. 2(a). There are three dispersions (blue, green, and red) which cross the E_F , forming the Fermi surfaces (FSs). Figures 2(b), 2(c), and 2(d) show the 3D FSs in the first Brillouin zone and the 2D projected FSs around the Z and the X points, respectively. The blue FSs are hole pockets from the lowest-energy dispersion crossing the E_F . On the other hand, electron pockets from the higher-energy next two dispersions crossing the E_F form the green and red FSs, respectively. Figure 2(e) shows the band structures in different momentum cuts to highlight the line-node, which runs from -0.3 eV at X to +0.3 eV at R. Consequently, the Dirac crossing should occur at E_F between X-R, which is unambiguously confirmed in the dispersions along k_x at the fixed $(k_y, k_z) = (0, \sim 0.6\pi/c)$ as shown in Fig. 2(f). This signature is also found in Fig. 2(d) as the point-contacts between the red and green FSs. These “massless” Dirac nodal-line dispersions across the Fermi energy, which is protected by the nonsymmorphic crystal symmetry of LaAgBi₂, most likely contributed to the observed large MR.

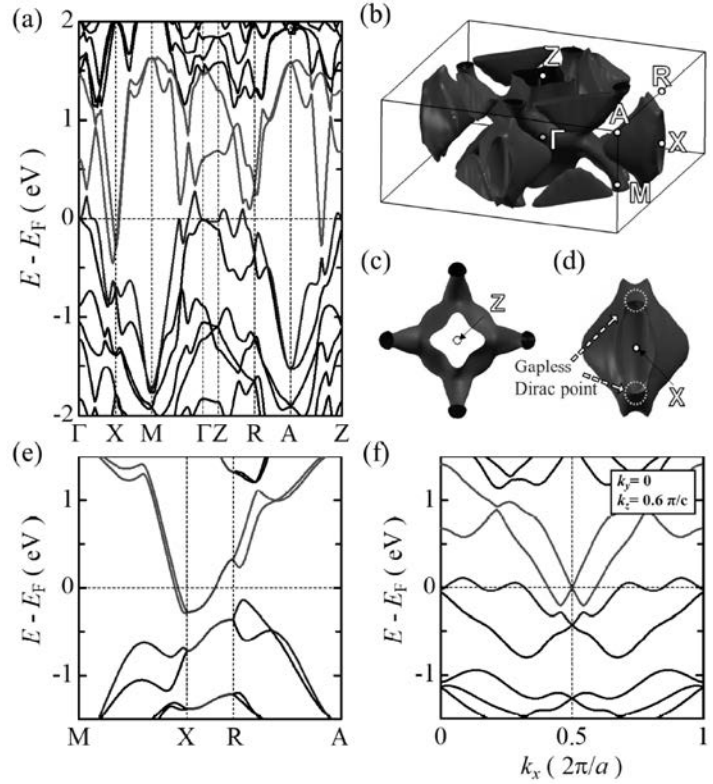


Fig. 2 Electronic structure of LaAgBi₂. (a)(e)(d) The electronic dispersions along various momentum cuts. (b) 3D Fermi surfaces. (c)(d) 2D projected FSs around the Z and X points.

- [1] M. Murase and T. Sasagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 055003 (2020).
- [2] 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).
- [3] 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).

Pressure effects on the unique charge order and spin reorientation of PbFeO₃

Project Coordinator Name: Youwen Long

Affiliation: Insitute of physics, CAS

1 Introduction

Owing to the cross interplays and correlations among lattice, charge, spin, and orbital degrees of freedom, transition metal perovskite oxides (general formula: ABO₃) demonstrate desirable electronic and magnetic properties, such as high-temperature superconductivity, colossal magnetoresistance, metal-insulator transition, multiferroicity, and electrocatalysis. AMO₃ (A = Pb/Bi, M = transition metals) perovskite oxides are typical examples of charge degrees of freedom at the A site depending on 6s⁰ (Pb⁴⁺, Bi⁵⁺) and 6s² (Pb²⁺, Bi³⁺) electron configurations for the prohibition of the 6s¹ configuration. In Pb-based systems, as the *d* level of the transition metal becomes deeper, different crystal structures and systematic charge distribution changes are observed. Divalent lead appears in tetragonal PbTiO₃ and PbVO₃. However, the disordered coexistence of Pb²⁺ and Pb⁴⁺ states (charge glass) occurs in PbCrO₃ (Pb³⁺Cr³⁺O₃ on average), where a simultaneous insulator-to-metal transition and a large volume collapse arising from the melting of Pb charge glass and Pb-Cr charge transfer occurs upon pressurizing to 2.5 GPa. More interestingly, a 1:3 ordered Pb²⁺ and Pb⁴⁺ and a 1:1 ordered Co²⁺ and Co³⁺ have been observed in PbCoO₃ with the charge format of Pb²⁺Pb⁴⁺₃Co²⁺₂Co³⁺₂O₁₂ (Pb^{3.5+}Co^{2.5+}O₃ on average). Moreover, pressure-induced spin-state transition and Pb-Co intermetallic charge transfer have been discovered in this compound. For PbNiO₃, the electronic configuration is Pb⁴⁺Ni²⁺O₃ in the presence of a single-valence Pb⁴⁺ state. However, due to the difficulty in synthesizing the samples and in resolving the crystal structure, the structural and physical properties of PbFeO₃ have not been investigated further. In this situation, we firstly obtained a high-quality PbFeO₃ perovskite sample with a good single-phase, and then determined an unusual 2a_p × 6a_p × 2a_p orthorhombic perovskite super unit cell with space group *Cmcm* and its unique Pb²⁺/Pb⁴⁺ charge ordering as shown in figure 1. In magnetism, a weak ferromagnetic transition with canted antiferromagnetic spins along the *a*-axis is found to occur at 600 K. In addition, as shown in figure 2, decreasing the temperature causes a spin reorientation transition towards a collinear antiferromagnetic structure with spin moments along the *b*-axis near 418 K. Our theoretical investigation clarifies that the changes of structural distortions related to the Pb charge disproportionation are the origin of the observed spin reorientation in PbFeO₃.

Based on our previous discoveries, in the current research, we focused on pressure effects on the unique charge order and spin reorientation of PbFeO₃. As is well known, X-ray absorption is very sensitive to the valence state of metal ions. Synchrotron-based soft and hard X-ray absorption spectroscopy could identify the cation valence states, and then find possible charge state transition induced by high pressure. Besides, synchrotron-based X-ray diffraction could clarify crystal structural transitions under high pressure and various temperature conditions. On the one hand, based on our research experience, the charge state evolution accompanying serious crystal structural transition is expected to observe. Melting of Pb²⁺/Pb⁴⁺

charge ordering, intermetallic charge transfer $\text{Pb}^{4+}+2\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Pb}^{2+}+2\text{Fe}^{4+}$, charge disproportionation $2\text{Fe}^{4+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{5+}$ are expected to take place one by one. Accompanying with the charge combination transformation, one can also find the joint variations of crystal structure and physical properties like magnetism and electrical transport. On the other hand, high pressure provides a pure condition to investigate gradual structural changes, where the spin reorientation transition related to structural distortions is expected to be tuned in PbFeO_3 . Therefore, it is very interesting to investigate high-pressure effects on the systematic evolutions of the lattice, charge, and spin degrees of freedom in PbFeO_3 .

Our research group (group leader: Prof. Youwen Long) in the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences specializes in high-pressure synthesis and physical property study of the PbMO_3 family. Prof. Masaki Azuma, who is the host of this cooperation research at MSL, can provide synchrotron-based spectroscopy studies. Both groups have a long-time collaboration in high-pressure science and technology as well as spectroscopy measurements. Some related results have already been published in PRL, JACS, Adv. Mater. etc. We have completed a CRP-A project last year on the charge state and physical properties studies of PbCoO_3 . By high-pressure electrical transport, neutron, synchrotron x-ray emission, absorption, and diffraction, we found many intriguing emergent phenomena such as metal-insulator transition, spin-state transition, charge state transition as well as crystal structure transitions [see JACS, 142, 5731 (2020); this work was selected as a Cover]. Similar to our success on PbCoO_3 , based on these collaborations, a series of interesting original results have been obtained by the present collaborative research project (Category A) on PbFeO_3 . Moreover, the obtained results will accelerate the further search for other functional materials.

2 Aims of Research

The PbMO_3 ($M = 3d$ transition metal) perovskite family exhibits systematic charge distribution evolution and resulting in different crystal features and physical properties. For example, the $\text{Pb}^{2+}\text{M}^{4+}\text{O}_3$ -type charge combination is found to occur in PbTiO_3 and PbVO_3 , whereas it changes to $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{M}^{3+}\text{O}_3$ -type in PbCrO_3 and $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_3\text{M}^{2+}_2\text{M}^{3+}_2\text{O}_{12}$ -type in PbCoO_3 . Besides, the pressure effect is significant in Pb/Bi-based perovskites, where charge ordering always occurs, such as sequential spin-state transition and intermetallic charge transfer induced by high pressure in PbCoO_3 . At present, we for the first time obtained high-quality PbFeO_3 samples utilizing the high pressure and high-temperature methods. Further, we determined the detailed charge state, unique $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ charge ordering, and related electromagnetic behaviors for PbFeO_3 . As well known, high-pressure techniques can provide a pure environment most suitable for studying the effects caused by continuous changes in the crystal structure. The main aim of this project is to apply high-pressure methods to investigate the lattice, charge, and spin structural evolutions in PbFeO_3 . It is highly expected to find exotic pressure-induced charge state transition, crystal structure evolution, and/or tunable effects on the spin reorientation transition in this compound. These new findings can significantly accelerate other research on functional materials.

3 Results

We first tried many conditions using high pressure and high-temperature method to synthesize a single phase of PbFeO₃ samples, and finally, we found the optimal reaction conditions. Starting materials of high purity (>99.9%) PbO, PbO₂, and Fe₂O₃ with a 1:1:1 mole ratio were thoroughly mixed in an agate mortar within an argon-filled glove-box and then sealed into gold capsules with a diameter of 3 mm and a height of 3.5 mm. The capsule was treated at 8 GPa and 1423 K for 30 min in a cubic-anvil-type high-pressure apparatus and quenched to room temperature before the slow release of pressure. The temperature window was quite narrow: more impurities would be introduced when the temperature was somewhat high or low.

Secondly, the synchrotron X-ray diffraction (SXR) at room temperature (RT) for PbFeO₃ was collected using a large Debye-Scherrer camera installed at the BL02B2 beamline of Spring-8 with a wavelength λ of 0.41965 Å. And the structure refinements were performed by the Rietveld method using the GSAS program. The most reliable structure model was assigned by comparing the satisfactory factors R_p , R_{wp} , and χ^2 based on refinements of SXR. Almost all of the peaks can be indexed for an unusual $2a_p \times 6b_p \times 2c_p$ orthorhombic super unit cell. The valence distribution was estimated from bond valence sum (BVS) calculations, from which we could preliminarily determine the charge states at RT. Further, we determined the detailed charge state, unique Pb²⁺/Pb⁴⁺ charge ordering, and related electromagnetic behaviors for PbFeO₃. The distinctive crystal construction and valence distribution of Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5}FeO₃ form an unprecedented long-range charge ordering of the -A-B-B-type of the layers with two different oxidation states of Pb (Pb²⁺ and Pb⁴⁺) in them. The space group is *Cmcm* (No.63). In this crystal symmetry, the Pb atoms occupy a special Wyckoff position 4c (0, y, 0.25) and Fe atoms occupy two special positions 8d (0.25,0.25,0) and 16h (x,y,z) sites, while O atoms occupy one 16h(x,y,z), three different 8f (0,y,z), three different 8g (x,y,0.25) and one 8e (x,0,0) sites. The obtained lattice parameters are $a=7.8995(2)$ Å, $b=23.4682(4)$ Å, and $c=7.7341(2)$ Å (corresponding to $a_p=3.94975$ Å, $b_p=3.91137$ Å, and $c_p=3.86705$ Å). Each Fe atom is coordinated by six ligand O atoms with the Fe-O distance varying from 1.95 Å to 2.14 Å, forming a perovskite-type FeO₆ octahedron framework. The crystal structure of PbFeO₃ is depicted in Figure 1. In magnetism, a weak ferromagnetic transition with canted antiferromagnetic spins along the *a*-axis is found to occur at 600 K. In addition, as shown in figure 2, further decreasing the temperature causes a spin reorientation transition forming a collinear antiferromagnetic structure with spin moments along the *b*-axis below 418 K. Our theoretical investigation clarifies that the changes of structural distortions related to the Pb charge disproportionation are the origin of the observed spin reorientation in PbFeO₃.

Thirdly, we performed the synchrotron X-ray diffraction (SXR) under high pressure of 0-55 GPa for PbFeO₃ at room temperature (RT) using a large Debye-Scherrer camera installed at the BL02B2 beamline of Spring-8 with a wavelength λ of 0.41965 Å. The results are shown in figure 3. Two crystal phase transitions were observed under ~35 and 50 GPa. Considering the intermetallic charge transfer often occurs in the PbMO₃ family and the distinctive charge ordering state in PbFeO₃, thus, the transition of Pb⁴⁺+2Fe³⁺ → Pb²⁺+2Fe⁴⁺ and pressure-induced new charge ordering patterns may be responsible for these two transitions. Further study is necessary to clarify the origins for the double structural phase transitions.

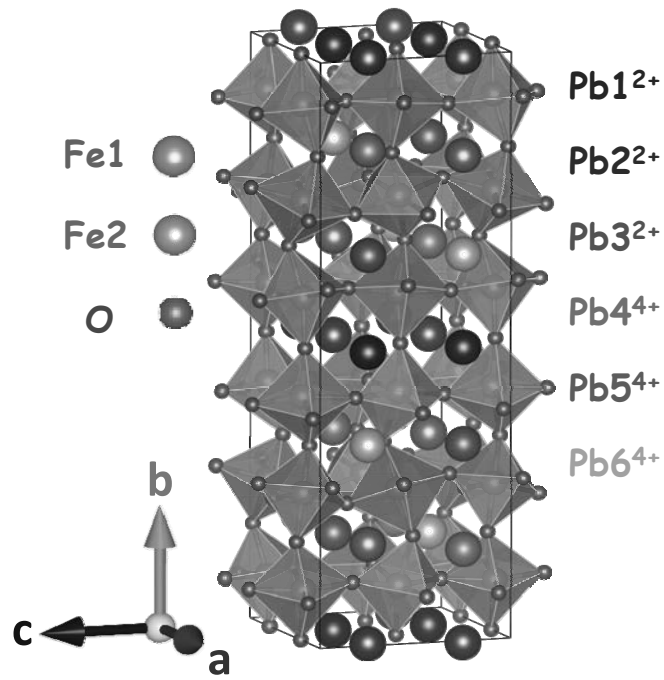


Figure 1. Schematic diagram of PbFeO₃ crystal structure.

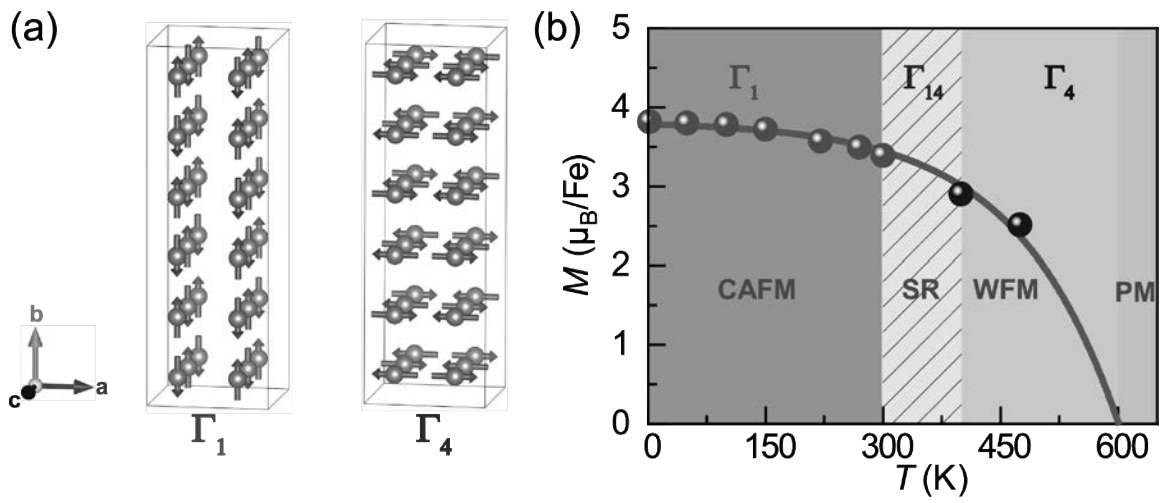


Figure 2. Magnetic structures and the magnetic-phase diagram for PbFeO₃.

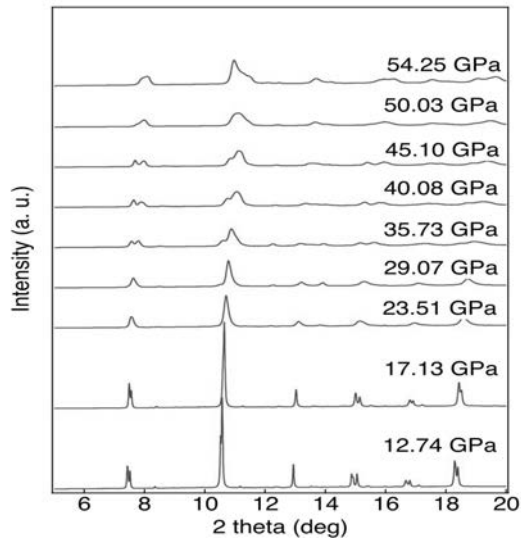


Figure 3. Synchrotron x-ray diffraction patterns of PbFeO_3 measured under high pressure.

4 Conclusion / Summary

We successfully synthesized high-quality PbFeO_3 perovskite samples with a good single phase utilizing high-pressure and high-temperature methods. The ambient detailed crystal structure and charge states of both Fe and Pb were clarified. We performed synchrotron x-ray diffraction under high pressure of 0-55 GPa. Two crystal structural phase transitions were observed at ~ 35 and 50 GPa, respectively. Considering that the intermetallic charge transfer often occurs in the PbMO_3 family and the distinctive charge ordering state in PbFeO_3 , the transition of $\text{Pb}^{4+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Fe}^{4+}$, as well as the pressure-induced new charge ordering patterns, may be responsible for these two transitions.

Enhancing seismic behavior of timber structures

Project Coordinator Name: Andreea Casuta (Dutu)

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 traditional structures researched in both Romania and Japan and to exchange successful practices applied for such structures for seismic resistance.

Within this scope, a textbook for students is under development, with a special purpose to teach students about the traditional construction methods in both Japan and Romania. Both countries have a long history of timber traditional structures, but Japan has amazing and unique timber connections techniques which are very inspiring for engineering students especially in seismic prone countries, such as Romania.

3 Results

The textbook presents construction details and photos of traditional timber structures with infills from both Japan (Fig. 1) and Romania (Fig. 2), taken by the applicant in the Nihon Minkaen Museum and other places from traditional areas in Japan, and also based on a field investigation from Romania.



Fig. 1. Japan Open Air Folk Museum
(Nihon Minkaen)



Fig. 2. Romanian National Village Museum
(Dimitrie Gusti)

When we visit a foreign country, we all like to see the local culture. What better way to observe it than through its traditional houses? In these houses, well kept especially in the village museums, you can notice the habits of local people, the way they organize their lives through spaces inside the houses, and the aesthetic sense, which is very different from country to country.

Nowadays, most of the people wish new materials for their new houses and this is a sound reason, to actually use the recent research results on new materials. Other people want to learn from tradition and use in a modern and more practical way in the present, taking advantages of the new technologies applied for natural materials, such as insulation panels, rammed earth, cob, etc. But in order to learn from tradition it is necessary to understand it first.

This book focuses on and describes two completely different countries' traditional timber houses. The local materials used for these houses are not very different, although 9000 km apart. The way the people used them is also not very different, and the feeling one gets while visiting such a house is, in fact, the same, you can actually touch the past, the history, the baggage that made us nowadays who we are, and we tend to forget it. This book is about noticing the details of each traditional construction method and compare them between them, with an engineer's eye and taking into account the local seismic culture, which both have in common, although not at the same intensity and frequency.

Romania is a moderate seismic country, but one of the most affected countries in Europe by this hazard type. Last big earthquake occurred in 1977 and had a magnitude of 7.2 on Richter scale. The characteristics of that event showed that the Vrancea seismic source gives earthquakes with long period which affect the flexible or tall structures (many high-rise reinforced concrete buildings in Bucharest collapsed).

Japan is a highly seismic country, famous for its engineered buildings which could withstand the Oki Tohoku Earthquake in 2011, with a magnitude of 9.0 on Richter scale, with no significant damage. Earthquakes are very frequent in Japan, and I personally can state that during my stay there, between May

2012 and September 2014, there were many months with weekly earthquakes, most likely aftershocks of the 2011 earthquake.

With the MSL funding, many Japanese traditional timber houses' books were purchased and used as reference for the textbook, such as (Engel, Heino. Measure and Construction of the Japanese House (p. 2). Tuttle Publishing. Kindle Edition. 2020) (Fig.3). Fig. 4 shows a wall structure of a Romanian *paianta* house.

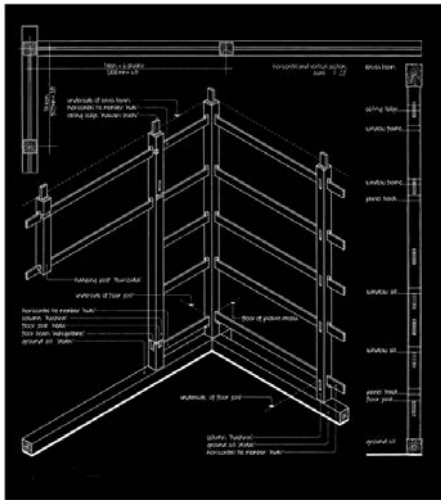


Fig. 3 Wall framework in a Japanese traditional house (Engel, Heino. Measure and Construction of the Japanese House (p. 2). Tuttle Publishing. Kindle Edition. 2020)

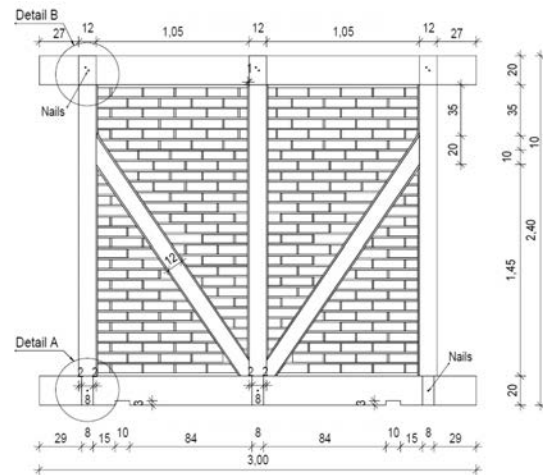


Fig. 4 Wall framework in a Romanian traditional house

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.

Surrogate Resilience Modelling of Steel Moment-Resisting Frames Using Machine Learning in Preliminary Seismic Design

Project Coordinator Name: CUI Yao

Affiliation: Associate Professor, State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China, 116024

1 Introduction

The selection of design combinations of stiffness and strength of lateral force-resisting systems (LRFS's) are very early decisions made during the preliminary seismic design. However, their effects on the resilience are not explicitly estimated until the end of routine code-based design. Inappropriate design selections may require substantial iterations to achieve the resilience objectives, which involves computationally expensive and labor-intensive resilience assessments¹. If resilience-informed guidance on these design selections was provided in the preliminary seismic design, the design efficiency could be greatly improved. To achieve this, it is necessary to find the relationship between preliminary design variables and resilience metrics of the designed structure, which features high nonlinearity, high dimension, and high uncertainty.

Compared to traditional statistic methods, machine learning offers advantages to handle complex problems, provide computational efficiency, and facilitate decision-making². Previous successful applications in seismic damage assessment³⁻⁶ persuade us exploring surrogate resilience modeling using machine learning in support of the computer-aided resilience-informed preliminary seismic design. The surrogate model is supposed to approximate easily, efficiently, and directly the resilience metric of interest based on preliminary design variables without any intermediate numerical analysis, and thereby help find the optimum design selections that most probably achieve the resilience objectives.

2 Aims of Research

This research aims to develop a direct resilience-informed design approach that utilizes a machine learning-based surrogate model to bridge the gap between preliminary design variables and resilience metrics of interest. The inputs of the surrogate model include site and building features extracted from the design conditions and preliminary designs. The site features are those related to the locations (i.e., longitudes and latitudes) and soil properties, which determine the site-specific seismic hazard; the building features are those related to the occupancies, building dimensions, seismic forces, LRFS's, stiffness, and strength. With a few assumptions on the seismic detailing and nonstructural components, the surrogate model outputs rapid estimates of the resilience index R developed by Cimellaro et al.⁷. It enables an explicit and direct consideration of the resilience index R in the preliminary seismic design and helps design practitioners select

appropriate design combinations of stiffness and strength of candidate LRFS's. The structural components can then be proportioned to the selected preliminary design variables and minor revisions may be required after final resilience verification. Compared to conventional approach, the proposed direct approach incorporates the resilience metrics of interest into the preliminary seismic design, and thus reduces extensive effort in repeated revision and re-assessment.

3 Results

An illustrative example of SMRFs is provided to demonstrate the effectiveness of the proposed machine learning-based surrogate resilience modeling. As shown in Table 1, the design variables primarily concerned with site-specific seismic hazard, stiffness and strength of the designed structures were selected as input features. By random generation and combination of these input features, 10,000 SMRFs were generated to construct the data set.

Table 1. Summary of the input features.

	Symbol	Meaning	Generation rules	Role in design
Site features	a	Design basic acceleration (10% probability of exceedance in 50 years)	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, or 0.40 (g)	Determining site-specific seismic hazard
	T_g	Design characteristic period	Determined by site class and design earthquake group	
Building features	N	Number of stories	$N \sim U(2, 6)$	Determining stiffness
	C_t	Building period coefficient	$C_t \sim U(0.1, 0.2)$	
	α_1	1st mode seismic response coefficient	From Appendix B	Determining strength
	$C_{v,1}$	1st story yield strength factor	$C_{v,1} \sim U(0.3, 0.7)$	

By sequentially conducted response analysis, damage analysis and loss analysis (Fig. 1), the resilience index R of each SMRF was evaluated and utilized as the output feature of the surrogate model.

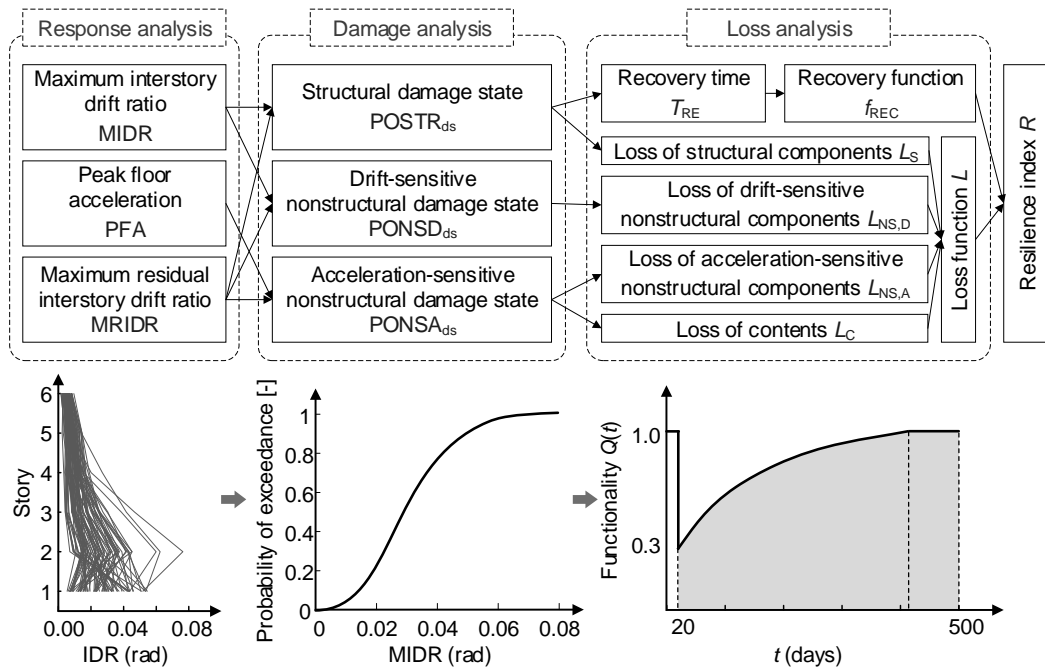


Fig. 1. Procedure to obtain the resilience index R .

To construct the surrogate model for resilience prediction of SMRFs, a total of six regression algorithms are explored, including Linear Regression (LR), Support Vector Regression (SVR), Multi-layer Perceptron (MLP), K-Nearest Neighbors (KNN), Decision Tree (DT), and eXtreme Gradient Boosting (XGBoost). As shown in Table 2, among the six models, XGBoost exhibited the best performance in terms of the lowest RMSE (0.031) and the highest R^2 (0.97) on the test set. The XGBoost model showed great potential for predicting the resilience index R accurately and rapidly.

Table 2. Comparison of the performance of candidate surrogate models.

Candidate Model	Training Set		Test Set	
	RMSE	R^2	RMSE	R^2
LR	0.086	0.81	0.084	0.81
SVR	0.046	0.95	0.046	0.94
MLP	0.032	0.97	0.033	0.97
KNN	0.030	0.98	0.038	0.96
DT	0.006	1.00	0.043	0.95
XGBoost	0.018	0.99	0.031	0.97

The SHapley Additive exPlanations (SHAP) approach proposed by Lundberg and Lee⁸ was adopted to identify the feature attributions in the XGBoost predictions. Fig. 2 shows the SHAP feature importance of input features, which is measured as the average of the absolute SHAP values of the entire data set. Features with large mean absolute SHAP values are considered more important. The current data suggested that the design basic acceleration a impacted most significantly on the surrogate resilience estimates. The other site feature, i.e., the design characteristic period T_g , had a less but still important influence on the surrogate resilience estimates. As for the building features, the stiffness-related building period coefficient C_t and number of stories N had a much more significant impact on the surrogate resilience estimates than the seismic-force-related 1st mode seismic response coefficient α_1 and the strength-related 1st story yield strength factor $C_{y,1}$. These findings comply with the engineering judgement that the resilience depends highly on the site seismic hazard and the SMRFs is typically a drift-control LRFS.

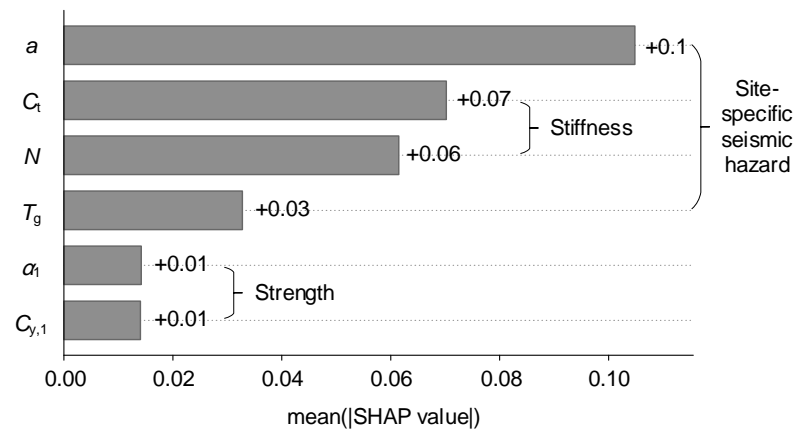


Fig. 2. SHAP feature importance.

4 Conclusion / Summary

This paper proposed a machine learning-based surrogate resilience modeling method in preliminary design for the support of direct resilience-informed design approach. An illustrative application to the SMRF office buildings was presented to validate its effectiveness. For the creation of the data set, 10,000 code-compliant SMRFs were generated and nonlinear response history analyses were conducted under 100 strong ground motions to obtain the resilience index R as regards loss and recovery time. The resilience index R was assessed based on the interstory drifts, floor accelerations and residual drifts, accounting for dispersion due to the record-to-record variability of ground motions. Six regression algorithms were employed on trial to establish the surrogate model that mapping the site and building features to resilience index R . In addition, the SHAP approach was explored to interpret the best-performed model.

The results show that the machine learning-based surrogate model can well predict the complex multivariable nonlinear relationship between the preliminary design variables and the resilience index R . Among the employed algorithms, XGBoost performed best in terms of the lowest RMSE (0.031) and the highest R^2 (0.97) on the test set, and is suggested for the surrogate resilience modeling.

The SHAP approach highlights the importance of the seismic-hazard-related design basic acceleration a and the stiffness-related building period coefficient C_t on the prediction of XGBoost. Strength-related features play less important roles than stiffness-related features in determining the resilience index R of SMRFs.

References

1. FEMA. Seismic Performance Assessment of Buildings Volume 1 – Methodology, FEAM P-58-1, 2nd ed. Washington, D.C.: FEMA; 2018.
2. Xie Y, Ebad Sichani M, Padgett JE, DesRoches R. The promise of implementing machine learning in earthquake engineering: A state-of-the-art review. *Earthq Spectra*, 2020; 36(4):1769–1801.
3. Zhang Y, Burton HV, Sun H, Shokrabadi M. A machine learning framework for assessing post-earthquake structural safety. *Struct Saf*, 2018; 72:1–16.
4. Morfidis K, Kostinakis K. Approaches to the rapid seismic damage prediction of r/c buildings using artificial neural networks. *Eng Struct*, 2018; 165:120–141.
5. Kiani J, Camp C, Pezeshk S. On the application of machine learning techniques to derive seismic fragility curves. *Comput Struct*, 2019; 218:108–122.
6. Lu X, Xu Y, Tian Y, Cetiner B, Taciroglu E. A deep learning approach to rapid regional post-event seismic damage assessment using time-frequency distributions of ground motions. *Earthq Eng Struct Dyn*, 2021; 50(6):1612-1627.
7. Cimellaro GP, Reinhorn AM, Bruneau M. Framework for analytical quantification of disaster resilience. *Eng Struct*, 2010; 32(11):3639-3649.
8. Lundberg SM, Lee S-I. A unified approach to interpreting model predictions. In: 31st Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS 2017), Long Beach, CA. 2017.

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipaters

Project Coordinator Name: David Mukai (with Susumu Kono)

Affiliation: TIT / University of Wyoming

1 Introduction

In this project, the team will develop numerical models for rocking walls with energy dissipaters 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 dissipaters. 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, B.K. Pokharel

2. Introduction & Aims of Research

The central issue for understanding the high-temperature superconductivity in cuprates is the nature of the ground state that would have appeared had superconductivity not intervened. Therefore, magnetic fields have been commonly used to suppress superconductivity and expose the properties of the normal state, but the nature of the high- H normal state may be further complicated by the interplay of charge and spin orders with superconductivity. The purpose of this study is to gain new insight into the electronic ground state of high- T_c cuprates by means of the Hall effect.

3. Results

In this study, the Hall effect on $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ was measured over the entire in-plane T - H vortex phase diagram for T down to $T/T_c^0 \sim 0.003$ and fields up to $H/T_c^0 \sim 10$ T/K, and deep into the normal state. We found the vanishing of the Hall coefficient in this field-revealed normal state for all $T < (2 - 6)T_c^0$, where T_c^0 is the zero-field superconducting transition temperature. Our measurements demonstrate that this is a robust fundamental property of the normal state of cuprates with intertwined orders, exhibited in the previously unexplored regime of T and H . The behavior of the high-field Hall coefficient is fundamentally different from that in other cuprates such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, and may imply an approximate particle-hole symmetry that is unique to stripe-ordered cuprates. Our results highlight the important role of the competing orders in determining the normal state of cuprates.

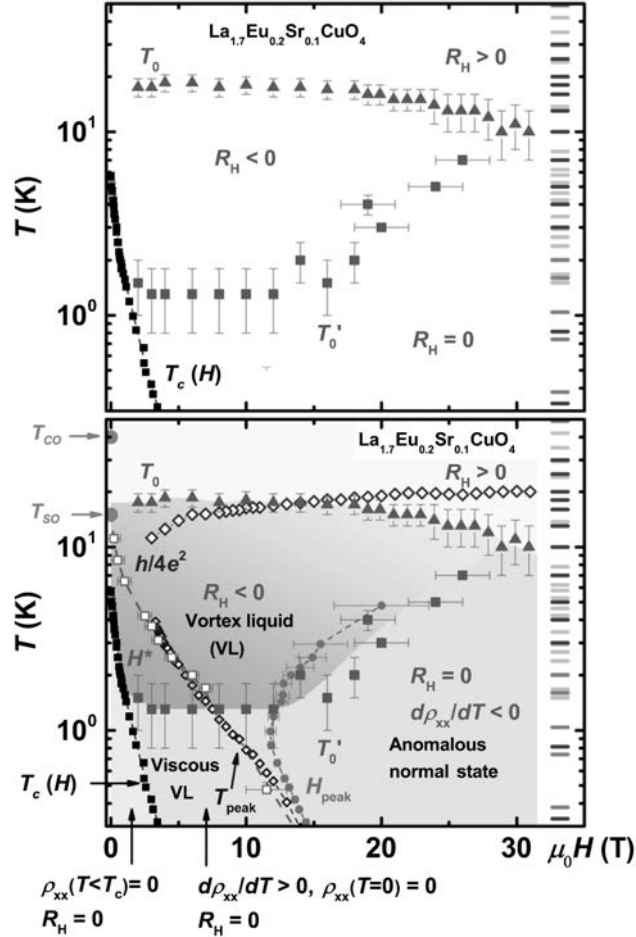


Figure 1 In-plane Hall coefficient R_H across the T - H phase diagram of a striped cuprate, $\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$. (Upper) Regions of T and H with different signs of R_H . (Lower) Comparison of the results for R_H to the other transport data [2,3]. $T_c(H)$ (black squares): boundary of the vortex solid in which $\rho_{xx}(T < T_c) = 0$ and $R_H = 0$, as expected for a superconductor. The upper critical field $H_{c2}(T) \sim H_{\text{peak}}(T)$; $H_{\text{peak}}(T)$ (dark green dots) are the fields above which the magnetoresistance changes from positive to negative. The low- T , viscous vortex liquid (VL) regime (light violet) is bounded by $T_c(H)$ and, approximately, by $T_{\text{peak}}(H)$ (positions of the peak in $\rho_{xx}(T)$; open blue diamonds), $H^*(T)$ (crossover between non-Ohmic and Ohmic behavior; open royal squares), or $H_{\text{peak}}(T)$; here the behavior is metallic ($d\rho_{xx}/dT > 0$) with $\rho_{xx}(T \rightarrow 0) = 0$ and $R_H = 0$. The field-revealed normal state (blue) exhibits anomalous behavior: $\rho_{xx}(T)$ has an insulating, $\ln(1/T)$ dependence, but $R_H = 0$ despite the absence of superconductivity. At high T (yellow), $R_H > 0$ and drops to zero at $T = T_0(H)$ (magenta triangles). In the high- T VL regime ($H < H_{\text{peak}}$; dark beige), R_H becomes negative before vanishing at lower $T = T'_0(H)$ (magenta squares), as the vortices become less mobile.

- [1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popović, “Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates”, *Nature Commun.* **12**, 3724 (2021).
- [2] 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).
- [3] 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).

Ultrafast phonon dynamics in heavy fermion materials

Fang Xu

*State Key Laboratory for Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China*

1 Introduction

Investigation of cerium-based materials has been the research frontier of condensed matter physics since the strong electronic correlation in their $4f$ electrons can give rise to various exotic ground states. Among these correlations driven ground states, Kondo effect-caused insulators are well documented and can be characterized by the formation of a narrow band gap (i.e., the energy scale of several tens of meV) at low temperatures with the Fermi energy level in the gap. Recently, a cerium-based ternary intermetallic CeNiGe₃, has attracted much interest due to the predicted coexistence of the magnetic ordering and the Kondo effect at low temperature. To confirm this expectation, on one hand, static transport characterizations (including magnetic susceptibility, electrical resistivity, and Hall effect measurements) have identified the existence of an antiferromagnetic ordering at $T_N = 5.5\text{K}$, consistent with the predicted well-organized $4f$ magnetic moments. On the other hand, the existence of Kondo behavior in CeNiGe₃, which is thought to be naturally guaranteed in materials with an unstable electronic $4f$ shell, still lacks experimental verifications.

2 Aims of Research

The Kondo effect in electronic correlation systems manifests as the emergence of collective hybridization and the formation of an energy gap at the coherent temperature T^* . Thus, to verify the existence of the Kondo effect in CeNiGe₃ material, femtosecond-resolved coherent phonon spectroscopy, which provides a non-equilibrium way to study the dynamics of collective bosonic excitations in CeNiGe₃, are used in this work. And we report a comprehensive study of the temperature-dependent dynamics of bosonic quasiparticles in CeNiGe₃ utilizing coherent phonon spectroscopy.

3 Results

Figure 1(a) shows the measured $\Delta R/R_0$ signals at three representative temperatures with pump polarization perpendicular to the b axis. Upon photoexcitation with a pump fluence of $4.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, the transient reflectivity trace can be decomposed into an electronic part (i.e., a non-oscillatory response due to the excitation and relaxation of non-equilibrium carriers) which has been subtracted by exponential fittings, and a coherent oscillating part which is normally attributed to the generation of optical phonons at the center of the Brillouin zone via the displacive excitation mechanism or a photoexcitation induced Raman process. As shown in Figs. 1(b) and 1(c), four coherent phonon modes with the frequencies of ~ 3.6 , ~ 5.2 , ~ 7.9 , and ~ 8.8 THz can be identified from the temperature dependence of the corresponding FT spectrum. It is noteworthy that all these four modes can be clearly resolved in our measured temperature range, indicating that photo-induced phase transition or point-group symmetry change can be ruled out in the following observations.

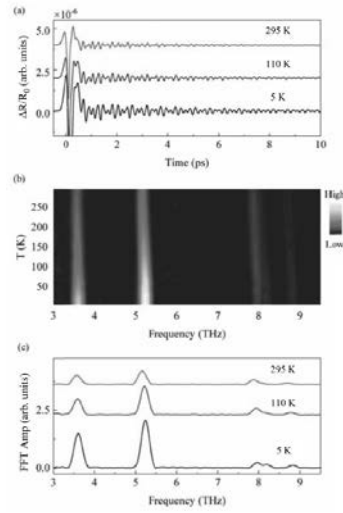


Fig.1 Temperature-dependent coherent phonon spectra in CeNiGe₃ with the pump fluence of $\sim 4.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (a) Three representative time traces of coherent lattice oscillations at the temperature of 295, 110, and 5 K. (b) The pseudocolor photograph of frequency and temperature-dependent photo-induced coherent phonon modes at all the measured temperatures. (c) The FT spectra at 295, 110, and 5 K.

4 Conclusion / Summary

In summary, by using femtosecond-resolved coherent phonon spectroscopy, we show that unlike other cerium-based intermetallics, the non-equilibrium dynamics of bosonic quasiparticles in CeNiGe₃ does not exhibit any features which can be associated with the emergence of collective hybridization induced by the Kondo effect at low temperature. Instead, the temperature-dependent coherent phonon behavior can be well described by the common anharmonic effect. Our results may provide a supplementary perspective on the understanding of heavy-fermion physics in cerium-based materials.

Performance evaluation of strengthening options for institutional brick masonry buildings: A case study of Pulchowk Campus

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra

Affiliation: Institute of Engineering, Tribhuvan University

1 Introduction

Strengthening of pre-code buildings to the safety level of present code is a difficult task. Brick masonry classroom buildings (B, C, D and E blocks) of Pulchowk Campus, constructed during 1971–1975 AD (2028–2032 BS), were severely damaged and were evacuated after 2015 Mw7.8 Gorkha, Nepal's earthquake. Bricks under many piers at the ground storey of those buildings were crushed severely making buildings vulnerable during aftershocks (see Fig. 1). To lower the risk posed by such buildings, appropriate retrofitting guidelines should be in place to address the problem in a rational way. However, in the absence of retrofitting guidelines at that time, retrofitting analysis and design of those buildings become a challenging task. Based on the development in research and technology and new knowledge learnt from the past large earthquakes, Japan's experience in such events was very important for the preparation of the strengthening guideline for Nepalese buildings. In this context, lessons learnt from the Japanese structural engineers' in the analysis, design and selection of suitable retrofitting option of such buildings was extremely important for the preparation of a guideline suitable to the Nepalese building typology. Research carried by Prof. S. Kono and his team at the Tokyo Institute of Technology (TIT) was very important and interaction with them helped us to select an appropriate strengthening option.



Figure 1: Brick crushing in the masonry piers- outside and inside views

2 Aims of Research

The main objective of this study was to select the efficient and cost effective method of strengthening for masonry structures.

The specific objectives of this study were to:

1. Perform structural condition assessment and to identify deficiencies in the building.

2. Assess the seismic performance of unreinforced brick masonry building via capacity evaluation.
3. Determine the seismic performance of different viable retrofitting options.
4. Select technically efficient and cost effective retrofitting measure and implement it.

3 Results

The study had facilitated in identifying the appropriate structural condition assessment approach, underlying principles in the structural strengthening, and become a strong base to identify the structural analysis and design approach conducive to the typology of buildings and environment of Nepal. The interaction in Japan had facilitated to identify appropriate retrofit options and develop strategy for the analysis and design of different retrofitting options following international seismic codes and guidelines. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the Nepalese masonry building stock and highlighted on the importance of retrofit guideline. Based on the interactions with Prof. S. Kono and participants from the laboratory for Materials and Structures, structural condition of the buildings were assessed, analyzed and deficiencies in the buildings were identified and different retrofit options were analyzed and designed. Based on the cost benefit analysis, the combined action of brick piers and reinforced concrete (RC) columns connected via RC shear-keys from brick piers in the ground storey was adopted and implemented (Fig. 2).

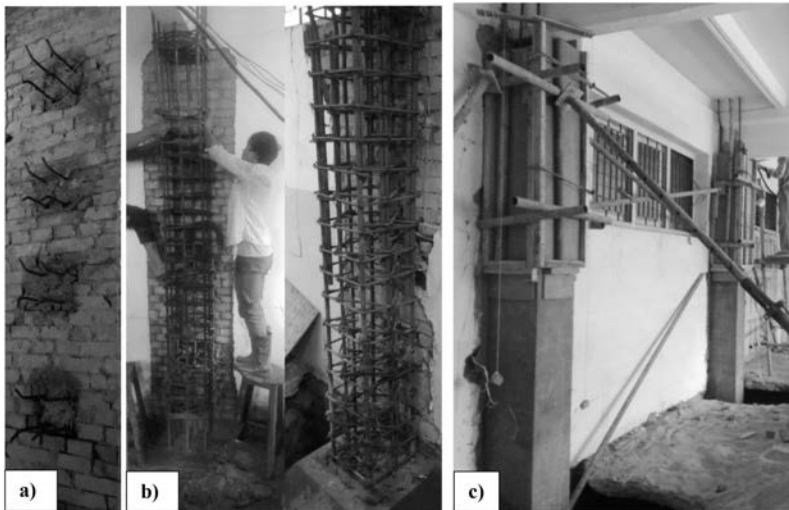


Fig. 2. a) Shear-keys from the Brick Pier to combine RC Column b) Reinforcement in RC Column covering Shear Keys c) Concrete casting in Columns

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 to identify post-earthquake structural condition assessment methodology, identify different strengthening options, analyze, design, and prepare a base for a retrofit guideline as a collaborative research. The seismic provisions in the Japanese codes and guidelines as well as standard laws appear stringent and their implementation demonstrated the minimum damages of buildings during large earthquakes in the past. This is a strong lesson to other parts of the world to mitigate earthquake damage/casualty via safety enhancement through structural strengthening of damaged as well as deficient buildings.

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

Several numerical models accounting for bond-slip between longitudinal bars and surrounding concrete is available in the literature. Models differ from each other primarily in terms of the level of approximation and the computational effort required in predicting the reinforced concrete (RC) structural response. Essentially, all bond-slip models can 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 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 validated with the full-scale cyclic results data available in the Kono Laboratory at the 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. For numerical modeling of bond-slip in Opensees software, BARSLIP elements are proposed by Mithra et al. 2007, and developing bar slip element by Lowes et al. 2003. The model exhibits strength and stiffness degradation under cyclic loading. A beam with a hinge element is used to represent the beam concrete region. Bar-slip spring is used to model the reinforcement bar. A 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.

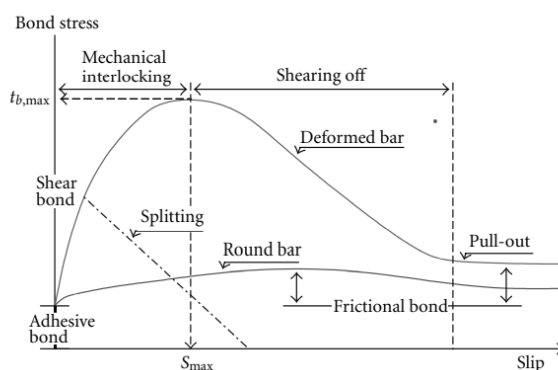


Figure 1: Local bond-slip relationship for monotonic loading (Hong & Park 2012)

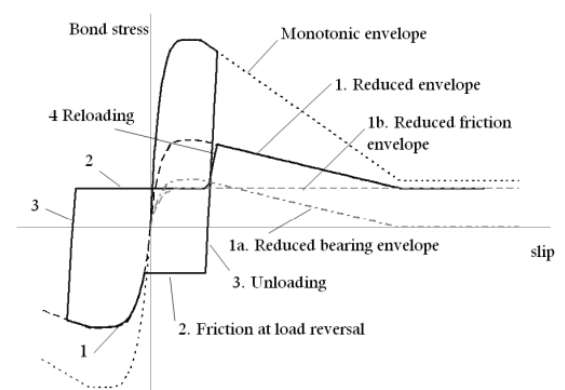


Figure 1: Analytical bond-slip envelope for cyclic loading (Delso et al. 2011)

2 Aims of Research

The Aim of the projects are (i) 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 and (ii) investigate the appropriateness of the local bond slip models proposed in the literature.

3 Results

Experimental setup and proposed finite element model is shown in Figure 3. Figure 4. Shows the Details of the specimen #07 used for comparison. The specimen is subjected to reverse cyclic loadings. Cyclic analysis results are compared with experimental results for the selected specimen to check the accuracy of predictions from considered bond models. Three selected bond models from (JSCE 2005; Braga-CEB-FIP 1990; Zuo 2000) are considered. Comparison of analytical and experimental results are shown in Figures 5-7. 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. Experimental and analytical results are compared at 3% drift ratio as shown in Table 1. Analytical model of Braga with bond strength given in (JSCE code) accurately predict the bar pullout stress under cyclic loading.

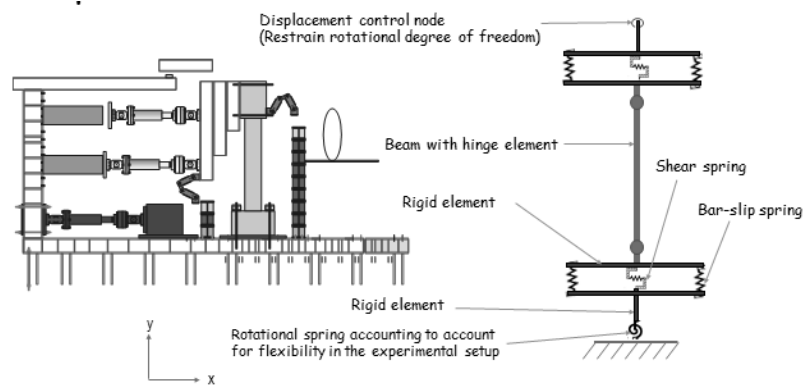


Figure 3. Experimental setup and proposed finite element model.

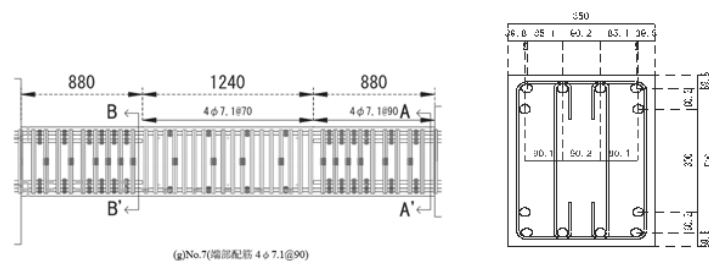


Figure 4. Details of the specimen #07 used for comparison.

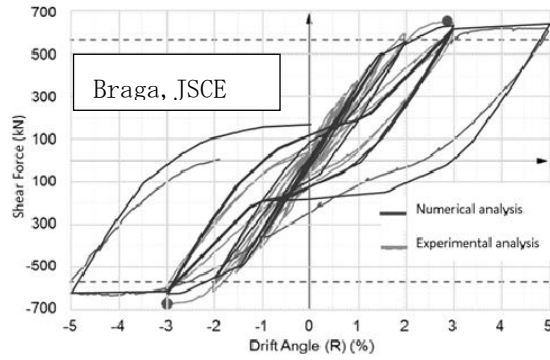


Figure 5. Comparison of experimental results versus analytical results with Braga, JSCE model

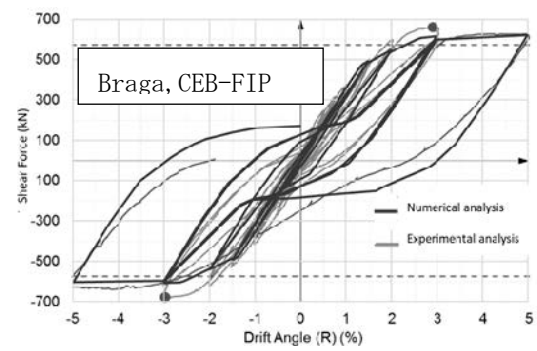


Figure 6. Comparison of experimental results versus analytical results with Braga CEB-FIP model

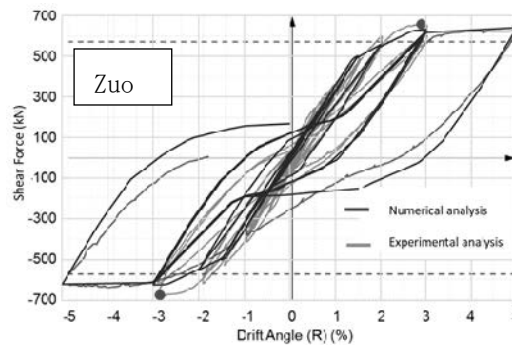


Figure 7. Comparison of experimental results versus analytical results obtained with Zuo model.

Table 1: Comparison of results

Bond model	Maximum Shear force/(kN)		Deviation (%)
	Experimental	Analytical	
Zuo	660	577.8	12.5
Braga, CEB-FIP	660	622.1	5.7
Braga, JSCE	660	632.5	4.2

4 Conclusions

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. Analytical model of Braga with bond strength given in (JSCE code) accurately predict the bar pullout stress under cyclic loading.

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

中央研究院應用科學研究中心 畑中耕治

1 はじめに

各種水溶液と高強度フェムト秒レーザーとの相互作用の結果、硬 X 線と同時にテラヘルツ波が発生することが申請者らのグループにより明らかになりつつある。最近では蒸留水を対象に高強度ダブルパルス励起条件でテラヘルツ波が発生する際、その強度がシングルパルス励起の 1,500 倍を超えて検出される [1]。さらにそのテラヘルツ波の偏光状態を直線偏光から円偏光へと、またそのヘリシティも自在に制御できる可能性を見いだしつつある [2]。非線形テラヘルツ科学とその応用展開や各種イメージングや分光法を企図した超広帯域光源の開発を図る上でレーザープラズマベースの光源は有望であるものの、桁を超えた強度増強が期待できるダブルパルス励起は未だその研究例が極めて限られている。特にフェムト秒レーザー励起条件下で数 ns 以上の遅延時間を有するダブルパルス励起実験はテラヘルツ発生に関してほとんど例がない。

2 研究目的

高強度ダブルパルス励起条件では、プレパルス照射により対象試料表面の過渡的な改質を誘起した後メインパルスを照射することでテラヘルツ発生に至る。プレパルスの強度が十分高く遅延時間も数 ns と長い場合、試料表面の電子励起状態の生成緩和に続き、アブレーションと呼ばれる巨視的形態変化が誘起される。この条件においては、プレパルスとメインパルスを同軸で照射する条件が必ずしも最適とは限らず、アブレーションに起因する試料表面の過渡的形態変化に応じた空間オフセットを考慮する必要があると考えられる。本研究では、ダブルパルス照射（プレパルス+メインパルス）の遅延時間 (Δt) と照射する相対的位置に対して空間オフセット ($\Delta x, \Delta y, \Delta z$) を精緻に付与した上で励起光として用い (Fig. 1)、試料を蒸留水の液膜としてテラヘルツ波の発生機構を明らかにすることを目的とする。

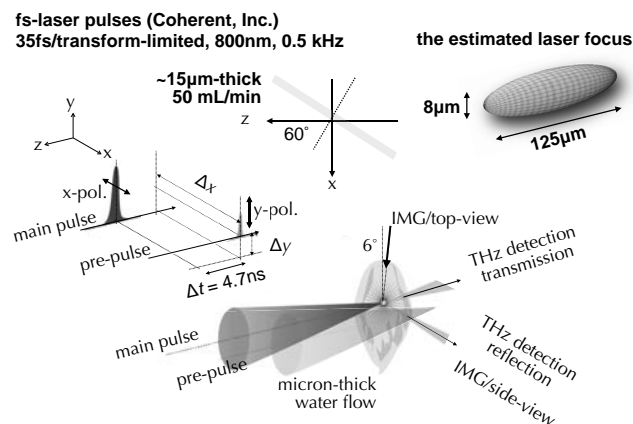


Fig.1 the experimental setup for THz emission by laser excitation with spatio-temporal offsets to a tilted water-flow.

3 研究成果

Fig. 2 に空間オフセットを $(\Delta x, \Delta y) = (11 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m})$ と設定した時の時間領域分光法で測定されたテラヘルツ信号と時間分解シャドーグラフ法で撮影されたアブレーションに伴う衝撃波の遅延時間依存性を示す。遅延時間の増大と共にテラヘルツ信号のピーク時間はより遅くなり、衝撃波波面の伝搬距離はより長くなる。ピークの遅延はテラヘルツ帯に有意な吸収を有する水に起因すると考えられ、仮にメインパルスの光路上に 50%の水が存在すると仮定すると、衝撃波の遅延時間依存性と定量的に一致する。これは、液膜表面上でテラヘルツ発生が誘起されるシングルパルス励起条件とは異なり、ダブルパルス励起では表面から伝搬する衝撃波やアブレーションプルーム（微小な液滴の集団）がテラヘルツ発生に寄与することを強く示唆する結果と考えられる。

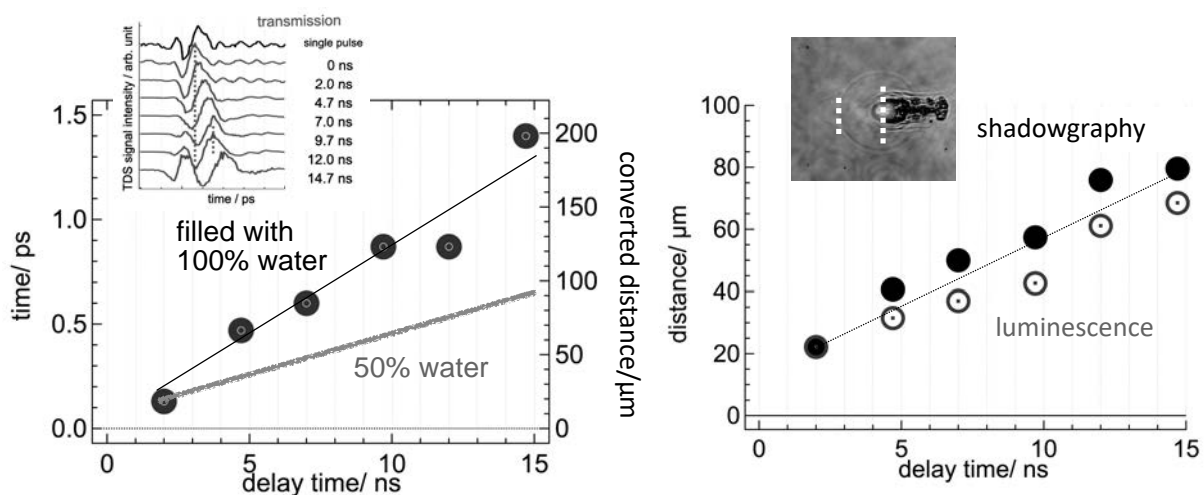


Fig. 2 THz peak shift (left) and shockwave expansion due to laser ablation (right) as a function of the delay time between the pre-pulse and the main pulse irradiation.

Fig. 3 に遅延時間 Δt を 4.7ns に設定した時のテラヘルツ偏光状態の空間オフセット $(\Delta x, \Delta y)$ 依存性を示す。テラヘルツ強度の増強は $(\Delta x, \Delta y) = (11 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m})$ で最も顕著となり、同時に時間領域分光法でワイヤグリッドを用いて測定したテラヘルツ波の偏光状態は円偏光と観測された。またその

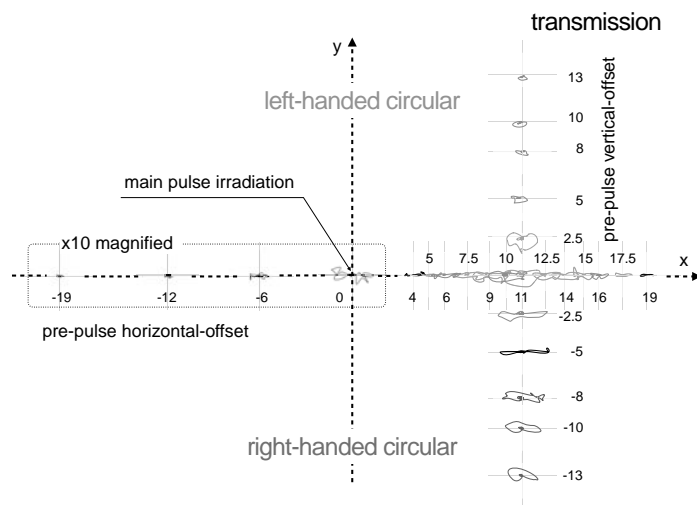


Fig. 3 THz polarization dependent on the spatial offsets along x- and y-axes while the delay time, Δt , is fixed at 4.7ns.

ヘリシティは y 軸方向の空間オフセット Δy を変化させることで制御できる可能性が示された。また x 軸方向の空間オフセット Δx が負の値の時、テラヘルツ増強が全く観測されないことも明らかとなった。これら時間領域分光法に加え時間分解シャドウグラフ法などの他の実験結果と合わせダブルパルス励起条件におけるテラヘルツ発生機構に関するモデル図を Fig. 4 に示す。 Δx が負の値 ($-19 \mu\text{m}$) では空气中で集光する前に傾けて配置した液膜表面にプレパルスが照射され、正の値 ($+11 \mu\text{m}$) では空气中で集光した後液膜表面に照射されているのが分かる。別途空気のみを対象試料として一連の同様の実験を行ったところ、空気のブレイクダウンに由来する衝撃波が強度増強並びに衝撃波の伝搬方向に傾いた直線偏光のテラヘルツ波発生を誘起することが明らかとなっている[3]。これらの結果を合わせ考慮し、従来の高強度レーザーパルスと希薄ガスとの相互作用機構の一つとして考えられるポンデロモータティブポテンシャルを想定すると、液膜表面前方にプレパルス照射で誘起された空気由来の衝撃波、液膜のアブレーション由来の衝撃波並びにプルームがこうした円偏光かつ強度増強されたテラヘルツ波の発生に寄与していると考察される。

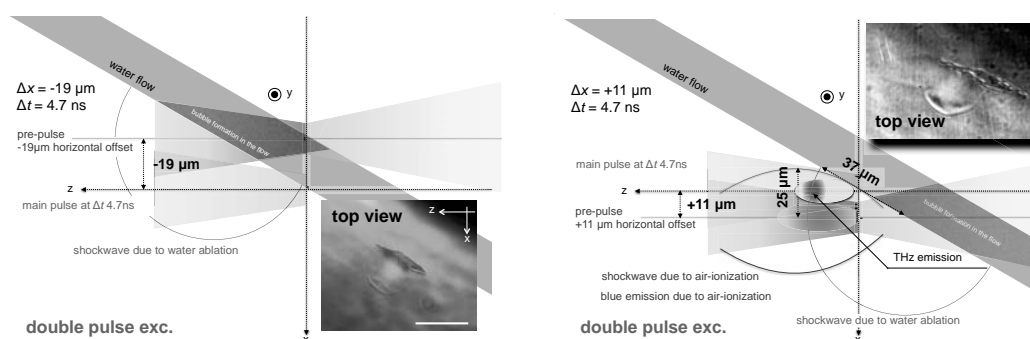


Fig. 4 Schematics for THz emission mechanism under the double pulse excitation at $\Delta x = -19\text{m}$ (left) and $\Delta x = +11\text{m}$ (right).

4 まとめ

本研究では、蒸留水を対象にダブルパルス励起条件下でのテラヘルツ増強並びにその偏光状態の精密な制御が可能であることを示唆する結果を得、空気の実験結果を合わせ考慮しその機構に関して考察を行った。今後、液体に関しては各種ナノ粒子分散溶液を、気体に関してはアルゴンガスを対象に同様の実験を行い、機構に関して比較検討を続けていく計画である。

参考文献

1. H. -H. Huang, T. Nagashima, T. Yonezawa, Y. Matsuo, S. H. Ng, S. Juodkazis, and K. Hatanaka, "Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow", *Applied Sciences*, 10(6), 2031-2044 (2020).
2. H. -H. Huang, S. Juodkazis, E. G. Gamaly, T. Yonezawa, T. Nagashima, and K. Hatanaka, "Spatio-temporal control of THz emission", submitted (2022).
3. H. -H. Huang, T. Nagashima, S. Juodkazis, E. G. Gamaly, and K. Hatanaka, "Shockwave-assisted THz wave emission from air", in preparation.

Quantum transport evidence of topological band structures of kagome superconductor CsV₃Sb₅

Project Coordinator Name: Hechang Lei

Affiliation: Department of Physics, Renmin University of China

1 Introduction

Because of special lattice geometry and multiple sublattices in a unit cell, materials with a kagome lattice exhibit many novel physical properties. For example, kagome metals exhibit nontrivial topological electronic structures, like Dirac or Weyl nodal points and flat bands. When combined with long-range magnetism, many exotic phenomena appear in the magnetic kagome metals, such as large anomalous Hall effect, negative magnetism of flat band, and large magnetic-field tunability. Thus, kagome metals have become an important platform to study novel physics of correlated topological materials. Recently, the coexistence of charge density wave (CDW) state and superconductivity has been discovered in AV₃Sb₅ (A = K, Rb, and Cs) with the kagome lattice of V atoms, which also have a nonzero Z_2 topological invariant. Further studies indicate that there is a three-dimensional (3D) $2 \times 2 \times 2$ superlattice at CDW state, which could lead to an inverse Star of David (ISD) distortion in kagome lattice and a possible chiral charge order accompanying with large anomalous Hall conductivity even the long-range magnetic order is absent. It could be closely related to the saddle-point singularity and the nesting of Fermi surface (FS) near van Hove filling. In comparison to the intensive studies on the CDW state and superconductivity of AV₃Sb₅, the experimental studies of topological features of these materials are still scarce. Thus, we present a detailed study on topological transport properties of CsV₃Sb₅ single crystals in a magnetic field up to 32 T.

2 Aims of Research

The original target of this project is exploration correlated topological materials with exotic physical properties. CsV₃Sb₅ is a good candidate to study the relation between topological electron structure and correlation effects. In this project, we synthesized CsV₃Sb₅ single crystals by the Sb flux method and then studied the magnetotransport properties under high magnetic field to reveal the topological band structure of CsV₃Sb₅.

3 Results

CsV₃Sb₅ single crystals were grown by the Sb flux method. The $\rho_{xx}(T)$ of CsV₃Sb₅ single crystal exhibits a metallic behavior with a kink at $T_{\text{CDW}} \sim 92$ K due to the CDW transition [Fig. 1(a)], which also leads to a sharp drop of magnetic susceptibility $\chi(T)$ at the same temperature [Fig. 1(b)]. At low temperature, superconductivity appears at $T_c \sim 2.5$ K, leading to the zero-resistance and diamagnetic transitions [insets of Figs. 1(a) and 1(b)]. At 1.8 K, there is a fast increase of $\rho_{xx}(\mu_0 H)$ at the low-field region due to the suppression of superconductivity under field [Fig. 1(c)]. At higher fields, all of $\rho_{xx}(\mu_0 H)$ curves exhibit a positive magnetoresistance without saturation up

to 32 T. The most prominent feature of $\rho_{xx}(\mu_0H)$ curves is the appearance of Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations at high-field region, which decays with increasing temperature. After subtracting a smooth background, the oscillatory parts of $\Delta\rho_{xx}$ ($= \rho_{xx} - \langle\rho_{xx}\rangle$) as a function of $1/\mu_0H$ exhibit complex periodic behaviors [Fig. 1(d)], indicating the contributions of several frequency components.

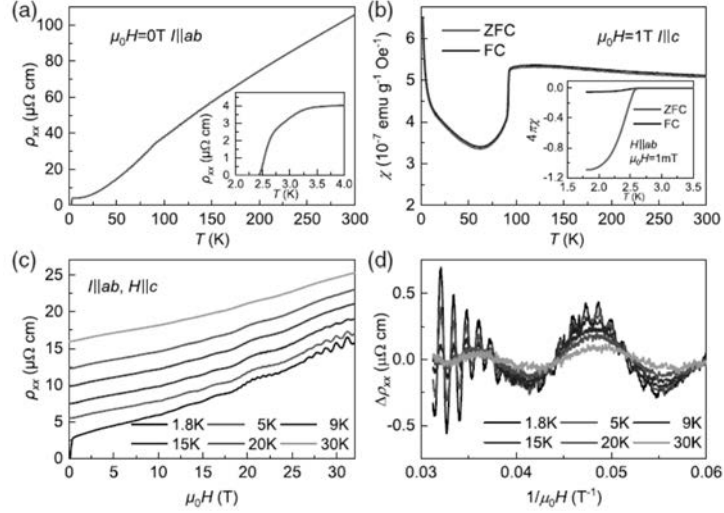


Figure 1. (a) Temperature dependence of $\rho_{xx}(T)$. Inset: enlarged $\rho_{xx}(T)$ curve at low temperature. (b) Temperature dependence of $\chi(T)$ at $\mu_0H = 1$ T for $H//c$ with ZFC and FC modes. Inset: ZFC and FC $4\pi\chi(T)$ curves at $\mu_0H = 1$ mT for $H//ab$ below 3.5 K. (c) Field dependence of $\rho_{xx}(\mu_0H)$ for $H//c$ at various temperatures. The $\rho_{xx}(\mu_0H)$ curves are shifted vertically for clarity. (d) The oscillatory component $\Delta\rho_{xx}$ as the function of $1/\mu_0H$ at various temperatures. The $\Delta\rho_{xx}$ is extracted from ρ_{xx} by subtracting a smooth background.

As shown in Fig. 2(a) and its inset, the fast Fourier transform (FFT) spectra of SdH oscillations between 4 and 32 T for $H//c$ reveal several frequencies at $F_\alpha = 27$ T, $F_\beta = 73$ T, $F_\epsilon = 727$ T, and $F_\eta = 786$ T. In general, the SdH oscillations with several frequencies can be described by linear superposition of the multifrequency Lifshitz-Kosevich (LK) formula. From this formula, the fitted effective masses m^* s from the temperature dependence of the FFT amplitudes [Fig. 2(b)] are 0.127(8), 0.142(4), 0.54(3), and 0.55(3) m_e for F_α , F_β , F_ϵ , and F_η , respectively. The Landau level (LL) fan diagram for the frequency F_β is constructed from the SdH oscillations at 15 K [Fig. 2(c)] because the high-frequency oscillations have damped completely at this temperature. The LL integer n is assigned to the oscillatory maxima of ρ_{xx} while the LL half-integer index $n + 1/2$ is assigned to the oscillatory minimum of ρ_{xx} . From the linear fit of the n as a function of $1/\mu_0H$, the intercept on the LL index axis is 0.44(7) in between $3/8$ and $5/8$, indicating a nontrivial Berry phase $\phi_B [= 1.1(1)\pi]$ for F_β as expected in a Dirac system. On the other hand, using the two-frequency LK formula fit the fitted $(\phi_B/2\pi + \delta)$ for F_ϵ and F_η are 0.332(3) and 0.194(4). It implies that the ϕ_B for F_ϵ is close to π with $\delta \sim 1/8$, i.e., the FS related to F_ϵ could have a nontrivial Berry phase and a three-dimensional (3D) shape. For F_η , the ϕ_B is close to 0 with $\delta \sim 1/8$, meaning that the corresponding Fermi surface (FS) may be trivial. Thus, the SdH oscillations for F_β and F_ϵ with relatively small m^* s and nontrivial ϕ_B s clearly indicate the existence of Dirac cones in CsV_3Sb_5 .

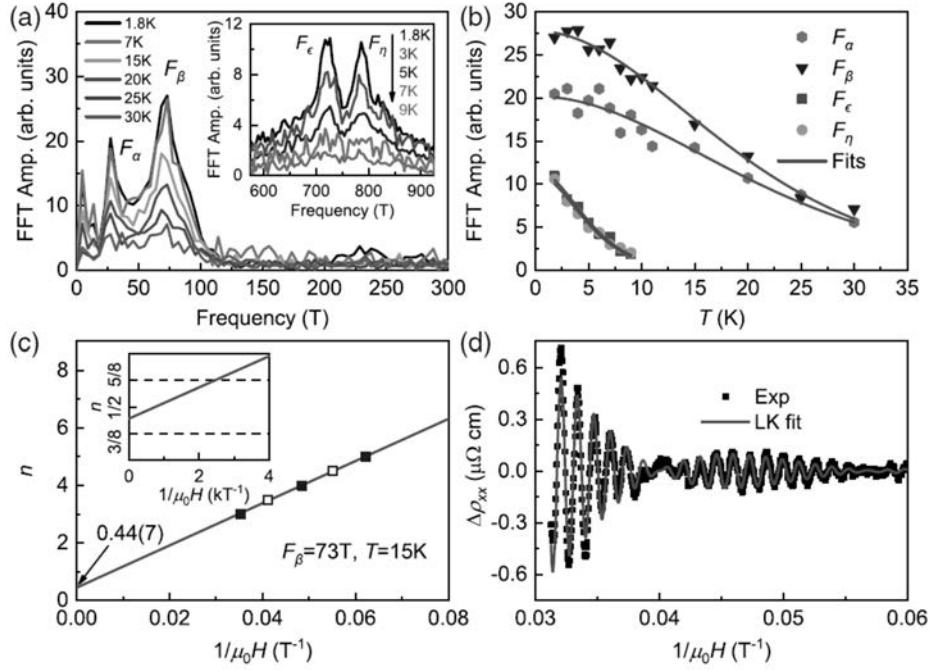


Figure 2. (a) FFT amplitudes of the SdH oscillations at low-frequency region. Inset: FFT amplitudes of the SdH oscillations at high-frequency region. (b) Temperature dependence of FFT amplitudes of F_α , F_β , F_ϵ , and F_η peaks. The solid lines represent the LK formula fits for m^* s. (c) Landau index n vs $1/\mu_0 H$ for the frequency of F_β , derived from the $\Delta\rho_{xx}$ curve at 15 K. The closed squares denote the integer index ($\Delta\rho_{xx}$ peak), and the open squares indicate the half integer index ($\Delta\rho_{xx}$ valley). Inset: magnified view around the intercept. (d) The high-frequency oscillatory components at 1.8 K. The red line represents the fit using the two-frequency LK formula.

The anisotropic characteristics of the FSs of CsV₃Sb₅ are further clarified by investigating the relationship between $\Delta\rho_{xx}$ and $1/\mu_0 H$ as well as corresponding SdH oscillation frequencies at 1.8 K with various field directions [Fig. 3(a)]. As shown in Fig. 3(b), The F_α depends on the field direction weakly when $\theta \leq 50^\circ$ but there is an obvious shift of F_α to higher frequency at $\theta = 50^\circ$. For the F_β , it moves to higher frequency with increasing θ and the peak is barely observed when $\theta > 50^\circ$. The angular dependence of the F_β can be well fitted up to $\theta = 50^\circ$ by using the formula $F_\beta(\theta) = F_\beta(0^\circ) / \cos\theta$, where $F_\beta(0^\circ)$ is the position of F_β for $H//c$ [blue dashed line in Fig. 3(b)]. This result implies that the FS corresponding to F_β has a quasi-2D or prolate ellipsoid shape. On the other hand, for F_ϵ and F_η , the peak positions also shift to higher frequency slightly, but the peak amplitudes decay much more quickly than those of F_α and F_β . The former ones become hard to distinguish when $\theta > 20^\circ$.

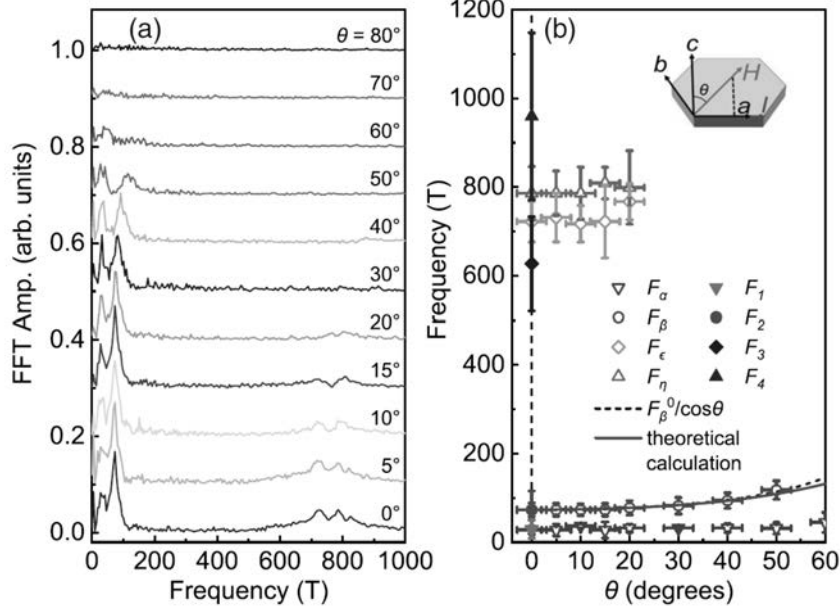


Figure 3. (a) Field dependence of FFT amplitudes of SdH oscillations at various field directions (θ s) when $T = 1.8$ K. (b) Angular dependence of oscillation frequencies F_α , F_β , F_ϵ , and F_η . Inset in (b) shows the definition of θ . Error bars are defined as the half width at the half-height of FFT peaks and the angle uncertainty of measurement ($\sim 3^\circ$). The blue dashed line is calculated from the formula $F_\beta(\theta) = F_\beta(0^\circ) / \cos\theta$. The solid symbols at $\theta = 0$ represent the frequencies calculated from the cross sections of unfolded FSs in pristine BZ shown in Figs. 4(b) and 4(c). The error bars originate from the uncertainties when evaluating the areas of cross sections of unfolded FSs. The red solid line is obtained from theoretical calculations using the FS in the reconstructed BZ.

In order to make a comprehensive understanding of experimental results of SdH oscillations, the first-principles electronic structure calculations were carried out based on the structure at CDW state in which there is an ISD distortion in kagome lattice. The unfolded band structure in the CDW state with the ISD distortion along the high-symmetry paths in the pristine BZ is shown in Fig. 4(a) and it is similar to the previous report. It is noted that the Fermi level E_F is shifted down slightly by 33.3 meV in order to match the experimental results of SdH oscillation. When compared with the pristine phase without structural distortion, the general feature of band structure at the CDW state is unchanged, especially for those bands originating from the Sb orbitals such as the band near the Γ point. Moreover, the Dirac cones at K and H points of BZ below E_F are also almost intact. However, the bands near the BZ boundary such as M and L points mainly contributed from the V orbitals are modified obviously, which is reasonable because the 2×2 ISD distortion appears in the V-kagome lattice. Figures 4(b) and 4(c) show the cross sections of unfolded FSs at $k_z = 0$ and π/c planes in the pristine BZ. There are a tiny oval cross section of FSs (labeled as F_1) in the $\Gamma - K$ line and a small circular-shaped one (labeled as F_2) appearing around the L point. In contrast, two FSs at K and H points show a rounded triangular shape (labeled as F_4 and F_3). On the other hand, the cross sections of FSs located at the center of BZ (Γ and A points) have circular shapes with different radii. Moreover, there is a large hexagonal-shaped cross section of FS around the A point and it becomes a discontinued hexagon when moving to the $k_z = 0$ plane. Assuming the extremal orbits contributed from these cross sections of FSs, the corresponding frequencies below 1000 T are calculated and shown in Fig. 3(b). It is found that

the experimental $F_\alpha - F_\eta$ could be assigned to the calculated FS sections of $F_1 - F_4$ [Figs. 4(b) and 4(c)]. In addition, the calculated m^* is $0.145 m_e$, which is also in good agreement with the experimental value of F_β [$0.142(4) m_e$]. Such small m^* reflects the linear dispersion of this electronic pocket at the L point. Importantly, according to previous theoretical calculations, the ISD phase in the CDW state has a topologically nontrivial band structure with nonzero Z_2 topological invariants for the bands near E_F . Thus, it will lead to a π Berry phase accumulated along the cyclotron orbit, consistent with present experimental value of ϕ_B . On the other hand, the differences between F_ϵ (F_η) and the calculated value for F_3 (F_4) may be due to the influence of lattice distortion along the c direction at CDW state with 3D $2 \times 2 \times 2$ superlattice.

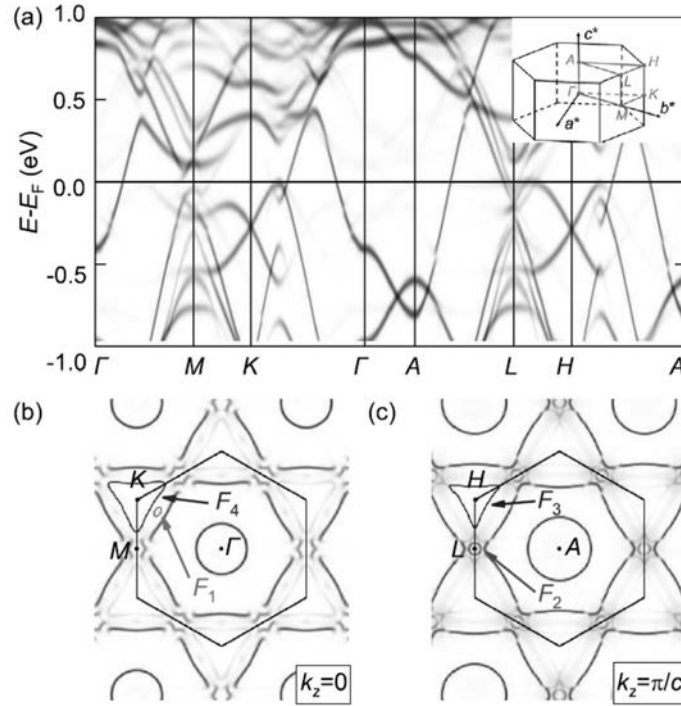


Figure 4. (a) Calculated unfolded band structure of CsV_3Sb_5 along high-symmetry directions across the pristine BZ using the structure with an ISD distortion. Inset: schematic of the 3D BZ in the pristine phase. High-symmetry points and momentum lines are marked. (b) and (c) The cross sections of unfolded FSs at $k_z = 0$ and π/c planes in the pristine BZ, respectively. The extremal orbits related to $F_1 - F_4$ are highlighted.

4 Conclusion / Summary

In summary, the high-field transport measurements at low temperature indicate that there are several SdH oscillation frequencies with relatively small m^* s for CsV_3Sb_5 . Theoretical calculations using the structure with an ISD distortion at CDW state suggest that the frequencies of SdH oscillations could be related to the extremal orbits of FSs near the high-symmetry points at BZ boundary. Importantly, the ϕ_{BS} of FSs related to the frequencies of F_β and F_ϵ are close to π , confirming the predicted nontrivial topological properties of CsV_3Sb_5 at the CDW state. Thus, the kagome metals AV_3Sb_5 pave a new way to study the correlation effects on topological electronic structures.

Misfit lattice strain effect on the crystal growth behavior within epitaxially grown BiFeO₃ film

Project Coordinator Name: In-Tae Bae

Affiliation: State University of New York at Binghamton

1 Introduction

BiFeO₃ (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, which 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 change 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 LaSrAlTaO₃ (LSAT) substrate.

3 Results

An epitaxial BFO layer was grown on LSAT (100) substrate to investigate lattice misfit effect of LSAT on the BFO overlayer in terms of crystal structure, lattice strain status, and domain structure. TEM and SAED data was acquired to show microstructural and crystal structural details of the BFO layer, respectively. TEM data was further compared with HAADF-STEM image to quantitatively evaluate lattice imperfections such as dislocation to evaluate strain status within BFO film. SAED pattern was further compared with XRSM data to quantitatively evaluate the volume-averaged amount of lattice strain applied within BFO. Since XRSM is volume-averaged information as opposed to SAED being highly localized information, XRSM data can also be used to study BFO domain structure. Moreover, while most of the previous reports have used pseudocubic approximation to describe domain structures found in BFO, we

used hexagonal notation, which describes rhombohedral symmetry flawlessly, to discuss domain structure. The result was compared with those acquired by using pseudocubic notation to find whether there are any discrepancies or not. Based on the epitaxial relationship determined by SAED and XRSM data, atomistic model was created to discuss about growth mechanism of BFO film. Overall, the suitability of LSAT substrate to grow high-quality BFO was discussed.

4 Conclusion / Summary

The lattice strain effect on an epitaxial BFO film grown on (100)LSAT substrate is investigated with TEM. This result will lead to quantitative lattice mismatch evaluation and domain structure information that would provide the configuration of ferroelectric polarization orientation.

Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites

(Hydration analysis of high-strength cement composites using waste glass beads)

Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam

Affiliation: Chungnam National University, Korea

1 Introduction

Most of the internal curing materials currently used in UHPC (ultra-high-performance concrete) are porous. Addition of SAP (superabsorbent polymers) and LWA (lightweight aggregates) are the most commonly used methods because they can significantly inhibit the increase in the autogenous shrinkage of UHPC and completely compensate for the initial shrinkage of concrete. SAP and LWA, however, contain many pores, which may degrade the mechanical properties and durability of UHPC by increasing pores. Therefore, pre-wetted LWA can be used as an effective material in minimizing the extent of drying and autogenous shrinkage of UHPC. Bentz et al. reported that the moisture introduced into concrete by LWA can inhibit internal shrinkage, cracking and also improve the hydration degree of the surrounding mortar, thereby improving the strength of the concrete. Akcay et al. and Henkensiefken et al. analyzed the influence of the particle diameter of LWA on the internal curing efficiency, and found that high hydration occurred as the diameter decreased. Van et al. proposed a mechanism to improve the mechanical properties via shrinkage reduction of concrete using rice husk ash as pre-wetted LWA because it can delay the relative humidity reduction inside UHPC and promote continuous hydration of cement. Jimming et al. examined a method of effectively mitigating the autogenous shrinkage of UHPC using coral aggregates. Yang et al. conducted research to increase the internal relative humidity and decrease autogenous shrinkage by adding zeolite into cement paste with low moisture content. The degree of hydration of UHPC through the internal curing effect of LWA has been analyzed mainly using TGA, X-ray diffraction (XRD), and SEM-EDS, but studies that analyze the hydration degree of individual elements that exist in the paste, such as Si, in high-strength cement composites (HSCC), such as UHPC, are still insufficient.

2 Aims of Research

The hydration effect of various porous materials was examined to improve the internal hydration of HSC and UHPC. Since the prior studies on hydration analysis using LWA did not propose thermodynamic modeling based on the hydration degree of certain elements formed in the paste of HSCC, they are insufficient to identify the hydration tendency by age. Therefore, in this study, we examined whether non hydrated reactants inside HSCC can be reduced using waste glass beads (WGB) as LWA based on the internal hydration mechanism of high-density concrete. In addition, WGB was subjected to pre-wetting to examine the internal hydration improvement effect of water-containing aggregates, and the hydration tendency by age was identified through thermodynamic modeling.

3 Results

Fig. 1 shows the compressive strength test results of the HSCC specimens mixed with WGB. The average compressive strengths of the SP, S5, S10, and S20 specimens subjected to steam curing were measured to be 120.3, 85.6, 71.8, and 67.4 MPa, respectively. As shown in Fig. 1(b), the average compressive strengths of the RP, R5, R10, and R20 specimens subjected to room temperature curing were measured to be 62.1, 50.3, 39.6, and 35.5 MPa, respectively. The compressive strengths of cast-off specimens at one day of age were found to be similar for the two test groups. The compressive strength of the test group subjected to steam curing was approximately twice as high as that of the test group subjected to room temperature curing. As shown in Fig. 1(a), the strengths slightly increased with age even after the completion of steam curing.

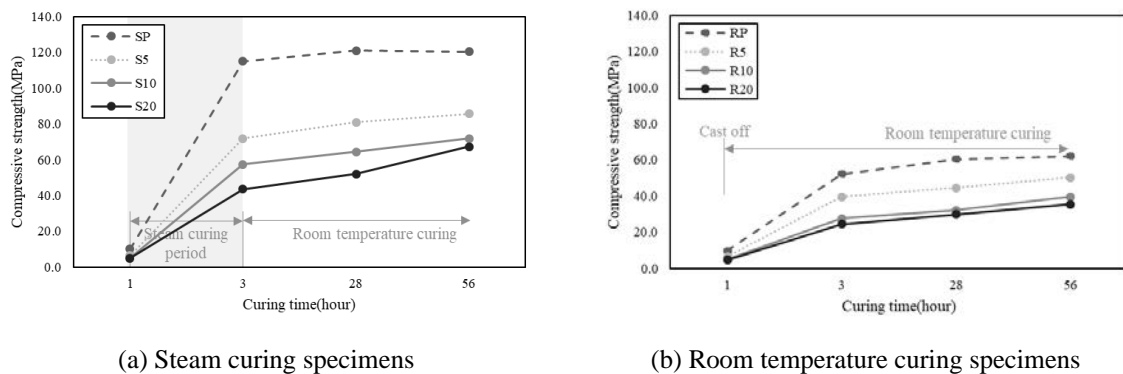


Fig. 1 Compressive strength

Table 1 Weight loss of specimen by temperature range(%)

ID.	Below 200°C		400-500°C		650-750°C	
	Evaporation of H ₂ O from C-S-H		Dehydroxylation of Ca(OH) ₂			
	Dehydration of AFm/AFt				Decarbonation of CaCO ₃	
	3days	56days	3days	56days	3days	56days
SP	7.93	6.93	2.59	2.24	2.73	2.06
S5	6.60	7.32	3.06	2.00	2.83	2.53
S10	5.01	9.39	2.68	1.84	2.76	2.36
S20	5.43	9.78	2.07	1.74	2.75	2.61
RP	4.37	6.97	1.56	2.38	2.46	1.54
R5	4.23	7.75	2.28	1.99	2.27	1.60
R10	5.47	9.14	2.02	1.60	2.59	1.68
R20	5.17	8.05	3.04	1.83	2.67	1.72

In the case of major weight loss events, The AFm-related dehydration of C-S-H and ettringite occurs at 100°C or less, and the evaporation of bound water in the physically bound matrix occurs until 130°C. Dehydroxylation of portlandite then occurs until 400 to 450°C, followed by the decarbonation of calcium carbonate and unreacted clinker between 500 to 700°C. At early age, it appears that portlandite was consumed for some level of hydration as the age increased confirming the occurrence of pozzolanic reaction. This led to a larger change in the specimens subjected to room temperature curing, and the consumption of portlandite increased as the WGB content increased. All the samples showed similar tendencies, indicating that significant initial hydration occurred due to the curing environment, such as steam curing. Table 1 summarizes the relative weight loss results due to the dehydration of C-S-H and ettringite, dehydroxylation of portlandite, and decarbonation of unreacted clinker.

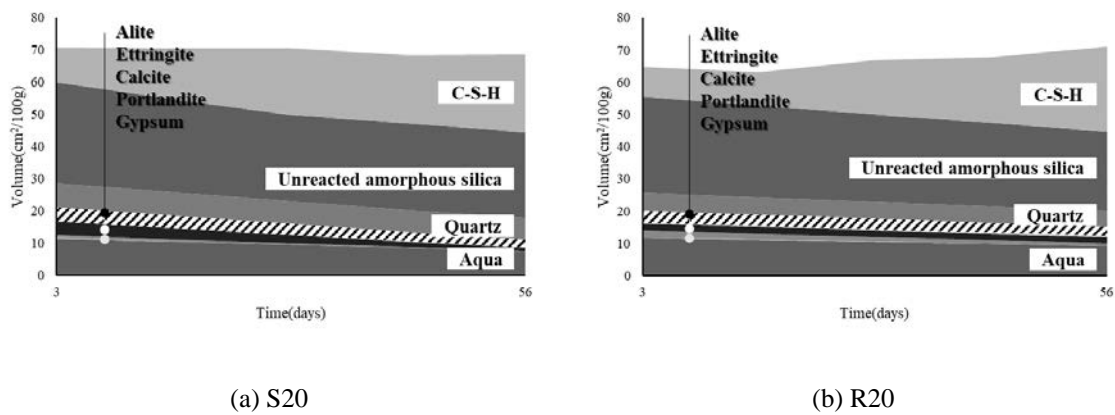


Fig. 2 Thermodynamic modeling of samples

Fig. 2 shows the thermodynamic modeling results of the S20 and R20 samples according to age. The major hydration products of the two samples were predicted to be ettringite, monosulfate, C-S-H, and portlandite, and the analysis conducted was based on the Rietveld analysis. The results showed that the volume of the solid in the gel phase increased as the hydration reaction progressed inside the samples mixed with pre-wetted WGB which agreed with the XRD and NMR Si results.

4 Conclusions

The experimental results of this study show that the WGB used in HSCC can improve the internal hydration reaction. It was found that the curing method for HSCC mixed with WGB can affect the number of hydration products according to age which also influences the extent of strength development. In case of steam curing, strength development and internal hydrate formation levels at early ages were almost resembled those of room temperature curing at 56 days of age. Even after the completion of steam curing, the proportion of unreacted silica inside was partially reduced and the internal moisture content was maintained at a certain level by pre-wetted WGB. Therefore, it is judged that WGB can contribute to reducing unreacted hydrates inside HSCC.

Photo-Induced Ultrafast Symmetry Switch and Its Coherent Control in Thermoelectric SnSe

Jianbo HU

Southwest University of Science and Technology

1 Introduction

SnSe has recently reported to achieve a ZT value (i.e., the dimensionless figure of merit to characterize the heat-to-power conversion efficiency) of approximately 2.6 at 923 K along a particular crystallographic direction with the lattice transformed into the high-temperature Cmcm phase, setting the benchmark for high thermoelectric performance. Understanding the mechanism underlying the superior thermoelectric performance, however, is mainly limited in thermal equilibrium conditions. The investigation of nonequilibrium dynamics is not only able to unravel new fascinating physical phenomena but also beneficial to design better thermoelectric materials.

2 Aims of Research

This project aims to investigate the non-equilibrium dynamics in SnSe. In particular, the ability to drive symmetry switch by ultrafast lasers without assistance of temperature or pressure and to temporally and discriminatorily manipulate phononic processes in thermoelectric materials will be demonstrated and assessed. These observations not only reveal fascinating physical phenomena, but also provide insight for the design optimization of the next generation of thermoelectric materials.

3 Results

Firstly, we have observed an ultrafast photoinduced transition from Pnma to Cmcm point-group symmetry evolving on a few hundreds of femtoseconds with an excitation fluence as low as $11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. The experimental results also demonstrate that the displacive excitation of coherent A_g phonons is playing the leading role in the anti-Peierls distortions driving the symmetry switch. Such a mechanism is thus responsible for the strong anharmonicity of the lattice and reveals the non-thermal phonon softening nature of the symmetry switch.

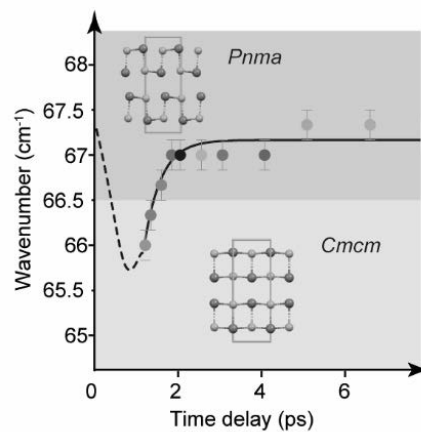


Figure 1. The transient frequency of the coherent $A_g^{(1)}$ mode is extracted from the CWT chronogram, providing clear evidence of the point-group symmetry switch from $Pnma$ to $Cmcm$. The boundary line between the red/blue shaded regions indicates the equilibrium $Pnma$ to $Cmcm$ transition frequency ($\sim 66.5 \text{ cm}^{-1}$) measured in temperature-dependent Raman spectroscopy.

Secondly, we have demonstrated that in the ultrafast pump-pump-probe spectroscopy, electronic and lattice coherences inherited from optical excitations can be exploited independently to manipulate phonon oscillations in a highly selective manner. Specifically, when the pump-pump delay time (t_{mod}) is in the electronic coherence time range, the amplitude, frequency, and lifetime of all phonons modes are simultaneously following the optical cycle. While extending t_{mod} into the lattice coherence time range, the amplitude of each coherent phonon mode can be selectively manipulated according to its intrinsic period without changing the frequency and lifetime.

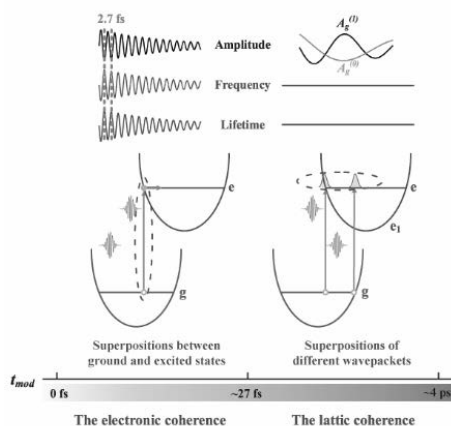


Figure 2. Schematic illustration of the overall phononic control mechanisms and results.

4 Conclusion / Summary

Our work, which demonstrates the ability to access the $Cmcm$ phase without thermally heating the lattice and to discriminatorily manipulate phononic processes in SnSe , would allow scientists in the field to go beyond the current thermal-equilibrium-based thinking and foster novel design ideas to improve the performance of thermoelectric materials.

Related publications:

1. Junhong Yu*, Yadong Han*, Hang Zhang, Oleg V. Misochko, Kazutaka G. Nakamura, Jianbo Hu[#], Attosecond-resolved coherent control of lattice vibrations in thermoelectric SnSe , *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 2584 (2022)
2. Yadong Han*, Junhong Yu*, Hang Zhang, Fang Xu, Kunlin Peng, Xiaoyuan Zhou, Liang Qiao, Oleg V. Misochko, Kazutaka G. Nakamura, Giovanni M. Vanacore[#], Jianbo Hu[#], Photoinduced ultrafast symmetry switch in SnSe , *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 442 (2022)

Enhanced negative thermal expansion and crystal structure of Pb/Bi-based perovskites under high pressure

Project Coordinator Name: Jun Chen

Affiliation: University of Science and Technology Beijing

1 Introduction

Thermal expansion is a longstanding issue in areas such as machinery, electronics, optics, and aerospace engineering. A mismatch in thermal expansion can induce many serious problems, including functional deterioration, failure, or even cracking in devices. The discovery of unusual negative thermal expansion (NTE) provides the opportunity to control the common but much desired property of thermal expansion, which is valuable not only in scientific interests but also in practical applications. $\text{PbTiO}_3\text{-BiMeO}_3$ exhibits an unusual negative thermal expansion (NTE) in a wide temperature range, which is rarely observed in other perovskites. BiCoO_3 and BiFeO_3 were reported to be isostructural with PbTiO_3 , which exhibits strong polarization. The introduction of these end numbers in PbTiO_3 is considered to further increase its tetragonality, and therefore achieve an enhanced NTE. However, these solid solutions cannot be prepared by conventional solid states reaction method at atmospheric pressure. In this project, by employing the advanced high pressure synthesis apparatus at Division of Unexplored Materials Exploitation at Laboratory for Materials and Structures, we have synthesized a series of solid solutions. Subsequently, the crystal structure and electron structure will be studied as function of temperature and chemical composition based on the large synchrotron radiation facility of SPring-8. The NTE behaviors will be studied associated with the polarization displacements and the hybridization of Pb/Bi-O and Ti/Me-O.

2 Aims of Research

- (1) Preparation of new $\text{PbTiO}_3\text{-BiMeO}_3$ compounds that could exhibit enhanced NTE by high-temperature and high-pressure method.
- (2) Study the crystal structure and electron structure of these materials by using diffraction and absorption spectrum based on the large synchrotron radiation facility (SPring-8).

3 Results

- (1) A series of $0.5\text{PbTiO}_3\text{-}0.5\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds have been synthesized by the high-pressure and high-temperature method. Its crystal structures have been studied by the temperature dependence of the synchrotron X-ray diffraction. Controllable thermal expansion from large volume contraction in a limited temperature window ($x = 0$, $\Delta V = -4.8\%$, $675 \sim 700$ °C) to a nonlinear strong NTE over a wider temperature range ($x = 0.8$, $\alpha_V = -6 \times 10^{-5}/$ °C, $\text{RT} \sim 600$ °C) were achieved in these ferroelectrics.

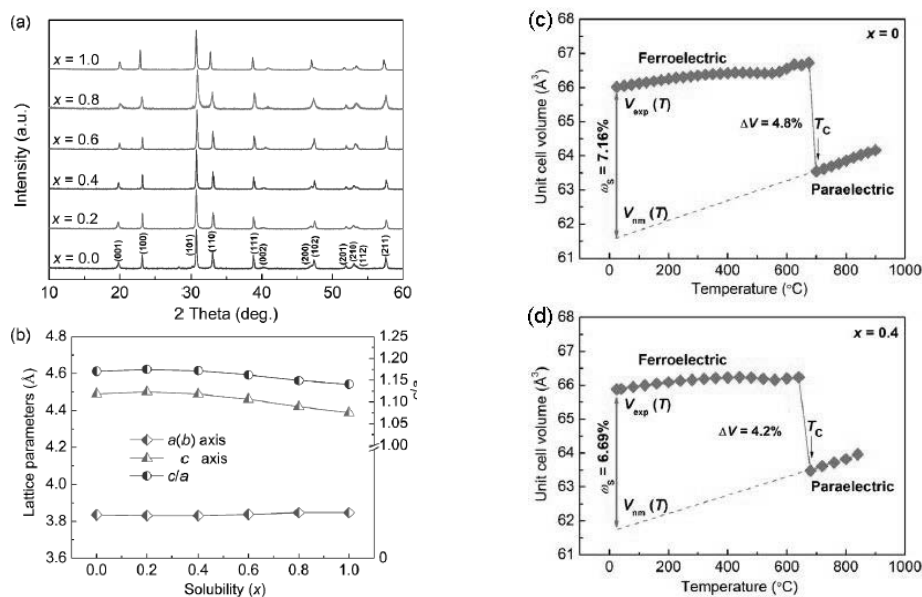


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) lattice parameters of the $0.5\text{PbTiO}_3\text{-}0.5\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ and } 1.0$) Temperature dependence of the unit cell volume (c) $x = 0$, (d) $x = 0.4$.

(2) High-resolution synchrotron X-ray diffraction data of a series of perovskite-type ferroelectrics, such as, $\text{NaNbO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, La-doped PbZrO_3 solid solutions have been collected at the state-of-the-art the large synchrotron radiation facility SPring-8.

Part of these results have been submitted to ACS Applied Materials & Interfaces, Inorganic Chemistry journals.

4 Conclusion / Summary

NTE properties of $0.5\text{PbTiO}_3\text{-}0.5\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single-phase ferroelectrics, which were prepared by advanced high pressure synthesis apparatus at Division of Unexplored Materials Exploitation at Laboratory for Materials and Structures, were well controlled from a large volume contraction in a limited range to nonlinear strong NTE over a wide temperature range. The detailed crystal structure and chemical bonds were systematically studied by synchrotron X-ray diffraction. The controllable NTE was closely related to the tunable spontaneous volume ferroelectrostriction by adjusting the cation ratio with different ferroelectric activity, i.e., strongly ferroelectric-active Co replaced by moderately ferroelectric-active Fe. This work not only extends the NTE family, but also provides an effective method to modify the thermal expansion properties of ferroelectric NTE materials.

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. 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.

The applicant carried out in total six tests on core walls with a U-shaped cross section. Figure 1 shows one of the two test setups that were used for these tests. The parameters investigated included the wall thickness, the shear span, the loading history and the reinforcement layout. The tests indicated that loading in the diagonal direction is the most onerous loading direction. 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.

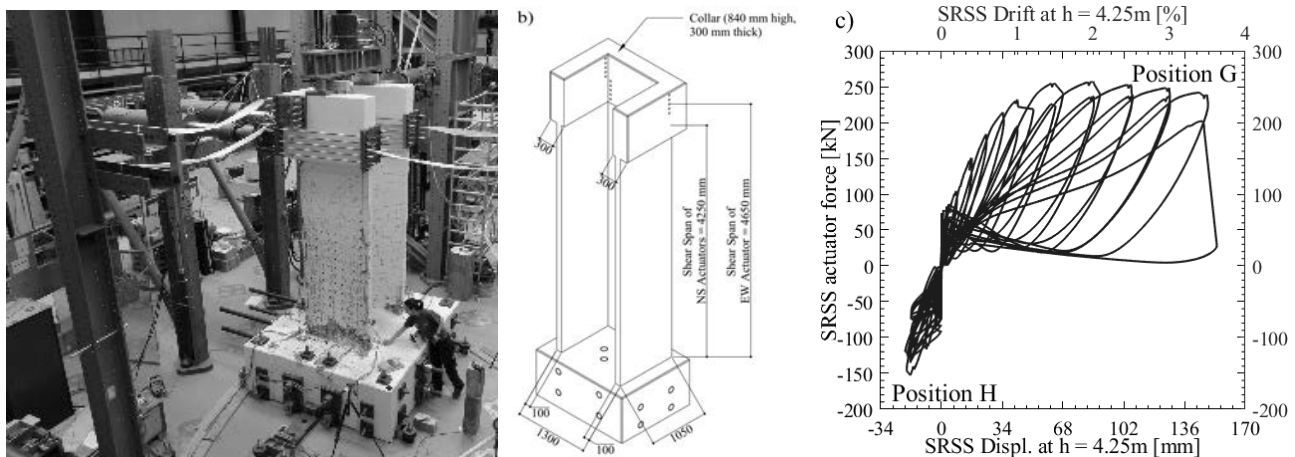


Fig. 1 – Tests by the applicant on U-shaped walls: Test setup (a), geometric details of one of the test specimens (b) and an example of a force-displacement relationship for loading in the diagonal direction (c)

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.

Proposal of detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings.

Project Coordinator Name: Kenneth J. Elwood

Affiliation: University of Auckland

1 Introduction

Following the 2011 Canterbury Earthquakes, a significant proportion of structures with low damage ratios were demolished, in part due to the lack of guidance on reparability assessments. An assessment guideline is needed to allow engineers to adequately model damaged structures and make defensible recommendations on their repair or demolition. Experimental investigations are currently underway at the University of Auckland to better understand the impact of damage and the effectiveness of repairs, such as epoxy injection of plastic hinges, assessment procedures involving modeling of repaired components will be enhanced. This research project aims to focus on taking the results of the component-level testing and investigate the building performance at a global level.

2 Aims of Research

In 2019 we had an opportunity to extract and test and repair beams from an RC Building damaged in an earthquake in Wellington, New Zealand, to identify the residual capacity of beam plastic hinges damaged in a real earthquake. While past work has focused on frames, this year we aim to identify the residual capacity of RC walls. Large scale tests of six walls at the University of Auckland are planned. We will work with project members to collect similar data from tests conducted in Japan. In 2020, a test of a full-scale 5-story repaired RC frame building was conducted at E-Defence. One of the primary objectives in 2021 will be the analysis of the data from this and other shake table tests conducted on repaired structures in Japan. This will allow post-earthquake guidelines to be enhanced, providing engineers the tools to make informed decisions on the expected performance of buildings in aftershocks and future events.

The expectation is to provide recommendations for New Zealand's detailed post earthquake damage evaluation guidelines to allow a more accurate assessment of damaged building performance. There is also an expectation to provide suggestions for alternative design approaches with the aim of improving resilience of concrete buildings to seismic events.

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 the range of relationships available in the literature. The calculations undertaken assume a triangular distribution of curvature along with 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 centered 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 the 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.

The variation of fatigue sum at end of the adopted loading protocol is plotted against the aspect ratio (a/h) for different effective plastic hinge lengths. Solid lines show the damage sums calculated including an 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 under the following three conditions.

1. The maximum chord rotation is less than 0.02 rad,
2. The significant duration (D_{5-95}) of the damaging earthquake was less than 45 seconds, and
3. 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 large factors 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 existing equations are often excessively conservative, or they 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

As part of the 2020 and 2021 collaborations, we proposed to build on work published in 2019 (Hua et al., 2019) on the estimation of the likelihood that a column will fail in shear when subjected to large lateral deformation demands. Specifically, our plan was 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.

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.

3 Results

The Covid-19 pandemic made it impossible for me to visit Tokyo Institute of Technology in 2021. IN addition, the travel restrictions and time availability made it impossible for me travel to the World Conference of Earthquake Engineering (or to TIT), where I hoped to collaborate with Professor Kono and his students.

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 Covid-19 vaccine, as well as an additional booster dose. If necessary, I will sign up for a fourth dose if it would make it easier to visit TIT in 2022 . I look forward to the opportunity to collaborate with Professor Kono, as well as his colleagues and students at TIT.

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 damage 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 properties of a structure represent another suitable methodology for damage identification and quantification. Up to now, no correlation exists between results from vibration systems and a damage classification 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 structures has been developed by the authors. The methodology consists in assessing the variation of dynamic properties (i.e., natural period) of a structure before and after damage. Then, a quantitative damage scale related to the damage index proposed by Park and Ang is defined and the variation of dynamic properties is correlated to the damage level experienced by the structure. In this project, the methodology is applied to RC bridge piers subjected to seismic damage.

3 Results

A set of 250 rectangular RC bridge piers with solid cross-section has been generated to assess the range of variation of the selected modal-based damage features as a function of the seismic damage level. The definition of the RC bridge piers dataset relies on the Latin Hypercube sampling technique. Lower bounds (i.e., 16th percentile) and upper bounds (i.e., 84th percentile) of the distribution for the natural period elongation have been computed to build the correlation matrix between changes in dynamic properties for each seismic damage level, as shown below:

Table 1: Seismic damage level and corresponding reparability

Park&Ang Damage Index	Damage level	Reparability	Damage state (DS)
$DI < 0.10$	No or slight damage	Repairable damage	DS0
$0.10 \leq DI \leq 0.25$	Minor damage	Repairable damage	DS1
$0.25 < DI \leq 0.4$	Moderate damage	Repairable damage	DS2
$0.4 < DI < 0.80$	Severe damage	Irreparable damage	DS3
$DI \geq 0.80$	Complete damage	Irreparable damage	DS4

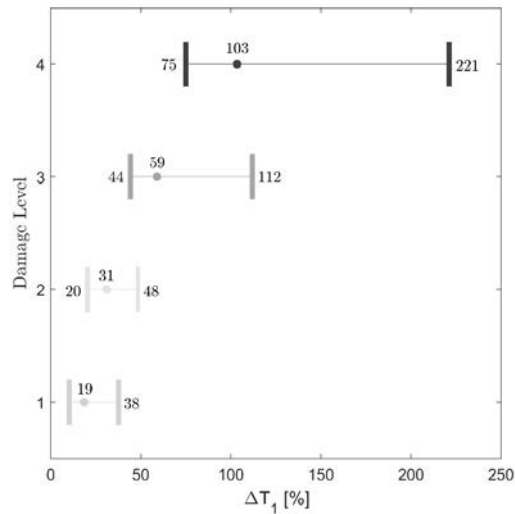
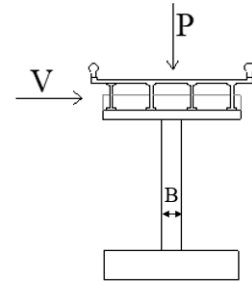


Figure 1: Seismic damage level and natural period elongation relations

4 Conclusion / Summary

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 drift ratio or damage level. Threshold values of natural period elongation are provided for RC bridge piers to be used in vibration-based SHM. Future research works will look at providing threshold values for different damage mechanisms and structural systems.

Effect of Sparsely Spaced Stirrups on the Seismic Behavior of Reinforced Concrete Vertical Structural Elements

Project Coordinator Name: Marina L. Moretti

Affiliation: National Technical University of Athens

1 Introduction

Existing building stock in earthquake prone countries includes numerous reinforced concrete (RC) buildings constructed according to older code principles. The basic inadequacy of such buildings that may lead to damage and even to collapse is the insufficient transverse reinforcement. A typical retrofit method used for strengthening similar substandard RC vertical structural elements is the application of fiber reinforced polymer (FRP) jackets, which has the extra benefit, compared to RC jackets that the distribution of lateral forces in the vertical structural members remains practically the same as that assumed in the original design of the structure. The reliable estimation of the axial resistance of RC vertical structural elements strengthened with FRP jackets is essential for assessing the seismic capacity and proposing the apposite seismic retrofit techniques in substandard RC structures. To this end, the basic assumptions made in the available design models for the estimation of the axial strength of FRP-jacketed columns have been reviewed. Based on an assembled database of 101 RC specimens tested in the literature, the predictive capacity of seven existing design models was assessed and the model with the best predictions is proposed.

2 Aims of Research

The accurate estimation of the axial strength of FRP-confined RC columns is essential for the assessment of the seismic performance of substandard RC columns retrofitted through FRP jackets. To this end, a database was assembled, consisting of 101 specimens, with different geometrical and reinforcement characteristics, and 7 relevant design models from the literature were assessed against the database. The objective was to select a model, among those considered, which combines simplicity of application and accuracy in predicting the axial strength of the tests in the database.

3 Results

It was determined that although the spacing and the layout of the transverse reinforcement is decisive for the axial strength of RC elements, those factors do not seem to particularly affect the axial strength of FRP-confined RC columns, especially for higher levels of FRP confinement. The adverse effect of sparsely spaced stirrups on premature failure of the FRP jacket, reported by different researchers, was not verified to significantly affect the axial strength of the specimens considered. The design models evaluated in this study differ in their approach and in the assumptions regarding the influence of various parameters. It is concluded that good predictions are not so much related to the value adopted for a certain parameter, e.g. regarding the value of the rupture strain of the FRP jacket for which many controversial perspectives have

been offered by different researchers, but it is rather a matter of competence of the entity of the proposed design procedure. The effectiveness of a design model resides on its ability to accurately predict the confining effect of steel stirrups and FRP in relation to different characteristics of specimens tested. The model resulting from a combination of Eurocode provisions in such a way that the predictions are good and also safe is proposed for calculation of the axial strength of FRP-confined RC columns, including inadequate stirrup layout.

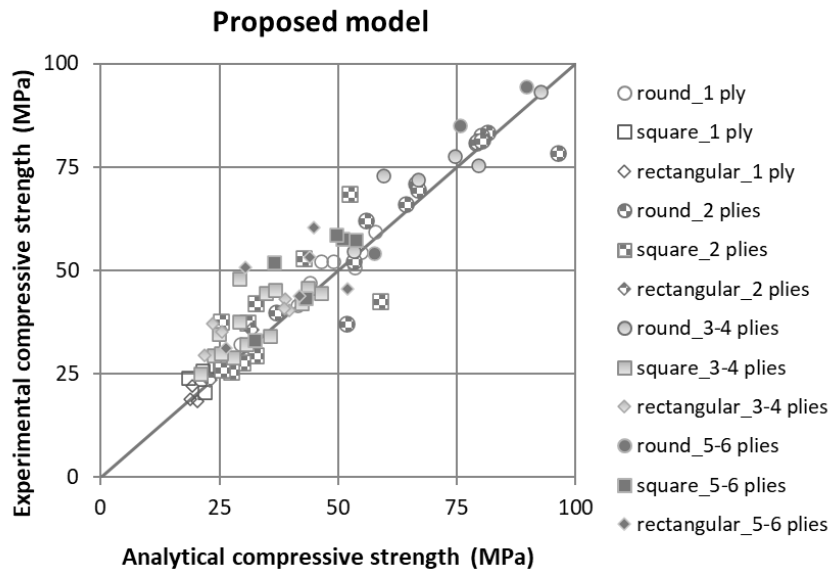


Fig. 1 Comparison between experimental and analytical compressive strength calculated according to the proposed model based on Eurocode 8 part 1 provisions.

4 Conclusion / Summary

The proposed model based on the provisions of EN1998-1 when applied on the specimens of the assembled database proved to have the best performance among the models considered. Hence, it is recommended for use not only because of its slightly superior predictive capacity, but also owing to its simplicity of application and uniform approach to all types of cross-sections and FRP materials. Furthermore, the model tends to lead to safe predictions, and if safety factors for the resistance of materials are applied, the predicted confined strength for practically all specimens in the data base would be on the safe side.

Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal

Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey

Affiliation: 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.

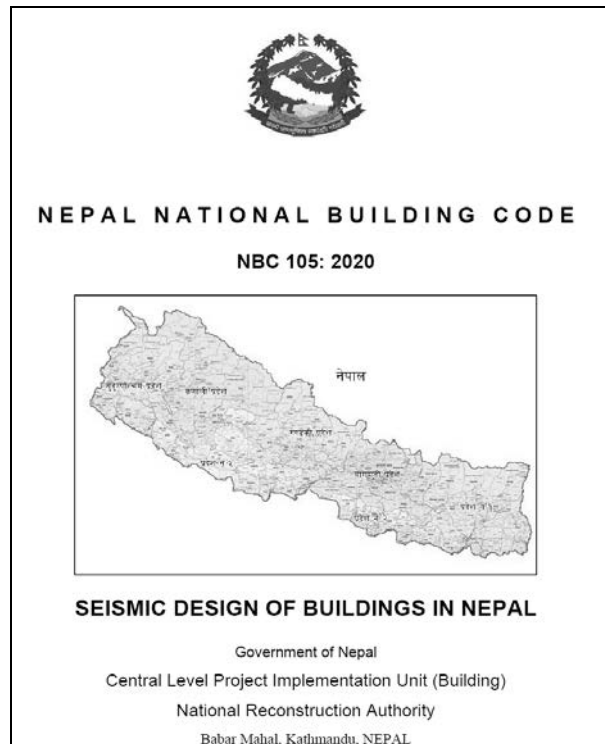


Figure 1: The Nepal National Building Code (1994) is under revising process.

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.

Transport properties of Zn₃N₂ investigated by ionic liquid gate electric-double-layer transistors

Project Coordinator Name: Qun Zhang

Affiliation: Fudan university

Zn₃N₂ shows high electron mobility $>100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ even in polycrystalline phase, which endows it with high potential as an active material for transistor devices. It is composed only of the two earth-abundant elements and has an anti-bixbyite cubic structure which brings about a small band gap $\sim 1 \text{ eV}$ and low effective masses $m_e^* = 0.08 m_0$ and $m_h^* = 0.99 m_0$ [1]. However, the too high electron density (10^{18} - 10^{20} cm^{-3} in most reports) originating from O_N or H_i defect states has hindered its application. Previous reports on Zn₃N₂ thin-film transistors with a Zn₃N₂/ZnO double channel layer structure have shown a saturation mobility $<5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, which is far smaller than the Hall mobility of pristine Zn₃N₂ [2]. In this study, we have fabricated ionic liquid gated electric-double-layer transistors (EDLTs) to investigate the transport properties of Zn₃N₂ and exhibit its true potential as an active material for thin-film transistors.

30 nm-thick polycrystalline Zn₃N₂ films with a Hall-bar configuration were deposited on Corning glass substrates by magnetron sputtering using a metal Zn target in a N₂ ambient. Prior to the deposition, the base pressure of the sputtering chamber was evacuated to $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ to reduce residual O₂ and H₂O. After the Zn₃N₂ deposition, Ti/Au electrodes were deposited by PLD and the wires were connected to the electrodes by indium pads. Finally, a glass cup is fixed on to the substrate by glue as the vessel for the ionic liquid gate, with a Pt coil as the gate electrode, as shown in Fig. 1. Before measurement, the ionic liquid N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)-ammonium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEME-TFSI) was dropped into the cup until the Pt coil was completely immersed. All the procedures above were done without exposure to air. The EDLTs were cooled down to $\sim 220 \text{ K}$ before gate voltage was applied to avoid reaction between ionic liquid and Zn₃N₂.

Before fabricating the EDLTs, we have confirmed by Hall measurement that the room temperature electron density and Hall mobility of our Zn₃N₂ film were $4.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $106 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. The typical output and transfer curves of EDLT with the film as the active layer are shown in Fig. 2 and Fig. 3. The transfer curve measured at 210 K shows an optimum saturation mobility of $46.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, a threshold voltage of 0.07 V, an on/off current ratio of 10^6 , and a subthreshold swing of $0.17 \text{ V}\cdot\text{dec}^{-1}$. The temperature dependence of channel sheet electron density under different gate voltages was also investigated. It is estimated that a sheet electron density of $1.45 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ is accumulated when a $V_g = +2.5 \text{ V}$ is applied. In next year, we will further investigate the transport property using “grain boundary scattering model” as well as EDLT operation in more detail.

References

- 1) Y. Kumagai, et al., Phys. Rev. Appl. 8, 014015 (2017).
- 2) M. A. Dominguez, et al., Solid State Electron. Lett. 156,12 (2019).

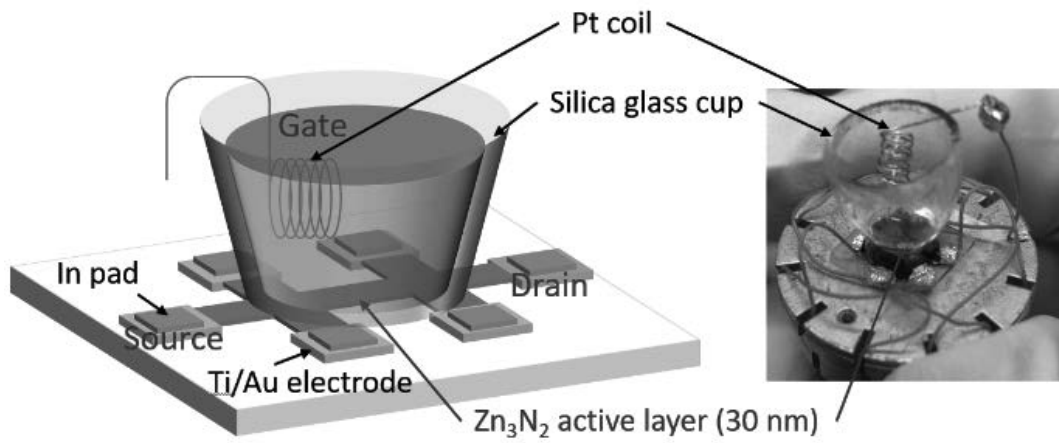


Fig. 1 Device structure and photo of Zn₃N₂ EDLT.

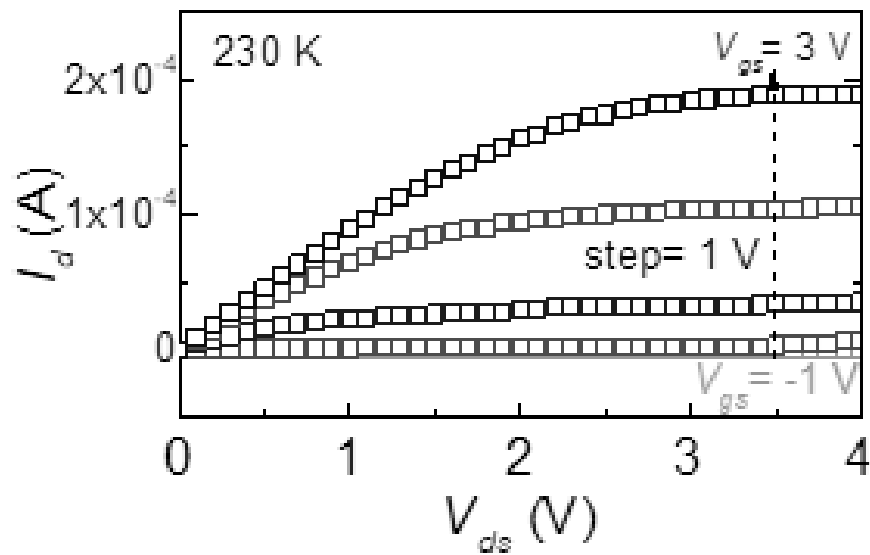


Fig. 2 Typical output curve of Zn₃N₂ EDLT measured at 230 K.

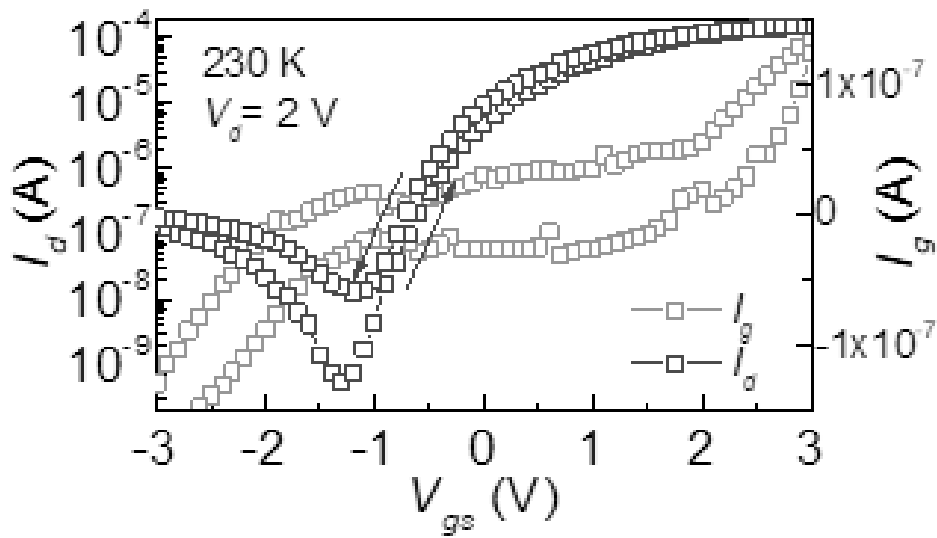


Fig. 3 Typical transfer curves of Zn_3N_2 EDLT measured at 230 K and 210 K.

Development of New Reinforced Concrete Wall System

Project Coordinator Name: Rafik Taleb

Affiliation: School of Engineering, University of Edinburgh, UK

1 Introduction

In the 2011 Tohoku earthquake and 2016 Kumamoto earthquake in Japan, it was difficult for some reinforced concrete (hereafter, RC) buildings to maintain their functionality due to the damage to non-structural walls even though they did not collapse. As a result, tenants were not able to use their houses and/or offices for long periods of time. Current requirements of buildings are not only to secure human lives but also to maintain continuous functionality of buildings during and after hazards. The ability to maintain functionality or recover functionality quickly after a hazard is referred to as resiliency. To quantify resiliency, engineers must be able to quantify damage levels corresponding to levels of functionality. To this end, engineers are developing resilient building structural systems and design methods which explicitly demonstrate damage levels of members, that is, limit states of members. One resilient structural system may be unbonded post-tensioned precast concrete structural system. The PRESSS (PREcast Seismic Structural System) project demonstrated superb damage controlling performance by employing post-tensioned precast concrete frames and walls with flag-shaped hysteresis behavior as structural elements. Figure 2 shows that the rocking walls with dampers may be used in any part of a frame to increase stiffness and lateral load carrying capacity by adding some energy dissipating capability. The 2015 Architectural Institute of Japan (AIJ) Guidelines define four limit states corresponding to the following global conditions: Serviceability limit state, Reparability limit state I, Reparability limit state II, Safety limit state. To quantify these global conditions for use in design, the AIJ Guidelines propose definitions for these limit states for prestressed concrete flexural members. These limit states are based on material damage as well as member damage.

2 Aims of Research

This report addresses the numerical analysis by using a multi-spring model to evaluate the timing and determining factors of each damage limit state of the rocking concrete wall with dampers (hereafter, hybrid wall)

3 Results

Figure 1 shows the shear force (Q) - drift Angle (R) relation for the hybrid wall specimen until $R=2.0\%$. Numerical simulation for the specimen agrees very well with the experimental result for the backbone curve. The initial and reloading stiffnesses as well as the unloading portion are all reproduced with good accuracy.

The results are shown in Table 2 up to a maximum drift of R=3.0%. A hyphen in Table 2 means that the event did not happen. The analytical model for D-1 was able to detect the experimental drift angle corresponding to PT rod, concrete and residual drift angle events for every limit state with good accuracy. For the longitudinal reinforcement indicator, the drift angles at Reparability Limit State in the analysis matched the experiment. The controlling factor for each limit state was the concrete compressive damage for both experimental and numerical results. The drift angles for the longitudinal reinforcement did not agree at Serviceability Limit State. The numerical drift angles for concrete damage are slightly larger than the experimental results at Serviceability Limit State because the numerical equivalent plastic hinge length (l_p) may have been larger than the experimental value for small drift angles.

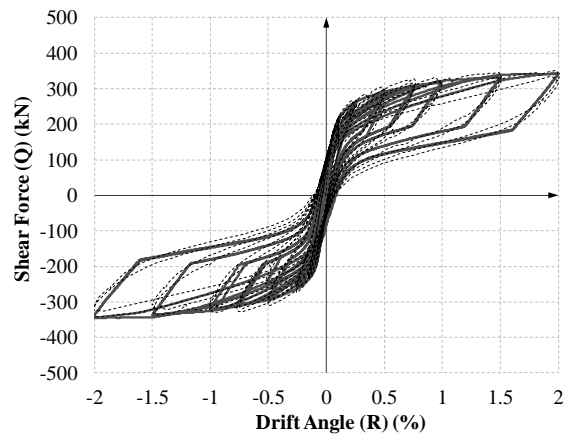


Figure 1. Shear force - Drift Angle relations (Specimen D-1)

Table 1. Result of limit state based on damage in analysis

D-1		Serviceability		Reparability I		Reparability II		Safety	
		Drift Angle (R)		Drift Angle (R)		Drift Angle (R)		Drift Angle(R)	
		Positive	Negative	Positive	Negative	Positive	Negative	Positive	Negative
Longitudinal Reinforcement	Analysis	0.709%	-0.704%	2.44%	-2.43%	-	-	-	-
	Experiment	2.43%	-1.40%	2.73%	-1.83%	-	-	-	-
PT rod	Analysis			2.79%	-2.93%	-	-	-	-
	Experiment			3.61%	-3.69%	-	-	-	-
Concrete	Analysis	0.319%	-0.322%	0.663%	-0.661%	2.05%	-2.04%	-	-
	Experiment	0.207%	-0.164%	0.762%	-0.749%	2.00%	-2.01%	-	-
Residual Drift Angle	Analysis	3.04%	-3.01%	-	-	-	-	-	-
	Experiment	3.04%	-3.00%	-	-	-	-	-	-
Detaminative Factor and Drift	Analysis	0.319% (Conc.)	-0.322% (Conc.)	0.663% (Conc.)	-0.661% (Conc.)	2.05% (Conc.)	-2.04% (Conc.)	-	-
	Experiment	0.207% (Conc.)	-0.164% (Conc.)	0.762% (Conc.)	-0.749% (Conc.)	2.00% (Conc.)	-2.01% (Conc.)	-	-

4 Conclusion / Summary

Numerical analysis was conducted to reproduce the limit states and damage conditions for the hybrid rocking wall. Shear force - drift angle relation was well simulated with the multi-spring model by using a spring element length of l_p equal to 0.5 times wall length. Damage conditions and limit states for the hybrid rocking wall were simulated numerically and the drift angle of each limit state was well-simulated. Limit state controlling factors in the experiment were also reproduced by the numerical model.

Exploring the possible origin of the spin reorientation transition in RE-TM oxide

Project Coordinator Name: Tanusri Saha-Dasgupta

Affiliation: S. N. Bose National Centre for Basic Sciences

1 Introduction

When multiple magnetic sublattices are formed in a perovskite structure, strong mutual interactions between these superlattices lead to unique magnetic and related phenomena. The formation of these magnetic sublattices can be attributed to many factors, such as, certain chemical compositions or the formation of unique charge-ordered states. In this regard, systems belonging to the rare-earth (R) transition metal (M) perovskite family, particularly RFeO₃ orthoferrites and RCrO₃ orthochromites, exhibit a rich variety of magnetic properties resulting from the interplay of two different magnetic sublattices.

2 Aims of Research

Here, we are interested in NdCrO₃, a system which was reported to show multiple phase transitions. However, the microscopic origin of these phenomena is yet to be deciphered. Moreover, for this system the magnitude of the rare-earth transition metal coupling is believed to be at least twice as large compared to its orthoferrite counterpart. This phenomenon is also conjectured to influence the observed multiple phase transitions. However, the underlying microscopic mechanism is still unknown.

3 Results

We employ state-of-art first-principles density functional theory (DFT) calculations to extract the parameters of the spin Hamiltonian relevant for NdCrO₃. The parameters extracted from DFT calculations and based on the experimentally measured crystal structure of NdCrO₃ encode the structural and chemical details of the system. Subsequently, the finite temperature magnetic properties of the spin Hamiltonian was obtained by Monte-Carlo simulations of the spin Hamiltonian. Our results reveal that such a Hamiltonian is able to capture the spin-reorientation in NdCrO₃ correctly. The calculated transition temperatures corresponding to the Néel ordering of Cr spins and SR are in reasonable agreement with experimental values. Our study pinpoints the interplay of the M-R interaction and single-ion anisotropy of Nd and Cr sites in driving this exceptional spin-reorientation phenomena. Since we are primarily interested in the study of spin-reorientation and in the role of single-ion anisotropy, this study does not take

into account the anti-symmetric and the anisotropic-symmetric superexchange interactions, which would give rise to non-collinear magnetism of Cr spins resulting in a small canting, as reported experimentally.

Moreover, our first principles study combined with Monte-Carlo simulations unravel a yet unreported C-type magnetic ordering of the Nd sublattice, throwing further debate on the nature of cooperative ordering of Nd spins in NdCrO₃. Further experimental studies, as well as theoretical ones taking into account the influence of anti-symmetric and anisotropic-symmetric superexchange interactions are needed to settle the issue conclusively.

4 Conclusion / Summary

The present work underlines the effectiveness of first-principles calculations in capturing the complexity of rare earth transition metal oxides involved in the delicate balance between magnetic interactions and single ion anisotropies of two the magnetic sublattices. It further establishes the power of such approach in providing a microscopic understanding of spin reorientation transition in NdCrO₃, phenomenon that still remains unsolved by the theory.

Hena Das, Alejandro F. Rébola, and Tanusri Saha-Dasgupta

Phys. Rev. Materials 5, 124416 (2021)

Development of self-centering earthquake resilient friction damper

Project Coordinator Name: Tony T.Y. Yang

Affiliation: The University of British Columbia

1 Introduction

Past earthquakes have shown that traditional structural design relies on the component ductility to dissipate the earthquake energy. This has led to significant damage for the structure. Innovative energy dissipation devices have been developed in the past to dissipate the earthquake energy. However, the big disadvantage of traditional energy dissipation devices is the lack of self-centering capabilities. This results to significant residual deformation, which can significantly affect the building resilience. Failing to eliminate the residual deformation can lead to prolong downtime and significant financial losses.

2 Aims of Research

In this research, a novel damper named self-centering conical friction damper (SCFD) is proposed. SCFD utilizes conical surfaces and posttensioning tendons to resist the earthquake loads in all directions. The conical surfaces force the SCFD to self-center, making the SCFD highly desired for earthquake applications.

3 Results

Fig. 1 shows a concept of the SCFD. Fig. 2 shows the expected force-deformation of the response of the SCFD. Fig 3. shows the experimental setup used for the verify the behavior of the SCFD. Fig. 4 shows the comparison of the numerical simulation and experimental testing. The result shows numerical simulation and experimental testing matched very well, where the SCFD can effectively dissipate the earthquake energy and provide self-centering capability.

4 Conclusion / Summary

In this research, a novel self-centering damper named SCFD is proposed. SCFD uses the conical and flat friction surfaces and PT tendons to provide self-centering capability when the SCFD is subjected to translation deformations in all directions. Detailed mechanisms and design equations for SCFD have been derived. The response of the SCFD is verified using cyclic component tests. The results show that the proposed equation matches well with the experimental results. The results show that SCFD can be easily tuned to achieve different hysteresis shapes with stable energy dissipations.

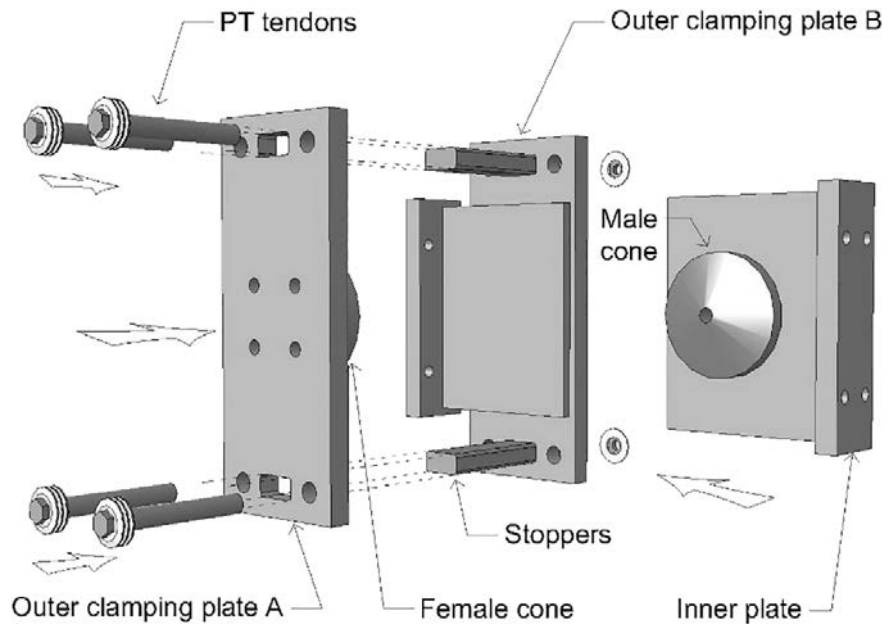


Figure 1: Concept of SCFD

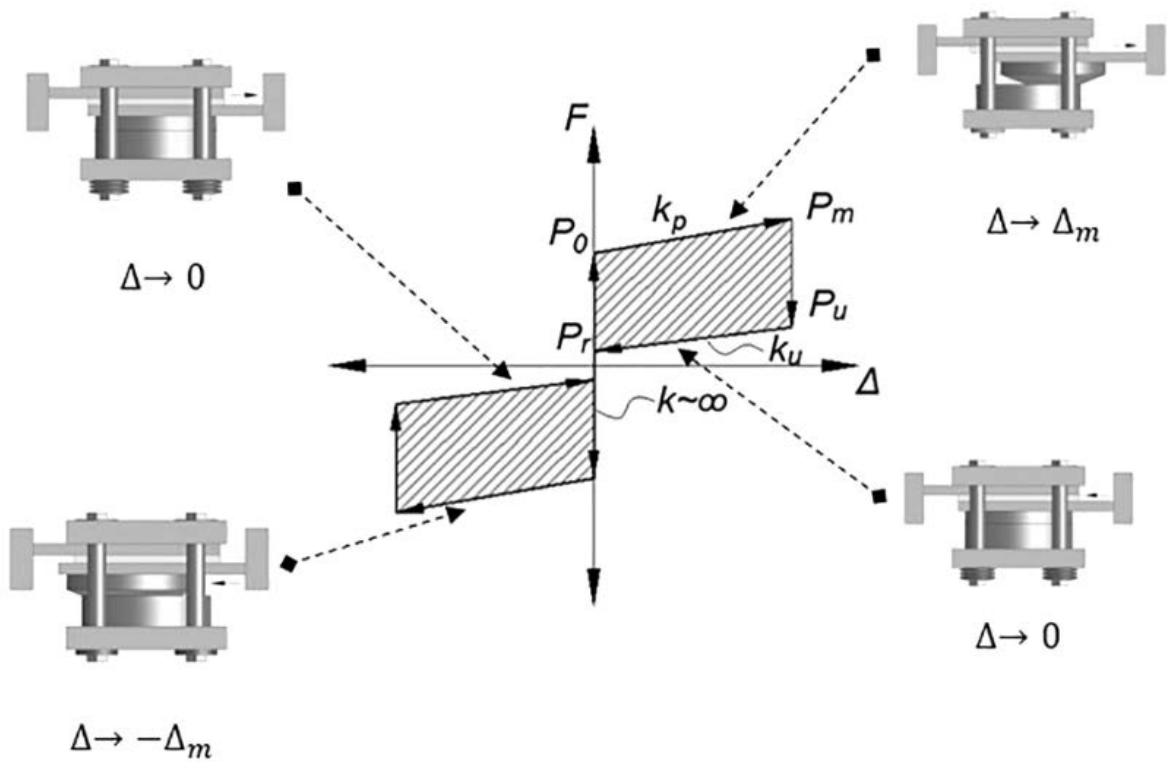


Figure 2: Force-deformation of SCFD

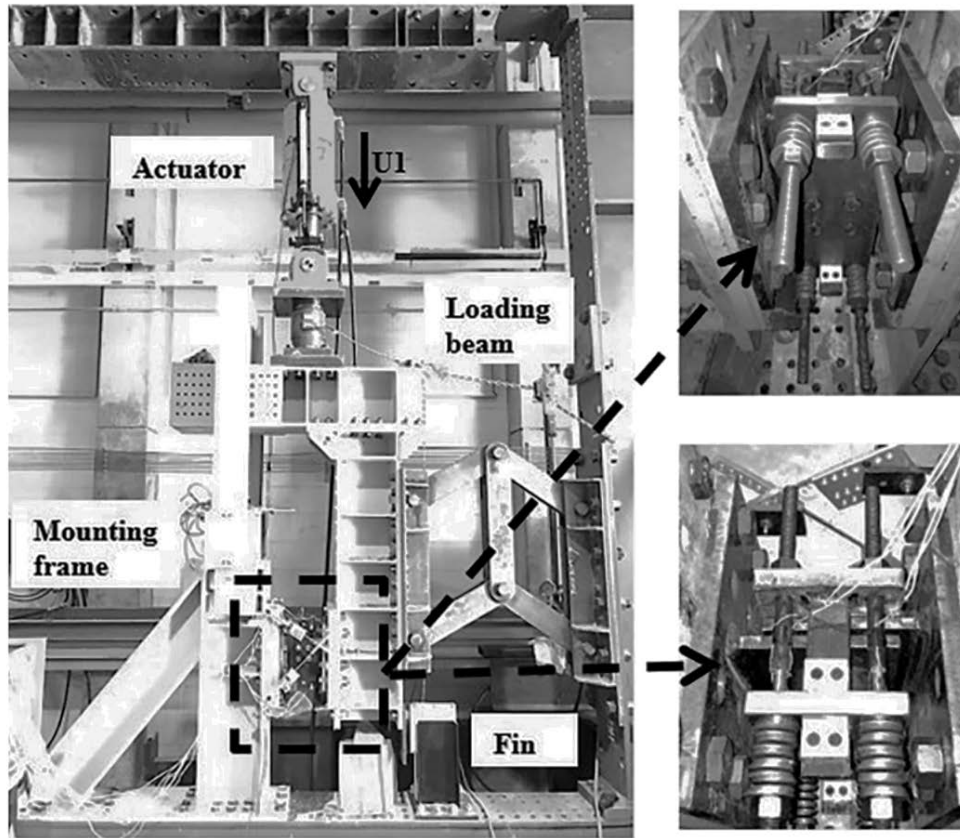


Figure 3: Experimental testing of the SCFD

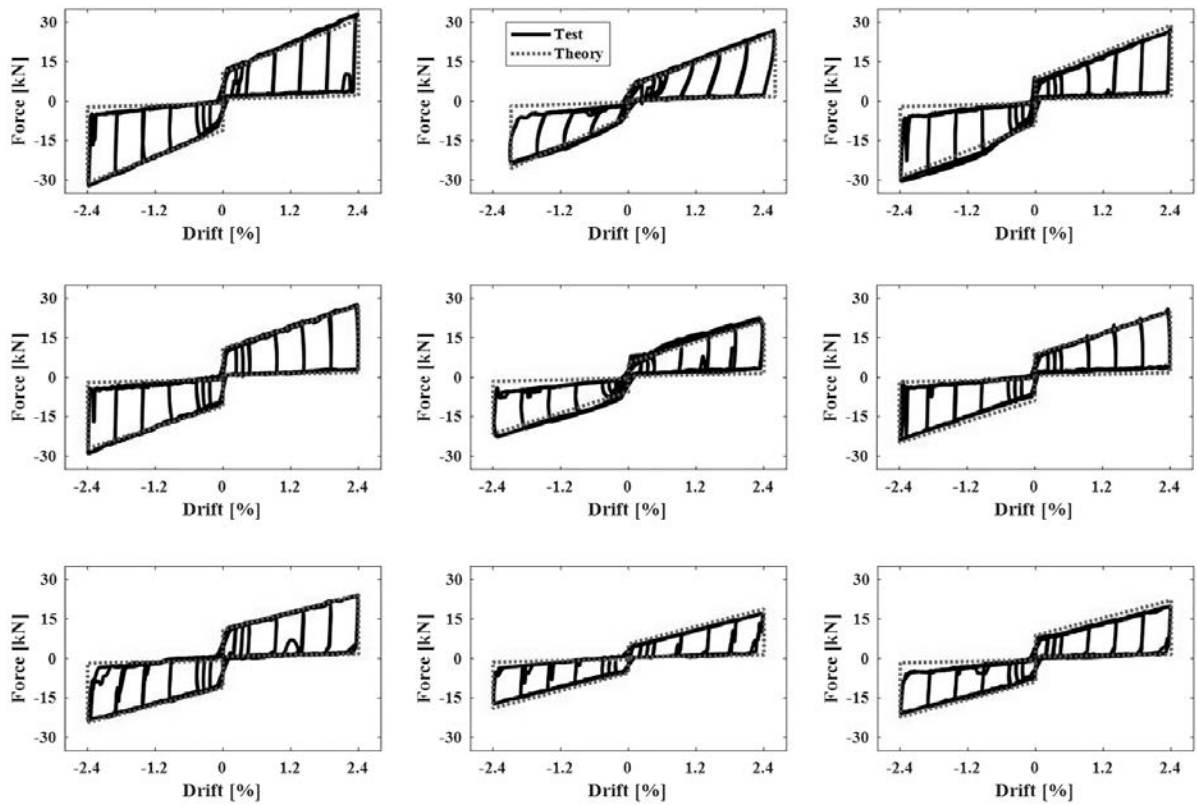


Figure 4: Numerical and experimental testing of the SCFD

GaN catalysts synthesized through the pyrolysis of gallium and melamine and their applications in methane conversion

Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin

Affiliation: National Cheng Kung University

1 Introduction

Acetonitrile (AcCN) is a valuable chemical being used as an electrolyte, solvent, and platform chemical. The growing demand for AcCN has stimulated various studies on catalysis research. Currently, Shohio process is the main route for AcCN production. However, this process requires ammonia and oxygen as the feeds, leading to considerable energy consumption, safety issue, and environmental impact. Herein, we investigated the anaerobic conversion of methane to AcCN using GaN-based catalysts.

2 Aims of Research

Understanding the particle size effect of GaN made by the solid-state pyrolysis of gallium nitrate hydrate and melamine. Moreover, the role of residual sp^2 -N ($N=C$) and cyano-N ($N\equiv C$) species developed by the solid-state pyrolysis in AcCN formation was investigated. A plausible mechanism for AcCN formation was thereby proposed.

3 Results

A series of GaN catalysts (unsupported GaN, 50 wt% GaN/SiO₂, and 5 wt% GaN/SiO₂) were prepared, and their physicochemical properties were analyzed. The as-synthesized GaN catalysts had higher porosities, lower crystallinities, and better activities than those of the commercial GaN. Among tested catalysts, 5 wt% GaN/SiO₂ displayed the highest methane conversion rate and AcCN productivity at 700 °C. Residual carbonaceous and nitrogen species, such as sp^2 -N ($N=C$) and cyano-N ($N\equiv C$), are likely to participate in the transformation of methane to AcCN. The activity of post-reaction 5 wt% GaN/SiO₂ could be partially rejuvenated by a calcination-nitridation-activation process.

4 Conclusion / Summary

This study sheds light on the anaerobic conversion of methane to AcCN over solid-state-pyrolysis-made GaN catalysts. The immobilized cyano-N and sp^2 -N species of the as-synthesized GaN catalysts could participate in AcCN formation. The productivities of AcCN, HCN, and C₂ products increased, and the aromatics productivity decreased with a decrease of GaN crystallite size. Catalyst regeneration through a calcination-nitridation-activation procedure showed that the activity could be partially recovered.

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 on 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 by decreasing the seismic demands or improving the dynamic characteristics of buildings. Therefore, it is essential to know the energy dissipation behavior, particularly the energy dissipation capacity of structural members. This study concentrates on RC shear walls' energy dissipation capacity, as they are widely used in high seismic regions to provide 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 significant wall design parameters on energy dissipation capacity has been studied; however, no comprehensive investigation has been made to understand the effect of all parameters. 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. A comprehensive database consisting of 300 shear walls tested under cyclic loading was assembled to achieve this. Eighteen design parameters 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 a prediction accuracy (the ratio of predicted/actual values) close to 1.00 (where 1.00 means perfect match) and a high coefficient of determination.

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 designs 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

Constant-amplitude uniaxial cyclic loading tests on designed all-steel assembled buckling restrained braces (BRBs) are conducted to investigate the effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices. The proposed BRB is composed of a steel core plate and two identical restraining members which restrain the core plate using shim spacers. The proposed BRBs can be visually inspected, and the temperature change of the core plate during the loading tests can be directly monitored through the constraining member with holes. The two restraining members can be conveniently disassembled and the damaged core plate can be replaced if necessary. Eleven geometrically identical BRBs were subjected to either dynamic or quasi-static uniaxial loading until the core plates fractured to investigate the effect of the strain rate and resulting temperature effect on the hysteretic behavior of BRBs.

2 Aims of Research

The project aims at investigating the effect of strain rate and the effect of cumulative heat on hysteretic behavior of BRBs. We aimed to design all-steel assembled BRBs that can be visually inspected and directly measured the core plate temperature. We aim to obtain reliable test data by performing quasi-static loading and dynamic loading tests on the geometrically identical BRBs, which provides data support for the calibration of the one-dimensional rheological model proposed before.

3 Results

The proposed BRB has two components: (1) a steel core plate (Figure 1) that carries all axial forces during tension and compression and (2) two identical restraining members (Figure 2) that sandwich the core plate with fully tensioned high-strength bolts to prevent core buckling (Chou and Chen, 2010; Wu et al., 2012; Takeuchi and Wada, 2017; Cao et al., 2020). Unbonding medium is provided between the core plate and the restraining members to allow for lateral expansion of the core plate under compression. The dimensions of the designed core plate and restraining members are shown in Table 1. Figure 3 shows the schematic diagram of the proposed BRB compositions. The test setup for the constant-amplitude uniaxial cyclic loading is shown in Figure 4. The steel loading jig was driven by a 3000kN actuator along the axis of the BRB to impose a uniaxial deformation history. The BRB was bolted to the gusset plates, which were connected to the loading jig at one end and the reaction stub at the other end. The BRBs with the unbonding medium thickness of 2mm, the length of the yielding region of 1400mm, and the design

ultimate capacity of 1600kN were subjected to constant-amplitude uniaxial sinusoidal loading. Three strain amplitudes of 1%, 2%, and 3% were chosen. For each amplitude, both quasi-static and dynamic-loading experiments were conducted on separate specimens. For dynamic loading, the loading frequencies were set to 0.2Hz, 0.5Hz, and 1.0Hz, resulting in different maximum strain rates ranging from 1.26%/s to 12.57%/s.

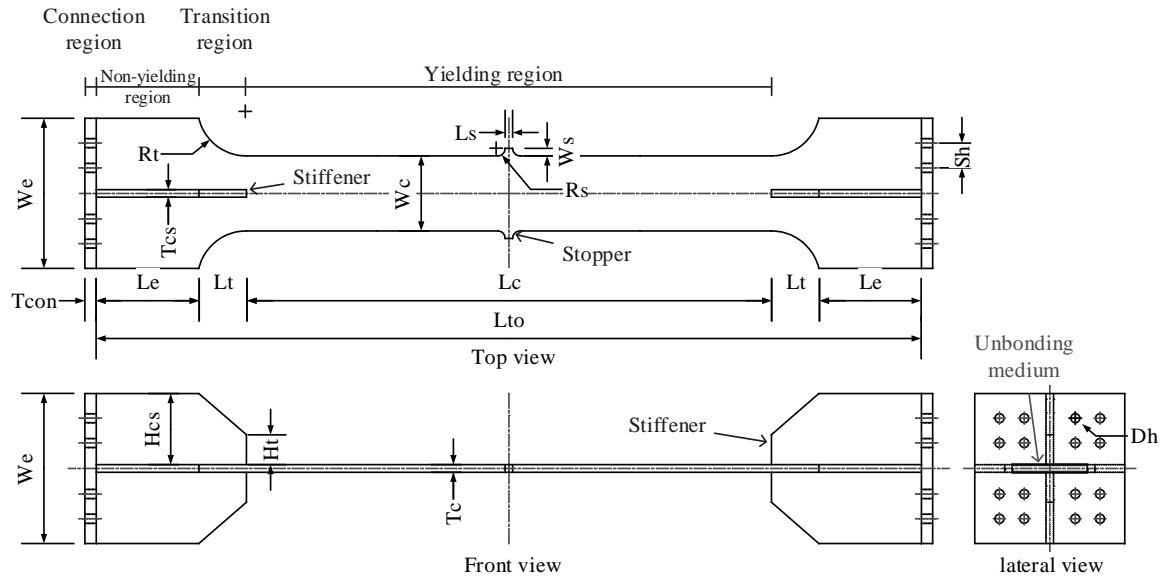


Figure 1. The dimensions and annotations of the designed core plate.

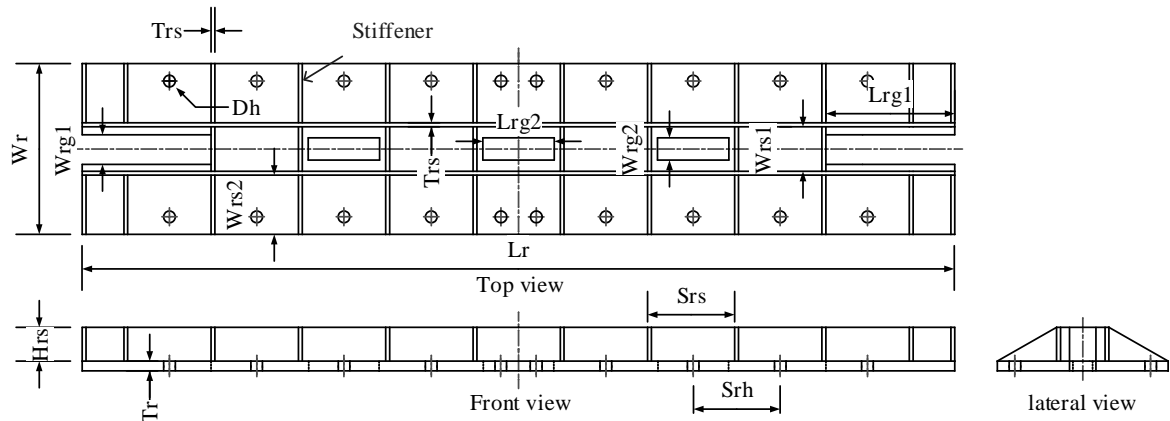


Figure 2. The dimensions and annotations of the designed Restraining member.

Table 1. The symbol values used in the design procedure.

W_c (mm)	L_c (mm)	$T_c/R_s/W_s/L_s/T_c/s/Tr$ (mm)	W_e (mm)	L_e (mm)	H_{cs} (mm)	L_t (mm)	H_t (mm)
200	1400	20	400	274	190	126	80
R_t (mm)	T_{con} (mm)	D_h (mm)	Sh (mm)	L_{to} (mm)	W_r (mm)	L_r (mm)	H_{rs} (mm)
130	30	24	66	2200	356	1800	70
Tr_s (mm)	W_{rg1} (mm)	L_{rg1} (mm)	W_{rg2} (mm)	L_{rg2} (mm)	W_{rs1} (mm)	W_{rs2} (mm)	S_{rs}/S_{rh} (mm)
8	50	266	40	160	92	124	180

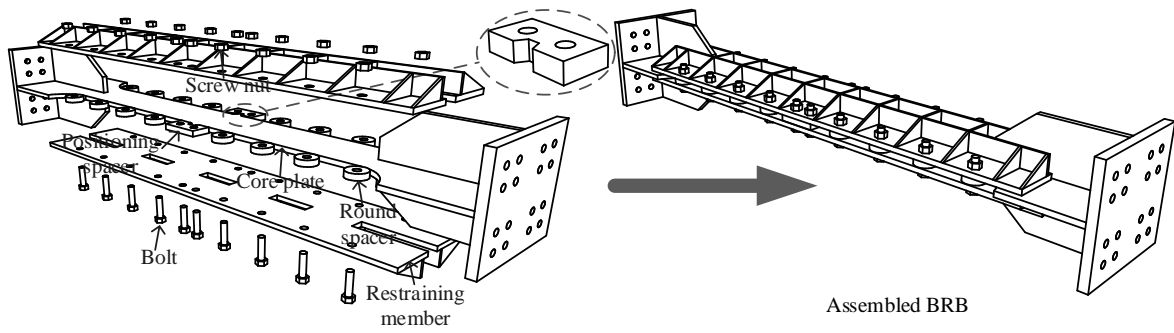


Figure 3. The schematic diagram of the BRB compositions.

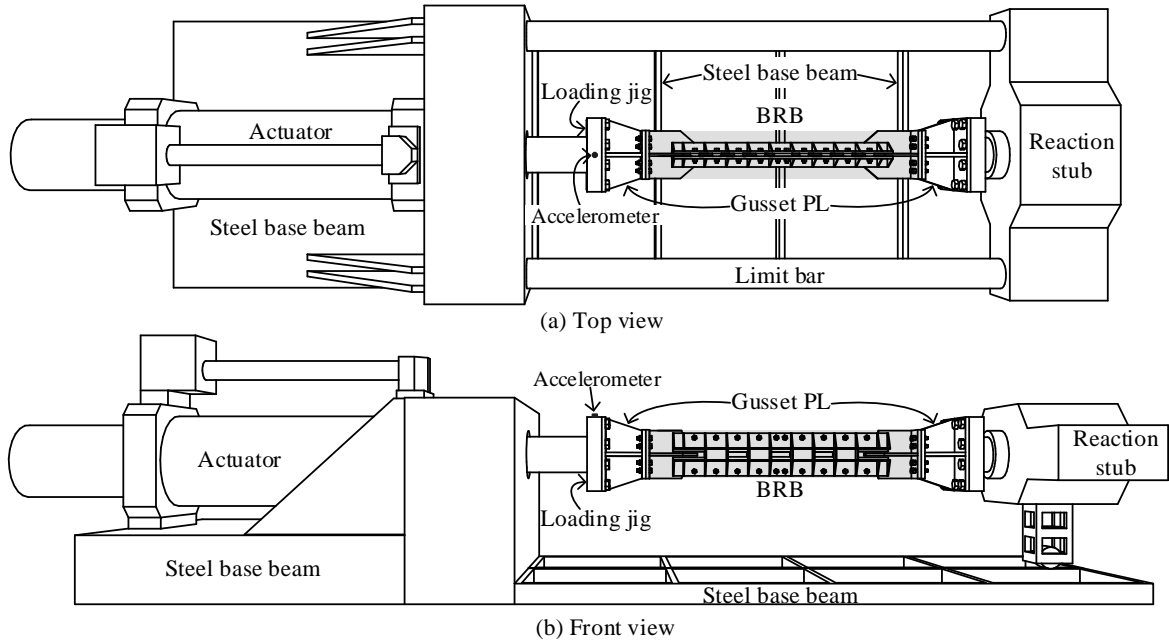


Figure 4. Setup for constant-amplitude uniaxial loading.

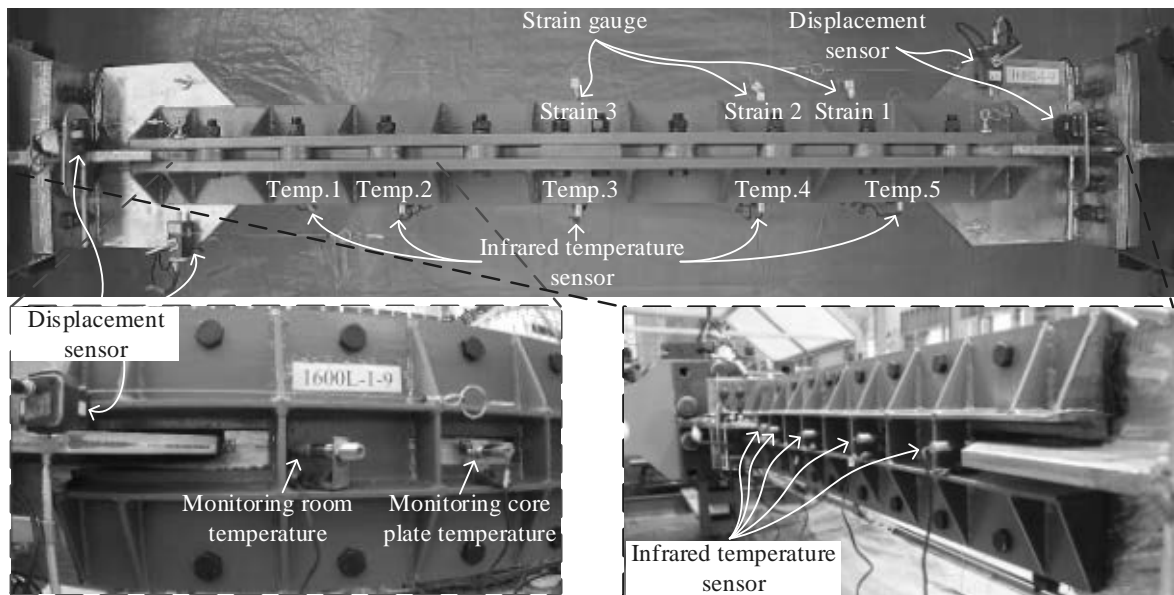


Figure 5. Measurements.

The axial deformation of a BRB was measured by a pair of displacement sensors on both sides of the brace (Figure 5). The range of measurement covered the length of the yielding region and transition region of the core plate. Considering that the axial stiffness of the transition region within the measured range was significantly larger than that of the yielding region and that the plastic deformation was much larger than the elastic deformation, it was assumed that all deformation was concentrated in the yielding region. In addition, there are two displacement sensors at each end of the BRB to measure the relative displacement of the end of the core plate and the restraining members, which can measure the torsion amplitude of the end of the BRB during the uniaxial cyclic loading tests. Five infrared temperature sensors are used to monitor temperature changes, one of which is used to monitor room temperature changes, and the other four are used to monitor core plate temperature changes, so that the temperature increment caused by cumulative heat on hysteretic behavior generated during loading can be obtained. All BRBs were subjected to cyclic loading in two phases. In the first phase, BRB was subjected to half-cycle quasi-static loading along the tension direction. After going back to its original length, the BRB was subjected to uniaxial cyclic loading with constant amplitudes, either dynamic or quasi-static, until the steel core plate fractured (Figure 6).

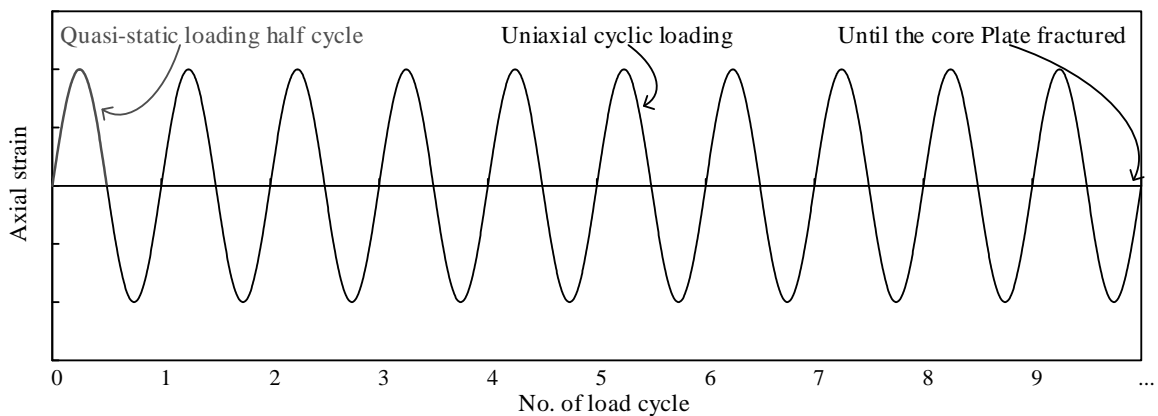


Figure 6. Loading protocol.

Figure 7 compares the hysteretic curves of all BRBs, which were subjected to uniaxial cyclic loading with constant amplitudes. All these specimens exhibited full and stable hysteretic curves until the steel core plate fractured. The hysteretic curves of the second loading cycle in the uniaxial cyclic loading of the BRBs are compared in Figure 8, which confirms that the BRB exhibited higher uniaxial forces in the dynamic loading than in the quasi-static loading. Compared with quasi-static loading, dynamic loading resulted in larger peak axial forces (Figure 9) and compression overstrength factors (Figure 10). Moreover, under the same strain amplitude, higher frequency (ie, higher strain rate) resulted in higher peak axial force and higher compression overstrength factor. Higher strain rate resulted in the accumulation of heat in a short period of time, resulting in higher temperature of core plate (Figure 11), which may have an impact on core plate performance.

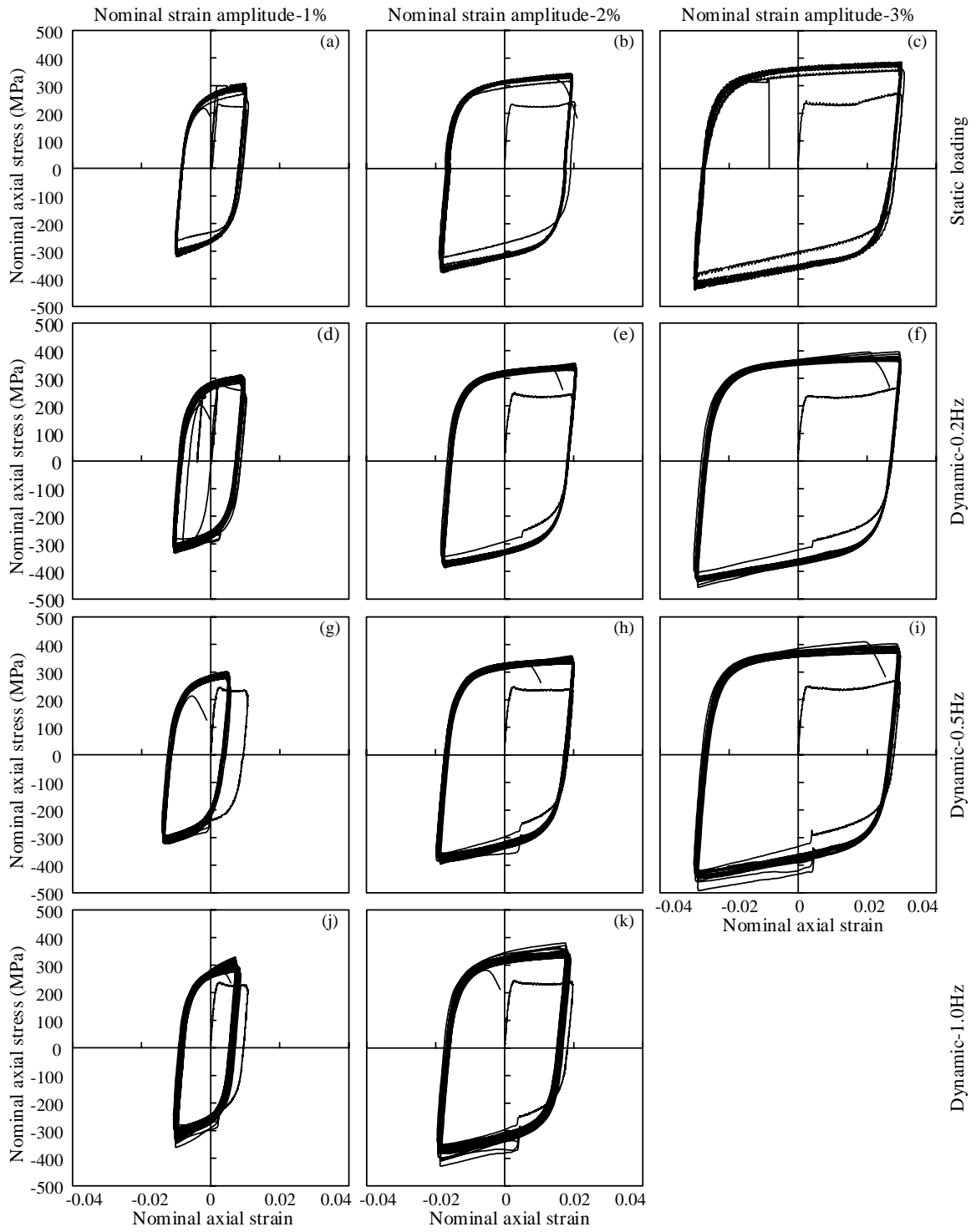


Figure 7. Hysteretic curves.

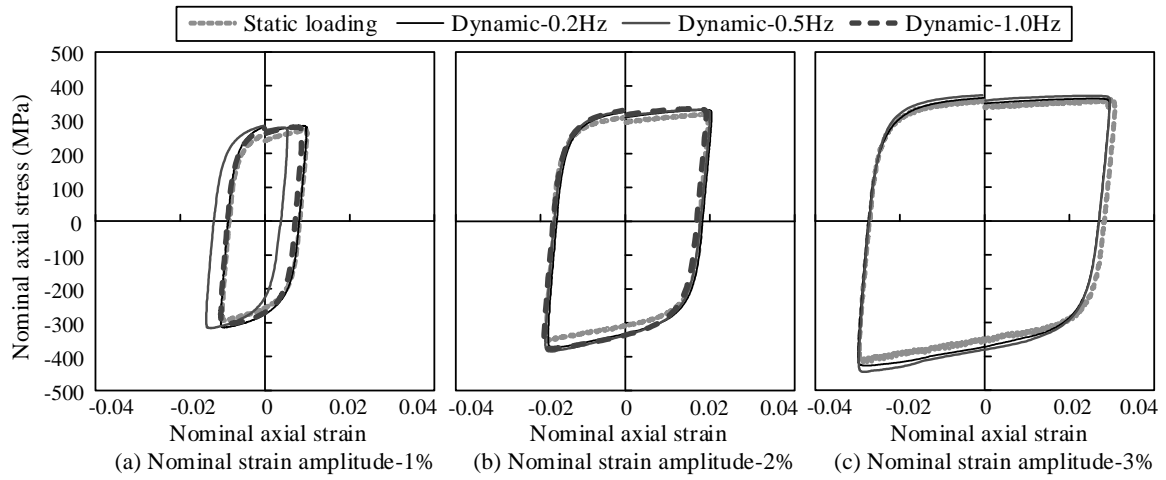


Figure 8. Hysteretic curves of second loading cycles.

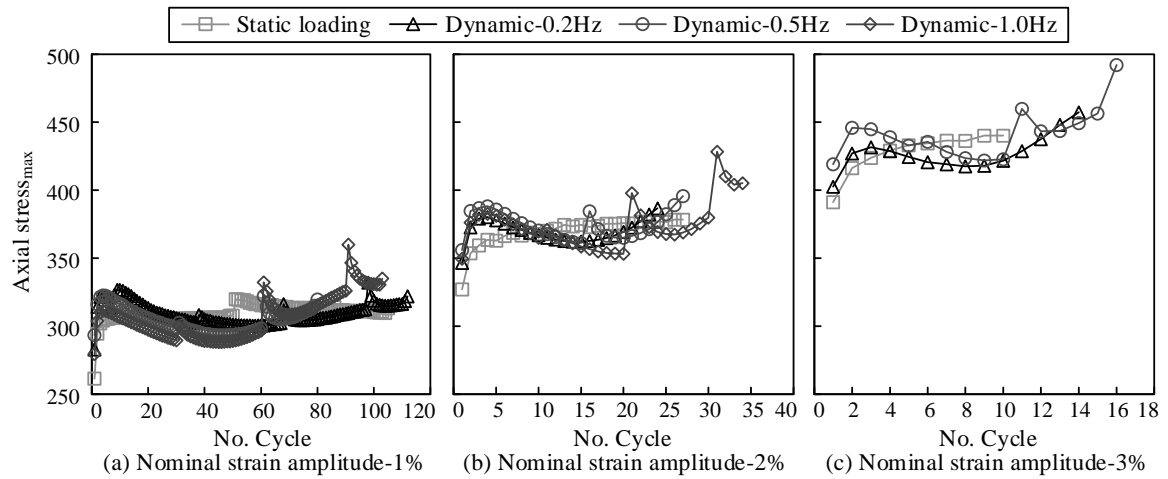


Figure 9. Variation of peak axial stress during loading of BRBs.

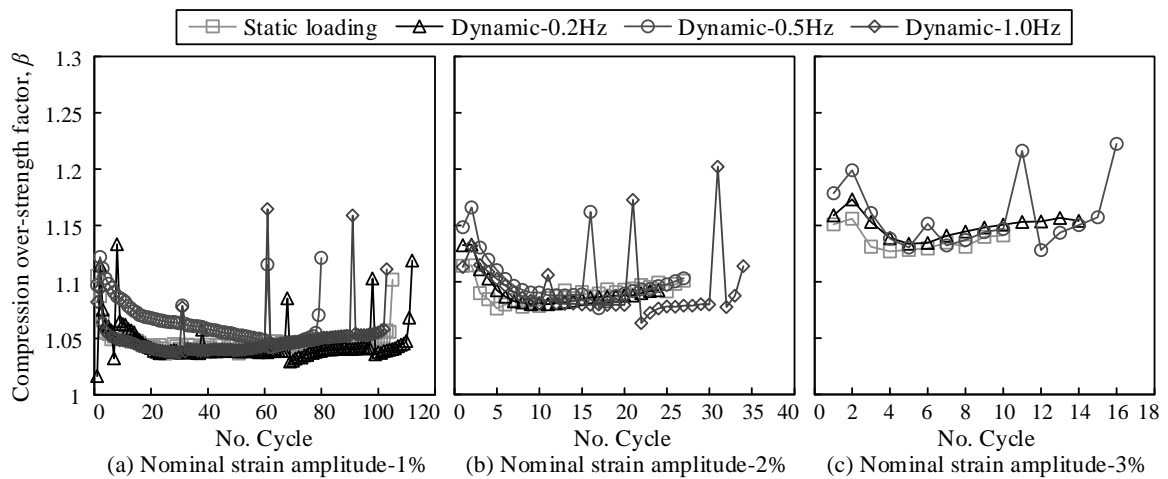


Figure 10. Relationship of compression overstrength factor and loading cycles.

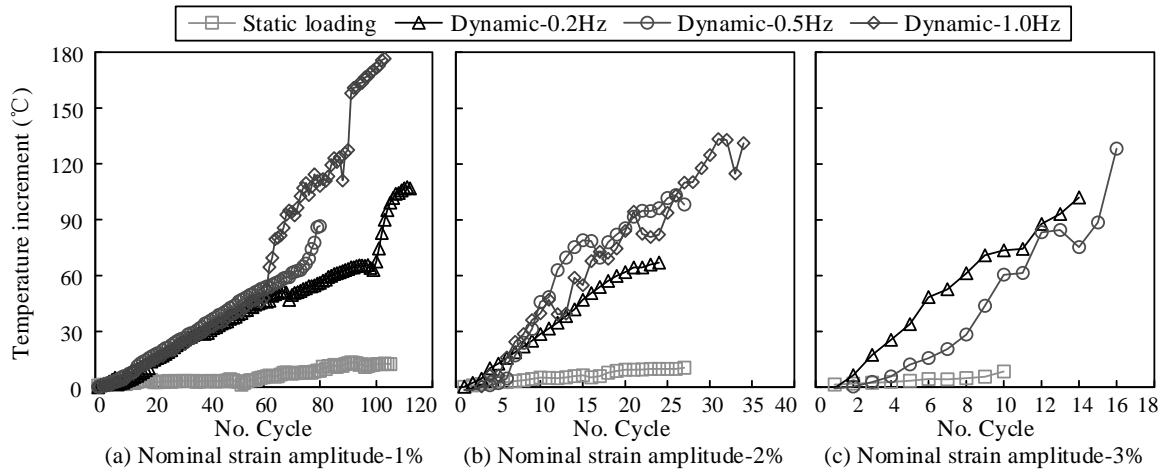


Figure 11. Variation of temperature increment of core plate.

4 Conclusion / Summary

Eleven geometrically identical BRBs were subjected to either dynamic or quasi-static uniaxial loading until the core plates fractured to investigate the effect of the strain rate and resulting temperature effect on the hysteretic behavior of BRBs. The results show that higher strain rate resulted in higher peak axial force, higher compression overstrength factor and higher temperature of core plate.

All Solid State Thin Films for Solid Oxide Fuel Cell

Project Coordinator Name: 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 generate the electricity by transferring the chemical energy from the fuel directly. In the SOFC, the chemical reaction occurs based on the hydrogen or carbon-hydrogen 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.

4 Conclusion / Summary

In this work, we investigated possibilities of synthesizing all solid state thin film 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.

第一原理計算による CsNdNb₂O₇ における 強誘電スイッチングパスの探索

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。2011年に Benedek と Fennie により、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。その例として、Ruddlesden-Popper (RP)型層状ペロブスカイト Ca₃B₂O₇ (B = Ti, Mn)や Sr₃B₂O₇ (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]。

著者らは RP 型とは異なる積層パターンをもつ Dion-Jacobson(DJ)型 ANdNb₂O₇ (A = Rb, Cs)の多結晶試料において、強誘電性が生じることを実証した[10]。また、興味深いことに、これらの DJ 型強誘電体は RP 型

と比較して、高い誘電分極および低い抗電場を示すことを明らかにした。しかし、ハイブリッド間接型強誘電体における強誘電スイッチング機構は、2種類の配位八面体モードと極性モードのカップリングと関連しているため、包括的な理解には至っていない[11]。その機構の解明は、ハイブリッド間接型強誘電体の誘電特性の改良に繋がる可能性がある。

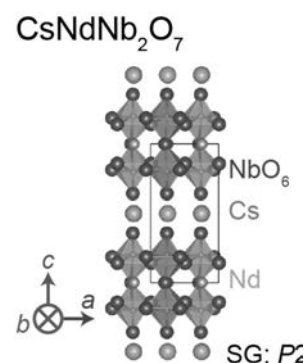


Fig. 1. Dion-Jacobson 相 CsNdNb₂O₇ の結晶構造。

2 研究目的

本研究では第一原理計算を用いて、ハイブリッド間接型強誘電体 Dion-Jacobson(DJ)型 CsNdNb₂O₇ における強誘電スイッチング機構を明らかにすることを目的とする。

3 研究成果

CsNdNb₂O₇ の安定結晶構造を探索するために、第一原理格子力学計算を行った。

Fig. 2 に第一原理計算により得られた

CsNdNb₂O₇ 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的に不安定であることが明らかになった。

これらの不安定モードに対して原子を変位させると、エネルギーおよび対称性の低い結晶構造が得ら

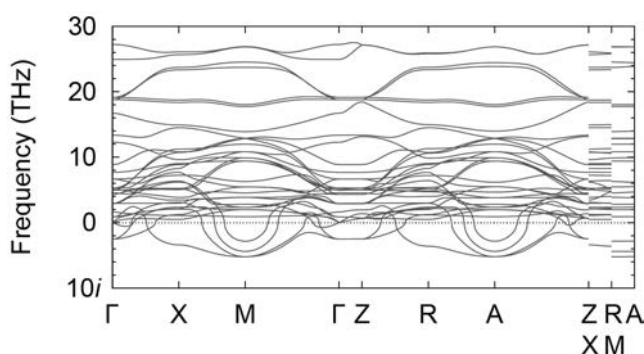


Fig. 2. 第一原理計算により得られた CsNdNb₂O₇ の高対称構造(空間群 P4/mmm)のフォノンバンド図。

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。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 $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ 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 $P2_1am$ 、 $Pbcm$ 、 $Cc2m$ 、 $Pnam$ 、 $I2cm$ 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。また、これらの 5 つの安定構造の計 64 種類のドメインバリエーションは分極反転パスにおける経路構造になり得る。

次に、以下の 3 つの制約条件のもとで分極反転パスを探索した。(1)初期および最終構造を実験で得られた $P2_1am$ 構造とする。(2) 64 種類のドメインバリエーション構造のいずれかを經由する。(3)誘電分極は単調に変化する。この制約条件のもとで見つかった 7 つの分極反転パスのエネルギープロファイルを Fig. 3 に示した。最もエネルギー障壁の低い分極反転パス (4-step 2)では、 $P2_1am \rightarrow Cc2m \rightarrow Pb2_1m \rightarrow C2cm \rightarrow P2_1am$ と 4 ステップで構造

が変化し、分極が反転した。このパスでは、層と並行な方向への八面体チルトが 90 度ずつ、上下の層で交互に回転する。RP 型 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と比較してエネルギー障壁は小さいことが明らかになった。これは DJ 型 $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ が、RP 型よりも低い抗電場を示した理由の一つであると考えられる。

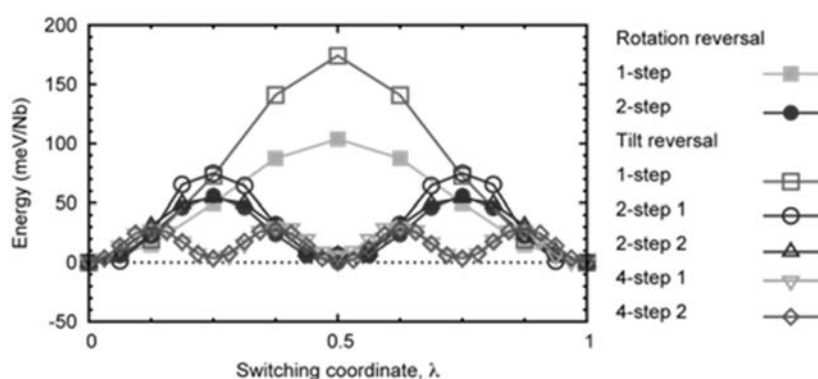


Fig. 3. $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ における分極反転のエネルギープロファイル。

4 ま と め

本共同利用研究の成果として、Dion-Jacobson 型 $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ における分極反転パスを第一原理計算により予測した。今後は本共同利用研究により得られた知見に基づき、ハイブリッド間接型強誘電体の誘電特性を改良する指針について検討する予定である。

【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] S. Asaki *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SPPC04 (2020).
- [11] E. A. Nowadnick and C. J. Fennie, *Phys. Rev. B* **94**, 104105 (2016).

軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価

芝浦工業大学・建築学部 浅田勇人

1 はじめに

鋼構造建築物の梁端接合部は、地震エネルギーを吸収することを期待できるように設計される。すなわち、梁端接合部には、極大地震において梁が十分に塑性化するまで、接合部が破断しないように、十分な耐力が備わっていなければならない。一方で、モーメント抵抗を期待しないピン接合でない限り、この梁端接合部の主たる応力は曲げモーメントであることに議論の余地はないが、現実的には、曲げモーメントやせん断力だけでなく、軸方向力も作用する。実際の構造物を取りあげてみれば、図 1(a)に示すようなブレース付骨組では、ブレース力の水平成分が梁の軸方向力として作用し、モーメント抵抗骨組(図 1(b))であっても、柱と梁が垂直に取り付かなければ、軸方向力が作用する。さらに剛床が成立しない構造物は、梁の軸伸縮が生じるということになるので、必ず軸方向力が生じる。このように、梁端接合部は架構形式に応じて少なからず軸方向力を受けることになる。実際のところ制振架構の設計資料に基づく調査では、梁の軸方向力が降伏軸方向耐力 N_y の 30% 程度に達するケースもあることが指摘されており、軸方向力が梁端接合部の性能にどの程度の影響を与えるかを定量的にしておく必要性が示唆されている。

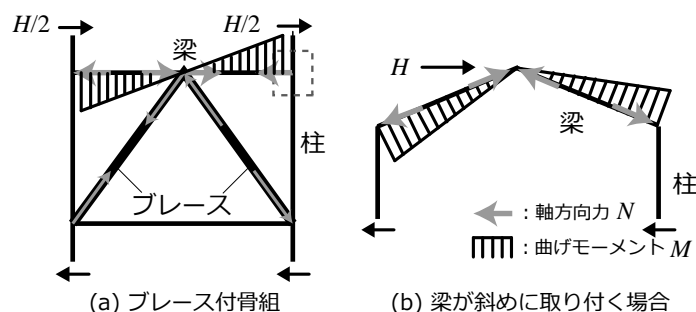


図 1 軸力が作用する針端接合部

2 研究目的

本研究は、我が国で多用されている角形鋼管柱に通しダイアフラム形式で梁を接合した典型的な接合形式曲げと同時に軸方向力を作用させた梁端接合部の载荷実験および数値解析を通じて、その現実的な性能を実証し、その結果から、軸方向力の影響を陽に考慮した設計法を構築することを目的とする。具体的には軸方向力を考慮した最大曲げ耐力を明らかにするとともに、塑性変形能力を確保する観点で、梁端接合部に許容できる軸方向力（軸力比）の限界値を明確にする。

3 研究成果

【実験計画】

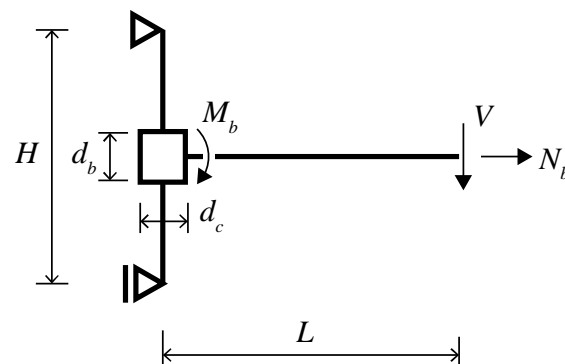
2021 年度は、まず、梁軸力が梁端接合部の塑性変形能力に与える影響を検討することを目的とした

載荷実験のための試験体設計と実験方法を検討した。試験体一覧を表 1 に示す。試験体は通しダイアフラム形式で梁 RH-400x200x8x13(SN490B)を、□-300×300×12 あるいは□-300×300×19 の冷間ロール成形角形鋼管(BCR295)に接合した T 字部分架構試験体である。試験体は計 5 体であり、実験変数は、梁の軸力比 (0, 0.15, 0.3)と、柱の鋼管幅厚比(25, 16)である。

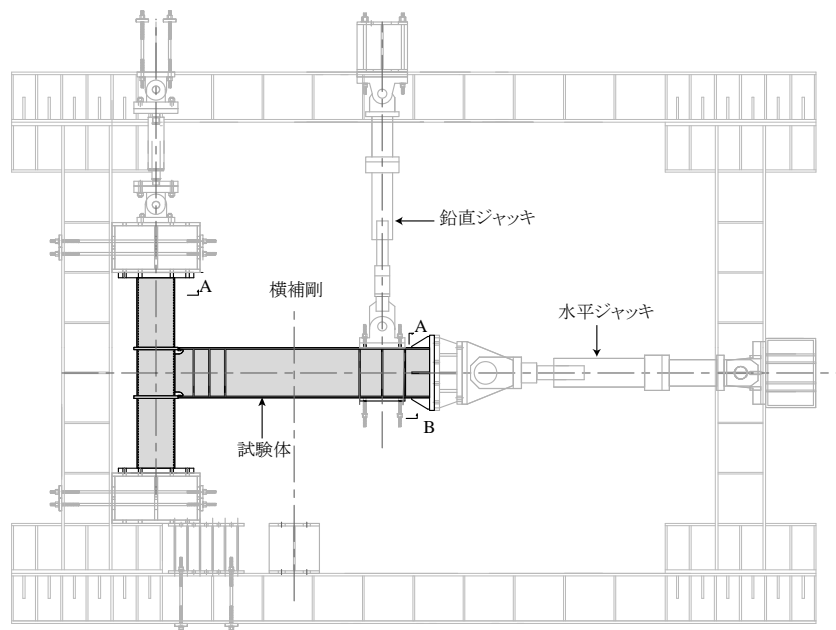
表 1 試験体一覧

試験体	梁	柱	軸力比 $=N_b/N_{by}$
A	RH-400×200×8×13	300×300×12 (B/t=25)	0
B			0.15
C			0.30
D	RH-400×200×8×13	300×300×19 (B/t=16)	0
E			0.3

試験体形状と試験セットアップを図 2 に示す。実験では、水平ジャッキによって梁に一定の引張軸力 N_b を与え、鉛直ジャッキによって梁にせん断力 V と曲げモーメント M_b を同時に与える。載荷履歴は梁の全塑性モーメントに対応する弾性回転角 θ_p を基準とした正負漸増振幅載荷とする。



(a) Schematic diagram



(b) Experimental setup

図2 荷重システムとセットアップ

【数値解析】

試験体形状および境界条件に対応した有限要素モデルを作成し、弾塑性有限要素解析を行った。解析によって得られた破壊基点位置（スカラップ底，付図の Hotspot）の相当塑性歪と梁の塑性率の関係を図3に示す。解析結果より，鋼管厚によって同一の軸力比であっても，破壊起点位置（HotSpot）の歪集中の程度に違いがあり，塑性変形能力を確保する上で，鋼管厚に応じた軸力比制限の必要性が示された。

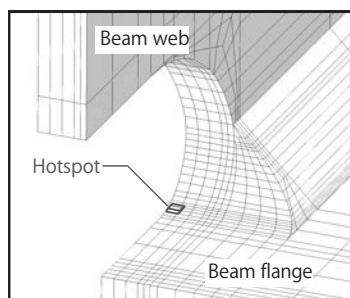
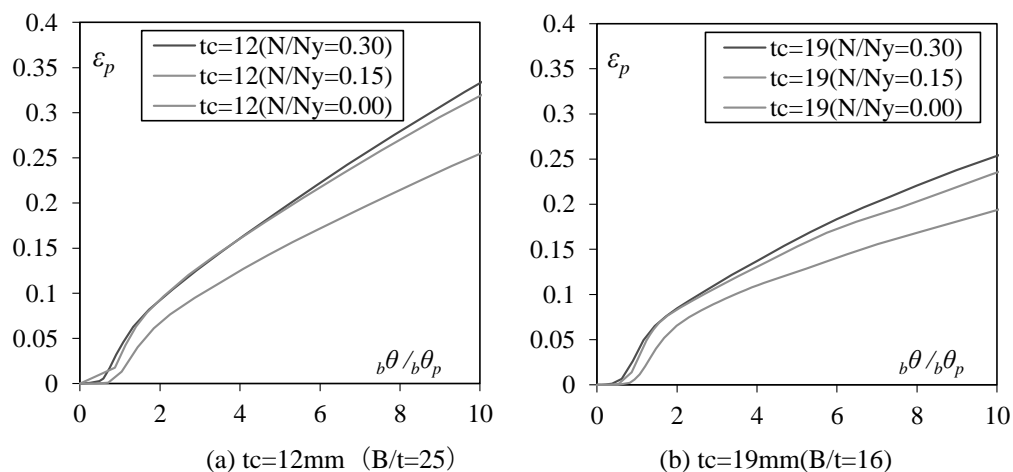


図3 相当塑性歪と塑性率の関係

4 ま と め

本年度は荷重実験計画をまとめるとともに，荷重実験の予備解析を行い，梁の軸力比および柱の鋼管厚が破壊起点位置の歪集中に与える影響を検討した。

非結合軌道を有する新規半導体の探索と物性

物質・材料研究機構 飯村壮史

1 はじめに

高輝度、長寿命、低消費電力で発光する発光ダイオード (LED) は、信号機やフラットパネルディスプレイ、照明など、現代の生活に欠かせない省エネ光源として幅広く用いられており、現代の産業を支える最も重要なコンポーネントの一つと言える。LED は pn 接合体、もしくは発光層と呼ばれる半導体中に対し、電圧を印加することで正孔と電子を注入、再結合させることでバンドギャップエネルギーに対応する波長をもつ光を発する。現在、青色と赤色の LED にはそれぞれ InGaN 系 (窒化物) と AlGaInP 系 (リン化物) と呼ばれる所謂 III-V 族半導体を用いられており、約 80% もの外部量子効率が得られている。LED 用の半導体は、電子および正孔のドーピング能、高い移動度、高い光吸収係数など数多くの機能が求められる。これまでの LED 用材料の開発は、これら三つの電子機能を既に満たした III-V 族半導体に対し、その機能が損なわれないよう、結晶構造には手を加えずに、元素置換のみを施すことで様々な色や用途に対応してきた。しかし、これらの半導体は人間の視感度が最も高い緑色域において光変換効率が大きく低下してしまうグリーンギャップ問題や赤色発光や太陽電池等の長波長応用に対応する際に As や Cd などの有毒元素の使用が避けられない等の技術課題を抱えており、8K 等の高精細、高効率、高輝度が要求される次世代ディスプレイの開発やフレキシブル化等の高付加価値化を妨げている。

2 研究目的

そこで本研究では新しい材料設計指針に基づき新規 LED 用半導体の創製に挑戦する。電子を安定化でき、価電子帯上端 (VBM) は浅く正孔を安定できなくてはならない [1]。III-V 族半導体に代表される共有結合性化合物はこれらの条件を満たしており、pn 両方のドーピングが可能である。しかし、酸素やカルコゲン、およびハロゲンの p 軌道は一般的に深い価電子帯を形成するため、特に正孔ドーピングが難しい。そこで本研究では陽イオンには閉殻の d 軌道もしくは s 軌道を持つ金属イオンを用い、陰イオンの p 軌道と反結合性軌道を作らせることで価電子帯を押し上げることを考える [2]。

一方、光の吸収および発光を高効率に行うには、バンド端における光学遷移が許容でかつ大きな振動子強度を持つ必要がる。このような光学遷移の例としては ns2np0 の電子配置を持つポスト遷移金属カチオンが挙げられ、この ns から np への遷移はパリティ反転を伴いつつ遷移前後の軌道の重なりが大きいいため、大きな振動子強度が得られやすい。実際、この s2-sp 遷移は蛍光体の発光中心や、昨今盛んに研究がなされているペロブスカイトハライド太陽電池の活性層に用いられている CH₃NH₃PbI₃ 等に応用されており高い発光効率がこれら材料の強みとなっている。本研究では上記を満たす材料として InI に着目し、バンド計算による半導体基礎特性の見積もりと単結晶および多結晶を用いた結晶構造および発光特性評価を行った。

3 研究成果

バンド計算には VASP コードを用いた。PBE 型の汎関数を用いて構造最適化を行った後にハイブリット

汎関数を用いてバンド構造、バンドギャップ、状態密度、吸収係数の評価を行った。InI 試料は石英ガラス中、セルフフラックス法を用いて単結晶を育成した。組成比よりも 5%ほど過剰にヨウ素を仕込むことでヨウ素欠陥を防ぎつつ、450°Cで加熱保持後徐冷することで 3-5mm ほどの板状結晶を複数得た。InI 結晶の構造解析および不純物相の同定には X 線回折を用い、化学組成は電子プローブマイクロアナライザを用いて分析した。フォトルミネッセンス測定の励起光には Nd:YAG の三倍波 (355nm) を用いた。キャリア濃度と移動度の評価にはホール測定を用い、バンドギャップは拡散反射法から見積もった。

InI は歪んだ岩塩構造を取り、In と I はそれぞれ +1、-1 のイオン価数を持つ。半導体のバンド構造は、伝導帯と価電子帯を構成する原子軌道の種類と structure type によってその大半が決まる。従って、In⁺と I⁻の電子配置と結晶構造の類似性から、岩塩型 PbS と類似した結晶軌道を持つことが予想でき、発光材料として有望と考えられる。ハイブリット汎関数を用いたバンド計算によれば、InI のバンドギャップは約 2eV ほどで吸収係数はギャップ端にて鋭く立ち上がる。バンド端における吸収係数は 100cm⁻¹ を超えており、III-V 族、II-VI 族半導体や PbS などの代表的な材料よりも優れた光吸収特性を有していることが分かる。バンドギャップは直接遷移型で、かつ、CBM、VBM における有効質量はいずれも 1 よりも小さく、高いキャリア移動度が期待できる。これは価電子帯が In の 5s 軌道と I の 5p 軌道から成る反結合性軌道によって構成されており、伝導帯はおもに In の広がった 5p から成ることに依るものと考えられる。ヨウ素のコアレベル位置をイオン化ポテンシャルが実測されている CuI のそれと比較することで真空準位からのバンド端位置を見積もると、InI の VBM、CBM は真空準位よりも 5.6eV および 3.6eV ほど深いエネルギーに位置することが分かった。いずれのエネルギー位置も経験的にドーピングが可能と考えられている -4 から -6eV の範囲 (doping limit) に近く、pn 両極性のドーピングができる可能性を示唆している。

図 1 に 20K において測定した InI の PL スペクトルと粉碎した試料の拡散反射スペクトルを示す。バンド端における光吸収が始まる 2eV (~620nm) においてオレンジ色発光が観測できた。CsPbBr₂I₂ ハライドペロブスカイトの PL スペクトルと比較しても InI の PL スペクトルは非常に狭く、半値幅は 16nm ほどになった。しかし、内部量子効率 は 1%以下と非常に低い値となった。これは拡散反射スペクトルに見える裾吸収からもわかるようにギャップ内に多くの欠陥準位が生成しているためと考えられる。これは蒸気圧の高いヨウ素が合成中に系外に抜けたためと考えられ、今後高ヨウ素分圧下での合成に取り組む必要がある。

次に探索の過程で発見した新規三元系ヨウ化物 CuI:Zn の発光特性について報告する [3]。CuI は閃亜鉛鉱型結晶構造を有する直接遷移型の半導体である。バンドギャップは 3.1eV ほどで紫外から青色に相当する発光が観測されるが、多量の銅欠損に起因してキャリア濃度が非常に高いため、内部量子効率が上がらない問題があった。今回発見した CuI:Zn は Zn をドーピングすることで CuI のキャリア濃度 10¹⁸cm⁻³ を 10¹⁴cm⁻³ まで抑えることが出来、不純物発光ではあるものの、ほぼ 0%であった内部量子効率を 10%近くまで向上させることに成功した。

図 2 a に正孔キャリア濃度と正孔移動度の ZnI₂ 量依存性を示す。キャリア濃度の減少に伴い移動度も減少するものの、ZnI₂ 量 0.1 以下では移動度を 4cm²/Vs ほどに保ちながらもキャリア濃度は三桁ほど下げることが出来ている。電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて元素分析したところ、仕込みの ZnI₂ 量が増大するに従い、カチオンの数が減っていた。つまり、Zn²⁺は Cu⁺サイトを置換するが、その電荷補償として生じる電子 e⁻をさらに保証するために Cu⁺が欠損し一つの正孔が生じたと考えられる (Cu_{1-2x}Zn_xI)。この場合、一つの Zn が置換されるに伴い二つの Cu が欠損するため、結晶中にホ

ロウサイトが生じる。このモデルは ZnI_2 量が増えるに従い、正味のカチオン量が減少することを示しており、EPMA の結果を説明することができる。

最後に $\text{Cu}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{I}$ の PL スペクトルを測定した。まず $x = 0$ では約 3eV に CuI のバンド端発光が見られた。この発光は x が増加するに従い徐々に弱くなり、代わりに 1.8eV ほどに新しい発光が見られるようになった。 $x = 0.2$ ではバンド端発光は完全に消失し 1.8eV の赤色発光のみが観測された。図 2b に内部量子効率 (PLQY) の x 依存性を示す。キャリア濃度が抑制されたことにより、PLQY は x の増加に従い上昇し、 x では 10% に達した。

4 ま と め

新規 LED 向け半導体創製を目的として InI および $\text{Cu}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{I}$ の第一原理計算による電子物性の評価と固相法による試料合成および物性評価を行った。第一原理計算から InI は 2eV ほどの直接遷移型のバンドギャップと軽い正孔・電子有効質量、および III-V 族半導体と同等もしくはそれ以上に大きな吸収係数を持つことが分かった。InI はマルチドメインを持つものの、セルフフラックス法を用いて容易に単結晶を育成することが出来た。PLQY は 1% 以下と低いものの、20K 下で 2eV にピーク中心を持つシャープ (半値幅 < 16nm) なバンド端発光が得られた。また、材料探索過程で新たに発見した $\text{Cu}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{I}$ は Zn ドーピング量を増やすに従い PLQY が 10% ほどの赤色発光を示した。この発光は不純物に由来するものの、元来キャリア濃度が高すぎて透明導電体としてしか応用先が無かった CuI のキャリア制御ができた点は収穫であった。

参考文献

- [1] Hosono, H. Exploring electro-active functionality of transparent oxide materials. Jpn. J. Appl. Phys. 2013, 52, 090001.
- [2] Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 Nature 1997, 389, 939.
- [3] Tsuji, M.; Iimura, S.; Kim, J.; Hosono, H. Hole concentration reduction in CuI with Zn substitution and its mechanism: toward Device application submitted.

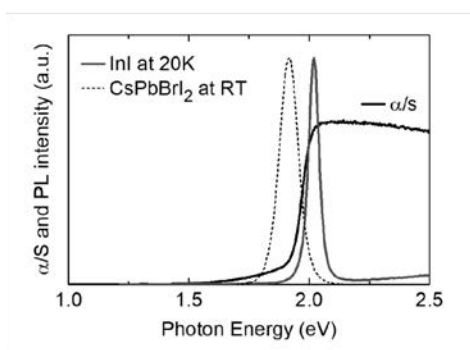


図 1 : InI の PL と拡散反射スペクトル。点線は CsPbBr_2 の PL。

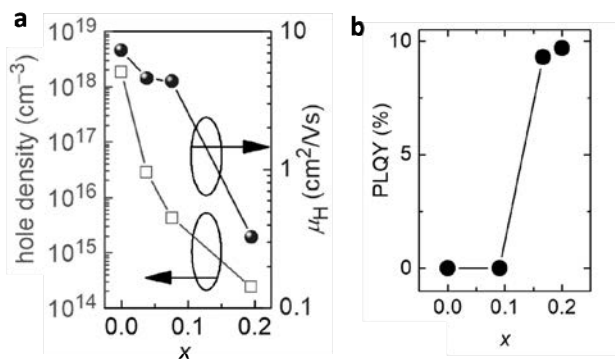


図 2 : a. $\text{CuI}:\text{Zn}$ の ZnI_2 量に対する格子定数と正孔濃度および正孔移動度の変化。b. $\text{Cu}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{I}$ の 20K 下における PLQY の x 依存性。

電子誘電体 RFe_2O_4 の常温電気分極 2

岡山大学大学院自然科学研究科 池田直

1 はじめに

強誘電体は、電場による自発分極制御が可能であることや、高い電束密度に伴う超小型コンデンサーの実現、さらに内蔵電場の応用といった多くの特徴を持ち、現代の電子技術を支える重要な受動電子部品材料となっている。現代の強誘電体は、物質中の陽イオンと陰イオンの自発的変位の発生に伴う双極子の形成とその並進対称の実現により機能が現れる、いわゆる変位型強誘電体の利用が主流である。近年電子回路技術の発展とともに、より高い周波数や低エネルギーで駆動可能な強誘電体探索の需要がある。我々はイオン変位ではなく、電子の極的な分布だけで自発的な電気双極子が発現する、電気強誘電体の研究を進めている。電子強誘電体の電気分極は、従来のようなイオン応答ではなく、電子移動のみで実現すると考えられ、超高速かつ低エネルギーで応答する新しい誘電体物性が期待される。

2 研究目的

本研究は電子強誘電体に期待される、電子移動によって実現する低エネルギー応答を、フロンティア研の電歪応答顕微鏡を用いることで観測することを目指している。

ここまで希土類複電荷鉄酸化物 RFe_2O_4 の、化学当量性の高い単結晶を育成してきた。現在までに YbFe_2O_4 , LuFe_2O_4 , YFe_2O_4 単結晶を合成している。また室温で電荷秩序をもつ YbFe_2O_4 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

残念ながら本年度も、コロナ禍の影響により申請者らの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。しかし良質な結晶や単結晶薄膜合成とその低エネルギー応答の確認は、郵送により国内外の研究機関と続けられた。

特に、単結晶や単結晶薄膜の非線形光学応答（二次高調波発生:SHG）測定は、東京工業大学大岡山キャンパスの沖本・腰原研と、郵送ベースで観測を続けることができた。薄膜試料や単結晶についても、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。さらに時間分解の SHG 観測から、パルス光入射直後に、電気分極が psec スケールで異方的に振動すること、化学当量の良好な薄膜材料は電気分極を保持していること、などを明らかにした。さらに低電圧電場アニリングによって、極的な電荷秩序ドメインを、一つのドメインに揃えることなども確認できた。これらは国際会議などで速報を発表した。

4 ま と め

ここまで、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かつ低エネルギーで駆動される誘電分極応答を見出しつつある。22 年度のコロナの状況は不確定だが、今後もこの主題の研究を続け、東工大との共同研究を進める。

プレス発表：[室温で結晶内の電子秩序が強誘電性を生み出すことを発見](#)

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

本年度は、長周期・長時間地震動への対策として特に需要が高まっている熱・力学連成挙動解析について、数値計算の省力化および高速化を目的とした略算的な解析が可能となるように計算モジュールを開発した[1]。図1に、熱伝導解析を併用した熱・力学連成解析手法のフローチャートを示す。

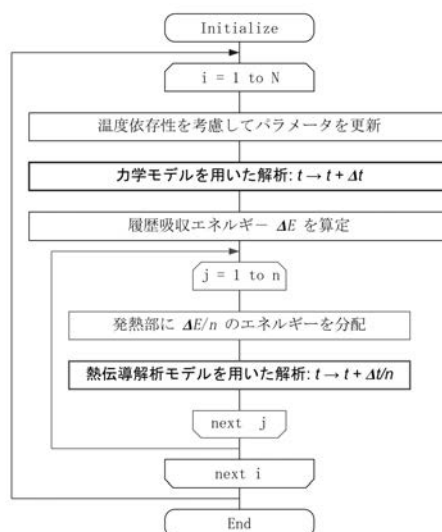


図1 一般化された詳細法による熱・力学連成解析

これまでに開発した解析システムでは、熱伝導解析を行うことで免震装置の詳細な温度分布を明らかにすることができる反面、数値計算に多大な時間を要した。免震システムの最適化を行う場合など多数の計算ケースを扱う局面においては、計算結果の正確さを多少損なっても、1 ケースあたりの計算時間を短縮したい場合がある。このような場面に対しては、図1のフローチャートのうちjに関する反復計算箇所を熱伝導解析によらない簡易な評価式に置き換えれば、免震構造の地震応答を高速に評価できるようになる。高減衰ゴム系積層ゴム・鉛プラグ挿入型積層ゴム・弾性すべり支承などの主要な免震装置について、履歴吸収エネルギーによる温度変化の略算式が提案されているため、本研究で開発した解析システムを拡張することでこれらに対応した。

図2に、高減衰ゴム系積層ゴムを用いた地震応答解析の一例について、略算式による簡易評価を行った場合と、熱伝導解析による詳細評価を行った場合の荷重-変形関係を比較して示す。双方の履歴ループは時刻歴でよく一致しており、温度に応じた力学特性の変化を簡易的な方法で再現できている。図3に、各計算ケースでの温度変化と累積吸収エネルギーの関係を示す。同図には、熱・力学連成挙動を考慮せずに温度を一定とした場合も比較として示す。簡易評価の場合、地震応答の初期には温度が低く徐々に高温となる性状を表現できるため、温度一定での解析と比較して、応答変位と応答加速度の両方も詳細評価に近い値をもたらす。計算の高速化に関しては、図2~3のケースでは簡易評価の導入によって計算時間が2割程度短縮された。従来では三次元の熱伝導解析を行ったすべり支承の場合において、簡易評価とすることの優位性は特に大きくなると考えられる。

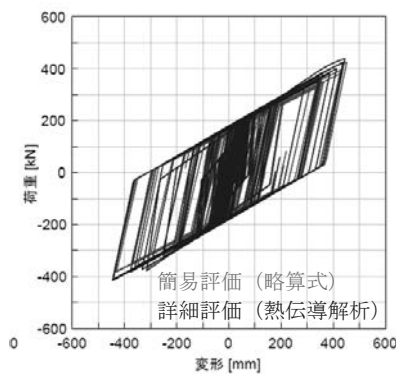


図2 荷重-変形関係 (高減衰ゴム系積層ゴム)

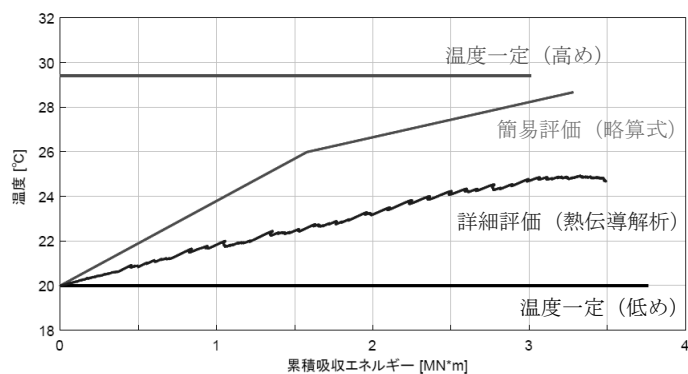


図3 温度-吸収エネルギー関係

4 まとめ

本研究で開発した解析システムは拡張性を重視したため、複雑な計算手法と簡易な計算手法のどちらも取り入れることができた。新たな計算モジュールの開発により、計算結果の正確さや信頼性を重視するか、あるいは計算モデルの単純さや実行時間の短さを重視するか、使用場面に応じて選択可能となった。本研究の目的に掲げた構造解析プログラムの普及にあたっては、正確ではあるが複雑なモデル化は敬遠されがちであり、簡易的なモデル化を拡充することも有用であろうと考える。

参考文献

[1] Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home page, <https://opensees.berkeley.edu/> (accessed March 30, 2022).

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た。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による理解が必要である。

われわれは、光によって強結合電子・格子系に生成される量子状態の詳細な理解を目指し、量子相関・量子もつれの動的過程に着目した理論構築を進めている。こうした系のダイナミクスを詳細に調べるには、量子情報理論の知見を用いることが有効であることがこれまでに示されているが、今回は各時刻における電子・格子・光子系波動関数に対して Schmidt 分解を行なうことにより、系のダイナミクスを支配する主要な状態を抽出し、それぞれの量子もつれ特性について調べた。

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、特に遠隔系間に誘起される量子もつれについて調べることである。その際、物質系の励起・脱励起に關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。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^3 \Omega_i c_i^\dagger c_i + \sum_{j=1}^2 \left[\omega a_j^\dagger a_j + \{ \mu (a_j^\dagger + a_j) + \varepsilon \} \frac{\sigma_z^j + 1}{2} + \left\{ \sum_{i=1}^3 v_i (c_i^\dagger + c_i) + \lambda \right\} \sigma_x^j \right]$$

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、 σ_j^k は二準位系で与えられる電子状態（物質系 1 と 2）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。なお、 $\hbar = 1$ としている。入力光の量子性の詳細を議論することは、本研究の目的とはややずれているため、光の量子状態はいずれもコヒーレント状態（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古典光を当てた場合を想定した計算となっている。入射光の電場強度を時刻の関数として表したものを図 1 に示す。

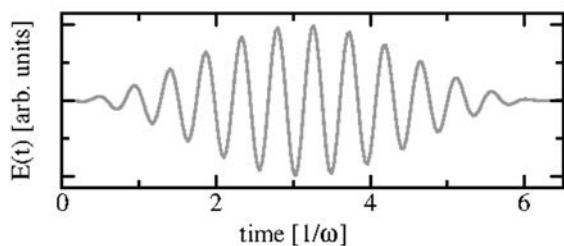


図 1 入射光の電場強度。

3 研究成果

初期状態を物質系の基底状態と上記コヒーレント状態にある光子の直積として、時間依存シュレーディンガー方程式

$$i \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = \mathcal{H} |\Phi(t)\rangle$$

を数値的に解き、各時刻における電子・格子・光子波動関数 $|\Phi(t)\rangle$ を求める。さらにこれを格子系と電子・光子系に Schmidt 分解の手続きによって分解する。

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_n \lambda_n(t) |\eta_n(t)\rangle |\theta_n(t)\rangle,$$

として、 $\lambda_n(t)$ を特異値、 $|\eta_n(t)\rangle$, $|\theta_n(t)\rangle$ をそれぞれ格子系、電子・光子系の特異ベクトルとする。このとき、大きい方から3個の特異値 $\lambda_0(t)$, $\lambda_1(t)$, $\lambda_2(t)$ の時間変化は図2に示す通りで、初期状態にお

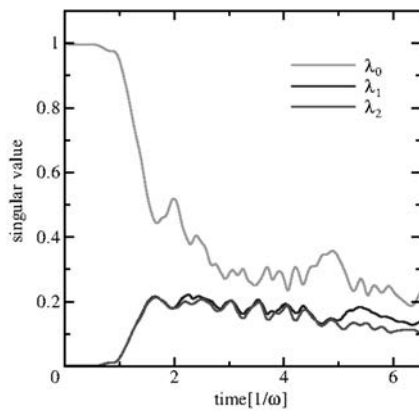


図2 特異値 $\lambda_0(t)$, $\lambda_1(t)$, $\lambda_2(t)$ の時間変化.

いては separable であったためにただ一つの特異値しか現れなかった全系の状態が、時間発展と共に複数の特異ベクトルから構成されるようになる。特に光照射後においては、3つの特異値は同程度の値を取ることになり、格子振動と電子・光子系の量子もつれが強くなることが示唆される。

他方、異なる物質系に属するフォノン間の量子もつれについては、量子化された光によって生成されることがこれまでに示されている。これは $|\eta_n(t)\rangle$ のフォノン間量子もつれのいわば「総体」として表わされる。そこで、 $|\eta_n(t)\rangle$ からフォノン間のエンタングルメントエントロピー $S_n(t)$ を求めることにより、定量的な評価を行なった。

$n = 0, 1, 2$ に対応するエンタングルメントエントロピーを図3に示す。

最大特異値 $\lambda_0(t)$ に対応するフォノン状態は、初期状態ではもちろん量子もつれがない（図3の緑

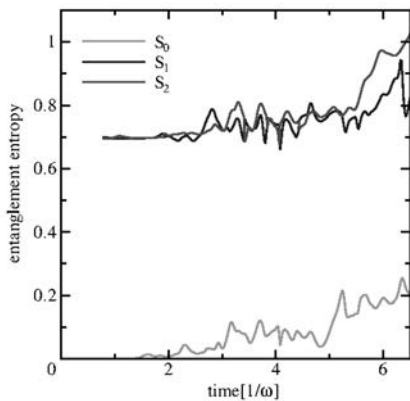


図3 エンタングルメントエントロピー $S_0(t)$, $S_1(t)$, $S_2(t)$ の時間変化.

線)が、光照射によるラマン過程によってフォノン生成が起これ、徐々にフォノン間量子もつれが現れる。

しかし、その他の特異値に対応するフォノン状態は、対応する特異値が有限になった時点ですでに大きな量子もつれを持っており、特に光照射後においてはこれらの状態によるフォノン間量子もつれが主要な役割を果たしていると考えられる。このとき、 $|\eta_0(t)\rangle$ による量子もつれは、全系の量子もつれを引き上げる効果を持っていると考えられる。そこで、フォノン状態に何らかの「測定」を行うことによって、強くもつれた状態のみを抽出し、フォノン間量子もつれを増強することが考えられ

る。

すなわち、電子・格子・光子系を表わす密度行列 $\rho(t) = |\Phi(t)\rangle\langle\Phi(t)|$ に対して、電子・光子系に関して trace out の操作を行なうことにより、

$$\rho_r = \sum_n \lambda_n^2(t) |\eta_n(t)\rangle\langle\eta_n(t)|,$$

が得られる。 $|\eta_n(t)\rangle\langle\eta_n(t)|$ が PVM (Projection-valued Measure) を構成するため、確率 $\lambda_n^2(t)$ で特定のフォノン状態を抽出することができれば、測定前より強くもつれたフォノン状態が得られる。このような測定過程は明らかではないが、「光照射下にある電子・格子系」という配置によって得られる最大フォノン量子もつれの評価が、本研究によって可能であることがわかった。

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フォノン量子もつれ生成機構の議論を行なった。Schmidt 分解の方法によって主要な寄与を果たすフォノン状態を抽出することにより、従来は量子相互情報量によって評価されていたフォノン量子もつれがどのような状態の寄与によって構成されているかが明らかとなった。特に、フォノン状態の測定によって特定の状態を選択することができれば、より強いフォノン量子もつれ状態を生成することが可能となることがわかり、量子もつれ貯蔵法的设计に向けた新たな知見を得ることができた。

ZnO 系希薄磁性半導体への Gd ドープ効果と磁気特性

横浜国立大学 一柳優子

1 はじめに

本課題では半導体にわずかな磁性原子をドープすることで、磁性体と半導体の性質をあわせ持つ、希薄磁性半導体ナノ微粒子の研究に注目した。半導体として知られている ZnO は本来反磁性であるが、ナノ化することで磁化が発現することが明らかとなっている。このとき生じる磁化は非常に小さいため、より高感度な磁化測定装置が必要となる。そこで、今回の共同利用研究にあたり、東京工業大学の保有する SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行い、ZnO ナノ微粒子の磁化特性の調査を行った。研究分担者 2~3 名と共に 7 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

これまでに、当研究室独自の湿式混合法を用いてナノサイズの半導体を作製し、ナノサイズにするこ
とによる強磁性発現の報告を行ってきた。中でも ZnO はワイドバンドギャップ、高いイオン結合性、
安価で低消費電力という面で注目されている。また、今回このような ZnO にドープする元素として、
室温強磁性で磁気異方性の小さな Gd に注目し、磁化の向上を試みた。本研究では、Gd ドープ量を 0, 3,
5, 10% と変化させた ZnO を作製し、電氣的・磁氣的な特性の変化について考察を行うことを目的とし
た。

3 研究成果

SiO₂ に包含された Zn_{1-x}Gd_xO (x = 0, 0.03, 0.05, 0.10) を作製し物質同定を行ったところ、すべての粒子が
単相のウルツ鉱型構造であり、秤量通り Gd がドープされた ZnO ナノ粒子であることが確認できた。
次に SQUID 磁束計を用いて、5 K において磁化測定を行った。Fig.1 で示すように、本来 ZnO はバル
ク体で反磁性を示すが、作製したナノ粒子には磁化の発現が確認できた。3 価で多く存在している Gd
のまわりにキャリア電子が弱く束縛され、局在電子と相互作用を起こし、Gd³⁺ どちらのスピンの向き
をそろえるという磁気ポーラロンモデルが要因である考えられる。また、1 T のときの磁化が Gd 0%
ZnO は 0.01 emu g⁻¹、Gd 3% ZnO は 4.3 emu g⁻¹、Gd 5% ZnO は 7.5 emu g⁻¹、Gd 10% ZnO は 12 emu g⁻¹ と、
Gd のドープ量に従って増大していることが確認できた。これは磁化の高い Gd ドープ量の影響である
と言える。X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定より局所構造解析を行ったところ、ドープされた Gd は Zn
と置き換わって配位していると示唆された。また、ZnO はナノ化することで酸素欠損が生じていると
考えられた。電気特性を調べるために、吸光度測定からバンドギャップエネルギーを算出した。その
結果、作製したナノ粒子のバンドギャップエネルギーはバルクの 3.4 eV よりも小さくなった。これは、
酸素欠損により電子がドナー準位を形成し、キャリア濃度が増加したためだと考えられる。

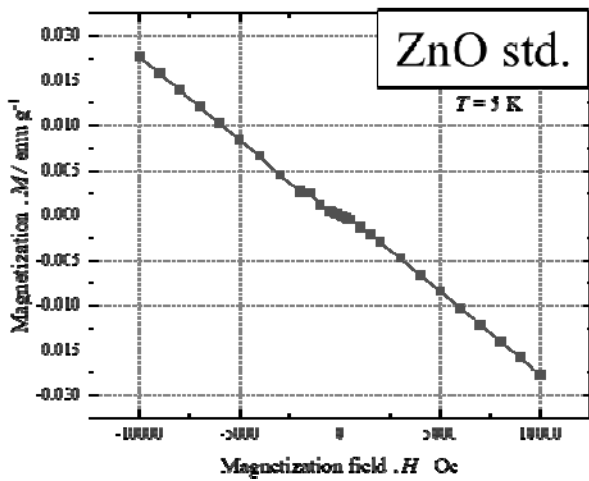


Fig.1 ZnO バルク標準試料の磁化曲線

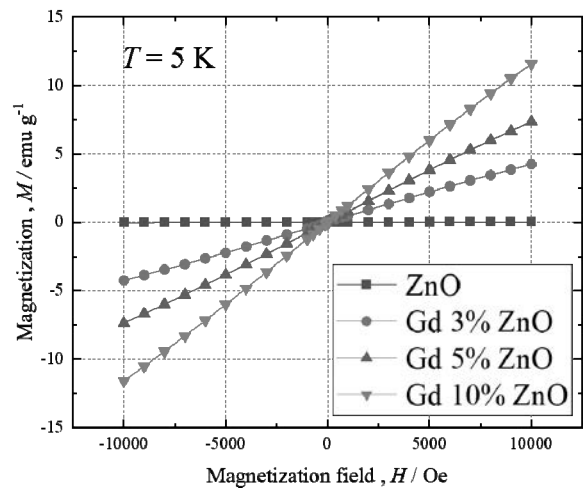


Fig.2 Gd ドープ ZnO ナノ微粒子の磁化曲線

4 ま と め

今回の研究では、Gd ドープ量を変化させた ZnO ナノ微粒子の作製を行い、その電気・磁気特性について測定を行った。ZnO はナノ化することで微小な磁化が発現し、さらに Gd のドープ量の差で磁化特性が変化することが確認できた。また、Gd イオンは Zn と置換されていることも示唆された。これらより、本粒子は半導体としての電氣的性質を保ったまま磁氣的性質を持つ整合性のよいデバイスであるといえる。このような希薄磁性半導体は、磁気センサや磁気メモリをはじめ、紫外光照射による蛍光発光を利用したバイオマーカーなどに応用が期待できる。

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、免震クリアランスを変化させた場合における擁壁衝突時の上部構造応答の変化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 10 層および 20 層 RC 造基礎免震建物とし、上部構造は非線形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) 24 基 + 弾性すべり支承 (SSR) 12 基と、高減衰ゴム系積層ゴム (HDR) 24 基 + 弾性すべり支承 12 基の組み合わせとし、LRB と HDR はひずみ依存型バイリニア、SSR は完全弾塑性型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。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、20 層モデルで $T_1=1.203$ 秒、 $T_2=0.452$ 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、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。

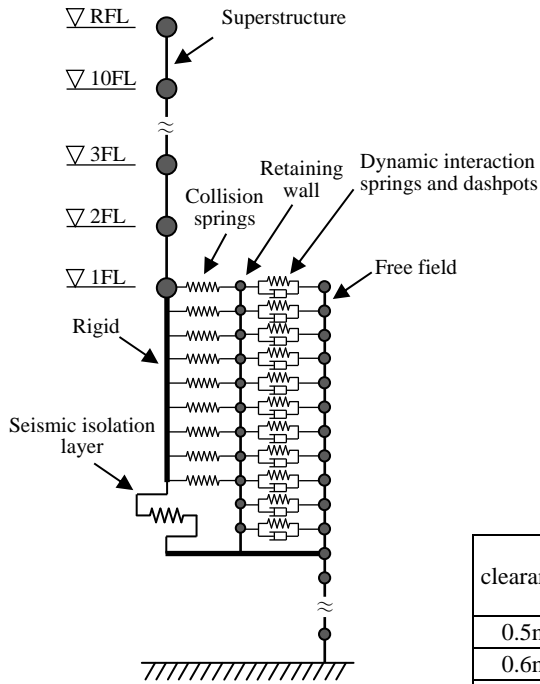


Fig.1 Collision analysis model (10-story structure)

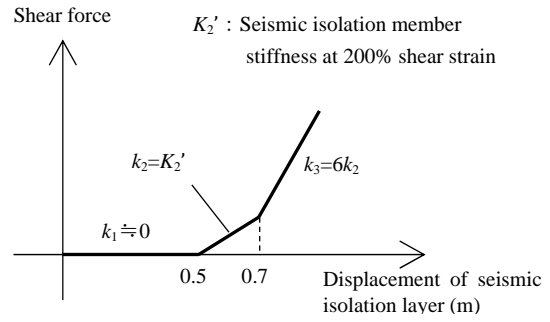


Fig.2 Hardening characteristics of seismic isolation member (LRB and HDR)

Table1 Maximum collision velocity (Unit: m/s)

clearance	Standard	Characteristic change	Hardening	Characteristic change + Hardening
0.5m	0.96	1.02	0.97	1.03
0.6m	0.85	1.26	0.81	1.20
0.7m	0.67	1.40	0.52	1.26
0.8m	0.32	1.38	—*	1.03

* no collision occurred.

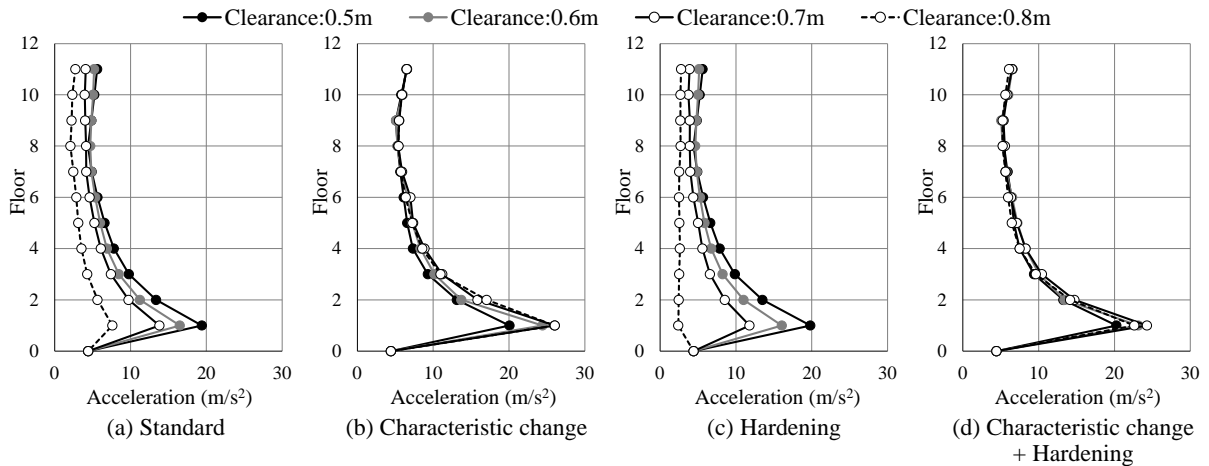


Fig.3 Maximum response acceleration distribution (Input magnification: 1.2)

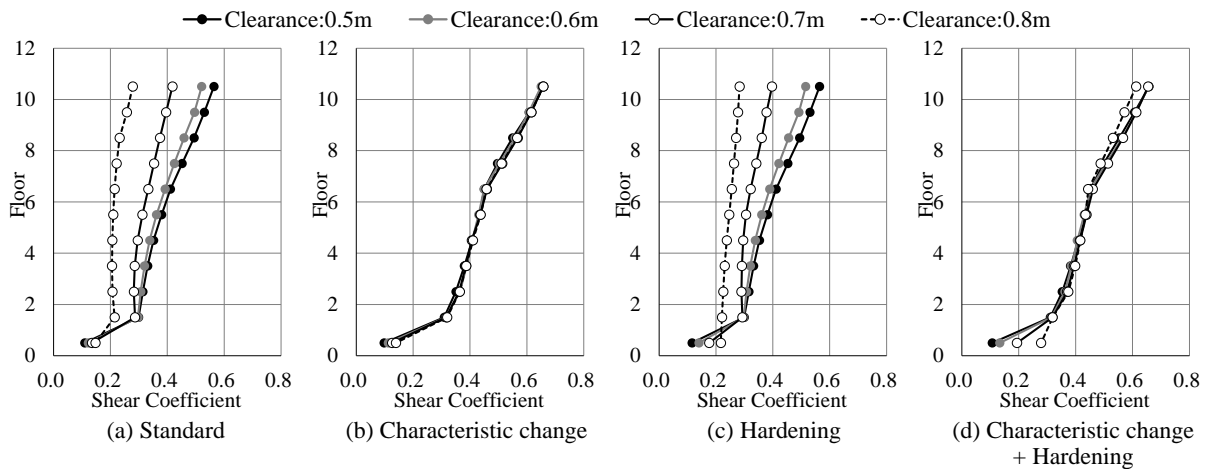


Fig.4 Maximum response shear force distribution (Input magnification: 1.2)

これまでの検討における免震クリアランスは0.5mであったが、本年度は0.6m, 0.7m, 0.8mの場合について検討を行った。積層ゴム支承のハードニング特性²⁾を Fig.2 に示す。ハードニング開始時の免震層変位は0.5mであるため、免震クリアランス0.6mと0.7mではハードニングの1次剛性で、0.8mではハードニングの2次剛性の領域で衝突が発生する。また、繰返しによる積層ゴム支承の特性変化は、累積吸収エネルギーを時々刻々と計算し、文献3に示されている方法にて切片荷重を変化させる。

ここでは10層建物モデルはLRB+SSRの組み合わせで入力倍率を1.2倍としたケースについて示す。免震建物の最大応答加速度分布を Fig.3 に示す。標準ケース(Standard)とハードニングのみを考慮したケース(Hardening)では免震クリアランスが大きいほど下層の加速度応答は小さくなっているが、繰返しによる積層ゴム支承の特性変化を考慮した2ケースでは逆の傾向となっている。Table1に示した最大衝突速度より、この2ケースではクリアランスの増大に伴って衝突速度が増加している。これは、クリアランスが大きくなるとLRBの累積吸収エネルギー量が増加し、切片荷重(等価剛性)が低下することが原因と考えられる。ただし、ハードニングの2次剛性以降に衝突するケースでは、“ブレーキ効果”によって衝突速度は小さくなっており、クリアランス0.8mでハードニングのみを考慮するケースでは衝突は発生していない。なお、上層になるほど免震クリアランスによる差は小さい。

免震建物の最大応答層せん断力分布を Fig.4 に示す。加速度と同様、標準ケースとハードニングのみを考慮したケースでは免震クリアランスが小さい方が上部構造の層せん断力係数は大きい。また、積層ゴム支承の特性変化を考慮した2ケースでは、クリアランスによる上部構造の層せん断力係数にほとんど差はなく、擁壁衝突による衝撃力の影響が顕著であると言える。そのため、ハードニングと特性変化の両方を考慮したケースでは、最上階付近でやや差が見られる程度で、それ以外の階では同程度となっている。

4 まとめ

本研究では、長周期地震動を受ける免震建物を対象に、免震クリアランスを変化させた場合における擁壁衝突時の上部構造応答の比較を行った。以下に得られた知見をまとめる。

- ・ 免震部材にLRBが多く用いられる場合、擁壁衝突時における上部構造応答は繰返しによる積層ゴム支承の特性変化のみを考慮したときに最も大きくなり、ハードニングの影響は小さい。
- ・ 繰返しによる特性変化により擁壁への衝突速度は大きくなるため、擁壁への衝突が発生すると免震クリアランスが大きいほど応答は大きくなる可能性がある。
- ・ ハードニングによって衝突速度はやや抑制できるものの、特性変化が顕著な場合にはその影響は極めて限定的と言える。

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
- 2) 日本建築学会: 免震構造設計指針, 第4版, 2013.10
- 3) ブリヂストン: 長周期地震動に対する免震材料の性能変化(ブリヂストン鉛プラグ挿入型積層ゴム支承), 日本建築センター, 評定書, BCJ 評定-IB0012-01, 2017.5

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工業界の取り組みとして、産業界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必要である。

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) 秋田県企業および農業大学と「モミガラ糖化残渣からケイ酸肥料」および「窒素肥料」の開発に取り組み、生育に効果があることを確認した。
- 2) 「グルコースからHMF」プロセスを上場企業に紹介した。
触媒反応装置の開発に参加し知見を提供した。流通法リアクター、筒型濃縮機の実現に寄与した。
- 3) FDCAプロセス開発に参加企業を得た。

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する活動をしていきたい。

以上

アパタイト型化合物の負熱膨張特性の研究

近畿大学工学部応用化学科 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。本研究では、アパタイト型化合物というよく知られた物質群の中において、大きな負熱膨張を示す材料の特性を明らかにするために、実験を行った。

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。粉末 X 線回折パターンの温度変化より、フッ素アパタイト $Pb_5(VO_4)_3F$ が、150 K 以下で六方晶から単斜晶へと構造相転移し、それに合わせて大きな負熱膨張が観測されることを発見した。また、負熱膨張を起こす際の格子定数の変化に大きな異方性が見られたため、微細構造効果による試料片長さ温度変化における負熱膨張特性の増大が観測される可能性がある。本研究では、フロンティア材料研究所東研究室の所有している測定装置を共同利用し、 $Pb_5(VO_4)_3F$ 焼結体試料の負熱膨張特性を調べることを目的とした。

3 研究成果

490°Cの温度で焼結させた $Pb_5(VO_4)_3F$ に対し、共和電業製の歪みゲージを貼り付け、5 - 300 K の間における、試料片長さ温度変化を測定した。その結果を、格子定数および格子体積の温度変化と合わせて、図 1 に示す。150 K 以下での構造相転移に合わせて、負熱膨張が起こることがわかった。さらに、c 軸が大きな負の熱膨張係数を示す一方、a, b 軸の負の熱膨張係数はさほど大きくないことがわかった。このような異方的な負熱膨張挙動は、焼結体試料において、結晶粒間の空隙の減少を伴う微細構造効果による熱膨張係数の増大を起こすことが報告されている。⁽¹⁾ ここで、格子体積の温度変化と試料片長さ温度変化から見積もった線熱膨張係数を比較する。格子体積の温度変化においては、150 K から 130 K への冷却過程において、線熱膨張係数 $\alpha_L = -43$ ppm/K の大きさの負熱膨張が観測された。一方、試料片長さ温度変化においては、140 K から 120 K への冷却過程において、 $\alpha_L = -44$ ppm/K の大きさの負熱膨張が観測された。両者について、顕著な差は見られず、微細構造効果による負熱膨張特性の向上は確認できなかった。また、結晶構造相転移が二次転移的であることを反映し、加熱過程と冷却過程において、ほとんど温度履歴は観測されなかった。

4 ま と め

アパタイト化合物 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ において、大きな負熱膨張現象が観測されることを確認した。焼結体試料における、微細構造効果による負熱膨張特性の向上は観測されなかったが、今後焼結条件を改善していくことで、微細構造効果による負熱膨張特性の向上が起こる可能性がある。また、二次相転移であることを反映し、熱膨張挙動にほとんど温度履歴が見られなかった。温度履歴がないことは、負熱膨張材料として実用する際に有利な点である。しかし、負熱膨張が起こる温度が、150 K 以下と低いことが現在の問題である。今後は、元素置換を行うことによって、室温以上で負熱膨張を示す材料の開発を行っていく。

参考文献

- 1) L. Hu *et al.*, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 7655-7674.

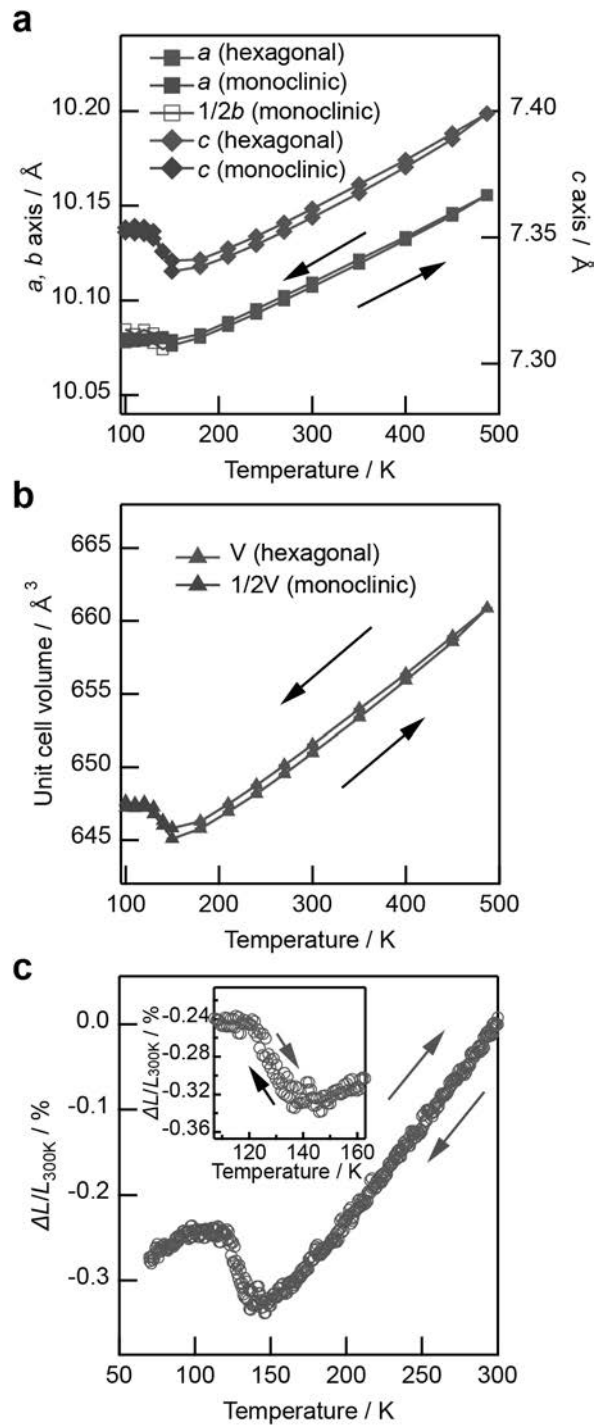


図1 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ における (a) 格子定数および (b) 格子体積の温度変化と、(c) 歪みゲージで測定した試料片長さの温度変化。高温六方晶から低温単斜晶への構造相転移の際に、負熱膨張が起こる。単斜晶相の格子定数と格子体積は、六方晶相に合わせて規格化している。

低温用熱電変換材料候補物質 Ta_4MTe_4 ($M = Si, Mn, Fe, Cr$)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

固体中の伝導電子による熱輸送（熱電変換）を用いた全固体技術である「熱電冷却」は、各種センサや電子デバイスの局所冷却といった幅広い用途での応用が期待される。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素子の性能が不十分であるため、現状の実用は室温付近における特殊用途に限られる。特に、マイナス $100^{\circ}C$ を下回る温度領域では実用化に至っていない。代表者は、そのような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、一次元性の強い結晶構造をもつ 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実験的に示した。さらに、これまでの研究により、 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。しかし、これまでの研究により代表者らにより得られた試料は太さ $10\ \mu m$ 以下のウィスカー形状であり、数 mm 角のバルク材料が使用される冷却素子に本試料をそのまま使用することはできない。少なくとも太さ数 $100\ \mu m$ のバルク試料の作製が必要である。

2 研究目的

本研究では、様々な合成手法により、 Ta_4SiTe_4 および、同じ結晶構造をもつ Ta_4MnTe_4 、 Ta_4FeTe_4 、 Ta_4CrTe_4 のバルクサイズの単結晶を合成する。得られた単結晶試料の電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率を測定することにより、熱電変換性能を評価する。 Ta_4SiTe_4 の場合と比べて、Si サイトに遷移金属元素が入る物質はより低温で合成可能であると予想されるため、より容易に結晶成長を行うことができる可能性がある。また、Ta サイトを Nb に変えた物質についても、同じ結晶構造をとる可能性が高いため、単結晶合成に取り組む。様々な元素の場合の結果を比較検討することにより、 Ta_4SiTe_4 の合成条件の最適化に反映させる。

3 研究成果

まず、 Ta_4MnTe_4 、 Ta_4FeTe_4 、 Ta_4CrTe_4 の単結晶試料の合成に取り組んだ。いずれの場合においても、真空の石英管中での反応により、 Ta_4MTe_4 相に特徴的なウィスカー形状の結晶を得ることができたが、得られた試料は全て Ta_4SiTe_4 であり、遷移金属元素はほとんど試料中に含まれなかった。おそらく、試料合成の過程で形成される Ta-Te の二元化合物の中に石英と化学反応するものがあり、石英ガラスから Si を吸収する結果、 Ta_4SiTe_4 の単結晶が形成されたと予想される。いずれも、ウィスカー結晶が石英ガラス管の内壁から成長していることは、この予想を支持する。

そこで、Ta サイトを Nb に変えた Nb_4MTe_4 の合成に取り組んだ。Nb の場合には、Ta の場合と異なり、化学反応性の強い二元系テルル化物が存在しないと期待されるため、Si 組成が Ta の場合と比べてより少ない試料を合成できると予想した。実際、 $\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$ の場合に、Si は一部含まれるものの、十分に遷移金属元素が含まれる $\text{Nb}_4(\text{M, Si})\text{Te}_4$ のウィスカー結晶の合成に成功した。これらはいずれも、これまでに合成の報告のない新物質である。バルクサイズの試料合成はできなかったものの、得られたウィスカー結晶を用いて、各種の物性測定を行った。



図 1. $\text{Nb}_4(\text{Fe, Si})\text{Te}_4$ ウィスカー結晶の電子顕微鏡像. 図中の直線は 0.1 mm を示す.

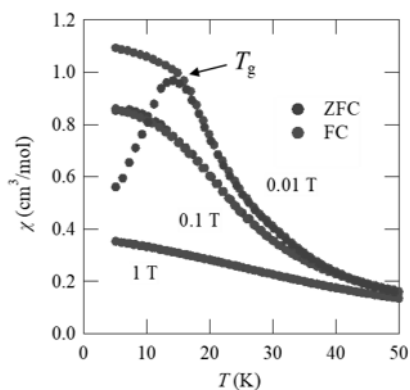


図 2. $\text{Nb}_4(\text{Fe, Si})\text{Te}_4$ ウィスカー結晶の、様々な磁場中において磁場中冷却、ゼロ磁場冷却で測定した磁化率の温度依存性.

$\text{Nb}_4(\text{M, Si})\text{Te}_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$) ウィスカー結晶はいずれも、金属的な電気伝導を示した。熱起電力については、熱電変換材料として有望な $100 \mu\text{V K}^{-1}$ を超える大きな値は得られなかった。このうち、 $\text{Nb}_4(\text{Co, Si})\text{Te}_4$ の磁気抵抗は、磁場に対して直線的に増加する特異なふるまいを示した一方、 $\text{Nb}_4(\text{Cr, Si})\text{Te}_4$ と $\text{Nb}_4(\text{Fe, Si})\text{Te}_4$ では負の磁気抵抗が現れた。負の磁気抵抗は、局在スピンの伝導電子の散乱が磁場印加によって抑制されたことにより現れたと考えられる。また、 $\text{Nb}_4(\text{Fe, Si})\text{Te}_4$ では、ウィスカー結晶を多数集めることにより、磁化率を測定することができた。その結果、スピングラス転移温度 $T_g = 15 \text{ K}$ のスピングラス的な振る舞いを観測した。一般にスピングラスは、局在スピン間に働く磁気相互作用が様でない場合に現れる。 $\text{Nb}_4(\text{Fe, Si})\text{Te}_4$ では磁性を担う Fe と非磁性の Si がランダムに並んだ一次元鎖が形成されていると予想され、このランダムネスがスピングラスの原因となっていると考えられる。また、研究の過程で Ni がわずかに含まれる単結晶 Ta_3SiTe_6 がゼロ抵抗の超伝導転移温度 $T_c = 0.25 \text{ K}$ の新超伝導体であることも明らかになった。

4 ま と め

気相輸送法を用いて、様々な元素を含む Ta_4MTe_4 および Nb_4MTe_4 単結晶試料の合成に取り組んだ。その結果、Ta 系の試料を合成することはできなかったが、 $\text{Nb}_4(\text{M, Si})\text{Te}_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$) のウィスカー結晶の合成に成功した。これらはいずれも金属的な電気伝導を示し、熱電変換材料として有望な水準の大きな熱起電力を示すことはなかったが、線形の磁場依存性などの特異な磁場依存性をもつ磁気抵抗や、スピングラスなど、遷移金属元素のもつ局在スピンに起因すると予想される振る舞いが観測された。本物質系が、熱電変換材料だけでなく、磁性をもつファンデルワールス結晶としても興味深い舞台であることを示唆する結果である。

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有機-無機ハイブリッドが合成できる無共溶媒法による低屈折率深紫外透明樹脂の開発と、含塩素酸素過剰シリカガラスにおける塩素種に関する研究を行った。

3 研究成果

ケイ素アルコキシドと水のみからシリカ系材料が合成できる無共溶媒法によって、フルオロアルキル基を含む 3 官能ケイ素アルコキシドから低屈折深紫外透明樹脂の合成を行った。屈折率はフルオロアルキル鎖長とともに低下し、ヘプタデシルフルオロオクチル基添加時に波長 589nm での屈折率が ~ 1.35 の深紫外透明樹脂が得られた。また、分子屈折の実測値と計算値は良く一致したことから、屈折率変化は主にフッ素含有量に支配されており、自由体積の変化による影響は小さいことが示唆された。

含塩素酸素過剰シリカガラス中の格子間化学種として ClClO 分子に加え、 ClOCl 分子が存在することをラマン測定によって示した。 ClOCl 分子の紫外光吸収は ClClO 分子より弱いものの Cl_2 分子よりは強く、含塩素酸素過剰シリカガラスの紫外吸収に寄与しうることを指摘した。また、 Cl_2 分子から O_2 分子へエネルギー移動が起こることを見出した。 Cl_2 分子と O_2 分子のうち一定数は、格子間空隙内でエネルギー移動が可能な比較的近い位置に存在することが示唆される。

4 まとめ

環境負荷の低い液相合成法である無共溶媒法によって屈折率が ~ 1.35 の低屈折深紫外透明樹脂の合成に成功した。また、含塩素酸素過剰シリカガラスで新しい化学種 ClOCl を見出し、あわせて Cl_2 分子から O_2 分子へのエネルギー移動を確認した。

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. 概要 今年度は、レーザー変位計の利用により、表題解析法開発の可能性を調べた。デモ機併用により損耗厚さを測定したが、超音波測定法に固有のレーザー損耗厚さは十分薄く、本測定法による被測定材料の表面損耗量が許容範囲内であることを示した。代表的な核融合用構造材料等の高密度エネルギー入射損耗解析が、本超音波法により問題なくできることを示した。変位計の残り部分の追加調達により、次年度の成果がさらに期待できる。

2. 研究目的 東京工業大学フロンティア材料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、近く再開する諸材料高温計測のために、関連計測装置の準備と新規な方法の調査・提案を行った。本年度の主要成果として、変位計の活用による試験サンプルの表面形状測定と、関連厚さ測定について、（1）被測定物に損耗の悪影響が出ないように、超音波法が使えることと、（2）変位計により測定可能な透明サンプル厚さの極小値の測定が推定できることを、それぞれ確認することができた。

3. 実験装置

3-1 超音波測定システム装置 各種のインフラ破壊予防を目的として、本法による建築構造物の非破壊検査の重要性が増している。本研究は、本方法を、主として核融合炉材料に適用し、脱炭素社会の実現に寄与する試みに属する。実験装置（レーザー技術総合研究所・大阪大学吹田キャンパス支所）の全体写真を参考文献（共同利用研究報告書・2020年度(2020-2021)東工材料研究所2021/6, No. 25, p23 及び p109 中の図4）に示す。レーザー技術総合研究所全体の本務の多忙な使用計画・実施から、この装置の本共同研究のための稼働は、通常、年度替わり付近の1-2日のみであった。

3-2 変位計測定システム装置 これまで長年にわたり使用してきたレーザー変位計は、使用できる被測定物表面の色や輝度や形状が限られた範囲のものであり、範囲外のサンプル測定には、より進化した変位計の調達が必要であった。そこで本研究では、マルチカラー同軸変位計を新規に調達するための準備を進めた。本年度配分研究経費内に入る部分を本年度に調達し、不足経費を次年度以降に申請することにした。但し、装置納品時の検収のために、次年度以降部分等の事前デモを依頼し、システム全体の稼働を確認した。変位計システム全体写真を図1に示す。黒色の2連小ボックスのある左半部分が変位計で、中央右寄り部にサンプルステージ駆動と表面高さ計測制御用パソコン（ウィンドウズ・ログが画面に出ている）、そのすぐ右側に変位計ヘッド制御計測用パソコン、その奥にサンプル稼働ステージ（変位形ヘッドは、これにマウントされている）がある。変位計ヘッド本体とサンプルステージ駆動計測部の使用USB規格の違いから、パソコンは必ず合計2台必要であった。稼働中の変位計計測システム近影を図2に示す。

4. 実験結果 超音波厚さ測定レーザー照射後の各種サンプル材料の変位計測結果（代表例） 超音波励起用と超音波計測用の両レーザー照射後に、各種サンプル材料表面を変位計計測システムにより計測した。代表的な結果の例を図3に示す。将来の核融合装置用候補金属材料としてベリリウム（ここでは放射性を避けるための代替アルミニウム）とタングステン、非金属材料として炭化ケイ素とカーボンの結果を示した。損耗厚さの暫定測定結果は数ミクロンから20ミクロン程度（但し炭化ケイ素の場合は40ミクロン程度であるが、これはむしろ超音波励起用レー

レーザー光の出力値を特別に大きくした結果で、超音波計測法に必要な以上の励起レーザー照射の場合であり)、全体として超音波法の厚さ測定利用上問題ないことが判った。



図1 変位計計測システム全体写真

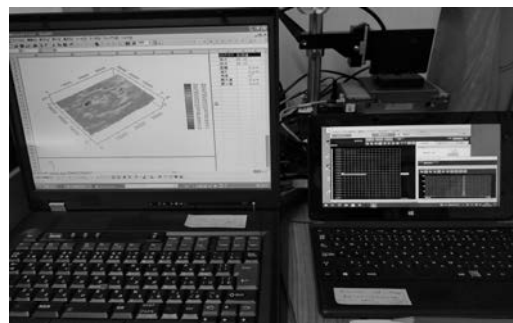
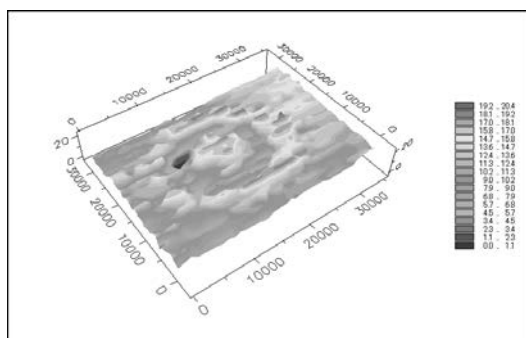
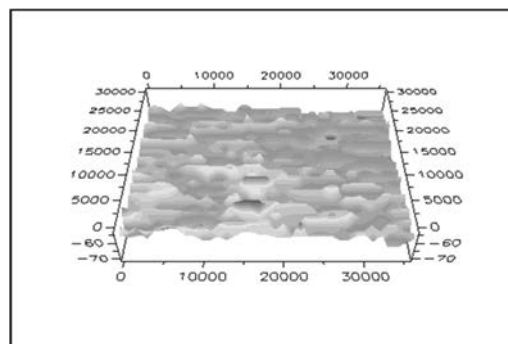


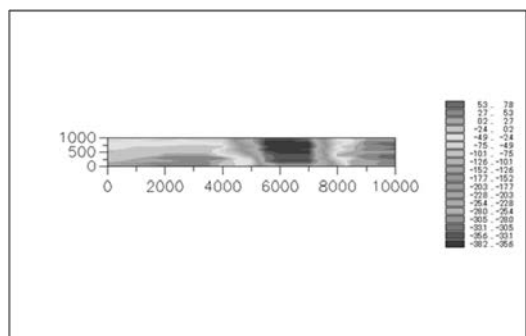
図2 稼働中の変位計計測システム近影



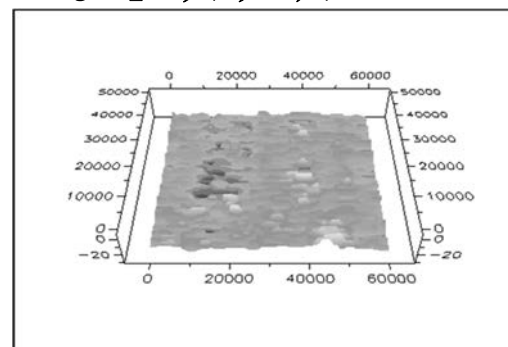
3-1 アルミニウム



3-2 タングステン



3-3 炭化ケイ素



3-4 カーボン

図3 超音波厚さ測定レーザー照射後の各種サンプル材料の変位計計測結果(代表例)

5. あとがき 今後、今回使用した変位計の要追加部分の調達をして、実験データの集積をさらに進め、本報告書では割愛した、変位計による薄い可視・近赤外光透過バルク材料そのものの厚さ測定や、別のレーザー分光法を含む先進計測法について詳しく検討する。

6. 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2021-17)と、九州大学応用力学研究所の国内共同研究費(分類番号2021FP-23)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(糟谷恵子副代表)、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)変位計1種の部分調達(東工大と九大)とデモ機2種貸出しを(株)キーエンス・塚本努様より、(2)材料サンプルの駆動・計測ステージの既有装置(応用ながれ研究所)の試験再稼働について(株)コムス・石原和仁様よりご援助を受けた。あわせて謝意を表します。

7. 付録（研究成果の補遺）

7-1 使用したマルチカラーレーザー同軸変位計 図3の測定結果を得るのに使用した変位計の同じグループには、図4に示す合計5種の変位計がある。スポットタイプ光源型の場合の基準距離がそれぞれ7, 15, 30, 70, 10 mmで、標準測定距離が+1.5, 1.3, 3.7, 10, 0.3 mmで、近距離から中距離用まで揃っている。これらとは別に4点同時光源利用のクアッドタイプもあるが、本研究では、スポットタイプの内の最も近距離用とその次の近距離用を使用した。図3の結果は、スポットタイプの15 mm（ヘッド基準距離）を使用して得たものである。被測定対象の材料種や表面反射率の違い（鏡面、拡散面（白色セラミック、なしじ、黒ゴム）等）に対応して、異なる測定可能な見込み角度（斜め照射下での測定可能角度）や溝深さ：溝幅比の値を持つが、図4の変位計ヘッドの場合のこれらの数値を表1に示す。上記の2種の変位計（スポットタイプ基準距離7と15 mm）を用いると、従来測定不可能であった特殊材料表面の測定ができることが実サンプル材料を用いて確認できた。

7-2 変位計で測定可能な透明材料の最小厚さの測定 透明でない材料表面の形状測定以外に、透明材料の厚さ測定も、マルチカラー同軸変位計により可能である。透明体からの反射光は、図5に示すように、被測定物の表面と裏面からの2つの反射光を受けて距離測定できるが、これらの距離（変位計システムに固有のオーバーオール距離）が同図中の横軸上で近くなりすぎると、分離して図ることができなくなる。すなわち、測定可能な厚さの最小値が存在するので、本研究の目的である高熱負荷下の材料厚さ変化の測定には、これに留意した変位計の選択をする必要がある。表2に、各変位計のこの種の透明体分離限界を示す。本研究で使用したスポットタイプの7型と15型変位計の場合、公称分離限界は270と90ミクロンであり、既存の透明ダイヤモンドや炭化ケイ素（半導体素子作成用ウェーハ）サンプル材料（約300ミクロン）厚さの変化を測定できることを確認することができた。

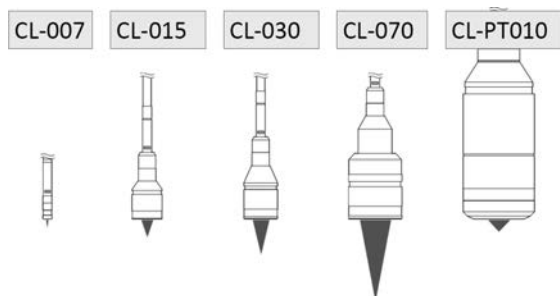


図4 変位計ヘッドの全種類

表1 各ヘッドの性能比較表

	±9°	±19°	±14°	±11°	±4.5°
	±7.0°	±8.0°	±8.0°	±8.0°	±6.5°
	±5.0°	±7.0°	±6.5°	±4.5°	±6.5°
	±3.5°	±7.0°	±6.0°	±4.5°	±6.0°
	7:1	3:1	5:1	7:1	7

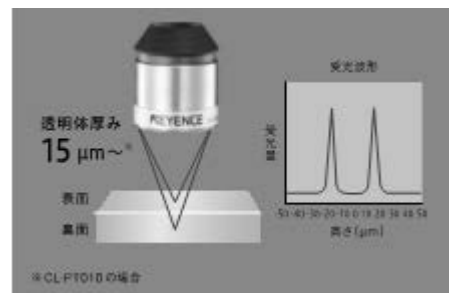


図5 透明材料の厚さ測定

表2 透明材料厚さ分離限界

	スポット	クアッド
CL-PT010	15um	
CL-007	270um	810um
CL-015	90um	150um
CL-030	250um	440um
CL-070	560um	1200um

7-3 超音波から音波測定への期待 旧来法ではインフラ構造物の欠陥検査を人の手作業で行っており、構造物表面をハンマーで叩き、反響（随伴発生音波）を人の耳で聞き取り、異常の有無を確認していた。最新の研究ではハンマーの代わりにレーザー光を用いて構造壁を叩き、随伴超音波を測定しているが、ハンマーの代わりにレーザー光を用いるのは同じとしても、超音波の代わりに随伴発生音波を測定する方法も、その開発が期待されている。より進化したレーザー光源と音波計測法を活用した、よりコンパクトで安価な計測装置の開発が期待され、できるだけ早期の実用化が望まれる。 2022/03/21 提出

量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索

名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸

1 はじめに

低温で金属-非磁性絶縁体転移を示すロジウムスピネル LiRh_2O_4 において、① 低温で Rh^{3+} と Rh^{4+} の価数分離が生じていること、② Rh^{4+} 間では二量体が形成されていること、③ Rh の価数分離のパターンは Anderson 条件を満たしていること、④ 絶縁体の直上では電荷と量体化の結合した揺らぎが現れていること、を明らかにした。この研究を礎として、超伝導を示すロジウムスピネルの構造物性研究に着手する。 CuRh_2S_4 や CuRh_2Se_4 は常圧下で超伝導を示すが、圧力下で超伝導-絶縁体転移を生じる。圧力下で LiRh_2O_4 のような電荷秩序を伴う量体化相が実現していると考えている。

2 研究目的

本研究では、 CuRh_2S_4 の圧力下構造を解き明かし、超伝導が電荷と短距離化した量体化の結合した揺らぎから現れていることを明らかにすることを旨とする。実験に必要となる粉末・単結晶試料を共同利用研究制度で準備する。本申請課題を通じて十分量の粉末・単結晶試料が準備できたら、SPring-8 の放射光 X 線や J-PARC における中性子回折実験を通じて、常圧及び圧力下における構造を解明する。圧力下で現れる量体化相近傍において、通常の実験に加えて、SPring-8 の BL04B2 や J-PARC の PLANET における PDF 解析実験を行い、平均構造と局所構造の両面を明らかにすることで、低温で秩序化する量体化相とそれに向かって発達する量体化揺らぎの存在を明らかにすることを旨とする。

3 研究成果

笹川研究室の電気炉を利用した合成により、 CuRh_2S_4 の純良粉末試料を得ることに成功した。これを用いて、あいち SR BL5S2 において回折実験、SPring-8 BL10XU において高压 X 線回折実験を行い、常圧と圧力下における構造研究を行った結果、高压下において電荷秩序/量体化相が発達していることを明らかにした。得られた電子相図は右図のようになっている。これは、電荷秩序に隣接して超伝導相が現れる $\text{Na}_0.33\text{V}_2\text{O}_5$ などに代表される圧力相図とは圧力に対する応答が真逆であるという面白い特徴をもつ。また、J-PARC PLANET において高压下 PDF 解析実験を行った結果、相転移近傍で短距離秩序が発達している兆候を捉えることに成功した。今後は、短距離秩序と超伝導の絡み合いについて明らかにしていきたい。

4 まとめ

共同利用研究を活用し、 CuRh_2S_4 の純良粉末試料を得ることに成功した。今後は CuRh_2Se_4 のような周辺物質にも手を広げていき、 $d_{5.5}$ の電子状態をもつ Rh スピネルにおける電荷秩序/量体化相と超伝導相、その周りで現れる短距離秩序相の関係性を完全に明らかにしたい。

強誘電体 BaTiO₃ の傾斜バンド構造におけるエネルギーシフトの膜厚さ依存性

岡山大学大学院自然科学研究科 狩野 旬

1 はじめに

酸化物強誘電体が発見された当時よりその半導体物性の研究が試みられたが、誘電体は絶縁体であるという認識からあまり注目されることがなかった。21 世紀に入って極薄膜化させた酸化物強誘電体で電子トンネリング現象が観測されるようになり、その整流性は分極のスイッチングで制御可能であることが報告され。しかし電子トンネリングの起源となる、電気分極が作る反電場効果により傾斜するバンド構造はこれまで明らかにされなかった。我々は放射光を用いた角度分解硬 X 線光電子分光 (AR-HAXPES) により、BaTiO₃ 薄膜の結晶表面から内面に向かって価電子帯を含む原子軌道がエネルギーシフトするバンド傾斜現象の解明を目指している。

2 研究目的

研究代表者 (狩野) と対応教員 (安井) との共同研究成果により掲載された論文 (Sci. Rep. 10, 10702 (2020)) について、強誘電体薄膜の角度分解硬 X 線光電子分光で観測される電気分極由来の傾斜したバンド構造のエネルギーシフト量について査読者から以下の指摘があった：

(1) 厚さの異なる試料の電極に用いられた導体種が異なるため、界面キャリア濃度、ビルトインポテンシャルが異なることで強誘電体の分極量に比例したエネルギーシフト量が見積もられていない。

そこで本研究では、強誘電体 BaTiO₃ について厚さの異なる薄膜に対し、上部・下部電極種を SrRuO₃ に統一した試料を精密合成し、その試料の分極サイズと傾斜したバンド構造のエネルギーシフト量の相関を見積もることを目標とする。

3 研究成果

誘電体は、強誘電性の有無に関わらず一般的にキャリア濃度が低い。傾斜バンド構造は放射光源を用いた AR-HAXPES により観測する。AR-HAXPES はバルク敏感とはいえ、チャージアップを防ぐ手立てが必要である。これらの問題は、平坦性の高い単結晶基板上に下部電極層、誘電体層、上部電極層を連続エピタキシャル成長させることによって解決可能である。幸いにも本課題で用いる物質はどれもペロブスカイト型構造の酸化物であり、パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いることでナノオーダーの膜厚をもつ積層薄膜構造を作製することに成功した。得られた試料を使って AR-HAXPES 実験を 5 月下旬に SPring-8 にて実施予定である。

4 ま と め

共同研究により、AR-HAXPES 実験に最適な薄膜試料の合成に成功した。また研究代表者と対応教員との共著で、これまでの成果をまとめた解説記事がセラミックス **56**, 463 (2021) に掲載され、さらに日本物理学会誌にも解説記事の掲載が決定した。今後は、分極サイズと傾斜したバンド構造のエネルギーシフト量の相関を見積り、新しい知見を得たい。

衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明

防衛大学校 応用科学群 応用物理学科 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的特性は、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荷重下においては、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、変形機構の詳細検討が進められている。一方、金属材料と同様に主要な構造材料として様々な構造物に用いられているコンクリートにおいては、衝撃波の伝播を伴うような強い衝撃荷重による実験例は限られており、その衝撃応答挙動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、コンクリート材料の中でも大型構造物の基礎・柱部材への使用が近年進んでいる静的圧縮強度が 100 MPa を超える超高強度コンクリートに着目し、衝撃荷重に対する機械的特性の評価を目的として、平面衝撃圧縮実験を行った。

3 研究成果

平面衝撃圧縮実験は、火薬銃により加速されたアルミニウム合金 (A2024) 平板をコンクリート試料に平面衝突させることにより行った。試料には静的圧縮強度 170 MPa の超高強度コンクリートを用いた。実験に使用する試験体は、複数の試料ブロックを接着した構造となっている。接着層内にマンガニウムフィルム応力ゲージを埋め込むことにより、試料内部を伝播する応力波を測定した。応力測定は2種類のゲージ配置で行い、弾道軸方向に複数枚配置することにより応力波の伝播プロファイルを、弾道軸方向とその直行方向に配置することによりせん断応力を、それぞれ測定した。

Fig. 1 に、応力波伝播プロファイルから導出された衝撃圧縮過程における応力-ひずみ関係を既往の結果[1, 2]と共に示す。異なる衝突条件で取得された圧縮経路を比較すると、いずれにおいても圧縮初期においては同じような経路をたどり、0.5 GPa 程度における屈曲点を越えた後、それぞれの衝撃応力に依存した圧縮経路を辿っている。この屈曲点までがコンクリート内部の空隙圧壊過程の圧縮経路に対応していることから、この屈曲点までの圧壊過程においては衝撃荷重の大小は強く影響しないことが分かる。また、この屈曲点をコンクリート空隙が圧壊する動的圧縮強度として静的圧縮強度と比較すると約3倍となり、コンクリートの圧壊において顕著な荷重速度依存性が存在することが示された。

続いて、本研究により得られた衝撃応力とせん断応力の関係を、セメントペーストに対して行われた既往の結果[3]と共に Fig. 2 に示す。両者を比較すると、衝撃応力が ~ 5 GPa の範囲において、骨材とセメントの複合材料である超高強度コンクリートがセメント単体より高いせん断応力を維持できていることが分かる。しかし、印加される衝撃応力が増加するにつれて両者の差は小さくなり、衝撃応力 6

GPa においては同程度のせん断強度となっている。この挙動について、衝撃応力の増加に伴うセメントのせん断強度上昇により、骨材とセメントの強度差が小さくなり、超高強度コンクリートのせん断強度における複合材料としての効果が得にくくなったことが要因ではと考えている。

4 ま と め

本研究では、コンクリート内部における衝撃応力の直接測定から衝撃圧縮挙動および、せん断強度を評価することに成功した。本結果から、応力波プロファイルおよびその伝播過程の測定が、圧縮過程における内部空隙の圧壊強度の決定、圧密プロセスの評価、せん断強度の評価を可能にするなど、コンクリート材料の衝撃応答特性を理解する上で非常に有用であることが示された。

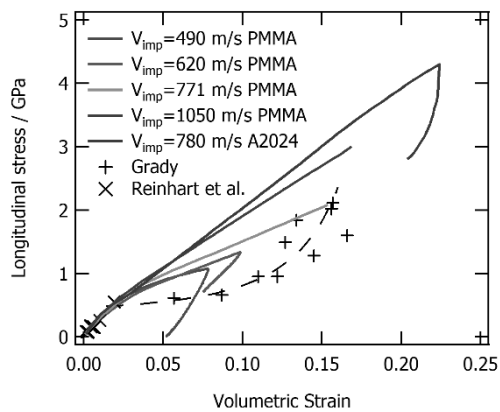


Fig. 1 Dynamic compression stress versus volumetric strain

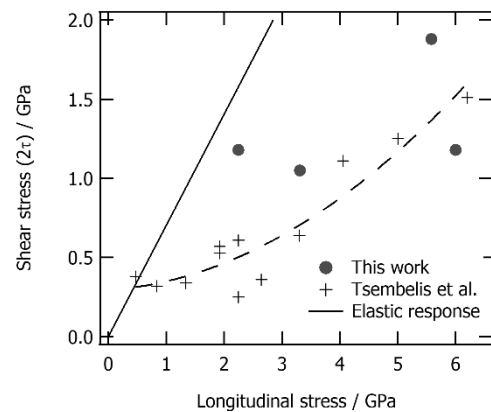


Fig. 2 Shear stress versus longitudinal stress

参考文献

- [1] D. E. Grady, in *Proc. 6th ISINMS*, pp. 172-175 (1994).
- [2] W. D. Reinhart et al., in *Proc. 14th USASSM* (1999).
- [3] K. Tsembelis et al., in *SCCM-2001*, pp. 1414-1417 (2002).

ワイル磁性体候補物質である逆ペロブスカイト型マンガン窒化物 における輸送特性の調査

静岡大学 川口 昂彦

1 はじめに

近年、物性物理やスピントロニクス分野でトポロジカル物質が注目を集めている。その中でも、 Mn_3Sn を始めとしたワイル磁性体は室温でその特異な物性を発現し、新しい磁気デバイス構築へのカギを握っているため盛んに研究が進められている。特に異常ホール効果に注目すると、通常の強磁性体では磁化の大きさに比例した異常ホール係数が見られるが、ワイル磁性体では非常に小さな磁化しか持たない弱強磁性体でありながら、ベリー曲率の増大に起因した内因的要因により、通常の強磁性体に匹敵する大きな異常ホール効果が発現することが報告されている。しかし、このようなワイル磁性を発現する物質でこれまでに発見されているものは数種類と限られており、材料選択性の観点から更なる物質探索が求められている。

2 研究目的

本研究では、逆ペロブスカイト型構造を有するマンガン窒化物のひとつである Mn_3SnN に着目した。本物質はマンガンの磁気モーメントが三角格子を組むことで、磁気フラストレーションを生じることや、理論計算においてワイル点の存在が示唆されていることから、ワイル磁性を発現することが期待されている。ただし、 Mn_3SnN におけるワイル磁性発現の報告はこれまでにない。一方で、 Mn_3SnN に Bi 部分置換を試みた粉末試料において、ワイル磁性を示唆する特異な磁気特性を確認した。これは、スピン軌道相互作用の大きな Bi が置換されたことで、伝導に寄与する電子のスピン軌道相互作用が増強されたのではないかと推察している。もしこの試料が確かにワイル磁性体であれば新規磁気デバイスのための新しい材料候補となり得る。そこで、本研究ではその実用化に向けて、 $Mn_3(Sn, Bi)N$ の薄膜化と、そのホール効果の測定を目的とした。

3 研究成果

$Mn_3(Sn, Bi)N$ 薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。 Mn_2N_{1-x} , Sn, Bi の混合粉末を真空封入した石英管内で固相反応により合成し、 $Mn_3(Sn, Bi)N$ 粉末を放電プラズマ焼結法で焼結し、これを PLD 法のターゲットとした。レーザーには Nd:YAG 4 倍高調波(266 nm, 10 Hz)を用い、 10^{-5} Pa 程度に排気された高真空中で MgO (001) 基板上に 30~60 nm 程度の膜厚となるように成膜を行った。磁化の測定には分子科学研究所が所有する MPMS-XL7 を用いた。ホール効果の測定にはフロンティア材料研究所所属の片瀬准教授が所有する DC ホール効果測定装置を用いて行った。

700°C の成膜では、薄膜中に $Mn_3(Sn, Bi)N$ がエピタキシャル成長する様子は確認されたが、単相ではなく Mn 単体の析出も見られた。また、大気中では薄膜中で次第に劣化していく様子が確認された。これは副相である Mn 単体が酸化反応を起こし、同時に $Mn_3(Sn, Bi)N$ も分解・酸化したと考えられる。また、300°C の成膜では $Mn_3(Sn, Bi)N$ 相の結晶化は見られなかった。一方、500°C の成膜では、(001) 面外

配向した単相の $\text{Mn}_3(\text{Sn, Bi})\text{N}$ エピタキシャル薄膜を得ることに成功した。

単相薄膜の磁化測定を行ったところ、270 K 程度での強磁性的な磁気転移を確認した。また 250 K 以下の低温ではゼロ磁場冷却後測定 (ZFC) と磁場中冷却測定 (FC) で磁化の大きさに明らかに違いが認められた。これはスピングラス的挙動と呼ばれ、バルク試料でも観測されている。すなわち、薄膜試料でもバルク試料と同様な挙動が観測された。ただし、バルク試料に比べて、薄膜試料では磁気転移温度は低く、飽和磁化はやや大きいことが分かった。この原因の候補として、格子歪が考えられる。実際に、薄膜の面内および面外の格子定数を測定したところ、面内に伸張していることが分かった。すなわち、基板との熱膨張係数差によって薄膜に格子歪が生じ、 $\text{Mn}_3(\text{Sn, Bi})\text{N}$ 中の Mn-Mn 距離の変化やカゴメ格子のバランスの崩れが、磁気転移温度や飽和磁化に影響を与えたと考えられる。

さらに、磁気転移温度以下の 100 K においてホール効果測定を行ったところ、通常のホール効果は観測されたものの、異常ホール効果は観測されなかった。薄膜表面が酸化した可能性もあるため、その影響も考えられるが、本質的な問題だった場合、これはベリー曲率の影響を受けなかった可能性が高い。理論的解析がまだ及んでいないが、ノンコリニアな磁気三角格子だとしても、スピングラス的挙動を示す温度域では、むしろ異常ホール効果は小さくなってしまう可能性も Mn_3Sn 合金などでは示されている。実際、本研究で得られた $\text{Mn}_3(\text{Sn, Bi})\text{N}$ 単相薄膜は強磁性的な転移が見られた 270 K 以上でも M-H 測定においてヒステリシスが確認されており、むしろ室温の方が、異常ホール効果が観測される可能性も残されている。本年度の研究では 100 K 以外のホール効果測定をするまでには至らなかったが、今後の研究で様々な可能性を明らかにしていきたい。

4 ま と め

本研究では、磁気的カゴメ格子を有する $\text{Mn}_3(\text{Sn, Bi})\text{N}$ の薄膜作製を行い、PLD 法によりその単相エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。得られた薄膜は強磁性的な磁気転移やスピングラス的挙動を示し、定性的にはバルク試料と同様の性質を示した。磁気転移温度や磁化の大きさなど、定量的な面はバルクと異なっていたが、薄膜に生じた格子歪が原因だと考えられる。一方、ホール効果測定自体には成功したものの、少なくとも 100 K においては、異常ホール効果は観測されなかった。その原因には様々な可能性が考えられるため、今後の研究によりその原因を明らかにしていきたい。

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、昨年度に引き続き、新規応用提案として、メモリスタ・脳型集積回路・熱電発電素子について報告する。

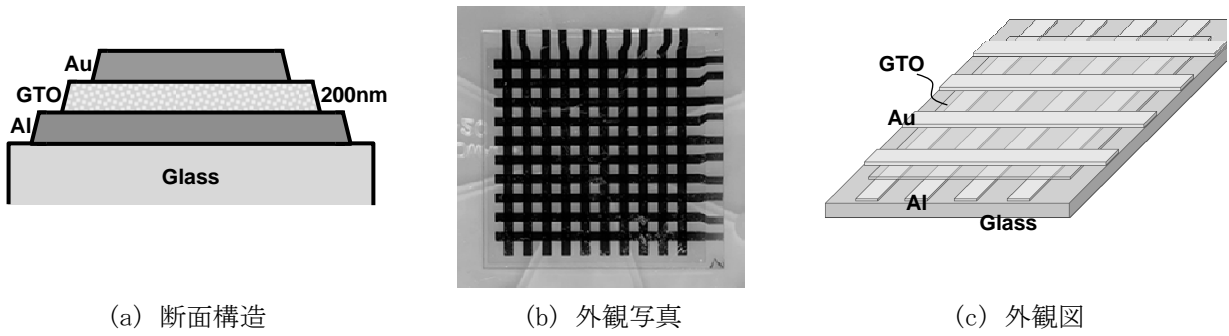
2 研究目的

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。2020 年度は、メモリスタ特性や熱電特性の向上を確認した。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ニューロモーフィックシステム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 薄膜の特性変動メカニズムを参考にしながら、その特性変化を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。2020 年度は、これまで研究を継続してきたホップフィールド型やセルラー型のニューロモーフィックシステムでの、連想記憶の動作確認に成功した。超高集積化を目指す積層デバイスの作製と動作確認にも成功した。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、やはり昨年度に引き続き、熱電発電素子などの評価も行う。

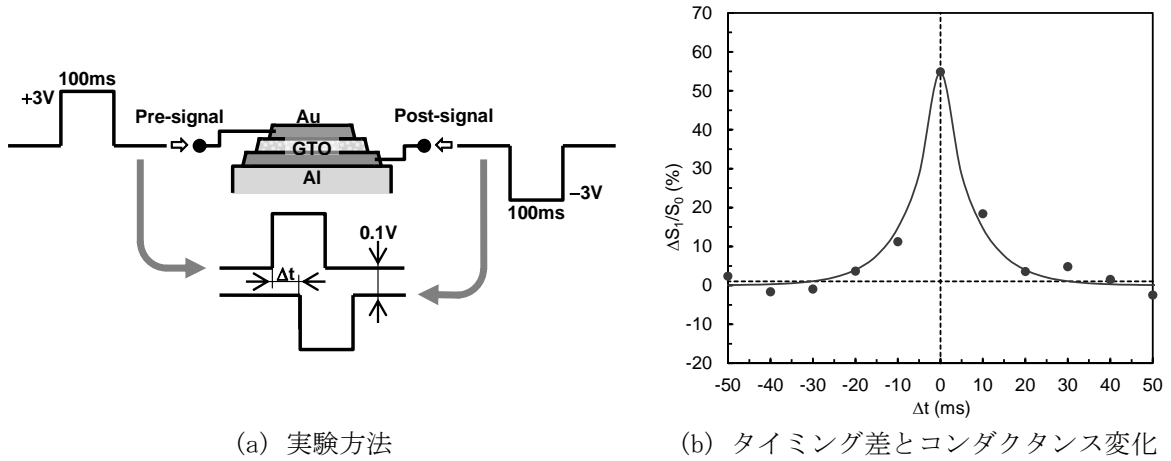
3 研究成果

[メモリスタ・脳型集積回路]

アモルファス Ga-Sn-O (α -GTO) 薄膜クロスポイント型スパイクタイミング依存可塑性 (STDP) デバイスを開発した。 α -GTO 薄膜は、遍在する元素で構成されており、簡単に堆積できるため、安価である。STDP は、ニューロモーフィックシステムの有望な学習ルールである。本研究では、まず、 α -GTO 薄膜クロスポイント型 STDP デバイスを作製した。次に、単純なスパイクパルスがシナプス前およびシナプス後の信号として印加される。最後に、対称的な STDP 特性が観察される。これは、パルスの印加中に電界が高くなるかどうかによるものである。潜在的な実現可能性から、AI エレクトロニクス基礎技術として検討・応用していただきたいと考えている。

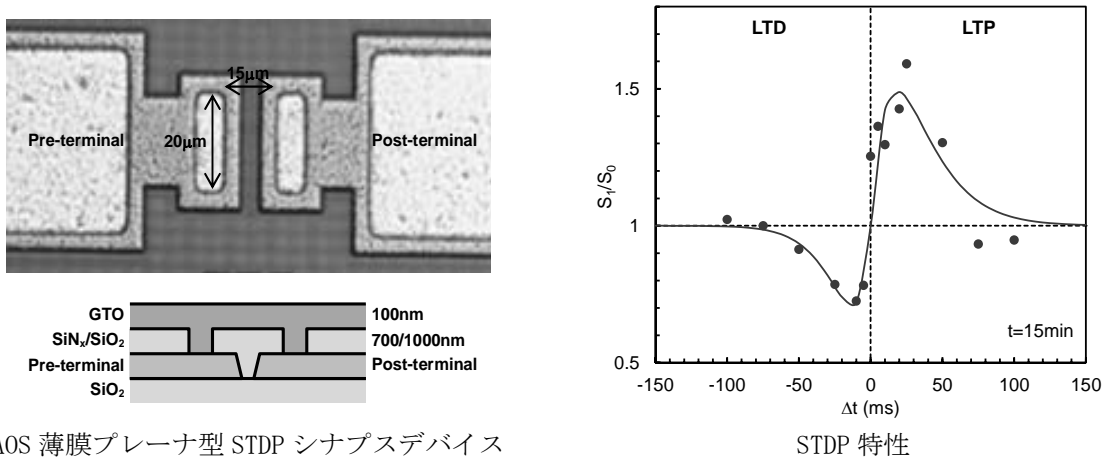


GTO 薄膜クロスポイント型 STDP デバイス



STDP 特性

さらに、AOS 薄膜プレーナ型 STDP シナプスデバイスを開発した。本研究では、まず、AOS 薄膜プレーナ型 STDP シナプスデバイスを実際に作製する。次に、スパイクパルスが前信号および後信号としてシナプスデバイスに印加される。最後に、STDP の特性、つまり長期抑制 (LTD) と長期増強 (LTP) が観察される。これは、下層の絶縁体膜への電荷注入によるものと思われる。



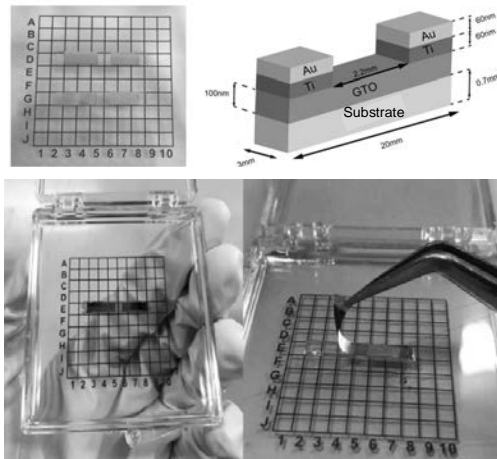
AOS 薄膜プレーナ型 STDP シナプスデバイス

STDP 特性

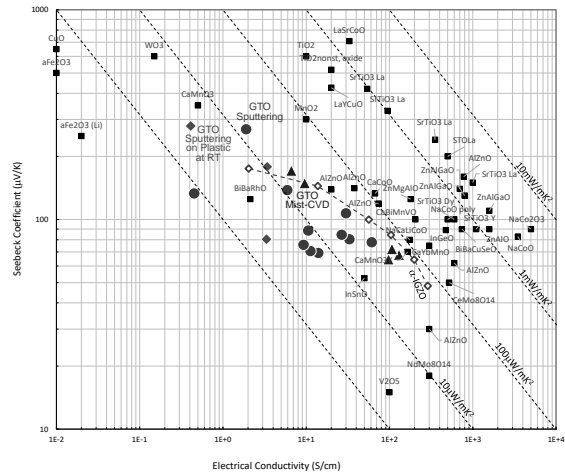
[熱電発電素子]

α -GTO 薄膜デバイスを使用した熱電発電素子開発している。これまで、ゼーベック係数は $\sim 300 [\mu\text{V}/\text{K}]$ に達し、パワーファクタは $\sim 60 [\mu\text{W}/\text{mK}^2]$ に達している。これは、先行技術としての α -IGZO 薄膜デバイスを使用した場合と同等である。 α -IGZO や α -GTO 薄膜デバイスなどの AOS 薄膜デバイスは、さまざまな基板上に低温で大面積に薄膜堆積することで製造できる。 α -GTO 薄膜デバイスは、

実際には、プラスチック基板上に室温でスパッタリングするか、この研究では大気圧でミスト CVD 法によって製造される。特に、 α -GTO 半導体の構成元素の地殻埋蔵量は豊富である。そのため、熱電発電素子の製造コストは非常に低く、モノのインターネット (IoT) 社会の電源として適していると考えられる。このような内容を国際会議で発信している。



AOS 薄膜デバイス熱電発電素子



熱電特性

4 まとめ

AOS 薄膜の応用でメモrista・脳型集積回路が実現できれば、将来的に 3 次元集積化のニューロモーフフィックシステムへの実装が期待でき、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の広範な利用が期待できる。これは、すべてのモノの人工知能化 (AIoE: Artificial Intelligence on Everything) を可能とするものであり、また、将来的に社会的な消費エネルギー低減の要請にも応えることが期待できる。熱電素子への応用では、発電効率は優れていなくても、超低コストのエネルギーハーベスティングデバイスとなるため、電源有線なしの IoT の実用化のための基盤技術となる潜在的な可能性がある。本共同利用研究の成果は、学术论文・投稿講演・招待講演などで、積極的に発表している。

[1] Y. Ohnishi, Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Crosspoint-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 60, No. 7, 078003, 2021

[2] Y. Shibayama, Amorphous-Metal-Oxide-Semiconductor Thin-Film Planar-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Synapse Device, IEEE Electron Device Lett., Vol. 42, No. 7, pp. 1014-1016, 2021

[3] M. Kimura, Thermoelectric Generator using Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Device, ICCE 2022, 2022

[4] M. Kimura, GTO-TFT deposited using Mist-CVD, ICDT 2021, 2021

[5] M. Kimura and Yasuhiko Nakashima, Feasibility Studies of Novel Applications using AOS Devices for Flexible Electronics, MRM 2021, D6-06-05, 2021

[6] 木村 睦, ニューロモーフフィックシステム&デバイス, IEEE Computer Society Kansai Chapter, 2021 年 第 2 回技術講演会, ~AI 向け次世代計算技術~, 2021 年

[7] M. Kimura, Machine Learning using Thin-Film Devices for Letter Recognition, IDMC 2022, 2022, to be presented

[8] M. Kimura, Development of Neuromorphic Systems and Emerging Devices, AM-FPD '22, 2022, to be presented

レーザー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・高靱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、レーザー出力、レーザー掃引速度、レーザー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機械的性質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

2021 年度までに以下の実験内容を実施した。粉末供試材として HEA (CrMnFeCoNi) 粉末と WC-12mass%Co 造粒粉末、基材として高速度工具鋼 (SKH51) を使用し、マルチレーザー式 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 となるように混合し、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。また積層造形材に対してビッカース微小硬度試験を実施した。

積層造形材の微細組織と硬度の関係について調べた結果を以下に述べる。図 1 にレーザー DED で積層造形した (a) HEA (CrMnFeCoNi)、(b) HEA-25vol.%WC、(c) HEA-50vol.%WC の微細組織を示す。図 1 (a) HEA のみの積層造形においては、溶射型積層造形³で最適化されたレーザー加工条件で試料を作製した場合には基材を溶融させることなく、1 層目から粉末と同組成の HEA を積層造形できることが EDX 分析から明らかにされた。また HEA-25vol.%WC、および HEA-50vol.%WC の微細組織を図 1 (b)、(c) に示す。レーザー加工条件によっては WC 粒子に加えて、HEA と WC 粒子が反応して形成された W_2C 相や M_6C (η 相) が観察された。EDX 分析と X 線回折の結果から、これらの相も多

元素から構成される相になっていることが明らかにされた。これら積層造形材の硬度試験の結果を表 1 に示す。HEA-25vol.%WC では 930 HV、および HEA-50vol.%WC では 1200 HV を示した。WC-HEA 超硬合金の硬度を WC-Co 超硬合金のそれと比較すると、25vol.%WC の場合で 380 HV 程度、また 50vol.%WC の場合で 300 HV 程度の顕著な硬度の上昇が得られた。次年度ではこれらの反応相の形成過程を詳細に分析し、レーザ加工条件の最適化にフィードバックすることで、積層造形材の微細組織と機械的性質の制御を実現することを目指す。また、顕著な硬度上昇の原因の更なる究明を進める予定である。

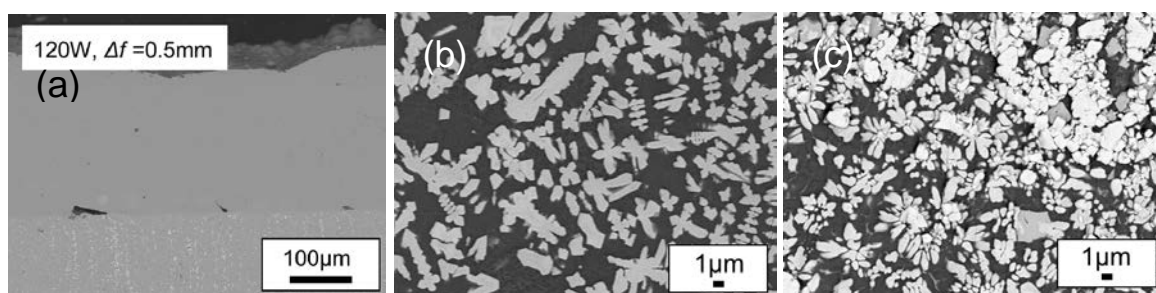


図 1. レーザ DED で積層造形した (a) HEA, (b) HEA-25vol.%WC, (c) HEA-50vol.%WC の微細組織。

表 1. WC-HEA 超硬合金のビッカース微小硬度試験結果。

	0vol.%WC	25vol.%WC	50vol.%WC
WC-Co 超硬合金	170 HV	550 HV	900 HV
WC-HEA 超硬合金	200 HV	930 HV	1200 HV

4 ま と め

HEA 粉末と WC-Co 造粒粉末を用いて、マルチレーザ式 DED 装置によって 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た。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、これらの相も多元素化されており、硬度試験では顕著な硬度上昇が得られた。WC-HEA 超硬合金の硬度を WC-Co 超硬合金のそれと比較すると、25vol.%WC の場合で 380 HV 程度、また 50vol.%WC の場合で 300 HV 程度上昇していた。

参考文献

- [1] B.S. Murty, J.W. Yeh and S. Ranganathan: High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, London, (2014) 191-198.
- [2] K. Asano, M. Tsukamoto, Y. Sechi, Y. Sato, S. Masuno, R. Higashino, T. Hara, M. Sengoku, M. Yoshida, Laser metal deposition of pure copper on stainless steel with blue and IR diode lasers, Opt. Laser Technol., **107** (2018) 291–296.
- [3] 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.

ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ熱電能に関する研究

名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻 黒澤 昌志

1 はじめに

本研究の最終目標は、モノのインターネット（Internet of Things: IoT）を利用した「安全・安心で豊かな社会」の実現に向けた革新的多機能センサモジュールの創製である。研究代表者は、シリコン半導体を中心とするナノエレクトロニクスが様々なセンサと融合し、今後も多様なアプリケーションを生み出すものと考えている。その実現には、半導体デバイスの桁違いの省電力化に加え、エネルギーの創出（エネルギーハーベスティング）が必要不可欠である。本研究では「熱発電」にフォーカスした。

2 研究目的

本共同利用研究の目的は、新しいIV族熱電材料（ゲルマニウムスズ： $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ）薄膜の基礎的な熱電物性を実験的に明らかにすることである。これまでの先行研究では、導電性基板上への合成しか行われておらず、当該材料の電子物性についても必ずしも明らかになっていない。低温物性評価@東工大フロンティア材料研究所で明らかとなる知見を結晶成長@名大にフィードバックし、フォノンドラッグ熱電能の出現可能性を探求した。

3 研究成果および今後の展開

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の電気物性を評価するため、結晶成長の基板には半絶縁性 GaAs(001)ウエハ（抵抗率 $>10^7 \Omega\text{cm}$ ）を用いた。基板の化学洗浄および熱表面清浄化を行った後、分子線エピタキシー法により n 型 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜（膜厚: 120~150 nm、ドーパント: Sb）を形成した。GaAs 基板に対して Pseudomorphic にエピタキシャル成長していることを X 線回折 2 次元逆格子マッピング（XRD-2DRSM; 図 1）から確認している。パワーファクタは最大で $\sim 30 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @ 室温が得られた。n 型の $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 薄膜で得られた値（ $\sim 25 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ）[K. Kato *et al.*, *Journal of Electronic Materials* **43**, 1733 (2014)]に匹敵する値である。低温での物性計測も進め、100 K 以下の温度において、拡散理論では説明できない熱起電力の増大が認められた。結果として、パワーファクタは最大で $10^3 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に到達した。

4 まとめ

以上、本研究において、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル薄膜においても低温で熱起電力が増大することが明らかとなった。高濃度ドーピングした Ge パルクでは、この増大効果は通常観測されない。薄膜試料でのみ観測されたことから、この理由を探求することが重要であると考えている。

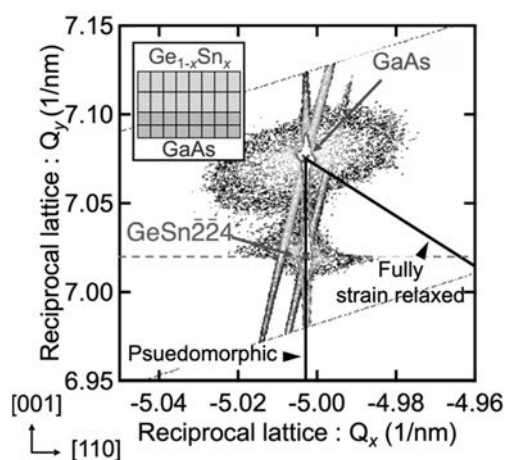


図 1 高抵抗基板上に形成したゲルマニウム薄膜から得られた XRD2 次元逆格子マッピングの一例。

新規ナノコンポジット磁石の探索研究

株式会社 Future Materialz 小林 斉也

1 はじめに

硬質磁石材料は限られた元素の組合せからなる化合物あるいは合金であり、且つ実際に使用されているその数は、AlNiCo、フェライト、SmCo、SmFeN、NdFeB のたった5種類である、この硬質磁石の新メンバーとして、Fe₁₆N₂、L₁₀-FeNi、ε-Fe₂O₃ を迎え入れようとする研究開発が、特に、現在の世界情勢、政治状況、貨物船の問題、元素リスク等より、尖閣問題のときよりも、企業のニーズや期待感が強くなってきている。弊社は独自技術開発により Fe₁₆N₂ の硬質磁石化の開発を進めており、日本国内の複数のモータ企業と連携し、実用化への検討を進めている。一方、弊社は ε-Fe₂O₃ を独自技術によって作製できる。Fe₁₆N₂、ε-Fe₂O₃ それぞれの特性向上検討も行っているが、短期的な視野で事業化をしやすい方法として、これらの新しい材料を組合せることにより、新しい硬質磁石材料を作り上げることも目指している。本探索研究は、この2つの化合物を高圧プレスでナノコンポジット化することで、新しい硬質磁石材料としての特性が得られるかどうかの確認を行った。

2 研究目的

本探索研究では、弊社の独自技術で得られる Fe₁₆N₂、ε-Fe₂O₃ を高圧プレスでナノコンポジット化することが可能かを探った。Fe₁₆N₂ は、磁化は大きい、保磁力は理論上 5kOe が最大値で、保磁力をなんとかしたい。また、ε-Fe₂O₃ は、保磁力は非常に大きい、結晶構造上でキャントや反磁性成分が存在するため、磁化が極めて小さい、という特性上のそれぞれの不満点がある。ナノコンポジット化により、これら中間的な特性が得られると、非常に扱いやすい硬質磁石材料となるので、検討を行った。

3 研究成果

高圧力の発生が可能な東教授が構築してきた超高压加圧法（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、上記2つの材料を 100 : 0 ~ 0 : 100 の重量比で混合した粉末を、4,7GPa でプレスした。4GPa プレス試料の磁化曲線データを図に示す。ナノコンポジット化はうまくできた。混合比により、システムティックに磁気特性が変化していることが分かる。つまり、ε-Fe₂O₃ が増えると磁化は小さいが保磁力が大きくなる傾向、Fe₁₆N₂ が増えると磁化が大きくなる傾向が明らかである、磁化については、組成量により直線的に変化していた。一方、保磁力は Fe₁₆N₂ が増えると一気に小さくなっていった。この「一気に」という部分には実はからくりがある。ε-Fe₂O₃ の結晶密度は 5.12g/cm³、Fe₁₆N₂ のそれは 7.44g/cm³ であり、Fe₁₆N₂ は ε-Fe₂O₃ の 1.45 倍もの密度を持っているので、Fe₁₆N₂ を ε-Fe₂O₃ 100% から増やす組成にすると、実は体積当たりの Fe₁₆N₂ 量は想定以上に増えている。このため「一気に」という感覚のデータとなっている。今後は、ε-Fe₂O₃-rich 組成部分で、重量比を細かく振って、その変化を再度確認する必要がある。

4 ま と め

4GPa, 7GPa において、 Fe_{16}N_2 、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のナノコンポジット化を目指した結果、うまくこれを実現できた。磁化は組成に対して直線的な挙動だったが、保磁力は Fe_{16}N_2 の重量比組成が増えると小さくなってしまった。今後は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 100%組成より徐々に Fe_{16}N_2 を増やす組成域（つまり、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -rich 域）の検討をより詳細に検討する予定である。

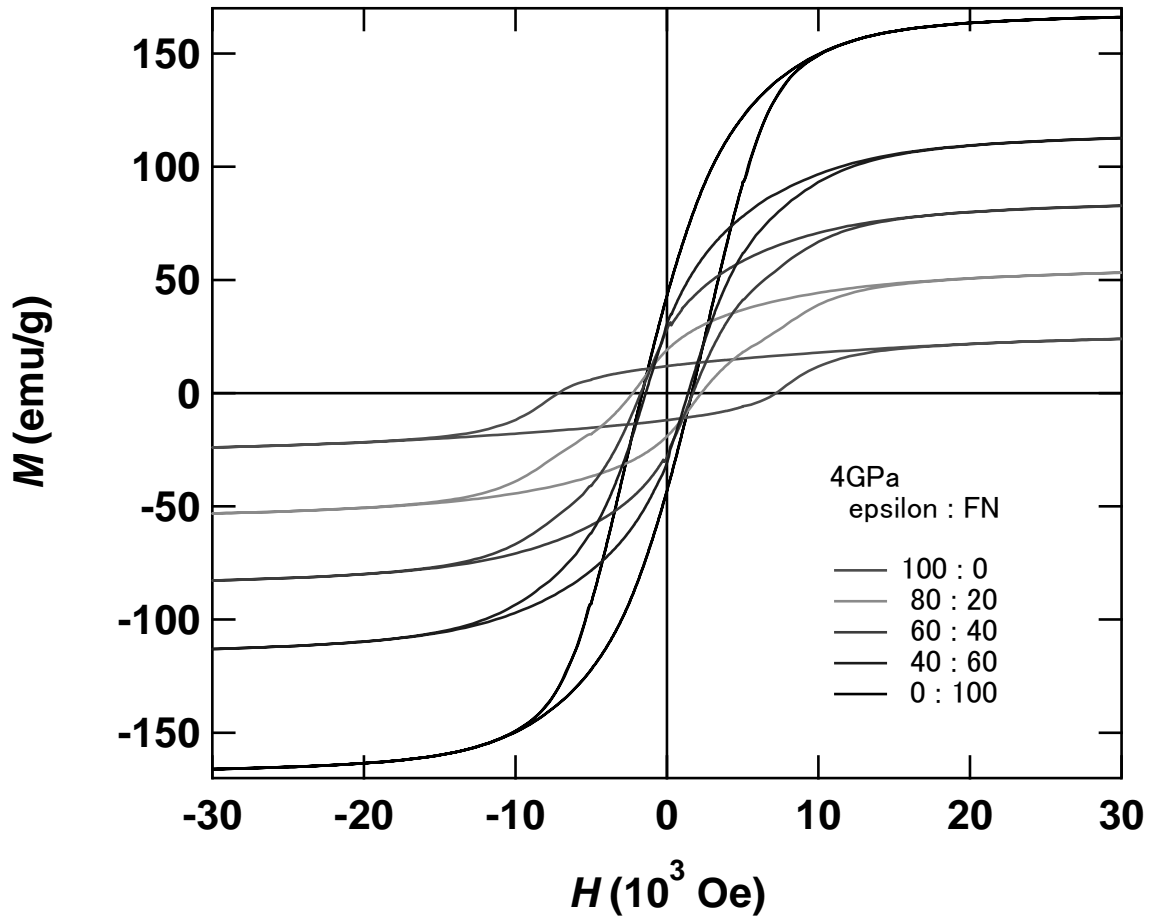


図 各組成での磁気特性評価結果。

透明低光弾性酸化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 齋藤 全

1 はじめに

前年度から続く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。酸化ガラスの光学機能性として、光透過性と屈折率が代表的である。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ガラスが用いられる。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ある。そこで Bi_2O_3 を含む酸化ガラスにおいて、フッ素を添加した可視光で着色しない組成を見出した。

2 研究目的

機械的応力を架された状況でも屈折率の異方性が変化しない低光弾性酸化ガラスは、液晶プロジェクターのディスプレイガラス、レンズ、プリズム、フィルターなどの偏光を利用する光学素子において、偏光を保持できる点で有用である。最近になって、毒性のある鉛などを用いず、可視光で透明性を有し、かつ非常に小さな光弾性定数を有するケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩ガラスが注目されている。申請者らは2017-2019年度にかけて、機械的な応力・圧力がガラスに加わっても屈折率が変わらない酸化ガラス(低光弾性定数ガラス)の組成を相当数明らかにし、さらにフロンティア材料研究所共同利用研究の支援を受けて、非常に小さい光弾性を呈するメカニズムについて、酸化ガラスの短・中距離構造の特徴を抽出している。低光弾性化、耐熱性の観点から偏光制御用光学ガラス素子として用いる鉛フリー、透明性、ゼロ光弾性、かつ電気伝導性酸化ガラスを検討している。上記の光学的特性と電気的特性を有する酸化ガラス材料を探索することを目的とした。

3 研究成果

酸化ビスマス (Bi_2O_3) を高濃度に含有する酸化ガラスの光学透過率、光弾性定数、ヤング率に対するフッ素ドーピングの効果を調査した。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ガラスが用いられる。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。本研究では、高屈折率酸化ガラスとして、 Bi^{3+} を高濃度に含有した酸化ガラスを対象とした。すでに同系ガラスが可視光域で着色する理由を考察しているが、本研究では、フッ素をドーピングすることによって光学透過率が可視域で無色透明性を呈するか、光弾性定数が小さくなるか、さらにヤング率が大きくなるか調査した。その結果、フッ素をドープした可視光透明なガラスでも低光弾性、高屈折率性が保たれることが新たに分かった。振動分光(ラマン散乱および赤外吸収)スペクトルからフッ素の結合に関する知見を取得した。

4 まとめ

フッ素ドープによる光学的特性および機械的特性の変化から、ネットワーク網目構造の一部がフッ素で終端された構造が想定される。特にホウ酸塩ガラスでは、一定割合の BO_3 と BO_4 配位多面体が存在¹し、酸素に置換されたフッ素によってガラスネットワークを終端する構造が存在する。以上、本研究では、振動分光法によってフッ素ドープによる明確な構造変化は見られなかったが、低光弾性定数を有した酸化物ガラスの光学バンドギャップの増加とヤング率の増加を同時に実現する具体的な組成を明らかにした。

縁端距離の違いによる山形鋼筋かい接合部の最大耐力に関する 載荷実験

愛知工業大学 薩川 恵一

1. はじめに

ブレース構造が採用される鉄骨建物においては、筋かいが負担する保有水平耐力に至るまで接合部を破断させないことが求められる。本研究では山形鋼断面の中立軸位置と軸力方向の作用軸位置との面外偏心量に着目し、文献2)で実施していないボルト本数で追加実験を行い、面外偏心量の違いが接合部耐力へ及ぼす影響について検証する。

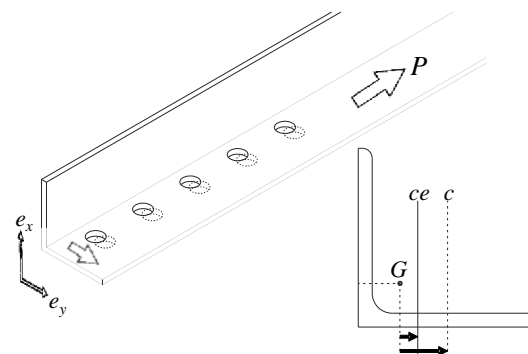


Fig.1 研究概要

2. 実験計画

Fig.1に試験体概要を示す。載荷実験では、図中 e_y 方向の面外偏心量の大きさによる影響を検証する。対象とする偏心量は、山形鋼突出脚側のフィレット部と座金が干渉しないよう可能な限り中立軸位置に近づけた距離(ce)と山形鋼平板部の中央位置まで遠ざけた距離(c)の2種類とした。

Table 1に試験体一覧と載荷実験により得られた最大引張耐力(P_u)と降伏引張耐力(P_y)を示す。昨年度の実験(Phase I²⁾)と本年度の実験(Phase II)を継手長さ順に並べて示す。Phase IIでは偏心量 ce の試験体を9体、偏心量 c の試験体を9体用意した。パラメータは山形鋼断面、ボルト本数(n)、継手長さ(l)、偏心量(ce, c)とした。山形鋼断面はL75×6(M16)、L90×7(M20)の2種類とし、ボルト本数は2本と4本とした。ボルトピッチは文献3)で定められた最小ピッチ、標準ピッチに加えて、Phase Iの試験体と継手長さで比較できるように調節したピッチ長さとした。

Table 2に使用した鋼材の機械的性質を示す。各山形鋼は全て同一ロットとした。ガセットプレートはL90×7において継手長さが280mmを超える試験体のみSM490を使用し、他は全てSS400とした。L75×6において、Phase IIの鋼材はPhase Iと同程度であるが、L90×7の降伏比(Y.R.)は約9%低下している。

Fig.2に載荷概要を示す。試験体は一端のガセ

Table 1 試験体一覧

Specimen	Phase	l [mm]	n	p [mm]	P_u [kN]	P_y [kN]	Specimen	Phase	l [mm]	n	p [mm]	P_u [kN]	P_y [kN]
L75_n2_l40_ce	II	40	2	40	212	132	L75_n2_l40_c	II	40	2	40	180	110
L75_n2_l60_ce				60	236	140	L75_n2_l60_c				60	210	127
L75_n3_l80_ce	I	80	3	40	253	159	L75_n3_l80_c	I	80	3	40	235	142
L75_n3_l120_ce				60	286	177	L75_n3_l120_c				60	265	157
L75_n5_l160_ce				160	304	185	L75_n5_l160_c				160	287	172
L75_n4_l180_ce	II	180	4	60	300	192	L75_n4_l180_c	II	180	4	60	290	181
L75_n3_l240_ce				120	321	202	L75_n3_l240_c				120	310	192
L75_n4_l240_ce	II	240	4	80	307	200	L75_n4_l240_c	II	240	4	80	299	192
L75_n5_l240_ce				60	315	205	L75_n5_l240_c				60	308	198
L75_n5_l480_ce	I	480	5	120	329	219	L75_n5_l480_c	I	480	5	120	321	211
L90_n2_l50_ce				50	299	217	L90_n2_l50_c				50	260	187
L90_n2_l70_ce	II	70	2	70	327	223	L90_n2_l70_c	II	70	2	70	292	204
L90_n3_l100_ce				100	367	248	L90_n3_l100_c				100	339	226
L90_n3_l140_ce	I	140	3	70	406	257	L90_n3_l140_c	I	140	3	70	374	250
L90_n4_l150_ce				50	391	259	L90_n4_l150_c				50	369	246
L90_n5_l200_ce	I	200	5	70	414	265	L90_n5_l200_c	I	200	5	70	416	252
L90_n4_l210_ce				210	414	265	L90_n4_l210_c				210	399	251
L90_n4_l270_ce	II	270	4	90	434	266	L90_n4_l270_c	II	270	4	90	417	262
L90_n3_l280_ce				140	450	275	L90_n3_l280_c				140	435	260
L90_n5_l280_ce	I	280	5	70	453	280	L90_n5_l280_c	I	280	5	70	441	273
L90_n5_l560_ce				140	465	275	L90_n5_l560_c				140	456	267

Table 2 機械的性質

Steel	Grade	Phase	σ_y [N/mm ²]	σ_u [N/mm ²]	Y.R. [%]	ϵ_u [%]	ϵ_y [%]
L75×6		I	321	456	70	21	0.16
		II	326	446	73	21	0.19
L90×7	SS400	I	379	476	80	22	0.22
		II	317	449	71	24	0.20
Gusset Plate	SS400	I	325	445	73	30	0.12
		II	296	439	67	20	0.27
	SM490	I	401	548	73	25	0.39
		II	389	544	72	16	0.45

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試験機に接続した状態で軸方向の引張力を与えることによって実験を行った。載荷は単調載荷で行い、山形鋼ブレースの接合部に亀裂が伸展しヘリあき部が破断するまで行った。

3. 実験結果・考察

Fig. 2にPhase IIで得られた荷重変形関係の一例を示

す。高力ボルト摩擦接合のすべりによる変形進行は除去している。図中の●印は最大引張耐力(P_u)、○印は降伏引張耐力(P_y)を示す。降伏耐力は初期剛性と3mm変形時の接線剛性との交点として算出した。

最大引張耐力 P_u の差に着目して、継手長さが異なる偏心量の等しい試験体を比較する。①、②はそれぞれ継手長さを長くしたことによる耐力の上昇幅である。ceの最大引張耐力 P_u の差①は、cの最大引張耐力 P_u の差②よりも小さくなる。継手長さが短くなると面外偏心量による影響が大きく、一方で継手長さが長くなると面外偏心量による影響が小さくなることわかる。

Fig. 3 に突出脚側のひずみゲージ貼付位置と最大引張耐力到達時のひずみ分布を示す。継手長さが長くなるにつれて、ひずみが突出脚端部に大きく伸展する。面外偏心量の異なる試験体 ce と c を比較すると、突出脚部 0.5h 線上において ce のひずみが c のひずみより大きく伸展していることがわかる。

Fig. 4 に各山形鋼の無次元化した最大引張耐力 (P/P_u) と継手長さの関係を示す。ce の試験体について、各山形鋼サイズの継手長さが短い試験体は P/P_u が大きく上昇する。しかし、継手長さが長くなるにつれて上昇量が徐々に小さくなることを確認できる。一方、標準ピッチでボルト5本相当である継手長さ以降の試験体では、 P/P_u がほとんど上昇しないことがわかる。同一継手長さで面外偏心量の異なる試験体を比較すると、各山形鋼サイズの最小ピッチでボルト2本の試験体では、c の P/P_u は ce より約10%低下している。一方、標準ピッチでボルト5本相当である継手長さ以降の試験体では、c の P/P_u は ce より約5%低下している。継手長さが短いほど面外偏心量による影響を大きく受けるため、 P/P_u の低下が大きく表れたことがわかる。本実験で行った試験体の継手長さより長い場合でも、偏心量による P/P_u の低下はほとんどないと考えられる。

4. まとめ

本研究では面外偏心量に着目し、偏心量の大きさが接合部耐力へ及ぼす影響を追加検証した。継手長さが短いときは面外偏心量の違いは最大引張耐力に大きく影響する。

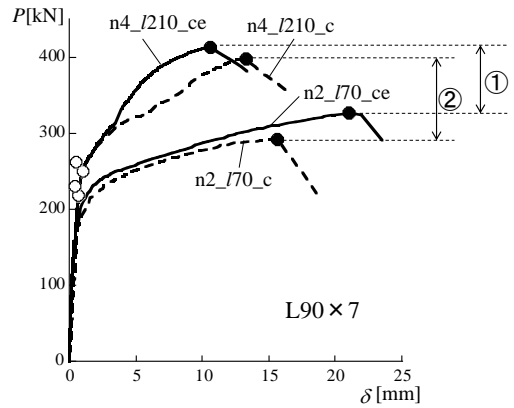


Fig.2 荷重変形関係

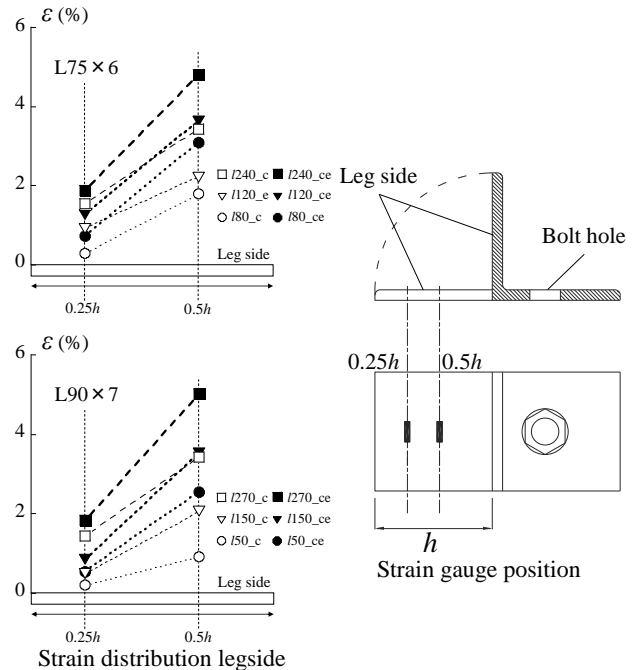


Fig.3 ひずみ分布

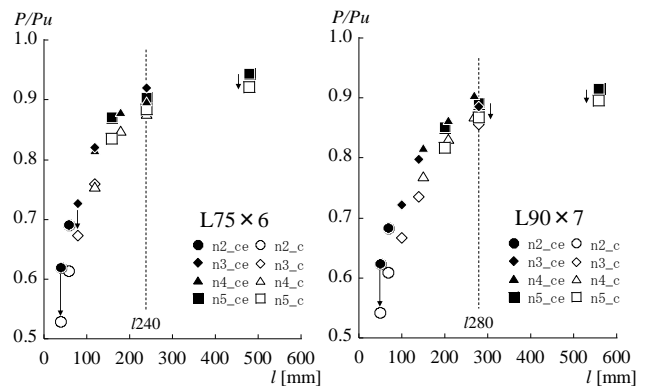


Fig.4 最大引張耐力と継手長さ

(参考文献)

薩川恵一他:高力ボルト接合による山形鋼筋交い接合部耐力に関する荷重実験, 日本建築学会学術講演梗概集, p713~714, 2021.

α -Tiにおける粒界構造と固溶酸素拡散の第一原理計算

大阪大学接合科学研究所 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・高延性を両立させ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な不可欠な酸素原子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．

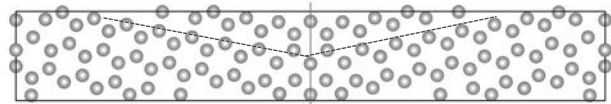


図 1. $\langle 001 \rangle\{120\}$ 界面の安定構造

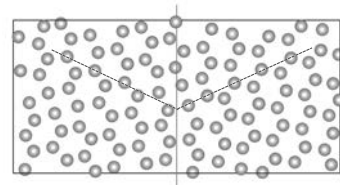


図 2. $\langle 001 \rangle\{140\}$ 界面の安定構造

3 研究成果

結果の一例として，第一原理計算によって得られた $\langle 001 \rangle\{120\}$ および $\langle 001 \rangle\{140\}$ 対称傾角粒界の安定構造を図 1, 2 にそれぞれ示す．得られた界面エネルギーはそれぞれ 0.44 J/m^2 , 0.60 J/m^2 であり，前者の方が低い界面エネルギーを示した．また， $\langle 001 \rangle\{120\}$ は粒界面に対して原子配置が線対称となった構造が安定であったのに対し， $\langle 001 \rangle\{140\}$ は粒界面に対して非線対称な原子配置を有することがわかった．

続いて， α -Ti 中の酸素原子の安定および準安定サイト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 3 に示す．最も低い遷移エネルギーは約 1.9 eV であり，この値は実験報告値とよく一致する．固溶酸素原子は八面体孔サイトから，六面体孔もしくは Non-basal crowdion サイ

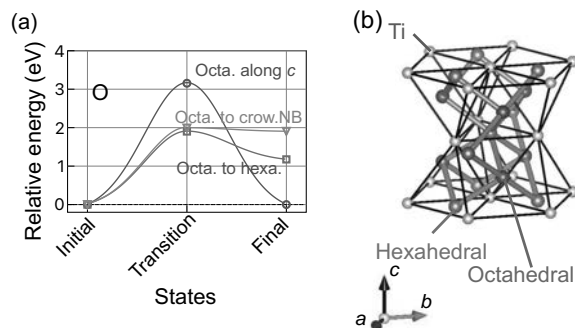


図 3. (a) 酸素原子の各拡散経路でのエネルギーダイアグラム，(b) 酸素原子の最安定拡散経路．

トを經由して長距離拡散することを明らかにした.

4 ま と め

第一原理計算を用いて, α -Ti 結晶粒界の安定な原子構造と, α -Ti 結晶中での酸素原子の拡散機構を明らかにした. 酸素原子の遷移エネルギーは約 1.9 eV であり, 八面体孔サイトから六面体孔もしくは Non-basal crowdion サイトを經由して長距離拡散することを示した.

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、地盤との動的相互作用を考慮した建築物(SRモデル)に対して、同等の応答が得られる基礎固定系建物の減衰定数を抽出する手法として、応答せん断力係数から算出する一致係数を提案し、その一致係数が最大となる際の各種建築物の減衰定数の傾向について、内部粘性減衰を剛性比例型減衰とした場合の検討を行う。さらに、地盤との動的相互作用を考慮した建築物の応答加速度時刻歴を用いて、部分空間法によるシミュレーションにより、固有周期と減衰定数のシステム同定を行い、一致係数が高くなる減衰定数と比較検討し、提案手法の妥当性を検証する。

2 研究方法

検討対象は、その4と同様に上部構造は、5, 7, 10, 15, 20層としたS造とする。各層の階高は3.75m、各層重量は各層同一とし、基礎重量は各層重量の3倍とする。基礎は直接基礎を想定し、基礎の根入れは考慮していない。各層の剛性は、 A_i 分布に基づく外力分布により設定している。

解析モデルは、SRモデルとし、上部構造の履歴特性は線形とした。SRモデルの上部構造の内部粘性減衰は、全モードに対して1%の減衰定数とする。SRばねは、D.G.C理論によりSRモデルの1次固有周期値から剛性と減衰を設定する。地盤のせん断弾性波速度 V_s については、400, 300, 200, 150(m/s)を採用する。

部分空間法によるシミュレーション手順について、まず、SRモデルの時刻歴応答解析を行い、上部構造の全ての質点における加速度応答時刻歴を算出する。次に、入力データを地動加速度時刻歴、出力データを全ての質点の加速度応答時刻歴とした場合、最下階・中間階・最上階の3質点を用いた場合、最上階のみの場合の3ケースについて、部分空間法により基礎固定系モデルにおける等価固有周期ならびに等価減衰定数を同定を行い、比較検討する

なお、入力地震動は、解放工学的基盤上での神戸位相(120秒)、八戸位相(234秒)、乱數位相(120秒)の告示波3波を用いる。また、シミュレーションを行う時間は、各地震動におけるすべての継続時間を対象に行う。

3 研究成果

表1に基礎固定系モデルの一次固有周期 T_0 、地盤のせん断波速度ごとのSRモデルにおける複素固有値解析による一次固有周期ならびに、出力数を変化させたケースにおける各入力地震動に対する部分空間法による等価固有周期をそれぞれ示す。出力データ数が少なくなるにつれ、ばらつきが大きくなることがわかった。また階数が高くなるにつれ、複素固有値解析との差異も大きくなり、同定精度が悪くなる。極端に差異が生じているものは、同定する時間幅などが影響していることが考えられる。

図2(a)~(i)に全出力データを用いた場合、3出力データ、1出力データの場合の部分空間法による等価減衰定数と一致係数が最大値となる時の層数と減衰定数の傾向を示す。図2(a)~(c)に示した全出力データを用いることができれば、階数や地盤のせん断波速度に関わらず、精度よく同定できることがわかった。図2(d)~(f)より、出力数を減らした場合、低層建物においては、ある程度、精度よく推定できていることがわかる。しかしながら、階数が高くなるにつれて、減衰定数を過大評価しており、危険側の傾向になっていることがわかった。さらに、地盤のせん断波速度 V_s が小さくなると、部分空間法による等価減衰定数は、大きく算定されることがわかった。

図2(g)~(i)より、最上階のみのデータを用いた場合、5層の建物は精度よく同定できているが、7層以上の建物になると、減衰定数は大きく算出される結果となった。また、せん断波速度の違いによるばらつきも大きくなることがわかった。さらに、減衰定数の値も、他のケースと比較して、大きな値となっており、過大評価している。

表1 S造におけるSRモデルと基礎固定系モデルの一次固有周期の比較
(a) 全出力データを用いた場合

層	T_0 (s)	$V_s = 400\text{m/s}$				$V_s = 300\text{m/s}$				$V_s = 200\text{m/s}$				$V_s = 150\text{m/s}$			
		複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法		
			告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数
5	0.563	0.572	0.572	0.572	0.572	0.578	0.578	0.578	0.578	0.595	0.593	0.593	0.593	0.614	0.610	0.611	0.610
7	0.788	0.799	0.799	0.799	0.799	0.807	0.807	0.807	0.807	0.831	0.829	0.828	0.829	0.863	0.858	0.856	0.859
10	1.125	1.140	1.140	1.140	1.140	1.152	1.152	1.152	1.152	1.186	1.185	1.185	1.186	1.235	1.232	1.230	1.233
15	1.688	1.713	1.714	1.714	1.713	1.733	1.733	1.733	1.733	1.790	1.790	1.790	1.790	1.870	1.868	1.869	1.867
20	2.250	2.290	2.289	2.289	2.289	2.320	2.320	2.320	2.320	2.408	2.405	2.407	2.407	2.527	2.524	2.527	2.527

(b) 3出力データ(最下階・中間階・最上階)を用いた場合

層	T_0 (s)	$V_s = 400\text{m/s}$				$V_s = 300\text{m/s}$				$V_s = 200\text{m/s}$				$V_s = 150\text{m/s}$			
		複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法		
			告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数
5	0.563	0.572	0.572	0.572	0.572	0.578	0.578	0.578	0.578	0.595	0.594	0.594	0.594	0.614	0.611	0.611	0.609
7	0.788	0.799	0.802	0.802	0.799	0.807	0.809	0.810	0.808	0.831	0.835	0.831	0.833	0.863	0.868	0.853	0.862
10	1.125	1.140	1.140	1.140	1.140	1.152	1.152	1.152	1.152	1.186	1.186	1.186	1.186	1.235	1.233	1.233	1.233
15	1.688	1.713	1.731	1.733	1.787	1.733	1.750	1.756	1.770	1.790	1.810	1.818	1.830	1.870	1.889	1.890	1.987
20	2.250	2.290	0.800	1.292	0.831	2.320	0.791	1.417	0.835	2.408	0.781	1.245	0.870	2.527	0.762	0.964	0.828

(c) 1出力データ(最上階)のみを用いた場合

層	T_0 (s)	$V_s = 400\text{m/s}$				$V_s = 300\text{m/s}$				$V_s = 200\text{m/s}$				$V_s = 150\text{m/s}$			
		複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法			複素 固有値	部分空間法		
			告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数		告示神戸	告示八戸	告示乱数
5	0.563	0.572	0.574	0.572	0.572	0.578	0.563	0.579	0.569	0.595	0.598	0.595	0.595	0.614	0.625	0.613	0.615
7	0.788	0.799	0.538	0.765	0.813	0.807	0.766	0.769	0.790	0.831	0.449	0.763	0.771	0.863	0.788	0.741	0.778
10	1.125	1.140	0.730	1.116	1.079	1.152	0.771	0.957	1.052	1.186	1.035	0.825	1.049	1.235	0.881	0.766	0.761
15	1.688	1.713	0.678	1.177	1.028	1.733	1.141	1.214	0.689	1.790	0.655	1.210	1.261	1.870	0.681	0.690	0.691
20	2.250	2.290	0.599	0.783	1.091	2.320	0.408	2.331	0.794	2.408	0.676	2.176	1.721	2.527	0.527	1.844	0.801

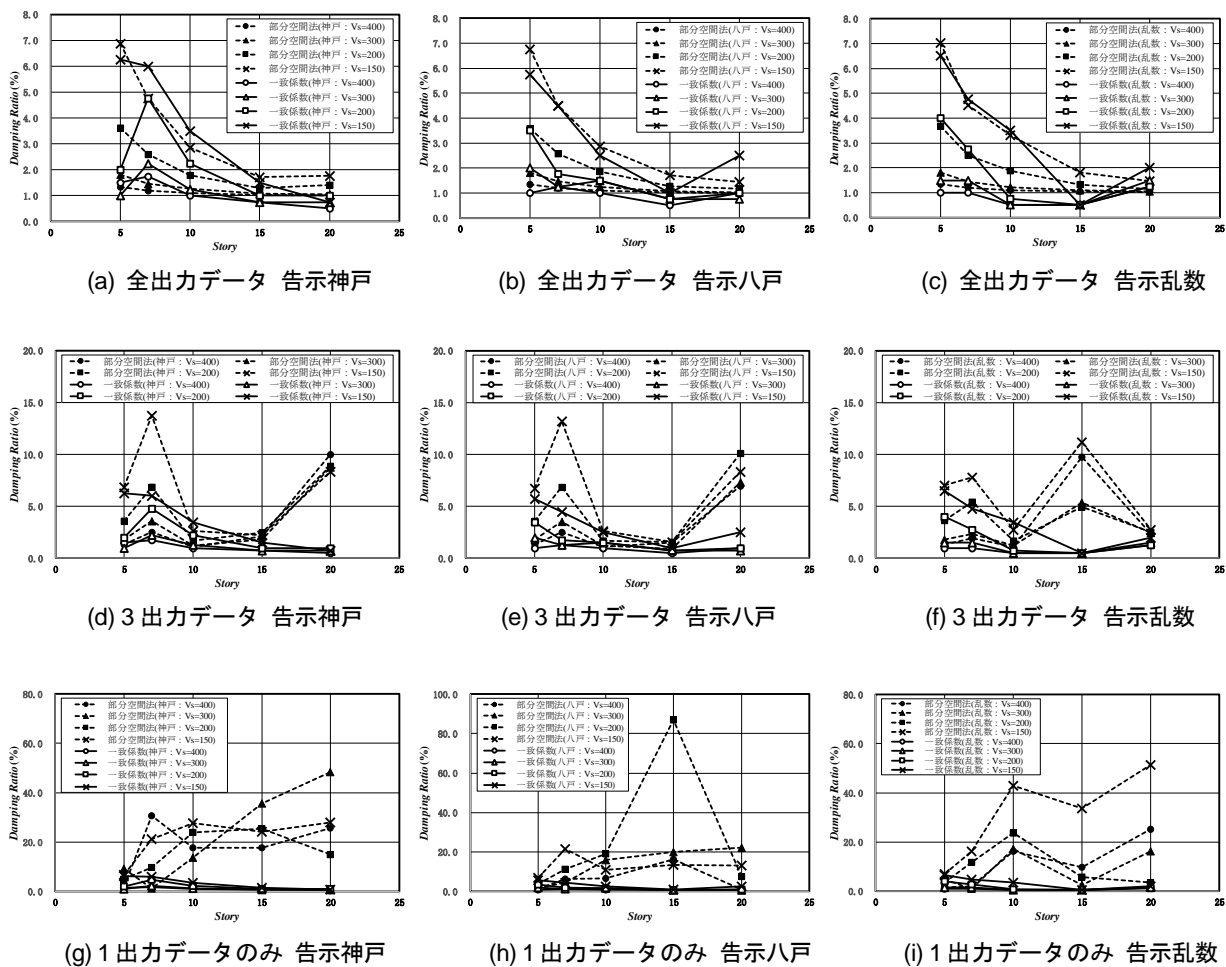


図2 部分空間法と一致係数が最大となる減衰定数の比

4 まとめ

本研究では、S造の建築物を対象に、一部の出力を用いた場合における部分空間法による等価固有周期と等価減衰定数を同定し、全出力に対する推定精度に関する検証を行った。階数が高くなるにつれ、出力数が少ない場合、精度よく同定できなくなるため、階数に応じた適切な出力数を検討する必要がある。また、今回は、全時間を対象として実施したが、今後は、どれくらいの時間幅で同定すれば、精度よくできるかなどについても検討していく必要がある。

参考文献

- 1) 肥田剛典, 永野正行: 部分空間法に基づくシステム同定による建物の固有振動数と減衰定数の推定精度, 日本建築学会構造系論文集, 第79号, pp.923-932, 2014.6.

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変化し制御可能な半導体は現代社会において不可欠な材料であり、従来のシリコンに代表される無機半導体ばかりではなく、柔軟性や軽量性、デザイン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、これらの材料は、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、多くの研究が行われているナノテクノロジー分野が大きく進歩するためには単分子デバイスの構築が非常に重要であり、単分子レベルでの導電性の発現・制御に関する研究・開発が必須となっている。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等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

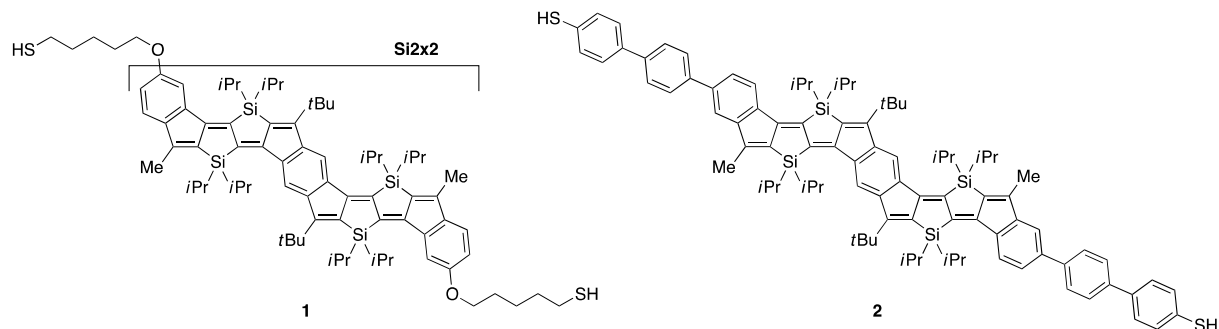
単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、単分子素子として様々な π 共役有機化合物の利用が検討されている。しかしながら、多くの π 共役有機化合物は、空気への曝露や電荷の変化に伴って容易に分解してしまうため、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスの構築には、優れた安定性をもつ π 共役有機化合物の開発・利用が必要である。このような背景のもと、本共同研究では、代表者が近年開発した新しい有機合成の手法を用いて、精密に構造制御された新規高安定性単分子有機材料を創出し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。これまでの検討により、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、母骨格およびリンカーの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** の両端に同一の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、本研究では主に、より剛直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** を合成し、これを用いたデバイスの作製およびその導電性について調査を行った。その結果、ナノギャップ電極間を架橋したデバイスについては今のところ期待通りの成果は得られていないが、電極の片側に分子 **2** が吸着したデバイスが単電子トランジスタとして機能することを見出した。また、以前検討した分子長の短い類縁体と比べて、分子 **2** を用いたデバイスでは、帯電エネルギーが小さくなり、キャパシタンスは大きくなることが明らかとなった。



4 ま と め

今年度の共同研究により、母骨格となる **Si2x2** の両側に同一の剛直なリンカー部位をもつ分子 **2** が単分子デバイスとして機能することを見出したが、当初の目標であるナノギャップ電極間を架橋したデバイスを用いた共鳴トンネル現象の観測には分子構造の改善が必要であることが示唆された。今後は、**Si2x2** とチオール部位との間のリンカーを剛直かつ非対称な化合物群を中心に合成およびデバイス作製の検討を行い、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、有用性の高い架橋型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 高瀬 裕也

1 はじめに

鉄筋コンクリート (RC) 構造物において、プレキャスト (PCa) 構造物や耐震補強構造物では、部材と部材の接合部では、アンカー筋によるダウエル効果や、コンクリート表面の目荒らし (シアキーを含む) による噛み合い作用によって、地震時にせん断応力が伝達する。図-1 に増設スラブを用いた耐震補強のイメージを示す。同図のように、既存部材と新設部材が偏心している場合には、接合は、引張軸力や圧縮軸力を受けながらせん断力に抵抗しなければならない。また、PCa 構造物や耐震補強構造物において、様々なアンカー筋 (つまり、先付けアンカー/あと施工アンカー、金属系アンカー/接着系アンカー、有機系アンカー/無機系アンカーなど) が使用されている。

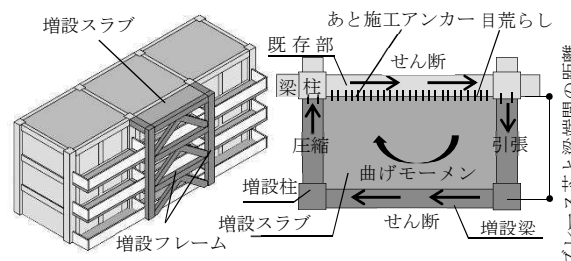


図-1 増設スラブを用いた耐震補強のイメージ

同図のように、既存部材と新設部材が偏心している場合には、接合は、引張軸力や圧縮軸力を受けながらせん断力に抵抗しなければならない。また、PCa 構造物や耐震補強構造物において、様々なアンカー筋 (つまり、先付けアンカー/あと施工アンカー、金属系アンカー/接着系アンカー、有機系アンカー/無機系アンカーなど) が使用されている。

2 研究目的

前1項で述べたように、RC 構造物には様々なアンカー筋が用いられているが、これらを統一的に評価可能なせん断耐力式や力学挙動を評価するモデルは提案されていない。同様に、複雑な組み合わせ応力を受ける場合の評価も重要となる。2019年度および2020年度において、定着部の付着強度を考慮したアンカー筋のダウエルモデルを提案した。そこで本研究では、目荒らしとあと施工アンカーを併用した接合部に組み合わせ応力を与え、この実験結果を評価可能な力学モデルの提案を目的とする。

3 研究成果

3.1 実験概要

図-2と3に、本実験で使用する試験体の形状と、試験体製作時の状況をそれぞれ示す。また、写真-1に加力時の状況を示す。本試験体は、図-2に示すように、440mm×460mm×250mmのコンクリートブロック (RC 梁を模擬) と、グラウトによる間接接合部で構成される。この両者が接着系あと施工アンカーと目荒らしによって接合される。図-2(a)に示すように、ハンマーで目荒らしを設け、同図(b)の通り、画像解析を用いて、凹凸の水平投影面積が目標となる値に近づくよう調整しながら施工する。

表-1に試験体パラメータを示す。実験パラメータは軸応力、目荒らし面積比、アンカー筋軸部径であり、試験体数は全34体である。軸応力として、圧縮応力を与える場合は -0.48 N/mm^2 、引張応力を与える場合は、アンカー筋の降伏強度に対し、およそ1/3、2/3となる引張力を与えた。 r_{rc} は接合面積 (375×200 mm²) に対する凹凸面の比率である。また、写真-1に示す加力装置により接合面に所定の軸応力を一定

表-1 試験体パラメータ

f_c	20.1 ~ 23.0 N/mm ²
r_N	0.00 ~ 0.66
σ_0	-0.48 N/mm ²
r_{rc}	0.1, 0.2, 0.3
d_a	13, 16, 19 mm

f_c : コンクリート圧縮強度, r_N : 引張応力比, σ_0 : 圧縮応力, r_{rc} : 目荒らし面積比, d_a : アンカー筋軸部径

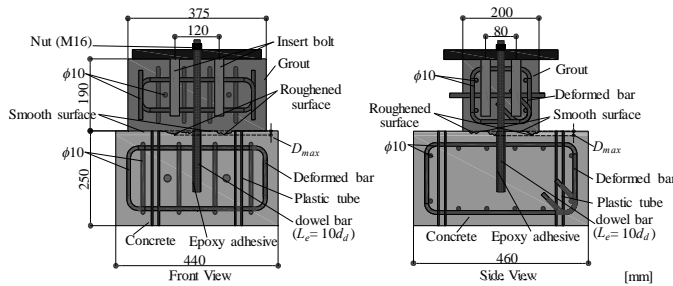


図-2 試験体形状



写真-1 加力時の状況

に作用させつつ，増設側が平行に変位するように自動制御し，正負交番繰り返しの強制せん断変位を与える。

3.2 目荒らしのせん断強度の評価

続いて，実験結果の荷重－変形曲線のモデル化について記述する。なお，本稿の紙幅に制約があることから，詳細は文献 2) を参照されたい。

図-4 に，せん断強度式の概念図を示す。本研究では，電動ハンマーによる凹凸を円錐形状に仮定し，最大せん断応力が凹凸の鉛直投影面積に相関するものとして，以下の強度式を提案する。

$$\tau_{rc} = \left(\frac{r_c D_{max}}{\sqrt{50\pi}} f_c^{0.4} + 0.5 \right) (1 - 0.85c) \quad (1)$$

ここに， τ_{rc} は最大せん断応力度， D_{max} は凹凸の最大深さで，本実験では 10 mm としている。 c は軸応力を表す記号で， σ_0 または r_N の値である。

3.2 力学挙動を再現するモデルの提案

図-5 に繰り返し則を示す。本モデルは，式(1)の最大応力点に Saenz モデルを応用した包絡線²⁾，これに図-5 に示す繰り返し則を導入することで構成される。このモデルと，ダウエルモデル¹⁾を組み合わせ，本実験結果を再現する。

図-6 と 7 に解析値と実験値のエネルギー吸収量と，荷重－変位関係の一例をそれぞれ示す。図-6 のエネルギー吸収量は，サイクル毎の荷重－変位曲線で囲まれ

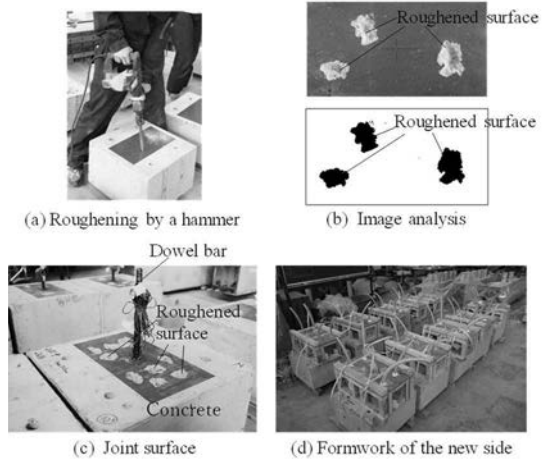


図-3 試験体の製作状況

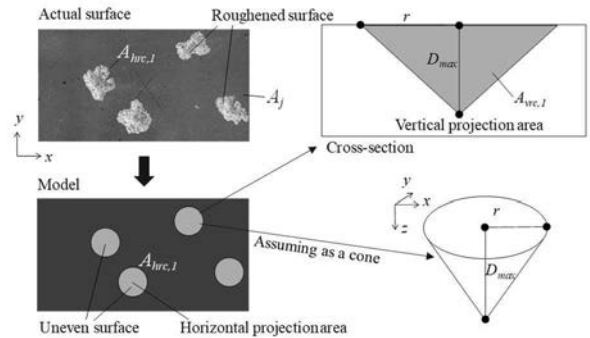


図-4 目荒らし面のせん断強度評価

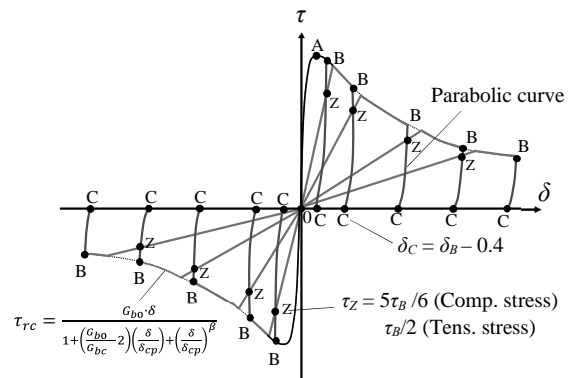


図-5 目荒らし面の繰り返し則

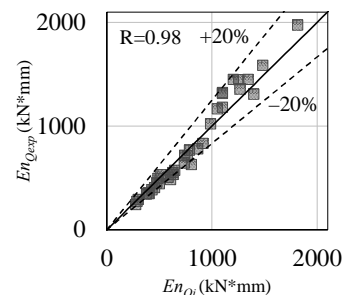


図-6 エネルギー吸収量

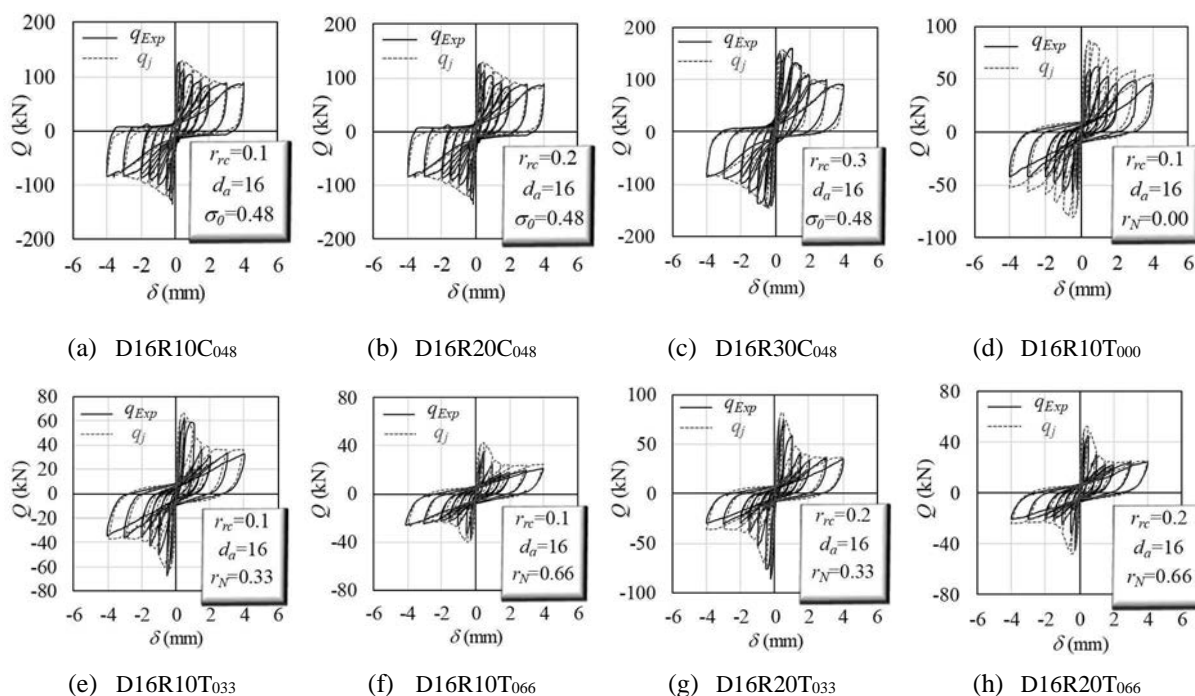


図-7 荷重－変位関係の例 (D16 のアンカー筋による試験体) : 試験体名は, アンカー筋径, 目荒らし面積比 (%), 軸応力 (C が圧縮, T が引張り) とその値で構成されている。

る面積を累積したものであり, 縦軸が実験値, 横軸が解析モデルによるエネルギー吸収量である。同図から理解されるよう, 本提案モデルは, およそ $\pm 20\%$ の範囲で実験値のエネルギー吸収量を評価できている。また, 図-7 を観察すると, (d)の試験体のように一部の試験体で, ピーク荷重や軟化挙動を適切に捉えられていないが, 除荷曲線や再載荷曲線も含め, 全体的には良好に実験結果を再現できていると判断される。

4 ま と め

本研究により得られた知見を, 以下に列記する。

- 1) 目荒らし面が引張軸応力を受ける場合であっても, あと施工アンカーと併用することで, せん断力にも抵抗できることが, 実験的に明らかになった。
- 2) 目荒らしの凹凸を三角錐形状に仮定した耐力式を提案し, これを用いた包絡曲線モデル, さらに繰り返し則を提案した。提案モデルにより, 組み合わせ応力下の挙動を概ね良好に評価できた。

謝辞

本研究の実施に際し, 令和3年度室蘭工業大学大学院修士2年・松永健也君, 山田太蔵君に多大なるご協力を頂きました。ここに, 深い謝意を表します。

参考文献

- 1) Matsunaga, K., Takase, Y. and Abe, T.: Modeling of dowel action for cast-in and post-installed anchors considering bond property, Engineering Structures, Vol.245, Article Number:112773, 2021.10
- 2) 山田太蔵, 高瀬裕也, 阿部隆英: 目荒らしとあと施工アンカーを併用した耐震補強接合部の組み合わせ応力下における力学挙動, コンクリート工学論文集, Vol. 33, pp.33-42, 2022.5 (掲載決定)

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

持続可能な社会の実現に向け、化石資源の高効率利用がこれまで以上に注目されている。中でもメタンを主成分とする天然ガスは埋蔵量が石油に比べて数倍大きく、その高付加価値化学原料への高効率転換が望まれる。メタンの転換方法として広く研究されてきたものに間接転換法が挙げられるが、この経路はまずメタンの水蒸気改質や部分酸化反応により合成ガスを製造し、そこからメタノール製造およびフィッシャー・トロプシュ反応によりガソリンなど高炭素数炭化水素の製造を狙うものである。

これに対して直接転換反応であるメタンの酸化カップリング反応 (oxidative coupling of methane; OCM) においては一段階でメタンからエチレンなど C₂+ を生成するプロセスであり、そのプロセス段数の少なさから比較的 low コストを実現しうるものとして注目されている。しかしながら、高効率・選択的にメタンを転換しうる触媒の開発が課題となっている。目的生成物である C₂+炭化水素は原料であるメタンより一般に反応性が高く、その逐次反応の抑制と課題なる。また反応が酸化雰囲気で行進するため、系内の炭化水素が一酸化炭素および二酸化炭素などの CO_x 種へと転換され得る (図 1)。こうした逐次反応・副反応に起因し、OCM においては目的生成物を高収率で得ることがこれまで非常に困難と考えられてきた。

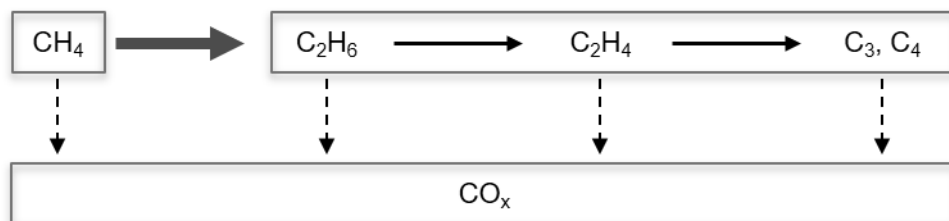


図 1 OCM 反応のネットワーク

2 研究目的

当研究室では高い C₂+ 選択率を持つ Na₂WO₄ や K₂WO₄ などのアルカリ金属塩触媒を中心に研究を行っている。これまで、水と酸素が共存する環境において、これらの触媒上で反応性の高い OH ラジカルが生成しメタンを活性化することが、高い C₂+ 選択性に寄与することを速度論解析や In-situ 分光法により明らかにしてきた。今回、アルカリ金属カチオンが持つ機能を明らかにするため、リン酸塩など様々なアニオンを含む新規 OCM 触媒の開拓を行った。

3 研究成果

図 2 に様々なアニオンを含むカリウム塩の OCM 触媒活性を示す。ほぼ全ての触媒で水蒸気を添加した条件にて、反応速度および C₂ 選択性が向上することが分かった。これはタングステン酸塩で報告

してきたように、水と酸素から反応性の高い OH ラジカルが生成し、気相中にてメタン分子の安定な C-H 結合を切断していることによると考えられる。タングステン酸が活性サイトと議論する文献も多いが、特にリン酸塩でもタングステン酸塩と同等の選択性が得られたことから、アルカリ金属カチオンが酸化反応の中心的な役割を担っている可能性が示唆される。

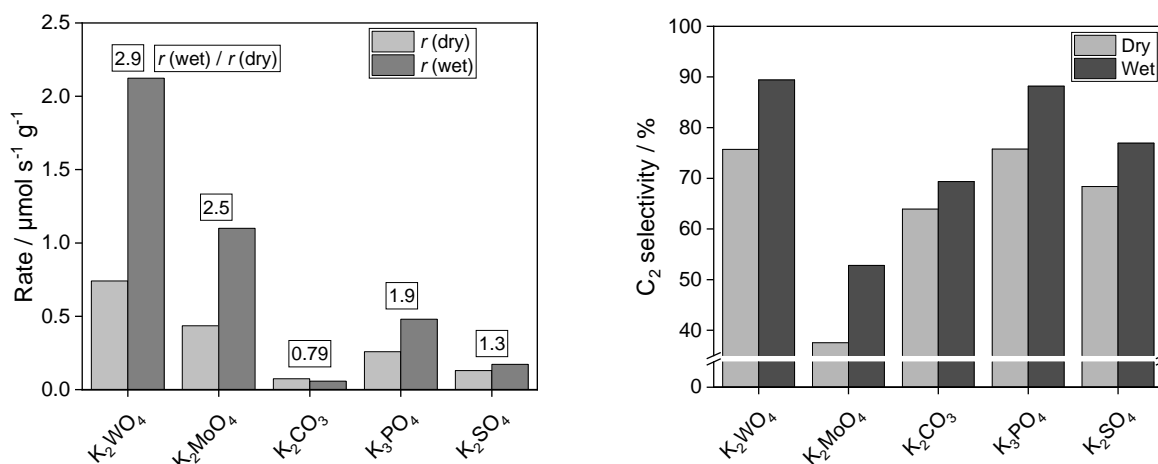


図2 様々なアニオン含むカリウム塩 5 wt%を SiO₂に担持した触媒 (200 mg)の活性評価。メタン分圧 10 kPa、酸素分圧 1.7 kPa、水蒸気分圧 0または 1.7 kPa (Ar バランス)、850 °C。全流量 30 – 150 mL/min で実験を行い、反応速度と C₂ 選択率はメタン転化率 1%での値を見積もった。

また、新たな触媒としてセシウム塩についても検討を行った。図3に示すように、カリウム塩と同様に、水蒸気共存条件で反応速度と C₂ 選択性が向上することから、セシウム塩でも OH ラジカルを用いたメタンの活性化が起きていると考えられる。また、Cs を過剰量加えた触媒では C₂ 選択性がさらに向上した。量論比の触媒では表面に露出した W-O-W の架橋構造を持つポリタングステン酸がメタンから CO_x への酸化に寄与している可能性が考えられ、表面のアルカリ金属カチオンがメタンの選択的な酸化に重要な働きをしていることが示唆される。紙面の都合上ここでは割愛するが、K₂MoO₄ でも同様にアルカリ金属カチオンを過剰量加えることで、C₂ 選択性が向上する傾向が確認された。

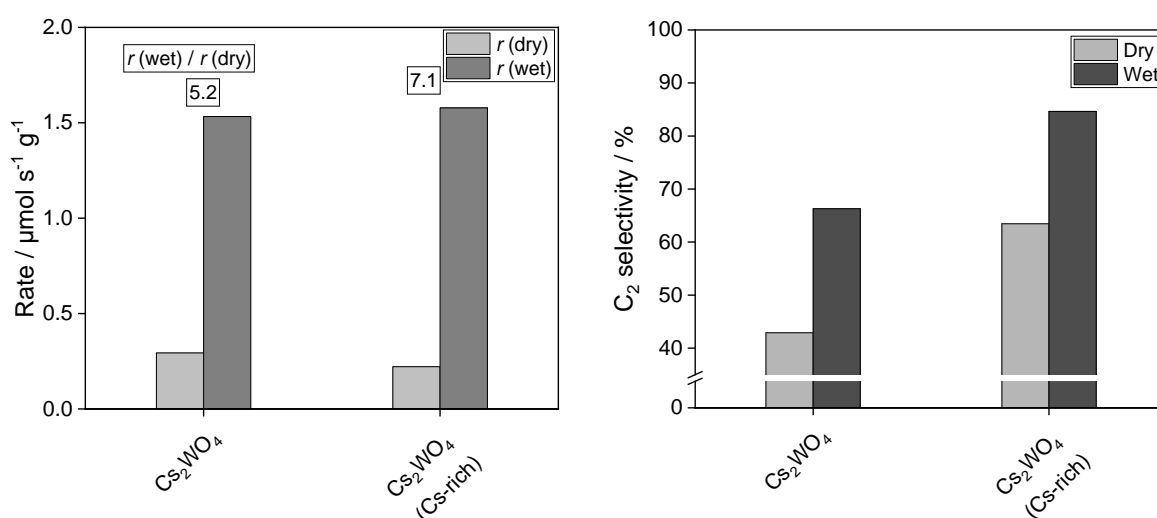


図3 CsWO₄ 5 wt%を SiO₂に担持した触媒、さらに CsNO₃ 1 wt%を追加で担持した触媒 (100 mg)

の活性評価。メタン分圧 10 kPa、酸素分圧 1.7 kPa、水蒸気分圧 0 または 1.7 kPa (Ar バランス)、全流量 30–150 mL/min、800 °C。全流量 30–150 mL/min で実験を行い、反応速度と C₂ 選択率はメタン転化率 1 % での値を見積もった。

4 ま と め

本研究では様々なアルカリ金属塩触媒を用いて OCM 反応を行った。ほぼ全ての触媒において水蒸気共存条件にて反応速度と選択性が向上する傾向が見られ、アルカリ金属カチオンが OH ラジカルを生成するユニバーサルな機能が明らかになった。今後は In-situ 分光法などを用いて、触媒表面の活性種を明らかにしていく。

材料組織型負熱膨張材料における構造と負熱膨張機能の相関解明

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。負熱膨張材料に関しては、近年、とりわけこの10年で多くの新規材料が報告されるなど、研究が活発化しているが、より高機能の新規材料創出のため、探索や改良が続いている。本研究では、研究代表者が開発したルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 やバナジウム酸化物 $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_7$ などについて、かねてより指摘されている負熱膨張と構造の相関を検証するとともに、新規材料の探索を行う。

2 研究目的

ルテニウム酸化物やバナジウム酸化物は、結晶粒の異方的な熱変形と空隙とからなる材料組織効果により巨大な負熱膨張を示す。この材料組織効果は、メカニズム的にも物質的にも極めて限定されている負熱膨張材料の、新しい有力な開発指針として注目されている[1]。

このメカニズムによる負熱膨張の大きな特徴は、結晶学的なユニット・セル自体が負熱膨張を示さずとも、バルク体として負熱膨張を発現し得ることである。この観点から、我々は Ti_2O_3 に着目した。 Ti_2O_3 は、コランダム構造 $R3(-)c$ をとり、400–600 K の温度範囲で、温度の上昇とともにブロードな絶縁体-金属転移 (Mott-Hubbard 転移) を生じる[2]。その際、結晶構造は維持されるものの、結晶学的パラメータには大きな変化があり、温度上昇とともに c 軸は膨張し ($\Delta c/c \sim 1.8\%$)、 a 軸は収縮 ($\Delta a/a \sim -0.6\%$) する。我々は、このような大きなユニット・セルの異方的熱変形が、 Ti_2O_3 セラミック体において大きな負熱膨張を発現することを見出した[3]。

3 研究成果

図1には、100–700 K の温度域において昇温過程で測定された $\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Nb, Ta) 焼結体の線熱膨張 $\Delta L/L$ の結果を示す。100–310 K では熱膨張はゼロに近く、310 K を超えるあたりから、大きな負の熱膨張を示すようになる。負熱膨張は 460 K 付近で最大となり、およそ 580 K 程度まで続く。それを超えると正の熱膨張となる。310–580 K の温度域では、 $\alpha = -12$ ppm/K、体積変化総量 $\Delta V/V = -0.99\%$ の大きな負熱膨張となった。Nb、Ta ドーパントとも、負熱膨張に関する体積変化総量 $\Delta V/V$ を大きくしており、 $\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ では 295–570 K で $\Delta V/V = -1.25\%$ ($\alpha = -14$ ppm/K)、 $\text{Ti}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ では 340–610 K で $\Delta V/V = -1.15\%$ ($\alpha = -15$ ppm/K) の負熱膨張を示した。とりわけ、Nb 置換体では動作温度域が低温域に移動して室温域もカバーすることとなり、動作温度域の点でも実用機能が向上している。

次に、このバルク体での大きな負熱膨張が観測された温度域で、結晶学的な熱膨張を議論するために、放射光 x 線回折の実験を行った。Rietveld 解析の結果、300 K、600 K とも、corundum 構造 ($R3(-)c$) に結晶化しているとして十分な精度で解析できた。その解析から見積もった結晶学的パラメータを図2

にまとめる。参考のため、過去の構造解析の結果[4]を合わせて示す。ここでの検証により、結晶学的には、過去の結果を再現していることが確かめられる。すなわち、 a 軸は 400 K から 600 K の間で温度上昇に伴い減少するのに対して、 c 軸では前温度域で温度の上昇とともに増加する。この温度域は、過去の研究で、本系が「緩やかに」絶縁体から金属へ転移する温度域に対応する。

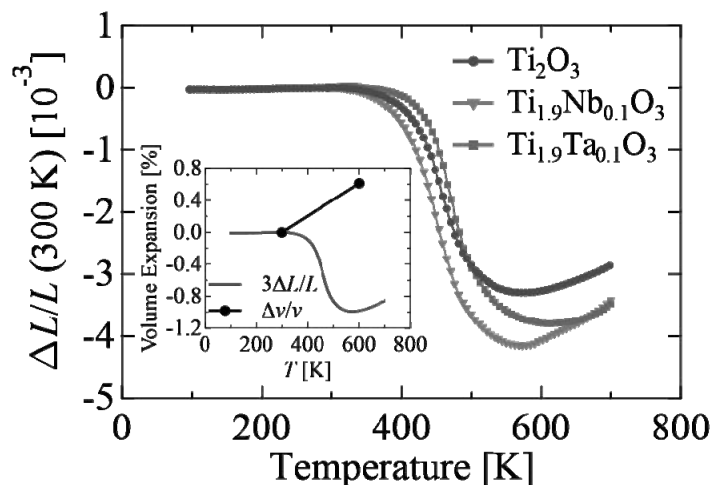


図 1 $\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Nb, Ta) 焼結体の線熱膨張 $\Delta L/L$. 基準温度: 300 K. 昇温過程で測定された.

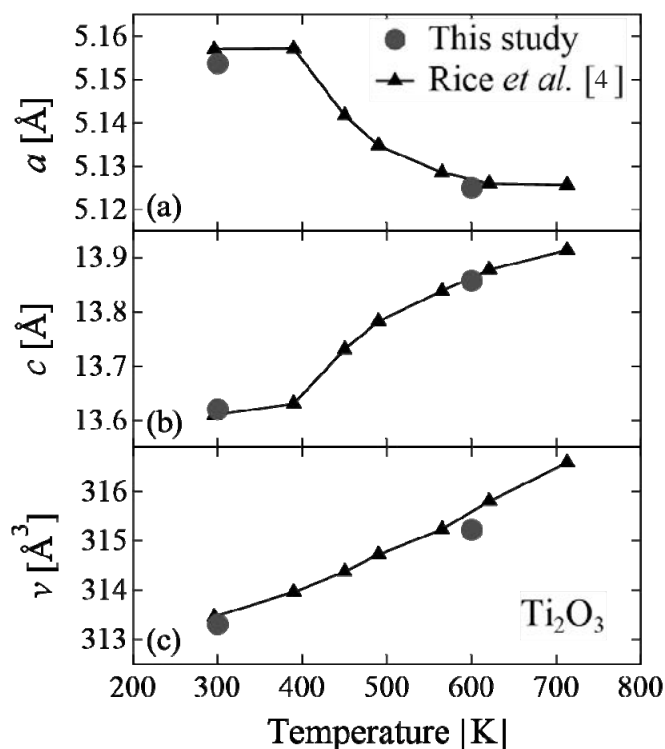


図 2 放射光 x 線回折実験の Rietveld 解析から求められた Ti_2O_3 の格子定数 (a, c) とユニット・セル体積 (v) の温度依存性. 参照のため、過去の結果[4]と比較する.

重要な点は、結晶学的なユニット・セルは測定された全温度域で正の熱膨張をしていることである。図 1 挿入図には、膨張計で得られた体膨張と、放射光 XRD の実験から見積もったユニット・セルの体

膨張を比較する。両者の違いは顕著である。図 1 に示された膨張計によるバルク体の負熱膨張は、温度域の一致から、この絶縁体-金属転移に対応するものであると考えられるが、それはユニット・セルの負熱膨張に由来しない。この温度域で、ユニット・セルが顕著な異方的熱変形をすることを考えると、膨張計で得られた負熱膨張は、 β -*eucryptite* や Ca_2RuO_4 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ で見られる材料組織効果による負熱膨張であると解釈される。同様の効果を示す他の負熱膨張材料の多くが、ユニット・セル自体も弱いながらも負熱膨張を示すのとは対照的に、 Ti_2O_3 ではユニット・セルは、明瞭な正の熱膨張を示すことが大きな特徴と言える。

過去の一連の研究で、バルクの負熱膨張を決めるマイクロ因子がユニット・セルの異方的熱変形の度合いであることが検討されている。 Ti_2O_3 のバルク体で大きな負熱膨張が発現したことは、ユニット・セルの異方的熱変形の効果が十分大きければ、ユニット・セルが正の熱膨張を示しても、バルク体としては負の熱膨張が実現可能であることを示している。

そのような材料組織型の負熱膨張を実現するユニット・セルの異方的熱変形の起源については、この共同利用研究を通じて Ca_2RuO_4 に関して詳細に調べられ、Ru 4*d* 電子の軌道自由度が深く関係していることを明らかにした[5]。 Ti_2O_3 について言えば、Nb 置換により負熱膨張の動作温度が低下している点が示唆的である。これは絶縁体-金属転移の温度が低下していることを示唆するものであり、Nb の置換は電子状態にまで影響を与えていると考えられる。 Ti^{3+} の化合物においても、 Ca_2RuO_4 同様、3*d* 電子の軌道自由度による特異な電子状態が期待される。本研究の結果は、Ti 3*d* 電子が織りなす特異な量子状態の物理[6]について重要な示唆を与えている。

4 ま と め

Ti_2O_3 セラミック体は、結晶学的ユニット・セル自体は正の熱膨張を示すにもかかわらず、ユニット・セルの異方的な熱変形と空隙からなる材料組織効果により、バルク体が巨大な負熱膨張を示す。 Ti_2O_3 系のセラミックスは、コストや環境負荷の点で優れ、また、他の巨大負熱膨張材料ではカバーしにくい 600 K 程度の高温度域を動作温度域に含むことから、発熱を伴う電子デバイスや光学機器のサーマル・マネジメントに効果を発揮する熱膨張抑制剤として期待できる。

[1] K. Takenaka, *Front. Chem.* **6**, 267 (2018).

[2] F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).

[3] Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 171901 (2021).

[4] C. E. Rice and W. R. Robinson, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1355 (1976).

[5] L. Hu, Y. C. Zhu, Y. W. Fang, M. Fukuda, T. Nishikubo, Z. Pan, Y. Sakai, S. Kawaguchi, H. Das, A. Machida, T. Watanuki, S. Mori, K. Takenaka, and M. Azuma, *Chem. Mater.* **33**, 7665 (2021).

[6] M. Uchida, J. Fujioka, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 066406 (2008).

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 PCaPC 柱試験体の既往実験結果を対象に、ボンド PC 部材を対象とした特性点の略算的な評価手法を準用した場合における耐力および変形の評価精度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 部材を対象とした 4 折れ線による評価法について、アンボンド PCaPC 柱部材に適用した場合の精度検証を行った。第一折れ点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(解 3.2.6)式に軸力比の項 $0.33\eta_0$ を追加) を用いて算定された割線剛性により変形を算定した ((1)式)。なお、普通鉄筋有効せい d_r は、一般的な引張鉄筋の配筋位置に相当

する $0.9D$ (D : 全せい) とした。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、圧縮側 PC 鋼材張力増分は 0、引張側 PC 鋼材張力増分は 0 (逆対称曲げ) または竹本式による計算値 (片持ち) として得られる曲げ終局耐力とした。変形は曲げ終局耐力時の曲率が部材端部の塑性ヒンジ長さの区間に生じるとして求められるヒンジ領域の回転による変形とヒンジ部以外の弾性変形の和として算定した ((2) 式)。第四折れ点については、耐力を曲げ終局耐力の 0.8 倍とし、変形は (3) 式により求まる安全限界変形とした。

$$R_y = \frac{M_y}{\alpha_y \cdot K_e}, \quad \alpha_y = (0.043 + 1.64n_r p_t + 0.043a/D + 0.33\eta_0)(d_r/D)^2 \quad (1)$$

ここで、 M_y : 曲げ降伏耐力、 a : せん断スパン、 b : 部材幅、 D : 全せい、 η_0 : 軸力比、 d_r : 普通鉄筋の有効せい (圧着の場合は $0.9D$)、 n_r : 普通鉄筋の実ヤング係数比、 p_t : (普通鉄筋断面積と PC 鋼材の有効断面積 a_{pc} との和) / (bD) 、である。

$$R_u = \frac{(\delta_h + e\delta_u)}{L_a} \quad (2)$$

$$e\delta_u = eR_u(L_a - l_{eq}), \quad eR_u = \frac{e\phi_u(L_a - l_{eq})}{3}, \quad e\phi_u = \frac{M_u}{\alpha_y EI}$$

$$\delta_h = R_h \left(L_a - \frac{l_{eq}}{2} \right), \quad R_h = \phi_u \cdot l_{eq} = \frac{\varepsilon_{cu}}{x_n} \cdot l_{eq}$$

ここで、 δ_h : ヒンジ領域の回転によるたわみ量、 $e\delta_u$: ヒンジ領域外のたわみ量、 L_a : せん断スパン、 l_{eq} : 等価塑性ヒンジ長さ (= D とする)、 $e\phi_u$: ヒンジ領域と非ヒンジ領域との境界における断面曲率、 α_y : 降伏点剛性低下率 ((1) 式による)、 ε_{cu} : コンクリート圧縮限界ひずみ (0.003 とする)、 x_n : 中立軸深さ (曲げ終局耐力時の値とする)、である。

$$R_L = \frac{\xi F \xi w (0.5 - q_{sp+N})}{10} \quad (3)$$

$$q_{sp+N} = \frac{T_{py} + T_{ry} - C_{ry} + N}{bDF_c}, \quad \xi F = 1.4 - \frac{F_c}{100}, \quad \xi w = 1 + \frac{60}{400}(p_w \sigma_{wy} - 0.8)$$

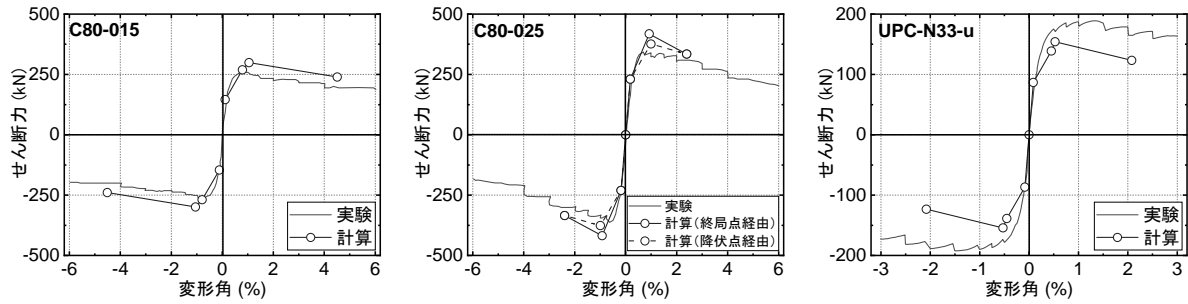
ここで、 T_{py} : 引張側 PC 鋼材の降伏耐力 (N)、 T_{ry} 、 C_{ry} : 引張普通鉄筋および圧縮普通鉄筋の降伏耐力 (N)、 N : 軸力 (N)、 F_c : コンクリート圧縮強度 (N/mm^2)、 p_w : せん断補強筋比、 σ_{wy} : せん断補強筋降伏強度 (N/mm^2)、である。

(2) 各特性点の精度検証

計算結果の例を図 1 に示す。第一折れ点から第二折れ点までの剛性は実験結果と比較的整合した。第三折れ点の部材角が第二折れ点の部材角よりも小さく評価された試験体では、2 点の部材角にほとんど差が無く、第二折れ点をスキップしても実験の包絡線から極端に離れる傾向はなかった。本検討ではカバーコンクリート圧壊を想定した一次ピークの部材角を評価しており、最大耐力がコアコンクリートの圧壊による場合には、拘束筋量の影響の有無を適切に考慮する必要がある。

次に、既往の実験試験体 18 体を対象に各特性点の部材角の評価精度について検討を行った。第二折れ点部材角の実験値 (最大耐力の 90% 時点) と計算値の関係を図 2(a) に示す。逆対称曲げ試験体では全体的に実験値を過大に評価し、ばらつきも大きい結果となったのに対して、片持ち形式の試験体では実験結果を大幅に過小評価した。第三折れ点部材角の実験値と計算値の関係を図 2(b) に示す。実験

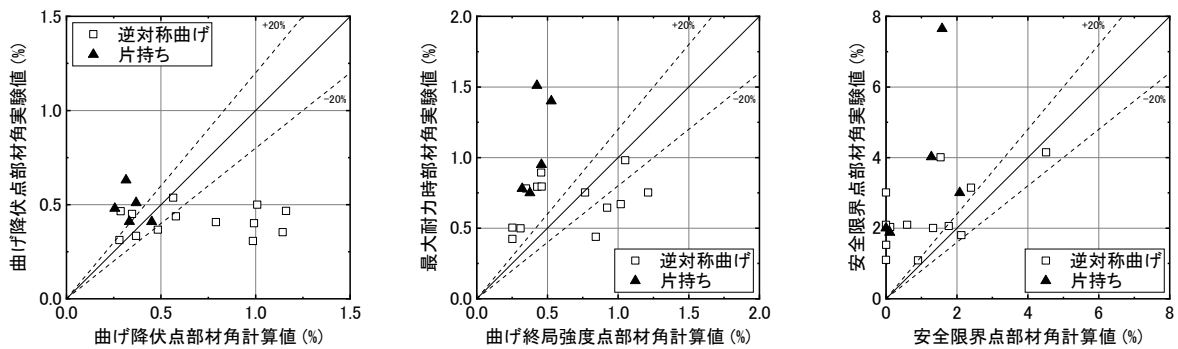
値を全体的に過小評価する傾向がみられ、特に片持ち形式の試験体では大幅に過小評価する結果となった。第四三折れ点部材角の実験値（最大耐力の80%まで低下した時点）と計算値の関係を図3(c)に示す。 $F_c > 140\text{N/mm}^2$ もしくは軸力比とプレストレスレベルの合計が0.5を超える場合には、計算値が負値となるため、図中では0として表示した。図より、一部の逆対称曲げ試験体を除き、全体的に実験値を過小評価する結果となり、更なる検討が必要である。



(a) 逆対称曲げ試験体²⁾

(b) 片持ち試験体³⁾

図1 せん断力-部材角関係



(a) 曲げ降伏強度点 (第二折れ点) (b) 曲げ終局強度点 (第三折れ点) (c) 安全限界点 (第四折れ点)

図2 各特性点部材角の実験値と計算値の比較

4 まとめ

アンボンドPCaPC柱試験体の既往実験結果に、ボンドPC部材を対象とした特性点の略算法を準用した場合における耐力および変形の評価精度について検討を行った。特性点の変形についてはいずれもばらつきがかなり大きくなる結果となった。特に第四折れ点に対応する安全限界点の変形については実験値を大幅に過小評価した。

【謝辞】

本研究は日本建築学会アンボンドPC部材性能WGにおける検討の一環で実施した。ご協力頂いた関係各位に謝意を示す。

【参考文献】

- 1) 日本建築学会：プレ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) 谷昌典ほか：PC鋼材種がPCaPC柱の耐震性能に及ぼす影響に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 33, No. 2, pp. 541-546, 2011
- 3) 大庭正俊ほか：アンボンドプレキャストプレレストコンクリート柱の構造性能に関する実験的研究（その1~3），日本建築学会大会学術講演梗概集，C-2, pp. 769-774, 2018.9

充填ゼオライト型化合物における新規強誘電・圧電材料の開発

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酸素四面体系酸化物、特にシリケート/アルミネート系酸化物に着目し、優れた誘電・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

前年度のプロンティア材料研究所共同利用研究によって申請者らは、アルミネートソーダライト型化合物において BaTiO_3 に匹敵する優れた圧電特性を見出し、新規機能性材料開発における本物質系の高い可能性を示した。しかしながら、本物質系は一部の組成範囲においてリラクサー的な短距離秩序形成を示すが、その領域の精密な物性相図が明らかではない。そこで今年度は、本物質系における機能性材料開発の基礎となる物性相図の精密化に取り組むことを目的とした。

3 研究成果

今年度は、アルミネートソーダライト型化合物 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}[\text{MoO}_4]_2$ および $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}[\text{WO}_4]_2$ の Ca-rich 側組成にフォーカスし、固相反応法による系統的なセラミックス試料の合成、レーザーフラッシュ法を用いた 300K~1000K の温度範囲における熱拡散率測定、そして 300K~700K の温度範囲と $10^2\text{Hz}\sim 10^6\text{Hz}$ の周波数範囲における誘電測定を実施した。それらによって、熱拡散率異常が生じる温度、また誘電異常が生じる温度の周波数依存性を調べた。得られた結果を、特に各々の物質系において短距離秩序形成が生じる組成範囲 ($x = 0.15 - 0.20$) に着目して解析することで、当該物質系における短距離秩序形成の開始温度 (Burns 温度) を同定し、その結果に基づいて物性相図をアップデートした。

4 まとめ

2013 年度より取り組んできたプロンティア材料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を発展的に継続し、アルミネートソーダライト型化合物における新規強誘電・圧電材料開発の基礎となる物性相図のアップデートに取り組み、特に本物質系における短距離秩序形成の情報を組み込んだ詳細な物性相図の作成をすることが出来た。今年度に関しても、コロナ禍の影響によってプ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機能性誘電体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

実建築物の劣化を見ると、塩害や中性化後に生じるコンクリート中の鉄筋腐食による劣化の問題は屋外側で多く報告されている。これは室内は空調により温湿度がコントロールされているのに対して、屋外は直接外部の温湿度環境や雨水の影響を受けているため、壁面の室内外で状況が異なるためである。しかし、これまでのコンクリートの劣化や仕上材等の保護性能を評価する試験としては、特定の劣化要因の強度を高めた、室内外どちらかの要因に特化した試験が採用されてきた。また、暴露環境の温湿度を経時的に変化させる実験や、屋外暴露試験が行われる事もあるが、試験体全体が暴露環境に曝されるために室内外の2方向から同時に作用する温湿度の影響までは考慮できていない。

2 研究目的

建築物のRC壁面の場合、室内外で異なる仕上材が施工されることも多く、コンクリート部材の断面方向での温度と含水率分布は一樣にはならず、かつ環境温湿度の変化に伴い絶えず変化している非定常な状態にある。従来手法では、部材の性能を相対的に比較するためには有効ではあるが、実際の構造物が置かれている状況での耐久性を正しく評価することは非常に難しい。

また、様々な材料と工法が適用される建築物では、促進劣化試験による材料と工法の性能評価法が社会的にも求められている。一方で、建築物の所有者が信頼できるデータを示すことも必要である。

そこで本研究では、より実使用状態に近い室内外を想定した2面暴露の促進劣化試験方法を提案し、内外壁面での中性化の進行の挙動と、その後の鉄筋腐食性状について、外断熱材が温度と含水率に及ぼす影響を考慮した検討を行なった。

3 研究成果

(1) 実験の概要

外断熱RC壁面の概念図を図1(a)に示す。実際の建築物ではこのような壁面に対し、室内外面でそれぞれ異なる温湿度となり、さらにこれが年間・一日を通して変化するような環境に曝されることになる。本研究では、このような壁面の状況を次のようにモデル化して再現した。まず、試験体については断熱材(グラスウール or ポリスチレンそれぞれ4cm厚)と角柱のモルタル(W/C=60%, 10x10x40cm)試験体の2層で構成し、この屋外側環境面となる断熱材が施工された面が1方向に向くように積み上げて配置することで壁面を作製した。なお、異なる試験体間での熱の移動を防ぐため、断熱材で絶縁した。このように試験体を積み上げて作製した壁のそれぞれの面を屋外側と室内側と見立て独立した暴露環境を維持できるように、図1(b)に示すように、壁自体で暴露チャンバー内が2室に区切れるように設置した。両室にはそれぞれ、所定の試験条件に合わせて環境を個別に制御出来るように空調と炭酸ガス濃度制御用設備を設けた。

夏季を想定した実験環境では、特に日射の影響を厳しく受ける屋根面の温度環境を再現するため、

図 1(c) 左に示すように 20℃, 60%R. H. を目標に制御した空調下にて白熱灯 (250W) でモルタルの屋外側暴露面温度が最大で 60℃となるよう、暴露面より 200 mm の位置から照射した。照射は夏季の日照時間を想定して 6 時間とし、その後 18 時間の 20±2℃, 60±5%R. H. 環境への暴露を 1 サイクルとした。冬季を想定した実験環境では、低温履歴を再現するため、図 1(c) 右に示すように低温循環槽からの不凍液 (約-10℃) を 20℃, 60%R. H. を目標に制御した空調下にて循環させた冷却用ホースを試験体暴露面に带状に配置しモルタルの屋外側暴露面温度が 3~5℃程度となるように不凍液を循環させた。

室内側を想定した面は全条件で 20℃, 60%R. H. 一定の環境とした。また、促進中性化試験環境時の炭酸ガス濃度は夏季・冬季、室内外ともに全て 5±0.2%とした。また、比較のため、通常の促進中性化試験と同等となる、室内側を想定したチャンバー内に、モルタル単体の試験体(以降、基準モルタル)を暴露した。

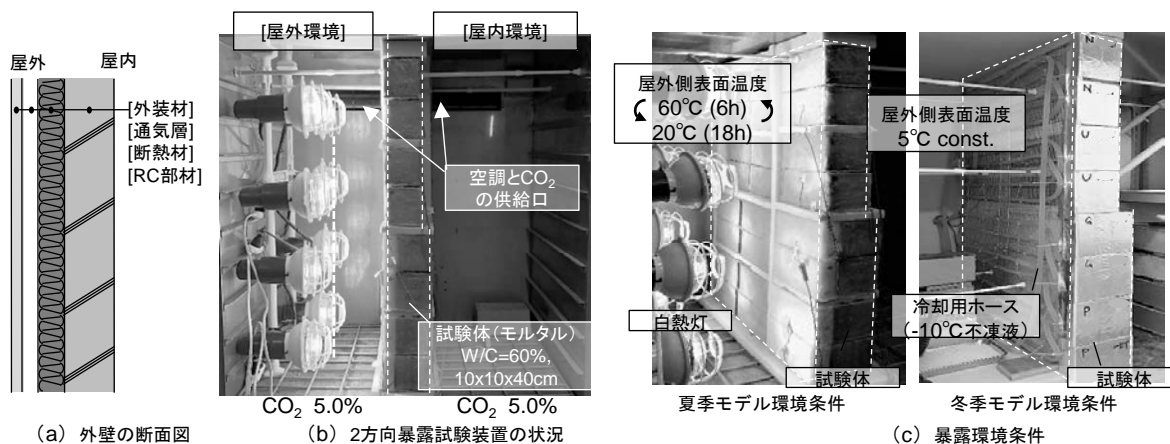


図1 暴露試験装置の概要

(2) 実験結果

夏季と冬季での中性化と鉄筋腐食の進行速度の比率（基準モルタルに対する比）を、室内外でまとめて図 2 に示す。屋外側の結果をみると、基準モルタルと比べ、モルタル単体の試験体では夏季は温度が高くなるため中性化の進行は大きく、冬季には低温となり進行速度は小さくなる。グラスウール外断熱が施工された場合、モルタル単体の試験体と比べ夏季は温度上昇が抑制されるため中性化は抑制される、冬季には温度が高く保たれるため中性化の進行が大きくなった。そのため、単純に夏季と冬季の中性化の比率を合算するとモルタル単体とグラスウール外断熱では同程度の値となった。また、中性化後の鉄筋腐食電流密度についてみると、基準モルタルと比べ、断熱材の有無に関係なく大きな値となっているが、モルタル単体の試験体と比べ外断熱試験体では夏季は温度上昇を抑制し、冬季では結露の発生を防止したため、鉄筋の腐食速度を合算すると外断熱試験体の方が 30%程度低い値となった。ガスバリア性能の低いグラスウール断熱材は、ポリスチレン断熱材のように中性化の進行を抑制効果は低い、鉄筋腐食環境を穏やかにするため、耐久性向上に有効であると考えられる。なお、今回の実験では再現できていないが、屋外側の雨がかりの影響を考慮すると、モルタル単体の場合では雨水の浸透の影響を受け中性化速度は小さくなるが、鉄筋の腐食は加速するものと予想される。

室内側の結果をみると、基準モルタルも含め夏季と冬季の中性化比率を合算した値に大きな差はない。ただし、室内側面は基準モルタルと同様の暴露環境であるが、外断熱による温湿度の変化の影響を受け、室内側も屋外側と同様に、夏季では中性化の進行は小さくなるが、冬季では大きくなった。腐食電流密度は基準モルタルに比べ全ての試験体で、特に夏季環境では室内側でも温度が高くなるため大きな値となった。さらに、今回の実験のケースでは、モルタル単体では冬季に室内側に結露が生

じ、腐食電流密度は夏季よりも冬季の方が高くなった。なお、断熱材を施工した場合は結露の発生を抑制し腐食電流密度を 1/2 以下に抑制した。

以上の様に、屋外側の環境と外断熱材の施工による躯体の温度と相対含水率の変化は、屋外側と室内側の中性化とその後の鉄筋腐食速度に影響を及ぼす。そのため、従来通りの試験体全体を一定の環境に暴露する方法では、室内側の中性化による劣化については夏季と冬季の温湿度差の影響の評価が難しいケースが存在する。特に夏季における温度上昇が中性化速度に及ぼす影響や、冬季にて結露が生じやすいような箇所での鉄筋の腐食速度については過小評価している恐れがあった。

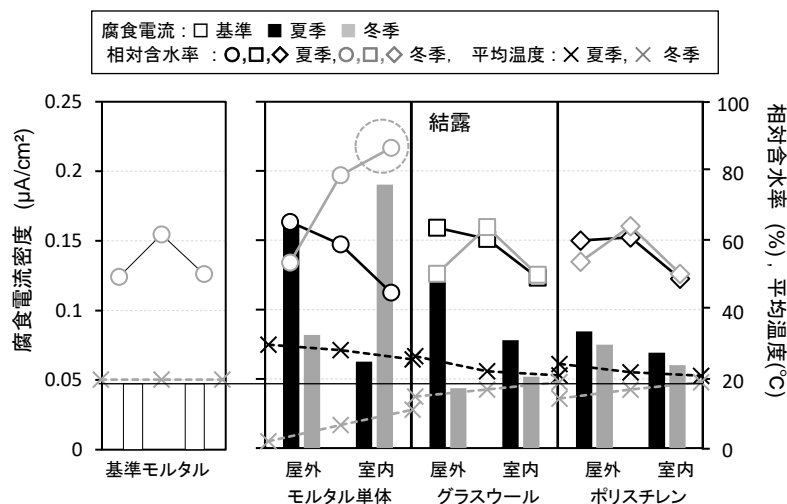


図2 中性化深さ後の腐食速度とモルタルの温度・含水率の関係

4 まとめ

(1) 屋外側への断熱材が施工された場合、室内側の温度と相対含水率変化にも影響を及ぼすため、室内側からの中性化や鉄筋腐食速度も、それに応じて変化した。

夏季環境での屋外面の温度上昇や湿気の影響を考慮した場合、外断熱は炭酸ガスや水分の侵入抑制効果のほか、温度上昇の抑制により、外断熱が施工される屋外面のみならず室内側の中性化の進行と鉄筋腐食速度が抑制された。一方で、冬季環境での屋外面で温度低下を考慮した場合、外断熱によりモルタル内部の温度は全体的に室温に近い値となるため、室内側の中性化の進行速度は若干増加する傾向にあった。

(2) 雨がかりがない場合でも、冬季に室内側で結露が生じた場合モルタル内部の相対含水率の上昇が生じ、中性化したモルタル中の鉄筋の自然電位は卑化し、腐食電流密度は上昇した。

(3) 夏季では外断熱による温度上昇の抑制は室内外ともに中性化や鉄筋腐食の抑制に有効であるが、冬季では保温効果が中性化の進行を早める危険性がある。ただし、結露の発生の防止に外断熱は有効に働き鉄筋腐食速度を抑制した。

5 投稿した関連の論文

- 塚越 雅幸, 船坂 健介, 上田 隆雄, 室内外を想定した2方向からの異なる温湿度の作用が外断熱が施工されたモルタルの中性化および内部の鉄筋腐食に及ぼす影響日本建築学会構造系論文集, vol. 86, No. 783, pp. 686-695, 2021年5月
- 野寄一磨, 塚越雅幸, 上田隆雄, 本田悟, 室内外2方向への暴露下での外断熱・防水を有するモルタル中の鉄筋腐食性状, コンクリート工学会年次論文集, vol. 43, No. 1, pp. 437-442, 2021年6月

誘電体界面の導入による超高出力リチウムイオン電池の開発

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] (特開 2016-149270 他)。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た。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(Triple Phase Interface, TPI)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]。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[4]。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を推定した。例として放電時において、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し、(iv)誘電体表面での拡散を経て、(v) 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]。このことから、TPI 密度が界面電荷移動活性を決定づける 1 つの重要な構造パラメータとなると考えた。

2 研究目的

これまでに、誘電体界面を介した高速電荷移動経路を特定し、TPI 密度が一つの重要な構造パラメータとなることを明らかにした。本年度は、粒径が小さく分散性に優れる誘電体ナノキューブを用いることで、TPI 密度を増大させ、更なる電池出力特性の改善を目指した。

3 研究成果

正極は LCO、担持させる誘電体は BTO とした。汎用 sol-gel 法による作製した BTO ナノ粒子(sol-gel BTO)および、ナノキューブ結晶(NC-BTO)をそれぞれ LCO に担持させ、充放電試験を行った。電解液 1mol/L LiPF_6 、溶媒は EC:DEC (3:7 v)とし、 $1C = 160 \text{ mA/g}$ にて試験した。ここで、TPI 密度は LCO 表面積 1 mm^2 中に含まれる TPI 長(μm)と定義した。BTO-NC を担持させた LCO(As-depo.)の Cross-sectional TEM 像を Fig. 1 挿図に示す。約 25nm の矩形構造のナノキューブが LCO 表面に担持されていることを確認した。少なくとも熱処理温度 600°C までは NC-LCO 界面における明確な拡散固溶は確認されなかった。

図 1 は最適熱処理 600°C における、sol-gel BTO および NC-BTO の 10C 容量保持率の TPI 密度依存性である。Sol-gel

BTO では、TPI 密度 $4.5 \times 10^6 \mu\text{m}^2$ においてレート特性は極大となり、それ以上の TPI 密度では悪化に転じた。一方、BTO-NC では TPI 密度の増大に伴い、レート特性は単調に向上した。同程度の TPI 密度 ($\sim 10^7 \mu\text{m}^2$) で比較すると、BTO-NC の容量保持率は sol-gel BTO の約 1.6 倍であった。この時、BTO-NC の LCO 表面被覆率は 20% 以下であったのに対し、Sol-gel BTO においては被覆率が 80% 近くであった。図 2 に示すように、Sol-gel においては、TPI 近傍で充放電反応に寄与できない不活性 Li が多く残存する領域(デッドレイヤー)が存在している一方、BTO-NC においては、Redox 反応に寄与する Li 量に対して供給される TPI が十分多く、Li デッドレイヤーが Sol-gel に比べて大幅に低減できていることが特性改善の要因と推定した[5]。

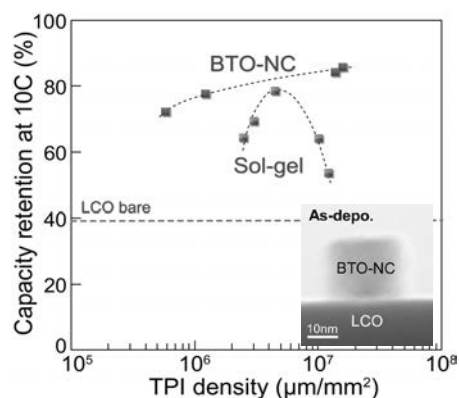


図1 BTO-NC および sol-gel BTO における 10C レート容量保持率の TPI 密度依存性. 挿図は LCO 上に担持させた BTO-NC の TEM 像

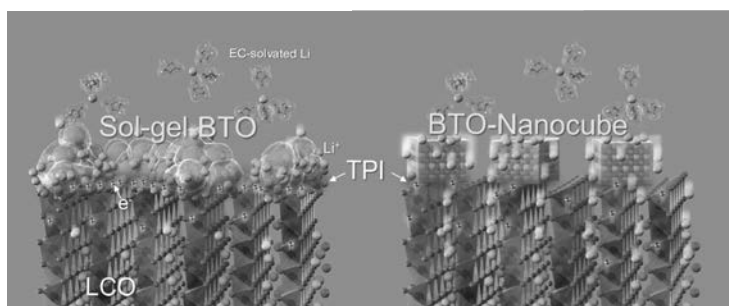


図2 BTO-NC および Sol-gel BTO における Li 移動経路模式図

4 まとめ

誘電体ナノキューブを用いることで、TPI 密度を増大させ、更なる電池出力特性の改善を目指した。Sol-gel BTO においては、TPI 近傍で充放電反応に寄与できない不活性 Li が多く残存するデッドレイヤーが存在している一方、BTO-NC においては、Redox 反応に寄与する Li 量に対して供給される TPI が十分多く、Li デッドレイヤーが Sol-gel に比べて大幅に低減できていることが特性改善の要因と推定した。

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).
- [5] T. Teranishi et al., *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2101682 (2021). Inside back cover 採用. 2021.12.24 岡山大学プレスリリース (ナノ立方体ブロックでリチウムイオン電池の充放電時間を大幅に短縮) .

半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製

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、ナノスケール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期待されている。中でも、単電子島に半導体ナノ粒子を用いると、電子が電極間で共鳴輸送される量子力学的な系になることから、大きく注目されている。

2 研究目的

ナノギャップ電極の間にナノ物質を配した単電子トランジスタは、微細化に伴い MOS 素子など従来素子の問題点が指摘される中、未知数ながら将来を嘱望されている素子構造である。ナノ物質が半導体ナノ粒子になると、トンネル遷移により少数のエネルギーレベルを通じて電子がソースからドレインへと共鳴輸送される量子力学的な系になる。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、様々な粒径の量子ドット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共鳴トンネルトランジスタ動作を目指し、寺西研究室において種々の粒径（バンドギャップ）の半導体ナノ粒子を合成する。次に、半導体ナノ粒子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、室温共鳴トンネルトランジスタを創製する。

3 研究成果

本年度は、炭素鎖 12 からなる有機配位子を用いて 2~6 nm の CdS ナノ粒子を合成し、バンドギャップを 2.7 eV 以上での制御を検討した。また、真島研究室にて電子線ビームリソグラフィ、および、無電解金メッキの自己停止反応を用いてギャップ長数 nm、ソース/ドレイン電極線幅 20 nm のナノギャップ電極を作製し、このソース・ドレイン電極間に、架橋性有機配位子が数分子配位した CdS ナノ粒子を化学吸着させ共鳴トンネルトランジスタを作製した。CdS ナノ粒子の合成・同定は寺西研究室で行い、CdS ナノ粒子のナノギャップ電極間への選択集積、ならびに、共鳴トンネルトランジスタの室温動作は真島研究室で行った。

ドデカンチオール、ドデカン酸、ドデシルアミン存在下、ジ-*n*-オクチルエーテル中で合成した CdS ナノ粒子の透過電子顕微鏡像を図 1 a に示す。粒径 3.8 ± 0.4 nm の単分散 CdS ナノ粒子が生成していることが分かった。また、図 1 b に示す紫外可視近赤外吸収スペクトルおよび発光スペクトル（励起波長 350 nm）から、CdS ナノ粒子は欠陥発光が支配的であり、ナノ粒子表面に多数の欠陥があることが明らかとなった。欠陥量とトランジスタ特性との相関も検討する必要があるため、欠陥量の異なる CdS ナノ粒子の合成も今後行う。

この CdS ナノ粒子を架橋性有機配位子（ジチオール）でナノギャップ電極に選択集積させたデバイスを二種類作製しトランジスタ特性を測定したところ、いずれのデバイスにおいても 9 K で負性微分コンダクタンスを確認できた。この現象が CdS ナノ粒子由来であることを明確にするために、引き続きデバイスの作製とトランジスタ特性の検討を行う予定である。

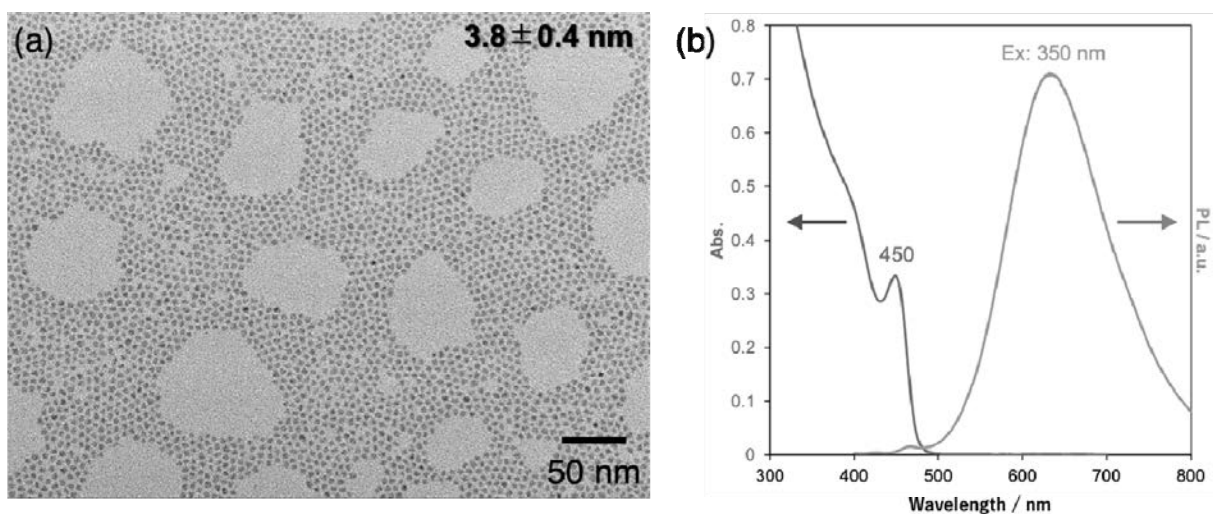


図 1. CdS ナノ粒子の (a) 透過電子顕微鏡像、(b) 紫外可視近赤外吸収スペクトルと発光スペクトル（励起波長 350 nm）

4 ま と め

室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指し、粒径 3.8 ± 0.4 nm の単分散 CdS ナノ粒子の合成、ならびに、ナノギャップ電極への選択集積に成功した。また、作製したデバイスにおいて 9 K で負性微分コンダクタンスを確認できた。今後は、負性微分コンダクタンスが CdS ナノ粒子由来であることを確認するとともに、異なる粒径・配位子長・欠陥量の CdS ナノ粒子を用いてデバイスを作製し、室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指す。

酸化物メモリスタ材料における点欠陥挙動の第一原理解析

大阪大学大学院基礎工学研究科 藤平哲也

1 はじめに

新規受動素子として注目されるメモリスタの代表的な材料として、ルチル型 TiO_2 をはじめとする遷移金属酸化物が挙げられる。これらの酸化物系のメモリスタではドーパントとしてはたらく酸素空孔が電圧印加によりドリフトすることで、抵抗値が不揮発的に変化すると考えられている。したがって、酸化物中の酸素空孔の挙動とその外部電場に対する依存性を理解することは、メモリスタを合理的に設計する上で重要である。本研究では、実験では測定が困難な原子スケールの物理現象を定量的に評価することのできる第一原理計算手法を用いて、酸化物メモリスタ材料において抵抗変化に寄与する点欠陥（酸素空孔）の挙動を明らかにすることを目標とした。

2 研究目的

解析対象のメモリスタ材料としてルチル型 TiO_2 の(100)及び(001)表面に着目した。申請者が所属する研究グループにおいて、ルチル型 TiO_2 の(100)及び(001)表面を用いた平面型メモリスタ素子の作製と評価を行っている。これまでの実験から、面方位により異なった挙動の抵抗変化および微細構造変化が起こることが見出されている。本課題では、抵抗変化の素過程となる結晶表面近傍における酸素空孔の形成と移動について、第一原理計算による解析を行い、欠陥挙動の面方位および外部電場に対する依存性を評価することを試みた。

3 研究成果

ルチル型 TiO_2 の(001)及び(100)面方位を有する表面スラブモデルを構築し、酸素空孔の形成エネルギーおよび移動エネルギー障壁を第一原理電子状態計算（VASP code）により評価した。酸素空孔のエネルギーと要素拡散パスの移動エネルギー障壁は表面近傍のサイトに依存して変化した。特に、面内方向の移動エネルギー障壁はルチル型構造の異方性（酸素八面体の連結様式）を反映して、面方位により顕著に異なる挙動を示すことが明らかとなった。この結果は実験で観察されている TiO_2 平面型メモリスタ素子における酸素空孔再分布の挙動と整合するものであった。さらに、外部電場の効果を考慮した解析を行うため、ダイポールシート導入法を用いた計算を行い、エネルギーに与える外部電場の効果の結晶方位依存性と、電場下での酸素空孔形成および移動の挙動を議論した。

4 ま と め

本研究によりルチル型 TiO_2 の抵抗変化の素過程となる表面近傍における酸素空孔の挙動に関する基礎的な知見が得られた。今後は、複数の空孔が集積して形成される拡張欠陥（剪断面構造）モデルについての計算や、有限要素法等と連携することにより、より大きなスケールでの空孔再分布の挙動の解析していくことを予定している。

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 系の化合物で変換効率は 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、元素組み合わせによる物性チューニングや低熱伝導率達成のために有利な大きなユニットセルを有する多元系化合物半導体に注目した。特に、図 1(a) 擬立方晶構造を持つカルコパイライト化合物 ZnSnSb_2 と大きなユニットセルを有する図 1(b) チムニーラダー型化合物 $\text{Sr}_9\text{Ti}_8\text{S}_{24}$ (STS) は、新規熱電材料として高いポテンシャルを持っ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ほとんど無い [1]。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。

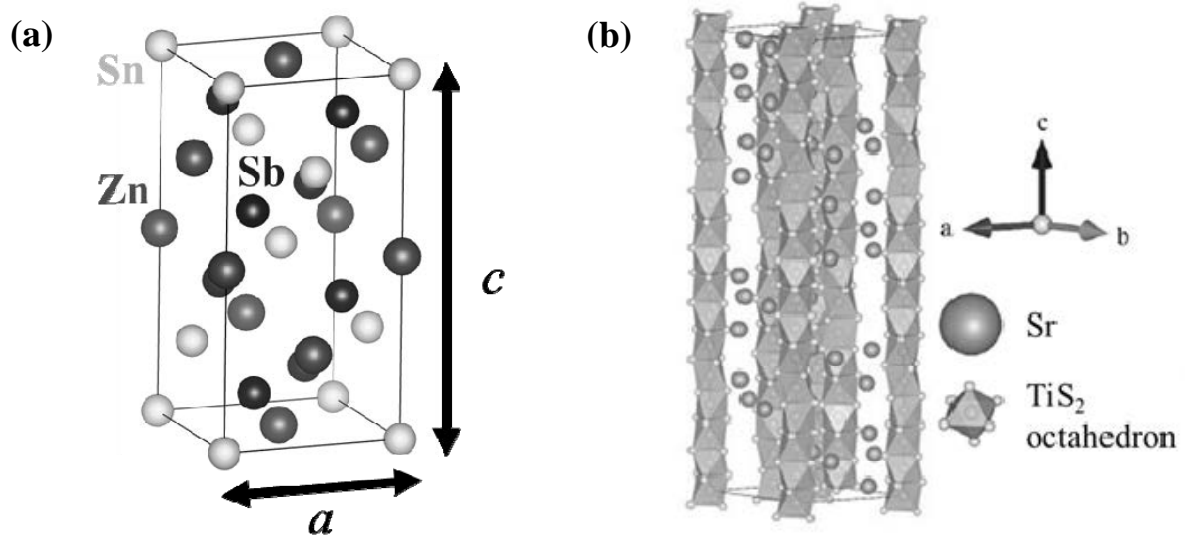


図 1 結晶構造 (a) ZnSnSb_2 : カルコパイライト構造、(b) STS: チムニーラダー構造

3 研究成果

結晶成長条件を調査した結果、 ZnSnSb_2 は $320\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ で $\text{ZnSb}+\text{SnSb}+\text{液相}\leftrightarrow\text{ZnSnSb}_2$ の包晶反応によって成長することを明らかにした。そのため液相となる Sn を rich 組成の $\text{Zn}:\text{Sn}:\text{Sb}=1:5:2$ 出発原料比から $300\text{ }^\circ\text{C}$ において結晶成長を行うことで図 2(a) 単相 ZnSnSb_2 多結晶インゴットが得られた。図 2(b) STS

バルク多結晶は、650 °C 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 °C で 24 時間アニールする事で単相が得られた。

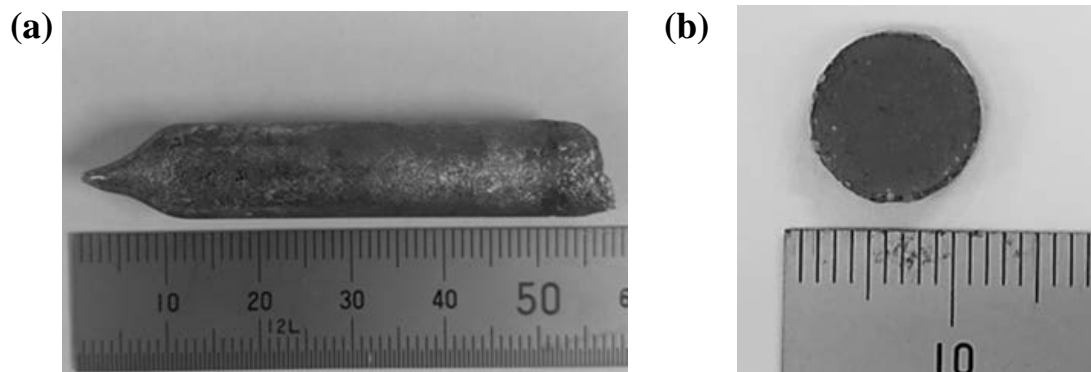


図 2 (a) 単相 ZnSnSb₂ インゴット、(b) 単相 STS ウエハー

正方晶カルコパイライト化合物 ZnSnSb₂ は $c/a \approx 2.00$ であるため擬立方晶構造とみなすことができ、構造の対称性から価電子帯の縮退が起こり、高いゼーベック係数、すなわち熱電特性の向上が実現できる[1]。さらに本研究では、Zn=22 atm.%、Sn=28 atm.%、Sb= 50 atm.%と化学量論組成からカチオン比をずらすことで Zn 空孔といった点欠陥を導入し、フォノン散乱を増大させた。その結果、573 K において 1.25 W/mK の熱伝導率を実現した。最終的に図 3 に示す通り、無次元性能指数 ZT は 573 K において 0.12 を達成し、化学量論組成サンプル [2]より 140%上昇した。

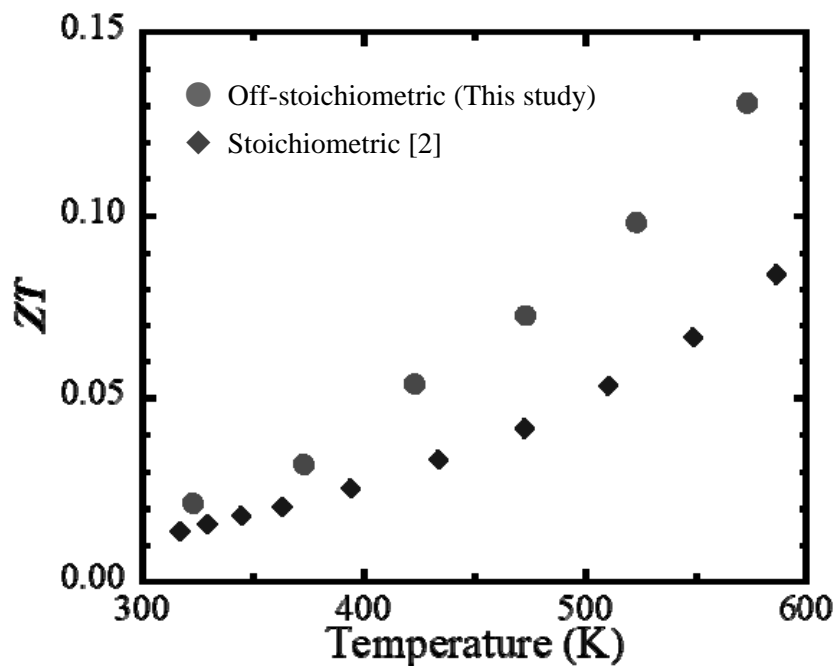


図 3 ZnSnSb₂ の無次元性能指数 ZT 温度変化

チムニーラダー構造 STS は a 軸 = 12.12 Å、特に c 軸方向に 42.30 Å と大きな格子定数(大きなユニットセル)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。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 TiS₂ 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。しかしながら、ホール効果測定から STS の室温における電子濃度が 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。

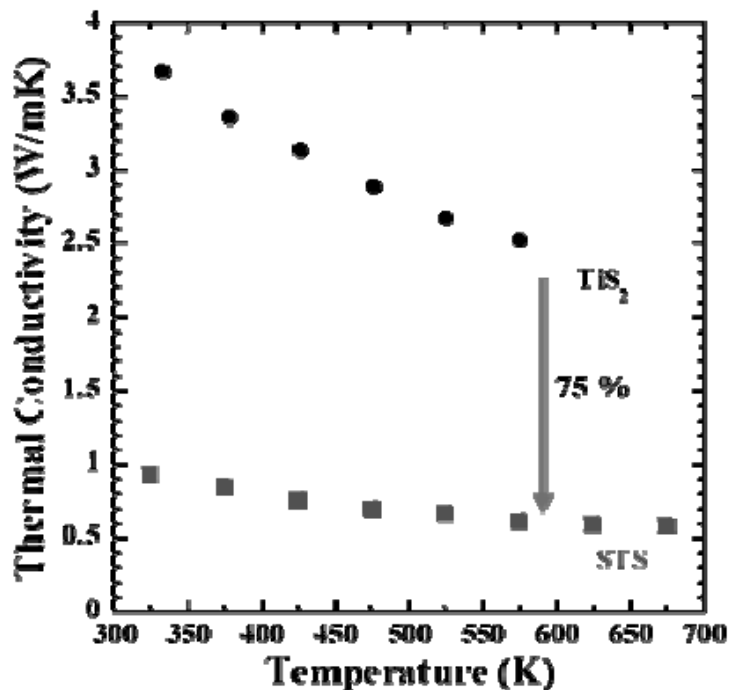


図 4 STS 多結晶の熱伝導率温度変化

4 ま と め

新規多元系 ZnSnSb_2 と STS 多結晶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。擬立方晶構造を示す ZnSnSb_2 は、573 K において無次元性能指数 $ZT = 0.12$ を達成した。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。両材料ともに更なる熱電特性向上のために、カチオン組成変化やドーピングを適用して電子バンド構造のチューニングや電気特性の改善を目指す。

引用文献

- [1] J. He *et al.*, Science **357** (2017) eaak9997.
- [2] A. Nomura *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 43682.
- [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

木質バイオマスの主成分であるセルロースから誘導される HMF は、基幹化学品を製造するための重要な中間体である。例えば、酸化反応によって誘導されるフランジカルボン酸 (FDCA) は、テレフタル酸・イソフタル酸の代替として注目されている。エチレングリコールと FDCA の縮重合によって得られるポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート (PET) の代替候補であり、高いガスバリア性という特徴を生かした応用が検討されている。PET に代表される既存のフタル酸樹脂すべてを FDCA 由来のポリエステルで代替することができれば、生産規模が大きなバイオマス化学品の普及・汎用化の大きな第一歩となる。FDCA は潜在的な利用価値が極めて高いが、その大規模生産は実現していない。

既報の論文を参照すると、FDCA 収率が 95%を超える優れた報告が数多く存在する。しかし、そのすべての共通点が「希薄な HMF 水溶液を利用していること」である。高濃度水溶液内で HMF が引き起こす多様かつ複雑な副反応を抑制する手段がなく、効率の良い FDCA 合成は希薄溶液のみで達成されていた。これは HMF を原料とした触媒変換プロセスのすべてに対して共通の課題であり、単純な反応条件の最適化では解消できない。副反応を引き起こす HMF の官能基を特定し、能動的な副反応制御技術を導入して、生産性の高い触媒反応プロセスを構築することが求められている。

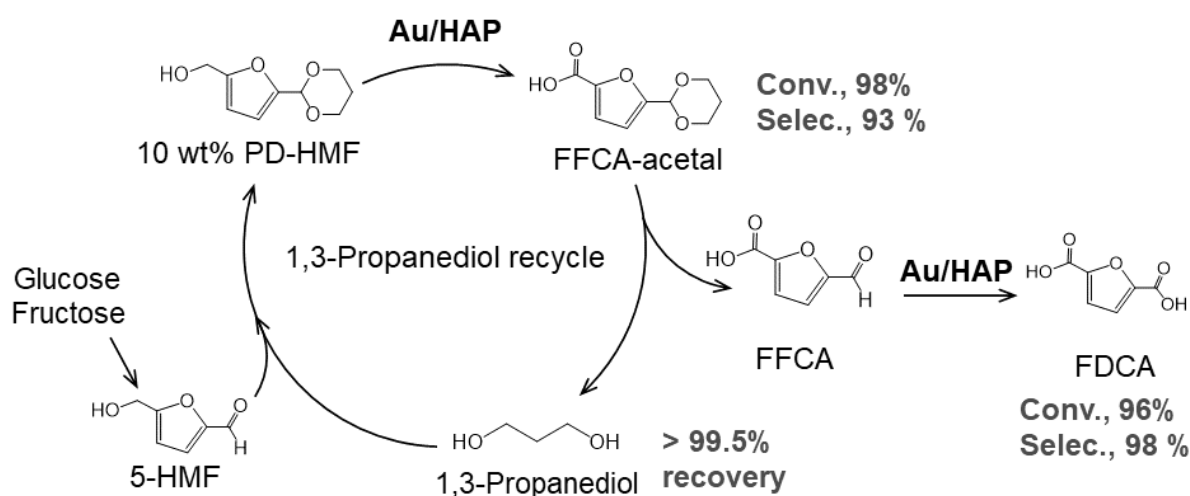
2 研究目的

我々は、HMF アセタール保護を活用した FDCA 合成に着目した。HMF および幾つかの HMF アセタールの 200 °C における熱分解挙動を観察したところ、1,3-プロパンジオールを利用した 6 員環アセタール体(以下、HMF アセタールと記述)では大幅な分解抑制が見られた。この結果はホルミル基の安定化が副反応抑制に寄与することを示唆している。さらに検討を進めた結果、HMF アセタールの高濃度溶液を利用して様々な酸化還元反応系を構築することができた。本研究では、担持金属触媒を利用した酸化反応により、高い FDCA 生産率と保護材である 1,3-プロパンジオールの回収率を両立した逐次反応プロセスの構築に取り組んだ。

3 研究成果

HMF のホルミル基を 1,3-プロパンジオールで保護した HMF アセタールとセリア担持 Au 触媒 (Au/CeO₂) を使用して、副反応を抑制しつつ高濃度溶液中 (10-20 wt%) でもフランジカルボン酸 (FDCA) を高収率で合成できることを見出している。しかし、保護剤として利用した 1,3-プロパンジオールの回収率は約 80%であった。本反応の律速段階は中間体である 5-ホルミル-2-フランカルボン酸 (FFCA) のアセタール部位をカルボン酸へと酸化する過程である (Scheme 1)。DFT 計算によるメカニズム検討では、ヘミアセタール酸化とその後に生成するエステルの加水分解により FFCA アセタールから FDCA が生成するが、その過程で溶液中に存在するフリーの 1,3-プロパンジオールの一部が酸化分解してしまう。高い

FDCA 収率と 1,3-プロパンジオール回収率を両立するため逐次反応の構築に取り組んだ (Scheme 1) . ルイス酸性質の弱い両性酸化物または塩基性酸化物表面に Au ナノ粒子を固定した担持 Au 触媒により, アセタール部位を維持したまま HMF アセタールを FFCA アセタールへと変換した (ステップ 1) . 次に, 酸触媒によって FFCA アセタールを FFCA と保護剤である 1,3-プロパンジオールへと加水分解した (ステップ 2) . 1,3-プロパンジオールはこの段階で反応系中から回収される. 最後に, 未保護の FFCA を FDCA へと同一の担持 Au 触媒によって酸化した (ステップ 3) . このコンセプトに従って様々な担体を利用した担持 Au 触媒を調製し, ステップ 1 における触媒活性を調査したところ, ヒドロキシアパタイト担持金触媒 (Au/HAP) が優れた触媒活性を示した. HMF アセタール水溶液 (10 wt%) に Au/HAP, Na₂CO₃ (基質に対して 2 等量) を加え, 耐圧容器内にて酸素加圧下 (0.5 MPa) , 100 °C, 2 時間の加熱攪拌をしたところ, FFCA アセタールを 93% の選択率 (転化率 98%) で得た. ここで得られた反応溶液に塩酸を加えて 60 °C で加熱すると加水分解が定量的に起こり, FFCA および 1,3-プロパンジオールが 99.5% 以上の収率で得られた. 更に 10 wt% の FFCA 水溶液に Au/HAP, Na₂CO₃ (基質に対して 2 等量) を加え, 耐圧容器内にて酸素加圧下 (0.5 MPa) , 60 °C, 6 時間の加熱攪拌し, FDCA を選択率 96% (転化率 98%) で得た. この逐次反応における生産性向上を目指すためには, 2 つの酸化過程をさらに最適化する必要がある. 未保護の FFCA を FDCA へと変換する 2 段階目の酸化反応をさらに最適化すると, 20 wt% の基質水溶液と Au/HAP 触媒を利用しても, FDCA を 95% で合成できることが分かった. 最初の酸化ステップの濃度向上, 更には 2 つの酸化反応プロセスにおける Na₂CO₃ 添加量の削減を図ることができれば, 実用化プロセス構築に大きく寄与することができる. さらに, 窒素含有カーボン担持コバルト触媒が HMF-アセタールの酸化反応に対して有効に機能し, 上記の逐次プロセスにて FDCA を合成できることも確認できた.



Scheme 1. 保護剤の高い回収率と FDCA の高い生産性を併せ持つ逐次的 FDCA 合成プロセス

4 まとめ

アセタール保護した HMF と HAP 担持 Au 触媒を活用して生産性および保護剤の分離回収を意識したプロセス設計により, すべての反応ステップで高転化率を維持しつつ高収率で中間体 (FFCA) および目的生成物 (FDCA) の合成が可能となることを明らかにした. 非貴金属系固体触媒の利用や塩基使用量の大幅な低減を達成できれば, 実用化プロセスの基盤となるような反応プロセスの基盤が構築できる.

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、Gbit 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 (MRAM) のための記録材料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 $L1_0$ -FePd は格子不整合率が約 10%もあるため高品質な強磁性トンネル接合ができない問題がある。

2 研究目的

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構造のために界面構造について詳細に理解することを目的とし、グラフェンと $L1_0$ -FePd の界面を共同利用装置である反射率 X 線回折により明らかにする。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ため、平滑な界面が形成していることが予想される。

3 研究成果

図 1(右)に示すように、反射率 X 線回折の結果、 $L1_0$ -FePd とグラフェンの界面の $L1_0$ -FePd 側に高電子密度層が形成していることが、深さ方向に対する電子密度プロファイルのフィッティングの結果から明らかとなった。また、高電子密度層の厚さは $L1_0$ -FePd 表面から約 1nm であった。反射率 X 線回折測定・解析と併せて、東北大学内で走査電子透過顕微鏡による断面観察実験と比較検討を行った。その結果、グラフェンと $L1_0$ -FePd の層間距離が約 0.23 nm とグラファイトの層状構造の層間距離が約 0.4 nm のときの Physisorption 型に比べて距離が短くなっていることがわかる。これは、ファンデルワールス力のなかでも層間距離が短いときの Chemisorption 型のファンデルワールス力による層間結合となっていることがわかる。つまり、 $L1_0$ -FePd とグラフェンの層間距離が Chemisorption 型のファンデルワールス力により短くなり、界面での電子密度が増大したと考えられる。X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定により界面垂直磁気異方性が誘起されることを発見した。この界面垂直磁気異方性は界面での電子密度が増大して強い混成軌道が誘起されたことによる。この界面垂直磁気異方性定数は、現在の MRAM に使われている Fe/MgO 界面に匹敵する強い結合となっていることが第一原理計算より予測された。マイクロマグネティクスシミュレーションの計算から最先端の X nm 世代の超高記録密度に対応できることが示唆された。このことから、グラフェン/ $L1_0$ -FePd は MRAM の構成材料として有望であることが本研究により示された。

【代表的な成果】

本成果は ACS Nano に掲載(2022年3月1日日本時間)された。

日経新聞 Web 版にも掲載(2022年3月2日)された。

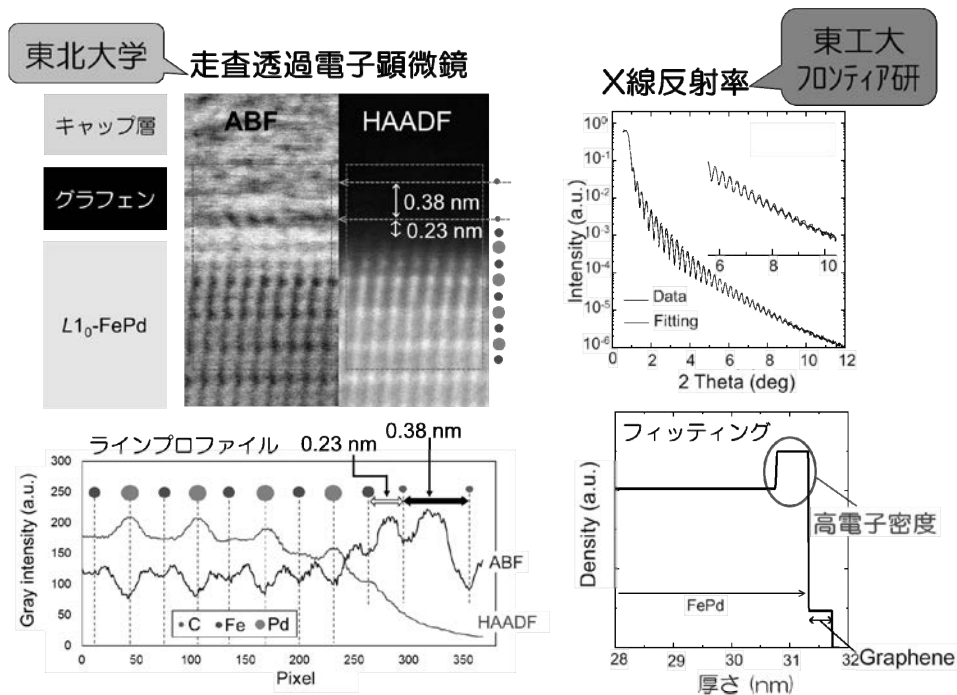


図 1 (左)グラフェン/L₁₀-FePd の断面走査透過電子顕微鏡像(軽元素用の ABF 検出器、重元素用の HAADF 検出器)とラインプロファイル (右)フロンティア材料研究所の共同利用設備である X 線回折装置を用いて評価・解析を行った X 線反射率測定結果

4 ま と め

次世代の Xnm 世代の MRAM の研究開発が世界中で行われているなかで、本成果は数ある最先端技術のなかでも有力な 1 つの候補の材料構成となることを示すことができた。共同利用設備の X 線反射率測定により界面垂直磁気異方性の起源となる界面での高電子密度層を明らかにすることに成功しており、MRAM の実用化に際して学術的な意味・理解を付与することができた重要な成果である。

白金ベースナノギャップ電極と高融点合金シングルナノ粒子からなる単電子トランジスタの室温安定動作

株式会社 GCE インスティテュート 中村貴宏

1 はじめに

単電子トランジスタ (SET) は、ギャップ間隔が一桁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トンネル接合した分子やナノ粒子の単電子島、デバイス動作を制御するゲート電極から構成されたナノ電子デバイスである。これまでの研究において、真島研で作製手法が確立されている金無電解めっき被覆白金ナノギャップ電極¹と、研究代表者の独自手法であるレーザー誘起核生成法²により作製した合金ナノ粒子を単電子島から構成される SET が、室温付近の温度領域における構造安定性が改善することが示された。ナノギャップ電極ならびにナノ粒子はアルカンチオールにより修飾し安定化する必要があるが、金はアルカンチオール分子中の硫黄原子と最も強い結合を示す金属であることから、ナノ粒子は、金 (融点 1,064 °C) をベースとして融点の高い白金 (同 1,768 °C) との合金化によって構造安定化を図ってきた。しかしながら、金-白金合金中の白金の割合が大きくなるとアルカンチオール修飾がより困難となることから、単電子島として用いるナノ粒子中における白金組成は 80 %以下となるように設定している。白金族の中ではイリジウムの融点が高い (同 2,446 °C) ことから、合金化によって構造がより安定かつアルカンチオール修飾が可能な単電子島の形成が期待されるが、金とイリジウムを合金化する際の混合熱は大きな正の値 ($\Delta H_{\text{mix}} = 13$) をとるため³、レーザー誘起核生成法を用いた場合においても合金化が困難であることが課題となっていた⁴。

2 研究目的

本共同研究では、単電子島として用いるナノ粒子のさらなる構造安定化を目的として実験を行った。研究代表者の独自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が、上述したように二つの金属を合金化する際の混合熱が大きな正の値をとる金とイリジウムの合金化は達成されていない。従って、金ならびにイリジウムとの混合熱がそれぞれ小さな正の値もしくは 0 の白金 ($\Delta H_{\text{mix}} = 4$ (金-白金), $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (イリジウム-白金)) を介在した三元系合金とすることで、構造が安定かつアルカンチオール修飾が可能なナノ粒子の合成を試みた。

3 研究成果

塩化金酸(III)三水和物($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、塩化白金酸(IV)六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ならびに塩化イリジウム(III) (IrCl_3) を超純水に溶解し、濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液を作製した。作製した水溶液を物質質量比で金 : イリジウム = 50 : 50 (Au50Ir50)、白金 : イリジウム = 50 : 50 (Pt50Ir50)、金 : 白金 : イリジウム = 20 : 40 : 40 (Au20Pt40Ir40) となるように混合して混合水溶液を作製した。溶融シリカガラス製の反応容器中に各混合水溶液 100 mL を保持し、フェムト秒パルスレーザー光 (800 nm, 6.5 mJ, 100 fs, 1 kHz) を集光レンズ ($f = 50 \text{ mm}$) を通して 90 分間照射した。レーザー照射中の水溶液は反応均一化のために回転攪拌子を用いて 300 rpm で攪拌した。作製された金-白金合金ナノ粒子の構造を X

線回折測定 (XRD), 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) により評価した.

Au50Ir50 水溶液中に形成したナノ粒子の XRD ピークは金ならびにイリジウムの回折ピーク位置に一致し, 作製されたナノ粒子中に金ならびにイリジウムがそれぞれ独立して存在していることが示された. STEM-HAADF 観察結果から, ナノ粒子の構造はイリジウムを中心としてその周りを金を取り囲むコア-シェル構造であることが明らかとなっている⁴. 一方, Pt50Ir50 水溶液中に形成したナノ粒子の XRD プロファイルは面心立法構造に起因する回折パターンを示し, その回折ピーク位置は白金とイリジウムの中間に位置することが示された. このことは, 作製されたナノ粒子が PtIr 固溶合金であることを示している. これらの結果に対し, Au20Pt40Ir40 水溶液中に形成したナノ粒子の XRD プロファイル (図 1(a)) は面心立法構造に起因する回折パターンを示し, そのピーク位置は金, 白金, イリジウムいずれのピーク位置とも一致していないことわかる. また, ナノ粒子の STEM-HAADF 像 (図 1(b)) では金がナノ粒子の外側に多く分布しているもののそれぞれの金属がランダムに分布する固溶合金を形成していることが示された. このことは, 熱的に極めて不安定な組み合わせの金属 (金とイリジウム) であっても, その間を取り持つ金属 (白金) を介在させることで固溶合金を形成できることを示した結果であるととも, より構造が安定な単電子島としてのナノ粒子の形成を示唆するものであると考える.

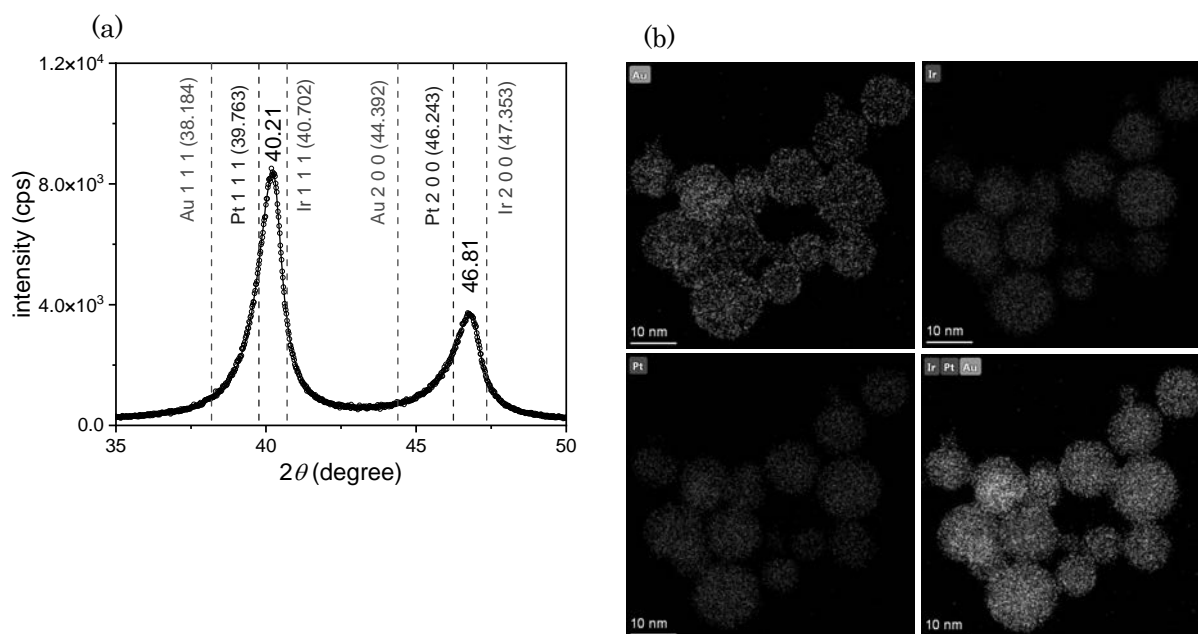


Fig. 1. (a) XRD profile and (b) STEM-EDS mappings of NPs fabricated by laser-induced nucleation method in Au20Pt40Ir40 solution.

4 ま と め

レーザー誘起核生成法によるナノ粒子合成の際に白金を介在することで従来作製が困難であった金とイリジウムの合金化に成功した. 今後は作製した合金ナノ粒子の熱物性を評価するとともに, 同ナノ粒子を単電子島とした SET を形成し高温領域における動作安定性について検討を行う.

参考文献

1. Y. Y. Choi, Y. Majima et al., Appl. Phys. Express, **12**, 125003 (2019).
2. 例えば T. Nakamura et al., J. Nanopart. Res., **14**, 785 (2012).
3. A. Takeuchi et al., Mater. Trans., **46**, 2817 (2005).
4. T. Nishi, T. Nakamura et al., Appl. Surf. Sci., **457**, 1044 (2018).

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）部材の靱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¹⁾など。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²⁾に示された試験体を用いて検討する。本年度は、せん断破壊型 RC 柱の限界変形と軸力との関係について検討した。

3 研究成果

筆者らの過去の実験³⁾および既往研究²⁾のうち、以下の条件にあ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 195 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）。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。また、引張軸力および軸力ゼロの試験体は除外した。検証に用いた試験体のパラメータ範囲を表 1 に示す。ここで、コンクリート軸力比とはコンクリートのみを考慮した軸力比で、 $\eta=N/(b \cdot D \cdot \sigma_B)$ とした（ N :軸力、 $b \cdot D$:柱断面積、 σ_B :コンクリート圧縮強度）。

表 1 検証に用いた試験体のパラメータ範囲

コンクリート圧縮強度 σ_B (N/mm ²)	11~150
主筋降伏強度 σ_y (N/mm ²)	320~1423
引張鉄筋比 (%)	0.27~3.17
主筋比 P_g (%)	0.6~8.38
せん断補強降伏度 (N/mm ²)	209~1431
せん断補強筋比 P_w (%)	0~1.40
柱内法高さ h_o / 柱せい D	1.0~4.0
コンクリート軸力比 η	0.02~0.75

各試験体の限界変形を調べた結果、部材角 0.3%~6.8%であった。以下では限界変形と各種軸力比の関係について述べる。

図 1 に限界変形とコンクリート軸力比 η の関係を示す。図 1 では、せん断補強筋比 $P_w \geq 0.2\%$ と $P_w < 0.2\%$ に分けて示し、特殊な配筋として芯鉄筋の結果を▲で示す(図 2 と図 3 も同様)。図 1 より、 η が大きいと当然限界変形は小さいが、 $\eta \leq 0.3$ の範囲では両者に明確な相関関係は見られない。 $P_w < 0.2\%$ では柱が脆性的なため、どれも限界変形が小さくあまり傾向が見られなかった。

主筋とコンクリートどちらも考慮した軸力比(以下、コンクリート主筋軸力比 η_{sc})を検討した。つまり、 $\eta_{sc} = N / (A_g \cdot \sigma_y + A_c \cdot \sigma_B)$ とした (A_g :主筋総断面積, σ_y :主筋降伏強度, A_c :コンクリートの断面積)。図 2 に限界変形と η_{sc} の関係を示す。これより、限界変形と η_{sc} には相関関係があり、 η_{sc} が大きいほど限界変形が小さくなる傾向がある。

主筋のみを考慮した軸圧縮耐力に基づく軸力比を主筋軸力比 η_s とし、 $\eta_s = N / (A_g \cdot \sigma_y)$ で算定した。図 3 に限界変形と η_s の関係を示す。これより、 $P_w \geq 0.2\%$ では限界変形と η_s には明確な相関関係があり、 η_s が大きくなるほど限界変形が小さくなる傾向がある。

主筋の影響も考慮した η_{sc} や η_s で限界変形との相関が見られた理由は、限界変形時ではせん断ひび割れによりコンクリートの破壊が進み、主筋が軸力を支持する割合が大きくなるためであると考えられる(図 4)。これより、限界変形点のような大変形領域では η_{sc} や η_s で検討することは有用だと考えられる。ただし、 η_{sc} 、 η_s ともに値が小さい時ほど限界変形のばらつきが大きいので、今後検討していく必要がある。なお、せん断ひび割れが大きく開いて軸力の大部分を主筋が支持すると考えると、 η_s の方が η_{sc} よりも傾向が強く表れるように思われるが、本検討の範囲内では確たることは言えないので今後の検討が必要である。

芯鉄筋の試験体は限界変形が小さく脆性的であるが、本検討で対象とした試験体は全てコンクリート軸力比を 0.39 以上と大きくした実験であり、靱性に不利なことが原因だと考えられる。

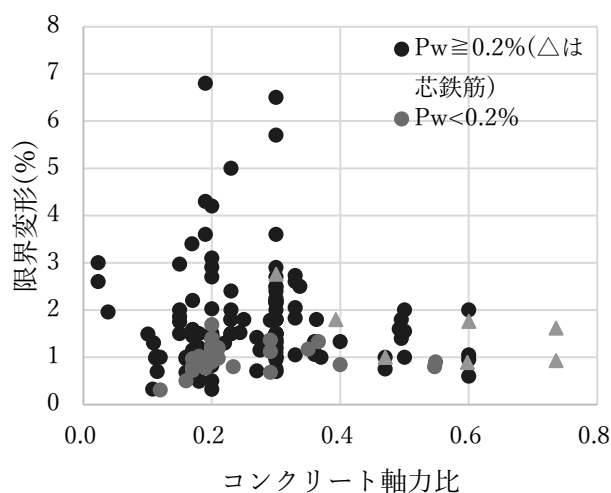


図 1 限界変形とコンクリート軸力比 η の関係

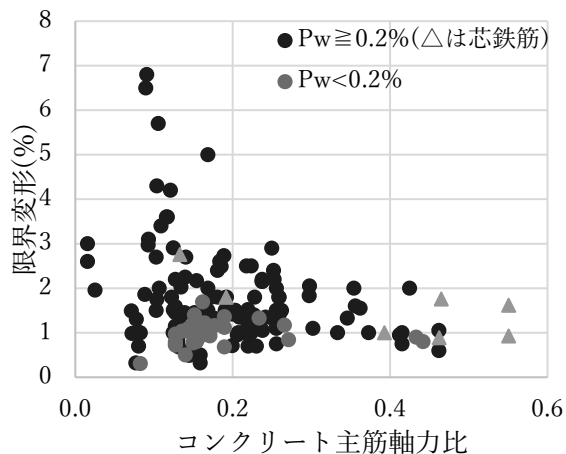


図2 限界変形とコンクリート主筋軸力比 η_{sc} の関係

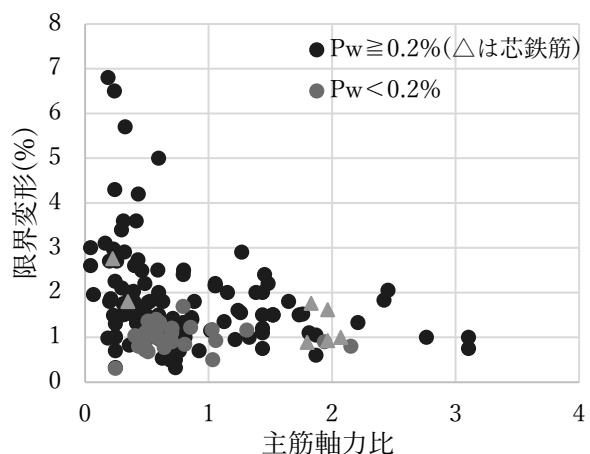


図3 限界変形と主筋軸力比 η_s の関係

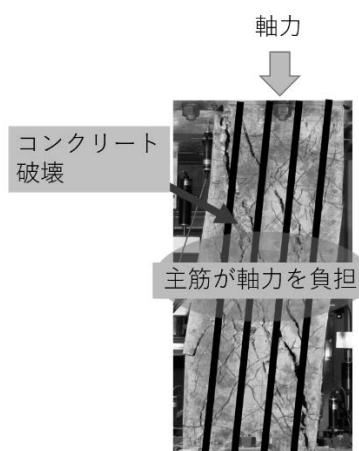


図4 限界変形時の概念図

4 まとめ

せん断破壊型 RC 柱の変形性能と軸力の関係を検討した。限界変形とコンクリート軸力比 η との間に相関関係は見られなかった。限界変形とコンクリート主筋軸力比 η_{sc} および主筋軸力比 η_s との間にはある程度の相関関係が見られた。ここで、 η_{sc} と η_s が大きいほど限界変形が小さかった。これはコンクリートの破壊が進み、より主筋が軸力を支持するからだと考えられる。

参考文献

- 1) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造保有水平耐力計算規準・同解説，2021.2
- 2) 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
- 3) 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

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てきた。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。その結果、バンド接続だけではなく、界面欠陥の低減のため結晶学的にも整合したヘテロ界面を実現する必要があることを示した。一方で最近のレビュー論文²⁾に示されているように、無機の新規光吸収半導体に関しては多数提案されているものの、太陽電池の変換効率は依然として実用レベルには及ばない。この一つの要因として、それぞれの光吸収半導体に適した pn 接合が形成されていないことが考えられる。 p 型伝導を示す半導体を光吸収層として用いた場合、適切なキャリア濃度を有する n 型半導体（バッファ層や n 型エミッタとも呼ばれる）が必要となる。しかし、そのような半導体は現状、硫化カドミウム CdS しか選択肢がなく、 CdS とバンド接続的、結晶格子的に整合する光吸収半導体を用いた太陽電池が、高い変換効率を示している。そこで、新しい材料による太陽電池を創出するためには、 CdS 以外の n 型エミッタが必要不可欠であるとの認識に至った。

2 研究目的

我々はこれまでに $\text{Mg}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 接合を利用した太陽電池における動作原理について、これまで提唱されていたショットキー型ではなく、中間化合物である $i\text{-Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/p\text{-Zn}_3\text{P}_2$ 接合による内部電界形成によるものであることを報告した^{3,4)}。一方で、共同研究先である大場教授のグループと連携して、理論計算、機械学習を援用した太陽電池の新規光吸収材料の探索を行ってきた。これらの研究を進める中で、伝導帯下端の準位が浅い ZnSnP_2 , Zn_3P_2 にバンド整合する可能性のある材料としてアルカリ土類-亜鉛-リン系の化合物に着目した。今年度は、これらの合成方法を検討するとともに、 ZnSnP_2 , Zn_3P_2 との整合性について議論した。

3 研究成果

理論計算を基にした検討の結果、アルカリ金属 M として Ca , Sr , Ba を選択した場合、 M と Zn とのモル比が 1:2 のリン化物と 2:1 のリン化物が存在しうることがわかった。予備実験の結果、 M の比率の高いリン化物に関しては大気中の水分と反応してしまい、ハンドリングが困難であることがわかった。そこで本研究では、モル比 1:2 の化合物である $M\text{Zn}_2\text{P}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の合成、評価を行った。

構成元素単体の試薬を出発材料として用いて合成を試みた場合、二元系のリン化物である Zn_3P_2 が優先的に生成し、反応の進行を妨げることがわかった。そこで本研究では、フラックスとして Sn を系に加えて熱処理を行った。 Sn は低融点金属であることから熱処理温度において液相が存在することで反応を促進させるとともに、構成元素の活量を低減し、系外への脱離や容器である石英との

反応を防ぐことを期待した。図1に熱処理により得られた粉末試料の XRD プロファイルを示す。いずれの系においても第二相として Sn が確認されるものの、Sn をフラックスとして用いることで目的の化合物が得られていることがわかった。ただし、Ca を含む系に関しては、目的の CaZn_2P_2 とともに生成した Ca_2ZnP_2 が水分と反応した化合物が未知相として存在していると考えている。

いずれにしろ、これらの相は以降の光学的評価には影響を与えないと考えられ、得られた粉末を用いて拡散反射率測定からバンドギャップを、光電子収率分光測定からイオン化ポテンシャルを評価した。その結果、 CaZn_2P_2 と SrZn_2P_2 のイオン化ポテンシャルはいずれも 5 eV 程度で、 Zn_3P_2 と同程度、 ZnSnP_2 と 0.2 eV 程度しか差がないことがわかった。また、バンドギャップは 1.70-1.85 eV であり、 ZnSnP_2 , Zn_3P_2 に比べてややワイドギャップであった。以上の結果は、合成したリン化合物半導体が ZnSnP_2 , Zn_3P_2 とバンド接続的に整合性が高いことを示唆している。一方、 BaZn_2P_2 のバンド構造は半金属的であり、太陽電池の n 型エミッタ材料としては利用できないことがわかった。さらに格子整合性を評価するため、本研究ではリン副格子の格子定数に着目した。 ZnSnP_2 , Zn_3P_2 を含めたこれらのリン化合物におけるリン副格子は fcc もしくは hcp である。そこで、格子整合の指標として最近接リン原子間距離を用いた。図2にバンドギャップとリン原子間距離の関係を示す。図から、特に CaZn_2P_2 が格子整合することが予想され、有望な n 型エミッタ材料であることがわかった。

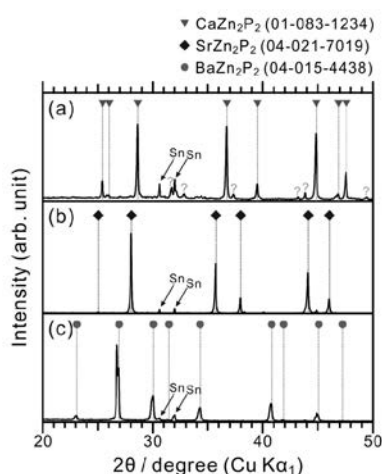


図1. XRD プロファイル.

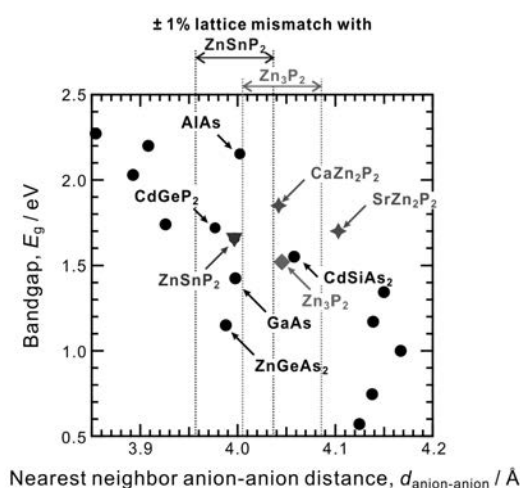


図2. バンドギャップとリン原子間距離.

4 まとめ

本研究では ZnSnP_2 , Zn_3P_2 に対する新規 n 型エミッタ材料として、 CaZn_2P_2 , SrZn_2P_2 , BaZr_2P_2 に着目し、Sn をフラックスとして用いることでこれらの合成に成功した。光学評価からは、 CaZn_2P_2 と SrZn_2P_2 は ZnSnP_2 , Zn_3P_2 とバンド接続的に整合性がよいことが示された。最近接リン原子間距離を指標とした格子整合の観点からは、3つのリン化合物のうち CaZn_2P_2 が最も有利であると示唆され、有望な n 型エミッタ材料であることがわかった。

参考文献

- ¹⁾ T. Kuwano, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **221** (2021), 110891. ²⁾ A. Zakutayev et al., *J. Phys.: Energy* **3**, 032003 (2021). ³⁾ R. Katsube et al., *ACS Appl. Mater. Inter.* **10**, 36102 (2018). ⁴⁾ 野瀬嘉太郎, H30 フロンティア材料研究所共同利用研究報告書

論文発表

- 1) R. Katsube, Y. Nose, *High Temp. Mater. Process.* **41**, 8 (2022).
2) T. Kuwano, R. Katsube, J. Steve, T. Adele, Y. Nose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 020905 (2022).

デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓

物質・材料研究機構 原田 尚之

1 はじめに

デラフォサイト型金属 PdCoO_2 は、 Pd^+ 層と $[\text{CoO}_2]^-$ 層が交互に積層された結晶構造を持つ。この物質は、1970年代にDuPont社のShannonらによってはじめて報告された。銀、銅などの単体金属に匹敵する高い電気伝導性と、 $\text{pH}=0$ の強酸や $\text{pH}=14$ の強アルカリにも溶けない優れた化学耐性を持つのが特徴である。 PdCoO_2 のc面は極性表面であり、終端面が Pd^+ 層と $[\text{CoO}_2]^-$ 層かによって大きく物性が異なる。例えば、金属の重要な物性値である仕事関数に着目すると、 Pd^+ 終端面では4.7 eVであるが、 $[\text{CoO}_2]^-$ 終端面では7.8 eVに達する。このような巨大な仕事関数など、 PdCoO_2 の極性表面の物性をデバイスに応用することが本研究のねらいである。

2 研究目的

本研究では PdCoO_2 表面の電子状態を明らかにするとともに、ヘテロ構造を作製することにより、機能として利用することを目的とする。

3 研究成果

今年度は、 PdCoO_2 を Pd^+ で終端したときに現れる表面磁性の詳細を明らかにした。これまでに、最表面の Pd^+ 層が磁性を持つことを明らかにしてきた。 PdCoO_2 のab面方向に磁場を印加しながら周波数 ω の交流で磁気抵抗を測定した。印加磁場の方向を変えながら、電気抵抗の 1ω 、 2ω 成分を測定した。磁気抵抗の解析から、 Pd^+ 層で終端された PdCoO_2 薄膜のRashba係数がおよそ0.75 eV Åであることが明らかになった [1]。酸化物としてはかなり大きな値であり、今後ヘテロ構造などでスピン依存した電子状態を利用した展開を検討している。また、 PdCoO_2 やその他のデラフォサイト型金属の薄膜研究に関するレビューを発表した [2]。

4 まとめ

PdCoO_2 薄膜を Pd^+ で終端した表面では、電子状態においてRashbaスピン-軌道相互作用が重要な役割を果たしていることが明らかになった。これが表面磁性とどのように関連しているのか、今後研究を続ける予定である。また、表面の電子状態を利用したヘテロ構造の作製を検討している。

研究成果

[1] J. H. Lee, T. Harada, F. Trier, L. Marcano, F. Godel, S. Valencia, A. Tsukazaki, and M. Bibes, “Nonreciprocal transport in a Rashba ferromagnet, delafossite PdCoO_2 ”, *Nano. Lett.* **21**, 8687 (2021).

[2] T. Harada, “Thin-film growth and application prospects of metallic delafossites”, *Mater. Today Adv.* **11**, 100146 (2021).

コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する 飼料への適用可能な糖吸着材の探索

無臭元工業株式会社 春山 智紀

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

穀類、粕類、草類、無機類などの単体飼料を用いてマンノース吸着率を測定した。

マンノース吸着試験では、1wt%マンノース溶液 30ml 中に各種単体飼料 3g を添加し 1 時間攪拌後、マンノース溶液濃度を HPLC にて測定し、その濃度からマンノース吸着率を求めた。

各単体飼料のマンノース吸着率を測定した結果、乾燥バガス、飼料用炭の 2% が最大であった。また、菜種油粕、キャッサバ、アルファルファについては、試験後のマンノース溶液濃度の増加がみられた。特にアルファルファは 23% 増となったことから、クエン酸処理などを行うことでマンノースが得られる可能性がある。

単体飼料とは別にマンノース吸着性が認められた TiO_2 をマンノースとガラクトース混合溶液 (0.5wt%~1.0wt% 濃度) 30ml 中に 3g 添加し吸着試験を行ったところ、わずかにガラクトースの方がマンノースより優先的に TiO_2 に吸着することが分かった。

4 ま と め

単体飼料のマンノース吸着率を調査した結果、吸着率は最大 2% であった。また菜種油粕、アルファルファは、試験後にマンノース溶液濃度が増加したことからマンノースを含有している可能性がある。

マンノースとガラクトースの混合溶液中の TiO_2 の吸着能は、わずかにガラクトースの方が吸着率は高い結果となり、複数の有機物を含む溶液中ではマンノース吸着能は低下する可能性が示唆された。

損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の 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¹⁾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、耐力と靱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²⁾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靱性が向上することを明らかにしている。しかしながら、壁筋の付着性状と必要な拘束筋の関係が未だ定量的に示されていないため、壁付き鉄筋コンクリート部材の靱性を向上させるための設計が難しい。

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筋の付着と拘束効果の関係を定量的に把握することを目指し、鉄筋の付着性状がコンクリートの拘束効果と圧縮性状に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。横補強筋で拘束されるコンクリート内に付着力の異なる鉄筋を有するコンクリート柱部材の圧縮試験を行い、コンクリートの圧縮性状について考察を行った。

3 研究成果

付着により損傷した鉄筋を有する鉄筋コンクリート部材が圧縮力を受ける状態を模擬するため、横補強筋を配したコンクリート中に鉄筋を定着した試験体を作成した。

図1に試験体3B-N, 3B-U, 3B-Y, 6UBの配筋図を、表1に試験体のパラメータを示す。試験体断面中央部には軸筋を定着し、主筋と横補強筋を配筋した。図中の赤色の四角形はひずみゲージを表す。ひずみゲージは全試験体で共通の位置

(横補強筋)に貼付した。試験体の横補強筋比 p_w は0.3%~1.2%とした。

試験体6UBには軸筋にアンボンド加工を施し、付着を取り除いた。また、一部の試験体では、表1に示す軸筋の付着性状を再現するよう圧縮力を与える(圧縮試験)前に軸筋に引張力を与えた(引抜試験)。試験体3B-U, 6B-U, 12B-Uでは付着破壊後、軸筋のすべり量が9mm程度まで、試験体3B-Yでは短期許容付着応力度³⁾に達するまで引抜試験を行った。引張力

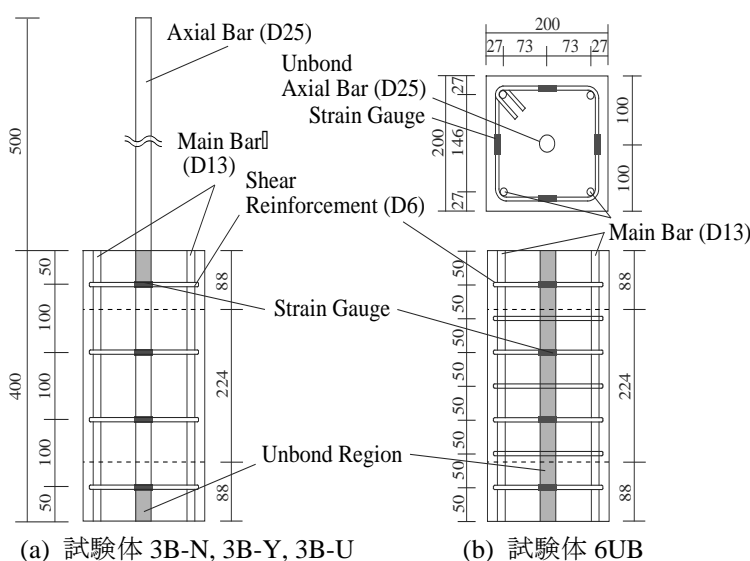


図1 配筋図

を与え、所定の付着性状を再現した後、試験体 6UB 以外の試験体では、軸筋を切断して圧縮試験を行った。軸方向ひずみは、試験体中央の 224mm の区間に設置した変位計で計測した。

図 2 に引抜試験時の付着応力度－すべり関係を示す。付着応力度は引張力を付着区間の軸筋の表面積で除して求めた。試験体 3B-U のみ最大付着応力度時に表面にひび割れが生じ、急激に付着応力度が減少したが、3B-U, 6B-U, 12B-U の 3 つの試験体の最大付着応力度に大きな違いは見られなかった。

図 3 に平均圧縮応力度－ひずみ度関係を示す。Kent-Park 式⁴⁾によって求められる応力度－ひずみ度関係も併せて示した。また、図中には Kent-Park 式によって求められる拘束されたコンクリートの応力度－ひずみ度関係も合わせて示した。なお、参考としてコンクリートの圧縮強度 28.7N/mm² と軸筋の負担する圧縮力を考慮したときのコンクリートの平均圧縮応力度 33.5 N/mm² を示す。平均圧縮応力度は圧縮力を断面積で除した値である。試験体 3B-N では最大応力度(31.1 N/mm²)に達した直後に大きなひび割れが発生し、急激に応力度が低下した。最大圧縮応力度は、Kent-Park 式によって導かれた最大圧縮応力度(31.4 N/mm²)と概ね一致したが、応力度の低下性状は Kent-Park 式より急激であった。試験体 3B-U, 3B-Y の最大圧縮応力度は Kent-Park 式の最大圧縮応力度よりも低くなった。

図 5 に圧縮ひずみ度が 0.3% となるときの試験体 3B-N, 3B-Y, 3B-U の破壊性状を示す。試験体 3B-N では、試験体表面に大きなひび割れが生じていたが、他の試験体では、微少なひび割れが拡幅して破壊し、付着劣化が小さい試験体ほど大きなひび割れが生じていた。

図 5 に試験体 3B-U, 6B-U, 12B-U の応力度を最大応力度で基準化した値とひずみ度の関係を示す。最大応力度以後の応力度の低下は横補強筋比が 1.2% の試験体 12B-U で緩やかであった。既往の研究⁵⁾において、拘束力が大きいほどコンクリート内部のひび割れが減少する解析結果が示されており、本実験においても、同様に引抜試験による付着劣化により、内部にひび割れが生じ、試験体の圧縮応力度が低下したことが推察される。ただし、引抜試験を実施した試験体の多くの応力度の低下性状が Kent-Park 式と大きく異なっていないことを考慮すると、付着劣化は、拘束効果に対してよりも、コンクリ

表 1 試験体パラメータ

試験体	横補強筋		軸筋の 付着	圧縮試験時の 付着性状	最大付着応力度 (N/mm ²)	最大圧縮応力度 (N/mm ²)
	間隔 (mm)	p_w (%)				
3B-N	100	0.3	あり(300mm)	付着劣化なし	4.12	31.1
3B-Y				短期許容付着応力度		26.6
3B-U				付着破壊		25.7
6B-U				付着破壊		30.3
12B-U				付着破壊		31.0
6UB	50	0.6	なし			29.5

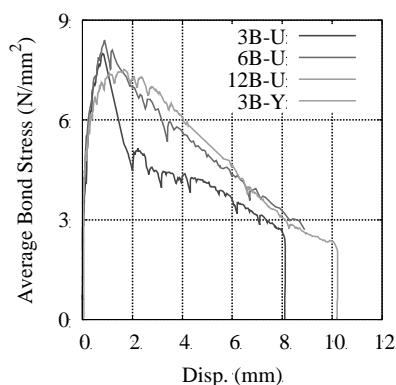
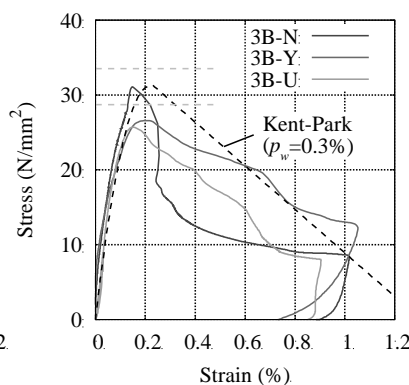
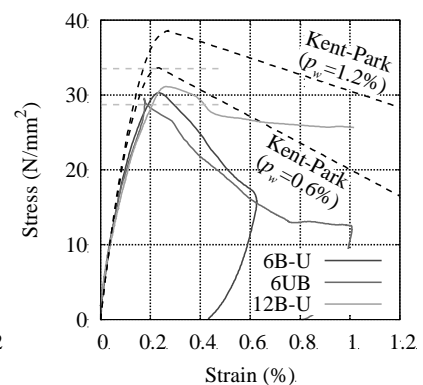


図 2 平均付着応力度－すべり関係

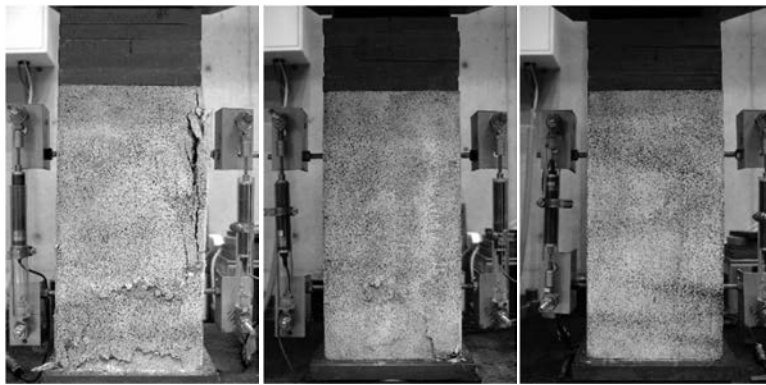


(a) 試験体 3B-N, 3B-Y, 3B-U



(b) 試験体 6B-U, 6UB, 12B-U

図 3 圧縮応力度－ひずみ度関係



(a) 試験体 3B-N (b) 試験体 3B-Y (c) 試験体 3B-U

図4 破壊性状 (0.3%時)

ート内部の損傷に与える影響の方が大きいと推定される。最大圧縮応力度の低下の差が付着劣化によるコンクリートの損傷の差によるものと考え、試験体 3B-U, 6B-U, 12B-U の最大応力度と Kent-Park 式で求めた最大応力度が等価になるときのコンクリート断面を求めたところ、それぞれ元の断面の 81%, 88%, 95% となった。したがって、減少した断面積と同等の量のひび割れが、試験体の内部に発生したと考えられる。

図6に試験体 6UB, 6B-U, 3B-U, 3B-Y の基準化した応力度と横補強筋のひずみ度の関係を示す。横補強筋のひずみ度は、図1に示す横補強筋のひずみゲージで計測したすべてのひずみの平均値を用いた。なお、図中には降伏ひずみである 0.407% を破線で示した。最大圧縮強度時のひずみは、付着劣化が小さい試験体ほど大きくなっており、コンクリートの劣化が小さい試験体でせん断補強筋の効果が高かったと言える。ただし、最大圧縮強度後のひずみ度の増大傾向に大きな差異は見られなかった。

4 まとめ

本研究では拘束を受けるコンクリート内の鉄筋の付着性状がコンクリートの圧縮性状に与える影響を実験的に考察した。鉄筋の付着が 1) 付着破壊している状態、2) 短期許容付着応力度に達している状態、3) 付着劣化していない状態において、付着劣化が大きいほど、コンクリートの圧縮強度が減少することを明らかにした。同等の付着劣化状態であっても、コンクリートの最大圧縮応力度はコンクリートを拘束する横補強筋比によって異なり、低下した最大圧縮強度と圧縮応力度が等価となる時の断面積は横補強筋比が 0.3%, 0.6%, 1.2% の試験体でそれぞれ、元の断面積の 81%, 88%, 95% となり、横補強筋比が大きいほど、圧縮応力度の低下は小さくなった。

参考文献

- 1) 国土交通省 国土技術政策総合研究所: 災害拠点建築物の設計ガイドライン (案), 2017
- 2) 椿美咲子, 真田靖士, 張政, 楠浩一, 日比野陽, 向井智久: 壁縦筋を定着させない袖壁付き柱の構造性能の実験的評価, 日本建築学会構造系論文集, Vol.84, No.762, pp.1093-1102, 2019.8
- 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
- 4) Scott B.D., Park R. and Priestley M.J.N.: Stress-Strain Behavior of Concrete Confined by Overlapping Hoops at Low and High Strain Rates, ACI Journal, Vol.79, No.2, pp.13-27, 1982.1
- 5) Usman Farooq, Hikaru Nakamura, Tito Miura: Bond Behavior Evaluation of Deformed Rebar Dependent on Lateral Pressure Confinement Including Various Structural Parameters, Cement and Concrete Composites, Vol.119, 2021.5

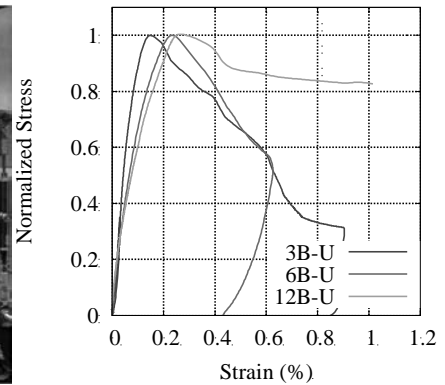


図5 基準化した応力度－ひずみ度関係

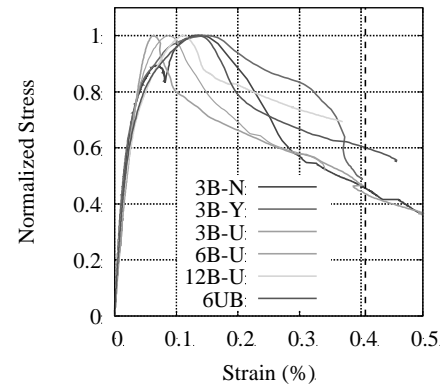


図6 基準化した応力度－横補強筋ひずみ度関係

BaTiO₃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

BaTiO₃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。BaTiO₃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 a 軸の値の 3~7 倍に相当する。BaTiO₃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、解明されていないままである。室温において BaTiO₃は強誘電性を示す。そのため、誘電率などの物性は結晶構造に影響されるほかに、強誘電体ドメインの構造にも強く影響されると思われる。BaTiO₃の発見早期にドメインに関する研究が盛んに行われたが、強誘電体ドメインと物性の具体的な関係はあまり解明されていない。本研究では、BaTiO₃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

昨年度では、化学エッチング法と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観測法の組み合わせにより強誘電体ドメインの観測手法を検討した。その結果、エッチングに使用した酸を適切に選択すれば、ドメインを観測できたことが判明した。特に 10%HCl+0.92%HF の混合酸によるエッチングで BaTiO₃セラミックの粒径とドメインを同時に鮮明に観察できることがわかった。本年度では、化学エッチングを使わないより簡便なドメイン観測方法を検討した。実験では SEM の観察方法の一つである Backscattered electron image 法を使った。Fig. 1は観測の結果を示す。Fig. 1(a)と (b)はそれぞれ研磨された BaTiO₃セラミックの表面像 (二次電子像) と Backscattering electron image で撮った画像を示す。Fig.1(c)は Backscattered electron image の拡大図である。それらの結果から Backscattered electron image 法も強誘電体ドメイン観察の有効な方法であることが判明した。

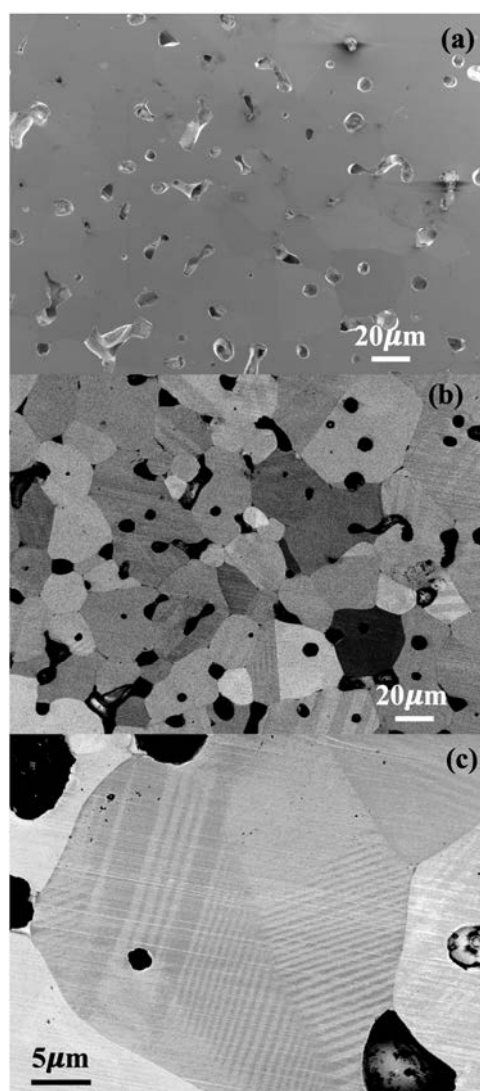


Fig. 1(a) and (b) show the secondary electron image (SEI) and backscattered electron image (BEI) of BaTiO₃ ceramics, respectively. Fig. 1(c) shows the enlarged BEI image, in which ferroelectric domains can be clearly seen.

2 元系アモルファス酸化物における 非線形伝導現象発生時のイオン移動解析

北海道大学情報科学研究院 福地 厚

1 はじめに

アモルファス酸化物半導体は従来、高性能な半導体材料としてトランジスタ用途などに向けた研究が盛んに行われてきたが、近年では一部の物質において、単純に材料に電場を印加するだけで顕著かつ多様な非線形伝導現象が発現する事が実験的に報告されており、次世代コンピューティングに向けた機能性エレクトロニクス材料として新たな用途が開拓されつつある。アモルファス TaO_x (a- TaO_x)におけるアナログ抵抗変化(メモリスト動作)現象や、アモルファス NbO_x (a- NbO_x)における負性微分抵抗現象・スナップバック現象などがその代表的な例である。これらの物質では2元系アモルファス金属酸化物という単純な組成・構造を持ちながらも、電場・電流の印加条件に応じてその電流-電圧(I - V)特性が様々に変化する事が観測されており、それらの I - V 特性を基にした、ニューロモルフィックコンピューティングにおける人工シナプス素子・人工ニューロン素子としての有効性が強く指摘されている。

一方でこれらの非線形伝導現象の物理的な起源に関しては現在までに理解が進んでおらず、その物理的な描像の乏しさが、物質開発や機能開拓における大きな障害となっているのが現状である。過去には主に I - V 測定からの類推や数値シミュレーションを基に、酸化物内のイオン移動が各種の非線形伝導現象へと関与する事が提案されてきたが、具体的なイオン移動過程に関しては理論・実験の両面で明確化に至っておらず、現在、国内外において盛んにその評価が試みられている。

2 研究目的

本研究では a- TaO_x 、a- NbO_x をはじめとするアモルファス酸化物半導体において原子レベルの平坦性を持つ超平坦薄膜を作製し、そのプローブ顕微鏡計測を通じて、非線形伝導現象の起源となるイオン移動の物理的機構を明確化させ、アモルファス酸化物を用いた人工シナプス・人工ニューロン素子の設計・開発指針を確立する事を目的とする。アモルファス酸化物における非線形伝導現象の起源として現在予測されている電場・熱分布による内部イオン移動は、最小で数 nm から数オングストロームまでの極めて微小な空間的スケールで発生する事が指摘されており、さらに発生母体が非晶質物質であることから、その詳細な解析は実験的にも計算科学的にも困難であり、この事が同現象の物理的理解を妨げる要因となっている。一方で非線形伝導現象の発生時における原子スケールのイオン移動の観測法としては現在、プローブ顕微鏡法が潜在的に有望であることが期待されている。プローブ顕微鏡法では高い空間分解能が簡便に得られることに加えて、測定法に応じて電気伝導特性やキャリア密度分布を同時に測定することが可能となるが、a- TaO_x におけるアナログ抵抗変化現象や a- NbO_x における負性微分抵抗現象のプローブ顕微鏡法による観測は今日までに実現されておらず、観測の実現に向けては新たな実験技術の開発・開拓が求められている状況にある。従来報告においては、探針/酸化物膜界面における局所的な電界集中による過度のイオン移動が、非線形伝導現象のプローブ顕微鏡観測を妨げる重要な原因となる可能性が

指摘されてきた。これらの背景を基に本研究では、非線形伝導現象の観測のためにはアモルファス酸化物薄膜の表面の高度平坦化が有効となるとの予測を立て、パルスレーザー堆積(PLD)法による超平坦 a-TaO_x 薄膜の作製を実施し、導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)法によってその *I-V* 特性とイオン移動機構を評価した。

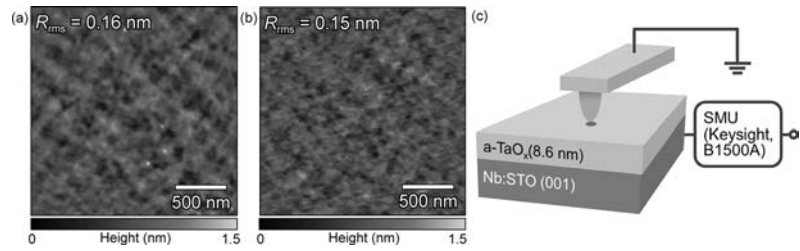


図 1 (a) Nb:STO (001)基板、および (b) その上に堆積させた超平坦 a-TaO_x(8.6 nm)薄膜の表面 AFM 像。(c) 本研究で実施した a-TaO_x(8.6 nm)/Nb:STO (001)薄膜による C-AFM 計測の模式図。

3 研究成果

PLD 法によって室温において作製した a-TaO_x 薄膜(厚さ 8.6 nm)と、使用した Nb-doped SrTiO₃ (Nb:STO, 0.5 Wt.% Nb) (001)の表面 AFM 像(形状像)が図 1(a, b)である。この Nb:STO (001)基板の表面処理は化学機械研磨(CMP)によって行われており、その表面構造は 0.16 nm の二乗平均粗さ(R_{rms})を持つ。一方でその上に堆積させた a-TaO_x 薄膜では、表面構造の粗雑化は全く見られず、 R_{rms} の値は基板表面と比べてむしろ減少しており、アモルファス膜の堆積を経ても原子スケールの表面平坦性が維持された事が分かる。この高い表面平坦性はスパッタリング法などの他の製膜法で堆積させた a-TaO_x 薄膜には見られない特性であり、C-AFM 測定を観察試料として用いる事で(図 1(c))、スパッタリング薄膜等を用いて行われてきた従来報告と比べて、より精密な伝導度測定が実現可能となる事が期待される。

この a-TaO_x 薄膜の初期状態の表面に対して 1.5 μ A の制限電流(I_c)のもと、直流電圧の掃引によって測定した *I-V* 特性が図 2(a)である。電圧減少側の掃引では観測される電流値が 4 桁以上増加しており、電圧印加に伴って「set」と呼ばれる低抵抗化現象が発生した事が分かる。一方でこの set 現象後の膜表面においては、大幅な抵抗減少が発生したにもかかわらず、表面構造の変化は原子スケールにおいても観測されず、また膜内の電流分布にも明確な変化は発生しないことが分かった(図 2(b))。一方でこの set 現象後にさらに電圧掃引を行った場合、膜内の電流値は 2 回目の掃引時にはさらなる減少を示した(図 2(c))。このことからこの a-TaO_x 薄膜においては、複数回の電気入力によって抵抗が複数の状態へと変化する、アナログ型の set 現象が発生する事が示された。

一方でこの 2 回目の set 現象が発生した以降は、電圧印加を行ってもそれ以上の抵抗変化は観測されず、この状態の a-TaO_x 膜は既に不可逆的な絶縁破壊へと至っていると考えられる。この絶縁破壊状態にある 2 回目の set 後の a-TaO_x 膜においては、2 段階のプラトー構造を持つ特異な表

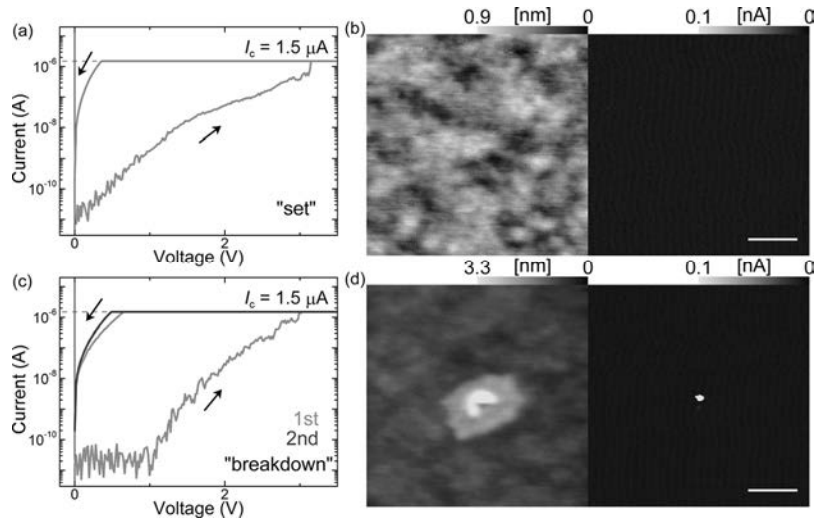


図 2 C-AFM 法により測定した a-TaO_x(8.6 nm)/Nb:STO (001)薄膜の(a, c) *I-V* 特性と、(b, d) 測定後に観察した表面形状像(左)および電流像(右)。(a, b)が初期 set 過程後、(c, d)が不可逆絶縁破壊を示した 2 回目の set 過程後の観察結果である。スケールバーは 200 nm である。

面構造が形成されることが観測されており(図 2(d))、また低抵抗領域はこの 2 段階プラトー構造の中心部分において局所的に発生する事が示された。

この 2 回の set 後に観測された 2 段階のプラトー構造は、表面構造の変化が観測されなかった 1 回目の set 時においても既に a-TaO_x 膜内には有意な組成変調が発生していたことを示唆する(図 3)。2 回目の電圧掃引時にはこの組成変調後の a-TaO_x 膜に対してさらなるイオン移動が誘起されたことで、O リッチ部と Ta リッチ部との間に明確な分離が発生し、2 段階プラトー構造の形成と中心部での Ta

リッチ組成の安定化、および電気的な絶縁破壊が引き起こされたと理解する事が出来る。一方でアナログ抵抗変化現象に本質的に寄与すると考えられる絶縁破壊前の抵抗変化動作に関しては、 $R_{rms} = 0.15 \text{ nm}$ の高い表面平坦性を持つ今回の a-TaO_x 薄膜においても抵抗変化時に明確な構造変化は観測されなかったことから、a-TaO_x のアナログ抵抗変化現象の発生時におけるイオン移動と伝導経路形成は、従来予測における最小値に近い、数 Å レベルの極めて微小な空間的スケールにおいて発生する事が示唆された。

4 ま と め

PLD 製膜によって作製した超平坦 a-TaO_x 薄膜に対して C-AFM 測定を行う事で、多段階の伝導度変化現象を観測する事に成功した。不可逆の絶縁破壊状態に至る伝導度変化の発生時には、a-TaO_x 膜内にイオン移動に伴う特異なナノプラトー構造が発生する事が明らかとなった。一方でアナログ抵抗変化現象の発現領域である絶縁破壊前の伝導度状態においては、a-TaO_x 薄膜内には数 nm 未満の極めて微小な構造変化と伝導経路形成が発生すると考えられ、その明瞭な観察のためには膜表面構造のさらなる平坦化が必要であると考えられる。アナログ抵抗変化現象の発生時におけるイオン移動の直接的な観察の実現に向けて、現在、1 単位格子高さステップアンドテラス構造を形成後の Nb:STO (001) 基板上に作製した、a-TaO_x 薄膜を用いての C-AFM 観察実験を進行中である。

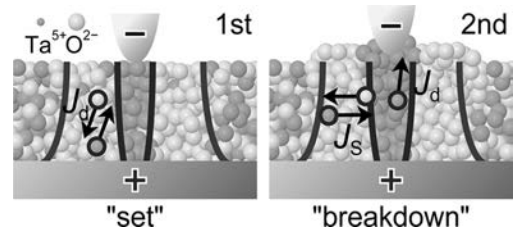


図 3 初期 set 過程(左)および 2 回目の set 過程(右)に対して予測される、a-TaO_x 膜内のイオン移動機構の模式図。図中の J_d および J_s は電場ドリフト及び Soret 拡散による質量流束を示す。

室温マルチフェロイック材料の開発

京都大学大学院工学研究科 藤田晃司

1 はじめに

強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック物質は、電場による磁化制御や磁場による電気分極制御が可能であることから、低消費電力で駆動する次世代磁気メモリ用材料として期待されている。しかし、多くのマルチフェロイック物質において両性質は室温で共存せず、高温動作する実用材料の開発が望まれている。この観点から、本研究では層状ペロブスカイト鉄酸化物 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ ($T_N \sim 750 \text{ K}$) に注目した。この化合物の室温での結晶構造は極性空間群 $Pmc2_1$ と報告されているが、分極反転は観察されておらず、強誘電性は示されていない。

2 研究目的

本研究では、層状ペロブスカイト酸化物 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ の強誘電性の実証のため、パルスレーザー堆積法により単結晶基板の上にエピタキシャル薄膜を作製し、構造解析と物性評価を行った。

3 研究成果

面外 XRD パターンにおいて、基板による回折線以外は全て $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ に帰属でき、薄膜は基板上で面外方向に c 軸配向していることがわかった。また、X 線逆格子空間マッピング測定および STEM 観察 (図 1) の結果、エピタキシャル薄膜の形成が確認された。300 K での磁化の外部磁場依存性から、弱強磁性挙動が観察された。これは反平行に並んだ磁気スピンの $Dzyaloshinskii-Moriya$ 相互作用によって傾くためであると考えられる。

作製したエピタキシャル薄膜では自発分極が面外方向で生じることが期待されるため、下部電極/薄膜/上部電極のキャパシター構造を作製し、強誘電体テスターによって電気分極-電場 ($P-E$) 特性を調べた。その結果、室温で明瞭な $P-E$ 履歴曲線が観察された。さらに、圧電応答顕微鏡 (PFM) においても、外部電場による分極反転が見られた。

4 まとめ

ペロブスカイト関連層状酸化物 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ のエピタキシャル薄膜を作製し、室温で強誘電性を観察することに成功した。

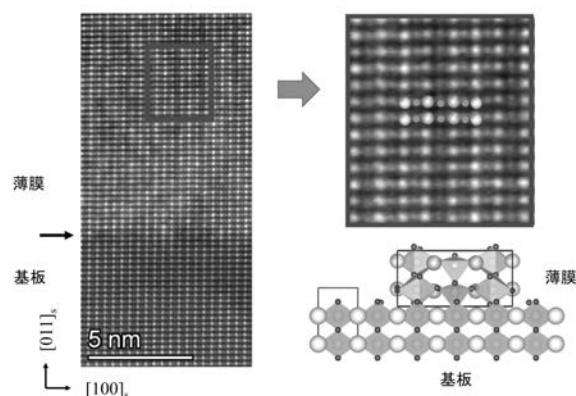


図 1 薄膜と基板の界面領域を含んだ高角度環状暗視野 (HAADF) 像 (左) と四角で囲まれた領域の拡大像 (右上)。右下は基板上の薄膜の結晶構造の模式図を表す。黄色、緑色、橙色の球はそれぞれ La、Ca、Fe 原子を示す。

合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究： CO₂を利用したプロパン酸化脱水素の例

北海道大学触媒科学研究所 古川 森也

1 はじめに

プロピレンはプラスチックや繊維、合成ゴム、香料、医薬品などの様々な化学製品の基礎原料となるため、石油化学工業において極めて重要な基幹物質であり、その需要は世界的に増加傾向にある。プロピレンはシェールガス由来の安価なプロパンから脱水素反応によって直接製造することができますが、高い収率を得るには高温条件(600°C以上)が必要であり、現行の工業プロセスでは炭素析出による触媒の著しい劣化が課題となっている。この炭素析出を防ぐ方法として、プロパン脱水素に CO₂ を酸化剤として加え析出した炭素を除去する「プロパン酸化脱水素」が古くから知られている。本反応は CO₂ の有効利用手段としても魅力的であるためカーボンニュートラルの実現に貢献可能な反応として近年再注目されてきているものの、活性や選択性、耐久性などの面で実的に有効な触媒が開発されていないため、学術的な基礎研究の範囲を出ないものであった。そのため、これらの触媒性能を大幅に向上させる新触媒の開発が望まれていた。

2 研究目的

本反応では、通常のプロパン脱水素とは異なりプロパンと CO₂ を同時に活性化させる必要があるため、それぞれに適した元素を触媒に加える必要がある。また耐久性の向上には、副反応を抑制して炭素析出を抑えることや、CO₂ による炭素燃焼を促進させることも必要になる。これに対し我々は、プロパンの活性化には Pt(白金)、CO₂ の活性化には Co(コバルト)、副反応の抑制には In(インジウム)が適していることをこれまでの研究で見出しており、今回これら 3 種類の金属の合金が本反応において高機能な触媒になると考えた。また炭素燃焼を促進させる材料としては、同じ目的で自動車触媒にも用いられている CeO₂(酸化セリウム)が適している。そこで我々は、Pt-Co-In 合金をナノ粒子として酸化セリウム担体上に分散担持させた触媒「Pt-Co-In/CeO₂」を設計・合成し、これを CO₂ によるプロパン酸化脱水素に適用した。

3 研究成果

対照実験として、Pt のみ、あるいは Pt-In、Pt-Co および In-Co の 2 元合金を CeO₂ に担持した触媒は、反応開始数時間でプロパン転化率、CO₂ 転化率ともに低下してしまい、耐久性が低いことが分かった。また In を含まない触媒 (Pt/CeO₂、Pt-Co/CeO₂) のプロピレン選択性は低く、副反応の抑制に In が重要であることも示した。一方で、Pt-Co-In/CeO₂ 触媒は高い転化率、選択率を少なくとも 20 時間は維持することが判明し、本反応に有効であることが実証された。また Pt-Co-In ナノ粒子を Al₂O₃(酸化アルミニウム)や ZrO₂(酸化ジルコニウム)といったその他の担体に担持した触媒は、反応開始 2 時間程度で急激な活性低下が見られ、耐久性が極めて低いことが判明した。以上の結果から、Pt、Co、In、CeO₂ の 4 つ要素がすべてそろったときのみ高い活性、選択性、耐久性が発現することが示された。反応メカニズムを詳細に検討した結果、継続的に炭素を除去するためには炭素の燃焼に使われた CeO₂ の O(酸素)を補充するために CO₂ を活性化し効率よく CO と O に分離することが重要であり、Co がそれを促進していることが判明した。

今回開発した触媒は従来触媒と比較して極めて高い性能を示す点が特徴であり、選択性や耐久性が世界最高であるだけでなく、プロピレン生成に対する触媒活性は従来最高値の 5 倍という極めて高い値を示すことが特徴である(図 1)。また従来触媒では CO₂ の活性化能が不十分なため、プロパンに対し過剰量の CO₂

を加える必要があったが、本触媒ではプロパンと CO₂ を 1:1 の比率で反応させても両者が十分に反応するため(図 2)、CO₂ の利用効率が極めて高い(世界最高)ことも特筆すべき成果である。また、本触媒は従来型の簡便な手法(共重合法)で調製することが可能であり、従来触媒と同程度のコストで製造できる。

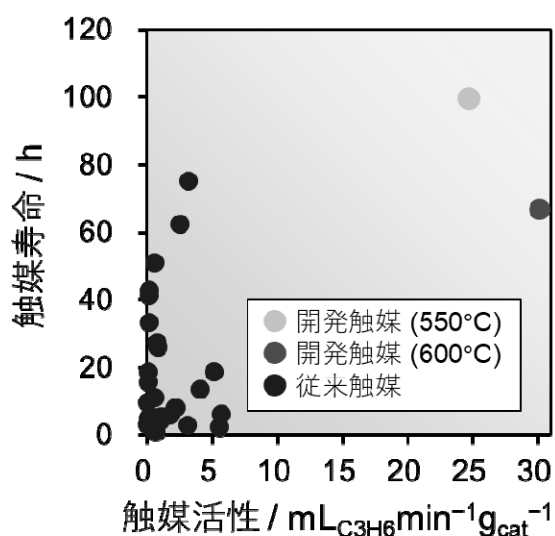


図 1 触媒活性と寿命の関係

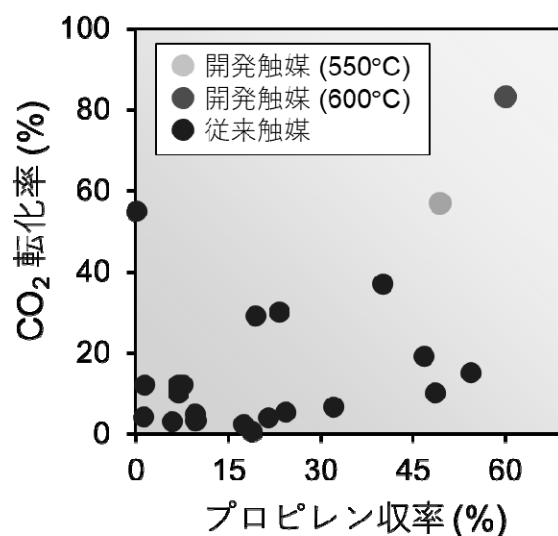


図 2 プロピレン収率と CO₂ 転化率の関係

4 まとめ

従来触媒をはるかに凌ぐ優れた触媒性能により、プロピレンの高効率製造と CO₂ の有効利用を兼ね備えた新しいプロパン脱水素工業プロセスの開発が期待される。本反応は炭素資源の有効活用と CO₂ 削減という 2 つの側面を併せ持つため、カーボンニュートラルの実現に向けた技術革新に大きく貢献可能な技術であるといえる。さらに本技術は既に国内特許出願済みであり(特願 2021- 088480)、実用化に向けた展開を視野に今後も研究を継続する予定である。

また、本研究により確立された多元素合金と CeO₂ 担体の協働効果に基づく触媒設計はプロパンだけでなくエタンやイソブタンなど、その他の低級アルカンの酸化脱水素やメタンの有効利用などにも応用できる可能性が高いと考えられる。加えてその他の合金系や反応系への展開も期待される。そのため、石油化学工業の発展や脱炭素社会の推進に大きく寄与するとともに、触媒・材料開発の面でも幅広い波及効果を及ぼすことが期待される。

論文情報

Ternary platinum–cobalt–indium nanoalloy on ceria as a highly efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane using CO₂, F. Xing, Y. Nakaya, S. Yasumura, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nature Catalysis*, **2022**, 5, 55-65.

報道

日刊工業新聞 2022 年 1 月 31 日 「プロパン脱水素反応、CO₂ を酸化剤に活用 北大が高効率触媒」

日経産業新聞 2022 年 3 月 2 日 「プラスチック原料「プロピレン」製造に CO₂ 活用 北大」

特許

特願 2021-088480 「酸化脱水素用触媒」

NaNbO₃系反強誘電薄膜の結晶構造の評価

龍谷大学先端理工学部 別府孝介

1 はじめに

反強誘電体とは、高いエネルギー貯蔵密度、高速充放電特性、高耐久性を有していることからエネルギー貯蔵用コンデンサへの応用が期待されている物質である。現在報告されている反強誘電体の多くはバルクセラミックスであるが、近年の小型化ならびに高性能化への需要から薄膜材料への関心も高まっている。我々は環境に配慮したPbフリーな反強誘電体としてNaNbO₃(NN)系の反強誘電体に着目してきた。実際にNNにCaZrO₃(CZ)やSrZrO₃(SZ), CaSnO₃(CS)を少量添加したNaNbO₃-CaZrO₃(NNCZ), NaNbO₃-SrZrO₃(NNSZ), NaNbO₃-CaSnO₃(NNCS)薄膜が反強誘電特性を示すことを見出している。[1-3] これらの報告では反強誘電特性は認められているものの、構造に関する情報は室温の時に限られており、実際に反強誘電特性が確認できた温度印加時の構造の情報については得られていなかった。

2 研究目的

本研究では、フロンティア材料研究所が所有する高輝度試料水平多目的X線回折装置(Smart Lab)を用いてNN系薄膜の結晶構造評価を行う。具体的にはNNCS薄膜の温度印加時における逆格子マップを測定することで反強誘電相の構造の変化の有無の調査を行い、高温時におけるNNCS薄膜の反強誘電特性と薄膜構造の関係を解明することを目的とする。

3 研究成果とまとめ

室温および160°Cで測定したNNCS薄膜の逆格子マップの103反射付近の拡大図をFig. 1に示す。いずれの温度においても(103)面由来の反射に加えて、赤い円で示したNNCSの反強誘電相由来の反射スポットが明瞭に観察されていた。さらに格子定数にもほとんど変化がないことが確認された。このことはNNCS薄膜の反強誘電相が160°Cの高温条件においても室温時の構造とほとんど変わらないまま安定化されていることを示している。様々な温度条件の中でNNCS薄膜は80°C以上の時に明瞭な反強誘電体的なP-Eヒステリシスを示し、

その中でも160°Cの条件下でNNCS薄膜は最も優れたエネルギー貯蔵特性を示した。この結果は薄膜構造の保持が高温での反強誘電特性、特にエネルギー貯蔵特性の維持にも寄与していることを示唆している。以上の結果により、NN系反強誘電薄膜において高温時の優れた反強誘電特性の発現のためには結晶構造の保持がキーポイントの一つとなるという知見を得ることができた。

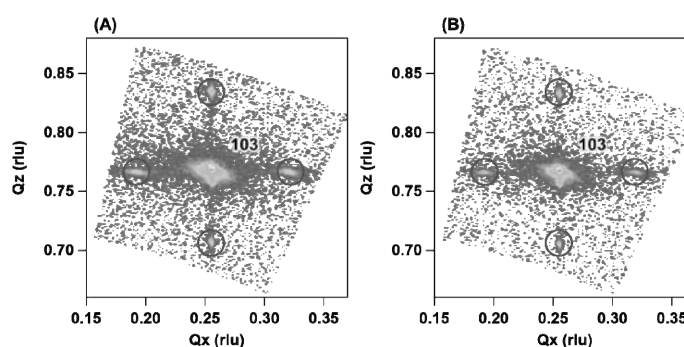


Fig. 1 Reciprocal space maps around 103 reciprocal lattice point in NNCS film on (001)SrTiO₃ substrate at (A) room temperature and (B) 160°C. Red circles indicate the spots of antiferroelectric phase of NNCS.

- [1] K. Beppu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SLLB05 (2019). [2] K. Beppu *et al.*, Phys. Lett. A. **27**, 126690 (2020). [3] K. Beppu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SFFB01 (2021).

室温マルチフェロイック薄膜における 電場印可磁化反転機構の解明に関する研究

九州大学大学院総合理工学研究院 北條 元

1 はじめに

マルチフェロイック物質とは複数の強的秩序が共存する物質であり、特に強誘電性と(反)強磁性が共存する物質の研究が盛んに行われている。マルチフェロイック物質において強磁性と強誘電性の相関が十分に強く、電気分極の反転により磁化を反転することができれば、電場書き込み・磁気読み出しのメモリを実現できる。このメモリ動作では書き込み時に電流による電力消費を伴わないため、超低消費電力メモリとしての可能性が期待される。

BiFeO_3 は菱面体晶系のペロブスカイト型酸化物で、室温で強誘電性と反強磁性が共存するマルチフェロイック物質である。これまでに Fe サイトを一部 Co で置換した $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ において弱強磁性が発現すること、そしてその磁化の向きが電気分極の方向により制御できることが確認できている[1]。しかしながら、その磁化反転機構の詳細は不明である。

$\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ は BiFeO_3 と同じ菱面体晶構造をもち、電気分極の方向は擬立方表記で $\langle 111 \rangle$ を向いている。 $\text{Fe}(\text{Co})\text{-O}_6$ 八面体は電気分極の方向に交互に逆位相で回転しており、その結果としてジャロシンスキー・守谷相互作用により電気分極の垂直方向に弱強磁性の磁化が発現する。すなわち、電気分極の反転に伴って磁化の向きを反転させるためには、 $\text{Fe}(\text{Co})\text{-O}_6$ 八面体の回転パターンも変化する必要がある。一方、母物質である BiFeO_3 において、電場を印加した際の電気分極の反転は 180° の 1 段階ではなく、 $71^\circ + 109^\circ$ の 2 段階で起こることが、理論計算により提案されている[2]。しかしながら、このことが実験的に証明されたことはない。

2 研究目的

本研究では母物質である BiFeO_3 に着目し、電気分極の反転前後における Fe-O_6 八面体の酸素カラムの位置を原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて直接観察することで、電気分極反転に伴う Fe-O_6 八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印可磁化反転機構を解明することを目的とした。

3 研究成果

パルスレーザー堆積(PLD)法により、(111)面 SrTiO_3 基板上に下部電極として厚さ 20 nm の SrRuO_3 薄膜を作製したのちに、100 nm の BiFeO_3 薄膜を作製した。KrF エキシマレーザー($\lambda = 248$ nm)のレーザーエネルギー密度は 1.0 J/cm^2 、薄膜作製時の基板温度は $720\text{--}745^\circ\text{C}$ 、酸素分圧は $13\text{--}15 \text{ Pa}$ とした。 $2\theta/\omega$ XRD 測定により、(111)配向の単相の BiFeO_3 薄膜が得られていることを確認した。ピーク位置から求めた面外格子定数 d_{111} は 2.31 \AA であり、 BiFeO_3 焼結体について報告されている値 2.31 \AA と一致したことから、基板からの拘束が十分に緩和した化学量論組成の BiFeO_3 のエピタキシャル薄膜が得られていると考えられる。

BiFeO_3 薄膜の AFM 像を図 1(a)に示す。(111)面の原子配列の対称性を反映して、三角形の形状のドメインおよびピットが存在することがわかった。続いて、圧電応答顕微鏡(PFM)を用いて短冊状に電気分

極の反転を行ったこの際、 $4\mu\text{m}\times 500\text{nm}$ 短冊状にバイアスをオンにした領域を 500nm の間隔を空けて 4 つ並べた。短冊の長辺方向を薄膜の面内方位 $\langle 1-12 \rangle$ とした。図 1(b)が書き込み後の PFM シグナルの振幅像、図 1(c)が位相像に対応する。AFM 像から分かるように試料表面の凹凸が大きく、凹凸に起因した artifact が振幅像、位相像に重畳してしまい、明瞭な分極反転を確認することは困難であった。

続いて、分極の書き込みを行った領域を含むように集束イオンビーム法を用いて TEM 試料の作製を行った。 $\langle 1-12 \rangle$ 方向から観察した BiFeO_3 薄膜部分の HAADF 像と ABF 像を図 2(a), (b)に示す。HAADF 像のコントラストは原子番号のおおよそ 1.7 乗に比例することが知られており、HAADF 像では主に Bi 原子カラムが見えていることがわかる。一方、ABF 像では $\langle 111 \rangle$ 方向 (図の上下方向) に直線状のコントラストが見られた。これは ABF 像のコントラストの原子番号依存性は小さく、 $\langle 1-12 \rangle$ 入射方位では Bi と Fe の原子カラム間の距離が $\langle 111 \rangle$ 方向で近いことを反映し、両者の原子カラムが見えていることに対応する。Bi 原子カラムに対応する位置の右上、左上の O 原子カラムに起因すると考えられるコントラストを観察することに成功した。なお、O 原子カラムが右上、左上に存在することから、電気分極の方向は図の下方、すなわち薄膜の下部方向であることも確認できた。

最後に、当初の目的であった、電気分極が反転した領域と反転していない領域の界面付近での STEM 観察を試みた。しかし、そのような領域に対応するコントラストを見つけることはできなかった。原因としては、AFM 像で示したように表面の凹凸が大きいに起因して実際には電気分極反転のための書き込みができていない可能性が考えられる。今後の方針としては、平坦性の高い薄膜を得るために BiFeO_3 薄膜の作製条件を最適化し、それらの薄膜について確実に分極反転を行うことを検討している。

4 ま と め

PLD 法を用いて (111) 面 SrTiO_3 単結晶基板上に下部電極として SrRuO_3 薄膜を作製した後に BiFeO_3 薄膜を作製した。PFM を用いて電気分極の反転を行い、その領域を含むように FIB 法を用いて TEM 試料を作製した。当初の目的であった、電気分極が反転した領域と反転していない領域の界面を特定し観察することはできなかったが、 $\langle 1-12 \rangle$ 方向から得た ABF 像において、酸素カラムに起因したコントラストを観測することに成功し、 Fe-O_6 八面体の回転の様子を直接観察することができた。

参考文献

- [1] K. Shimizu, H. Hojo *et al.*: Nano Lett., **19** (2019), 1767-1773.
- [2] J.T. Heron *et al.*: Nature., **516** (2014), 370-373.

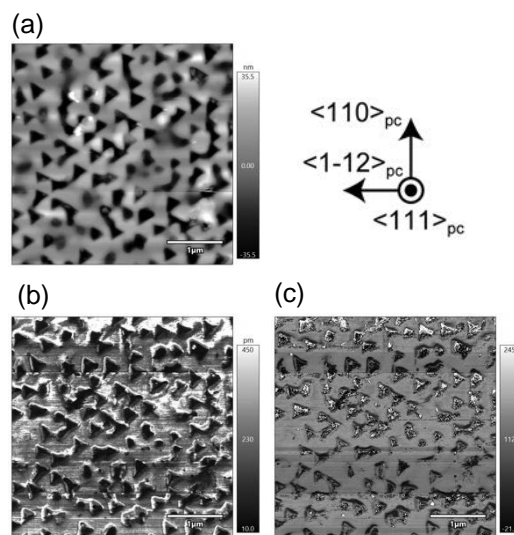


図 1 書き込みを行った領域の(a) AFM 像、PFM の(b)振幅像、(c)位相像

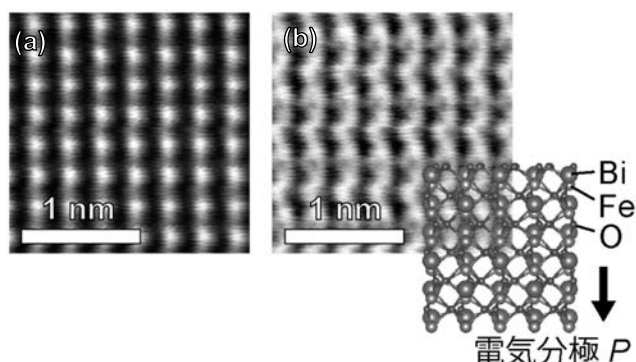


図 2 $\langle 1-12 \rangle$ 入射の BiFeO_3 薄膜の(a)HAADF 像と(b)ABF 像

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) URM 壁の破壊メカニズムと影響因子の解明

鉄筋コンクリート造建物の架構内に後積みで施工されるレンガ造壁について、その破壊モードや発生メカニズムと支配因子を解明する。RC 造架構及び URM 壁の特性を変化させた部材実験を行う。既往の実験結果で、RC 架構と URM 壁の強度比、レンガや目地モルタルの強度・剛性により、破壊モードや耐力・変形能力が大きく異なることが分かっている。これらの因子の影響を明らかにするために、十分に剛強な RC 架構の中のレンガ壁の特性を変化させた部材実験を行った。さらに、RC 架構の強度とレンガ壁の強度比を変化させ、壁の拘束レベルを変化させる。実験結果に基づき壁の破壊メカニズムを検討した。壁の破壊モードは、スリップ破壊と斜め圧縮破壊に大別できるが、RC 架構による拘束のレベル、壁の強度・剛性（応力度－ひずみ度関係）と破壊性状の関係を明らかにし、復元力特性を評価するマクロモデルを構築した。

本研究課題と並行して実施された JICA/JST プロジェクト（SATREPS「都市の急激な高密度化に伴う災害脆弱性を克服する技術開発と都市政策への戦術的展開プロジェクト」）共同研究相手先であるバン

グラデシュ・建築研究所（HBRI）、アサヌラ工科大（AUST）と連携し、現地のコンクリート、レンガなどの材料を用いた壁試験体の実験結果を入手し、マクロモデルや強度評価法の検証を行った。

(2) 耐震診断法への URM 壁の効果の導入

日本の診断基準で用いられる構造耐震指標 I_s 値をベースに、URM 壁の効果を導入することとし、簡易診断（1次診断）と詳細診断（2次診断）の手法を開発した。米国 Purdue 大の Santiago Pujol 教授らが開発した既往の地震被害に関するデータベースを用いて、過去の地震の被害レベルを検討した結果、柱率・壁量（延べ床面積あたりの柱・壁の断面積）により、大破・中破・小破の被害率がある程度の精度で分類できた。この検討では、柱及びレンガ壁の平均せん断強度を過去の検討結果を参考に、それぞれ 1.0N/mm^2 、 0.2N/mm^2 とされているが、バングラデシュの建物の調査結果及び実験結果、さらに他国の地震被害データも収集して、これらの数値の妥当性を検証・修正し、簡易断法（Visual Rating 法）としてまとめた。詳細診断法については、研究項目①の研究成果から、URM 壁の破壊モードに基づいて強度・変形性能の評価法を開発し、強度指標 C 、靱性指標 F として、耐震指標 I_s 値に導入した。

(3) 後積みレンガ壁の耐震補強構法の開発

現在、開発途上国で行われる耐震補強は、レンガ壁を撤去し、RC 造壁や枠付き鉄骨ブレースを増設するなど、日本や欧米の技術をそのまま適用していることが多い。しかし、本研究では、URM 壁の強度・変形性能を評価し構造部材として活用する方針を取った。補強工法としては、URM 壁の表面に繊維補強モルタルを設置して拘束する構法を採用する。使用する繊維は、HBRI で開発に着手している金網に加えて、繊維産業が盛んな現地で容易に入手可能なポリエステル繊維も対象とした。URM 壁のひび割れ拡大を防止し、強度及び変形性能を向上させるのに最適な繊維補強モルタル層の力学特性を設計し、要素実験で検証した。また、URM 壁の面外方向への崩落防止や十分な拘束効果を得るための繊維の定着方法を開発し、部材実験により検証した。

上記(1)及び(2)の成果は、JICA/JST プロジェクト（SATREPS）が 2022 年 2 月に発行した耐震診断ガイドライン「Technical Guidelines for Seismic Evaluation of Existing Reinforced Concrete Buildings in Bangladesh for Extended Application of PWD Seismic Evaluation Manual」の第 4 章として掲載されている。また、上記(3)の成果は、同じく JICA/JST プロジェクト（SATREPS）で 2022 年 7 月に発行予定の耐震診断ガイドライン「Technical Guidelines for Seismic Retrofit of Existing Reinforced Concrete Buildings in Bangladesh for Extended Application of PWD Seismic retrofit Manual」の 3.3 節として掲載予定である。

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。

高圧印可処理を施した非晶質材料における 経時変化の出発原料依存性

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。

昨年度までの共同研究の結果、我々は、粉末ゼオライト (Siliceous zeolite, ピュアシリカ MFI 型ゼオライト)、あるいは、ボールミル処理を施した粉末ゼオライトを出発原料として、室温で 20 GPa の高圧力を印可して作製した非晶質 SiO_2 において、原料のゼオライト由来の構造変化を確認した (図 1)。特徴的な結果として、ゼオライト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 k 側に k_0 ピークが発現することが挙げられる。現在、我々は、このピークが発現が、ゼオライト由来の非晶質 SiO_2 のトポロジーを特徴づけると考えている。一方で、室温で高圧力を印可して作製した非晶質 SiO_2 における安定性は、未だ解明されていない。仮に、出発原料が高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、出発原料として、原料粉末を用いる場合と、モノリシックな単結晶を用いる場合で材料のトポロジーに由来した安定性が異なる可能性があると考えられる。よって、本研究では、昨年度までの共同研究において高圧印可により作製した非晶質 SiO_2 を再測定することにより、非晶質材料としての安定性に係る知見を得ることを試みた。

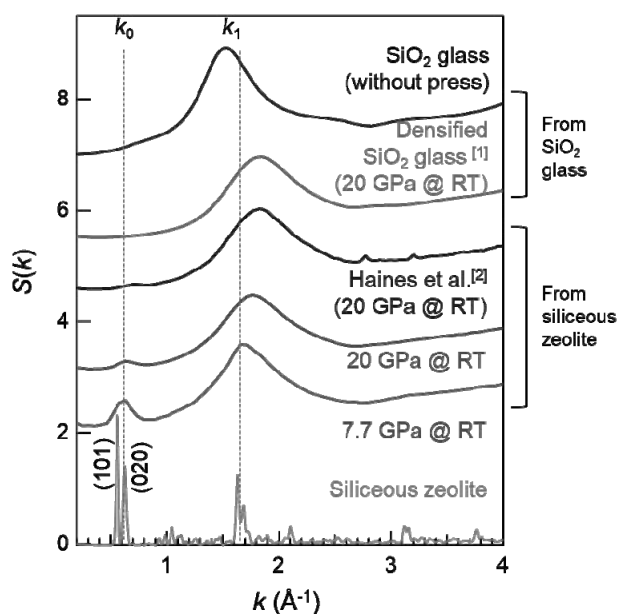


図 1 SiO_2 ガラス、および、Siliceous zeolite を原料とし異なる条件で作製した試料の構造因子 $S(k)$

2 研究目的

粉末ゼオライトを出発原料として、高圧印可により作製した非晶質 SiO_2 における経時変化を構造因子 $S(k)$ から議論すること、及び、非晶質 SiO_2 における安定性に対する原料の影響を明らかにすることを目的とした。

3 研究成果

本研究における対象試料である非晶質 SiO_2 は、粉末ゼオライト (Siliceous zeolite) を出発原料として、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。また、粉末ゼオライトに、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碎処理 (ボールミル処理) を施した後に、同様に、高圧印可によって作製した非晶質 SiO_2 も対象試料とした。これらは 2019 年度、及び、2020 年度に作製し、SPring-8 BL04B2 において高エネルギー X 線回折 (HEXRD) 実験を行った試料に対して、再度、2021 年度に HEXRD 実験を実施した。一方、単結晶ゼオライトを出発原料として 2011 年度に作製された非晶質 SiO_2 ^[2] についても、同様に HEXRD 実験をおこなった。これらの試料について、得られた構造因子の変化から経時変化、つまり、材料の安定性を評価した。

図 2 に 20 GPa を印加し作製した、非晶質 SiO_2 における構造因子 $S(k)$ を示す。図 2A、および 2C は、単結晶ゼオライトを出発原料に用いて作製した非晶質 SiO_2 の結果、図 2B、2D は、粉末ゼオライトを出発原料として用いて作製した非晶質 SiO_2 の結果である。図 2A、図 2B を一見すると、ほぼ類似の $S(k)$ であるが、FSDP 領域を拡大すると、単結晶ゼオライトを出発原料として作製した非晶質 SiO_2 は、作製から 11 年経った後においても、FSDP ピーク位置、および、強度が不変であることが判った。また、簡約二体分布関数 $G(r)$ の低 r 域の傾きから求めた試料の密度においても明瞭な変化が確認されず、高圧印可によって生じた緻密化が 11 年経っても不変である、言い換えれば、永久高密度化が生じていることが示唆される。これに対して、粉末ゼオライトを原料として作製した非晶質 SiO_2 においては、作製から 2 年経た後に、ピーク位置、および、強度がわずかに変化していることが判る。このわずかな $S(k)$ における変化は、図 3 のように、ゼオライトをボールミル処理した後、高圧印可して作製した非晶

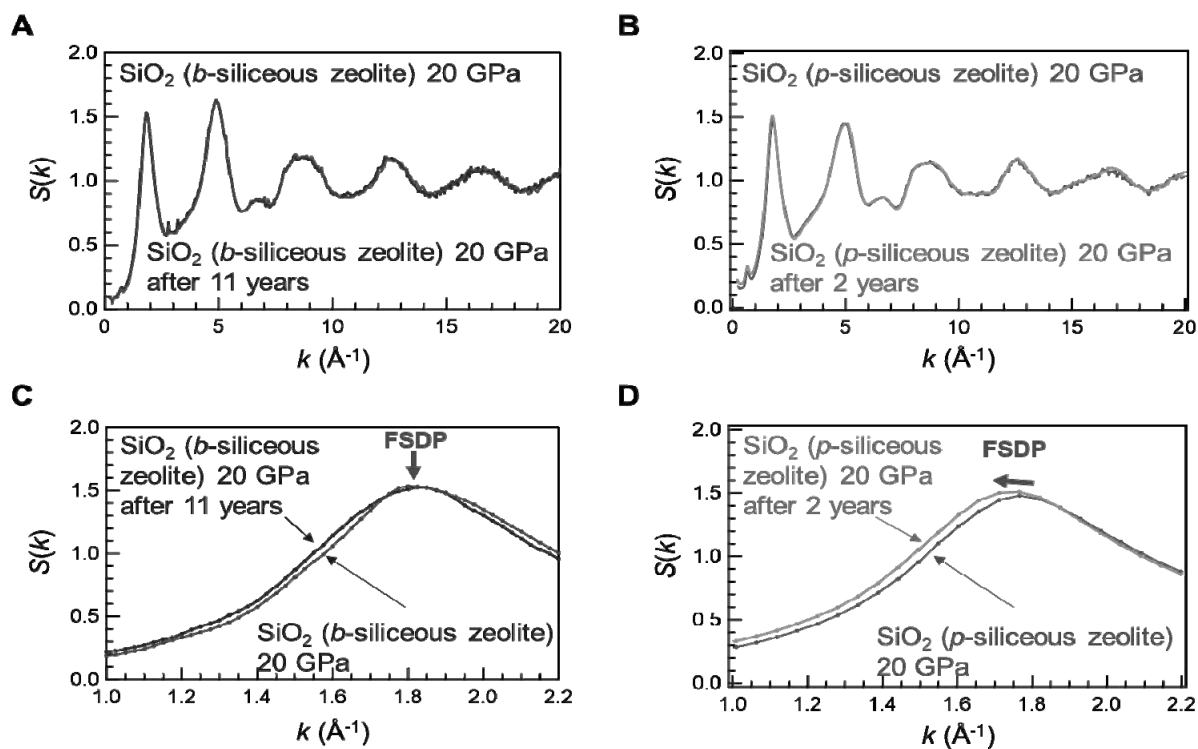


図 2 単結晶ゼオライト (b-siliceous zeolite) (A)、および、粉末ゼオライト (p-siliceous zeolite) (B) から得られた非晶質 SiO_2 における時間経過後の構造因子 $S(k)$ の比較. C, D. それぞれの FSDP 領域の拡大図

質 SiO_2 においても確認されており、粉末を原料とした今回の非晶質 SiO_2 に共通して確認された。

Haines らの単結晶ゼオライト^[2]においては、図 1 に示すように、不純物のピークが確認されることから、永久高密度化に対する不純物の影響も考えられる。一方で、高圧印可によって緻密化した非晶質 SiO_2 に関して、類似の $S(k)$ を有するにもかかわらず、単結晶を原料として選択するか、粉末を原料として選択するかによって、材料の安定性が変化することを実証できたことは、非常に意義深い。この事実は、回折実験で議論される二体相関を超えた距離に存在する特徴的な構造（トポロジー）によって、材料物性が大きく影響されることを示している。今回の永久高密度化の起源は、今後他の手法を用いて検討しなければなら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領域における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

2019 年度、及び、2020 年度の共同研究において、粉末ゼオライトを出発原料として高圧印可により作製した非晶質 SiO_2 について、再度、2021 年度に高エネルギー XRD を測定することにより、 $S(k)$ における経時変化を確認した。また、ボールミル処理を施したゼオライトを用いて作製された試料においても、 $S(k)$ が僅かに変化していることを確認した。一方で、単結晶ゼオライトを用いて、室温で高圧印可により作製された非晶質 SiO_2 においては、作製してから 11 年経た後においても同一の $S(k)$ を有していることを見出した。これらは、出発原料が高圧印可試料における長期安定性に寄与していることを示す結果であり、今後の機能性非晶質材料の設計に有意義な知見であると考えられる。

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] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hébert, S. Kohara, D. A. Keen, T. Hammouda, D. Andrault, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12333 (2009).

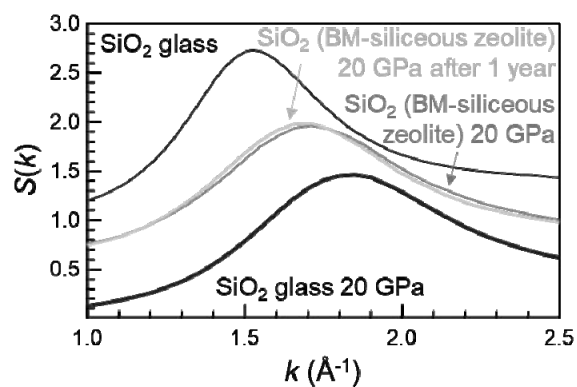


図 3 ボールミル処理を施したゼオライト (Siliceous zeolite) を用いて作製された非晶質 SiO_2 の構造因子 $S(k)$ の比較。 SiO_2 ガラスにおける $S(k)$ も併記した。

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

曲げを受ける鉄筋コンクリート床スラブ付合成梁では、圧縮力を床スラブに負担することで、耐力および剛性の向上を見込める合成効果が期待できる。昨年度、代表者ら¹⁾は、デッキ合成スラブ付合成梁の載荷性能に、シアコネクタの本数、デッキプレートの配置方法が及ぼす影響を実験的に検証した。指針で示されている完全な一体の断面と見なすために要するシアコネクタの必要本数を満たさず、デッキプレートを貫通溶接して施工した場合でも、変形角 0.03 rad 程度まで合成梁の耐力が全塑性モーメントを超える耐力を維持した。このように、現行の指針類の規定を満たさずとも高い合成効果を示す合成梁があることを確認したが、昨年度ではシアコネクタが合成効果に及ぼす影響を定量的に分析できずに検討を終えた。

2 研究目的

本年度は、シアコネクタの構造モデルを用いて、合成梁の合成効果に及ぼす影響を、汎用構造解析プログラム OpenSees²⁾を用いて数値解析的に検証することとした。図 1 に示す通り、昨年度に実施した模型載荷実験¹⁾で用いた試験体を解析対象とした。試験体は、実大の 2/3 スケールで、中層鋼構造建築物から抽出した T 字型とした。柱を単純支持し、梁先端を自由とし、デッキプレートの溝を梁に平行に配置し、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。多田ら³⁾の検討を参照し、鋼梁を Force-based Fiber モデル、デッキ合成スラブをトラス要素、頭付きスタッドを剛棒要素、柱とパネルゾーンを弾性はり要素で構成した。図 2 に示すように、曲げ方向に対して鋼梁のフランジを 4 分割、ウェブを 16 分割した。デッキ合成スラブのコンクリートは、溝より上の部分が有効厚さとみなしてモデル化した。図 3 に示すように、小川ら⁴⁾の検討を参照し、デッキ合成スラブの有効幅は、各種合成設計指針で示されている弾性剛性算定用の幅 B と、柱の見付幅 cD を組み合わせて設定した。実

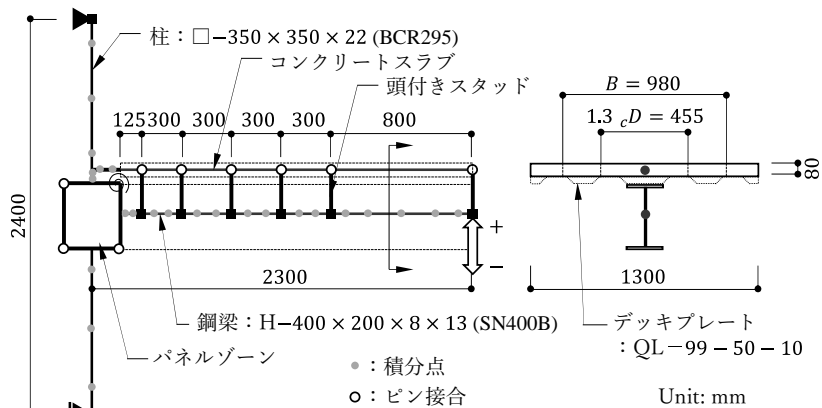


図 1 合成梁試験体のモデル化

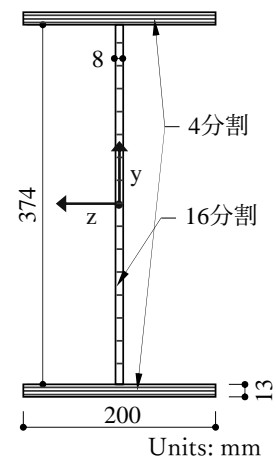


図 2 鋼梁断面の分割

験で損傷が多く見られた梁端から 1,325 mm まで剛棒要素を頭付きスタッドの配置に合わせてモデル化し、損傷の少ない梁先端の 800 mm の範囲ではモデル化を一部省略した。鋼材の材料特性に Menegotto-Pinto モデル、コンクリートの材料特性に Kent-and-Scott モデルを採用した。実験と合わせて鋼梁の変形角を、0.00375 rad、0.005 rad、0.0075 rad、0.01 rad、0.015 rad、0.02 rad、0.03 rad、0.04 rad、0.05 rad を各 1 サイクルずつ、計 9 サイクル入力した。

3 研究成果

図 4 に、数値解析と実験より、得られた梁端モーメント M - 変形角 θ 関係を示す。各種合成構造設計指針⁵⁾に基づき算定した全塑性モーメント M_p を併せて示す。実験では、正曲げ側においてデッキ合成スラブの柱周辺でコンクリートが圧壊した時点で、合成梁の耐力は 0.03 rad

の荷重振幅で最大値を示し、10%低下したが、0.05 rad まで各荷重振幅のピークでは最大値の 90%の値を示した。負曲げ側においては、0.02 rad の荷重振幅で鋼梁に局部座屈が生じた時点で最大耐力を迎え、その後、徐々に耐力は劣化し、0.05 rad で最大耐力より 30%低下した。解析結果では、正曲げ側 0.015 rad の荷重振幅で耐力の劣化を確認したが、0.05 rad まで耐力は上昇し続け最大値を示した。実験より早い耐力劣化が見られた要因として、コンクリートの材料特性における劣化則、デッキ合成スラブの有効幅が挙げられる。負曲げ側では、荷重振幅の増大に応じて耐力は上昇し続けた。解析では、鋼梁の局部座屈を再現していないため、実験結果との差異が見られた。

4 まとめ

本年度では、文献 1)で実施した実験で得た繰返し荷重を受ける合成梁試験体の荷重性能を、汎用構造解析プログラムで再現することを試みた。鋼梁とデッキ合成スラブをそれぞれ独立してモデル化し、シアコネクタを剛体と見なして合成梁の構造モデルを作成した。解析結果は、実験における合成梁の最大耐力を概ね捉えた。コンクリートの材料特性や鋼梁の局部座屈を再現しきれていないため、0.015 rad を超える変形角での合成梁の耐力を解析で捉えられていない等、今後の課題を確認した。

参考文献

- 1) 松井良太、高橋裕人、岡崎太郎、西村康志郎：デッキ合成スラブの仕様に着目した合成梁の荷重性能、日本建築学会北海道支部研究報告集、第 94 巻、pp.39-42、2021.6
- 2) McKenna, F.: Ph.D. Dissertation, Univ. of California, Berkeley, CA, 1997
- 3) 多田元英ら：インターネットで異種プログラムを統合した構造解析システムの基本考察、日本建築学会構造系論文集、第 580 号、pp.113-120、2004.6
- 4) 中原寛章、小川厚治：合成梁の弾塑性解析に関する研究、日本建築学会九州支部研究報告集、第 46 巻、pp.537-540、2007.3
- 5) 日本建築学会：各種合成構造設計指針、2012

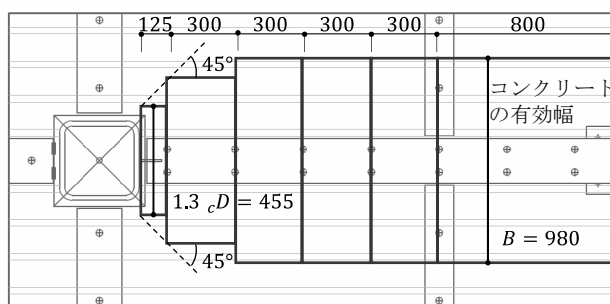


図 3 コンクリートの有効幅

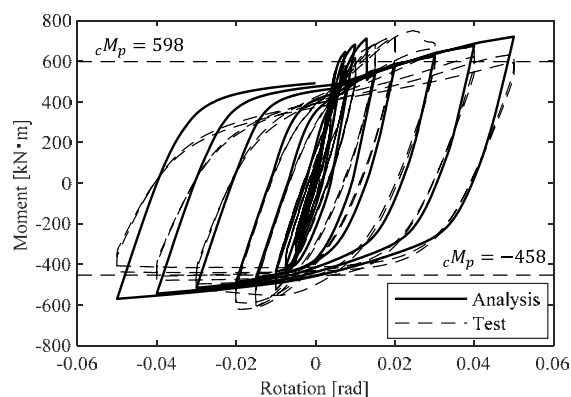


図 4 梁端モーメント-変形角関係

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 CO₂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」が施行され、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、高いエネルギー吸収性能を保有する CLT ロッキング架構の水平加力実験と、その架構の柱脚支持部を取り出して、要素単体の挙動を把握する実験が行われている³⁾。その際、柱脚支持部の曲げモーメントと回転角の関係を骨格曲線で評価する手法が提案されている⁴⁾。

2 研究目的

文献 4)では柱脚部の支圧剛性は、一般的にドリフトピン等に使用する評価 5)を適用しており、また、柱頭部の定着板周辺部のめり込みは、座金に使用するモデル 6)を適用している。そのため CLT に生じる大きい支圧面や、定着板の曲げ変形が伴うめり込みを適切に評価できていないことが予想される。本研究では、昨年度の壁柱試験体から CLT の試験体を切り出して、めり込み発生時の材料特性を把握する実験と、柱頭部周辺の要素実験を実施し、実験結果を踏まえて評価法を改良する。

3 研究成果

3.1 CLT めり込み試験

図 1 に CLT めり込み試験概要を示す。本試験で使用する CLT はスギの Mx60 の 5 層 6 プライ、実測比重：0.40、含水率：8.7%であり、文献 4)で用いた試験体から切り出して作成している。試験体は材端加力（以下 E）、中央加力（以下 C）、全面加力（以下 N）の 3 種とする。各試験体の上面に加力板（PL-19x100x260）を設置し、アムスラー試験機（UH-2000kNA）を用いて鉛直下向きに一方単調載加を行う。接触型変位計（CDP-25）4 本で加力板四隅の沈み込み絶対鉛直変位を計測した。

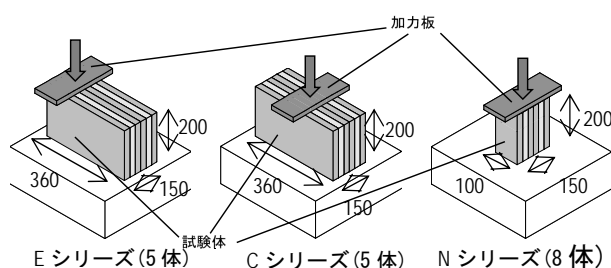


図 1 試験体形状

図 2 に σ - δ 関係を、表 1 に試験結果から得られた材料特性の一覧を示す。支圧剛性は σ - δ 関係における最大応力度の 10~40%の応力度データを最小二乗法で近似した直線の傾きとした。ヤング係数は、支圧剛性を試験体高さで乗じた値とした。降伏応力度は計測した応力度の最高点の平均値とした。既往実験より支圧剛性がやや低く計測されたが、材料等級が同等のものでも等級内でラミナ自体の強度や硬

度にばらつきがあったと考えられる。図3にCシリーズの破壊性状を示す。すべてのシリーズにおいて支圧部の圧壊や繊維方向の割れがみられた。

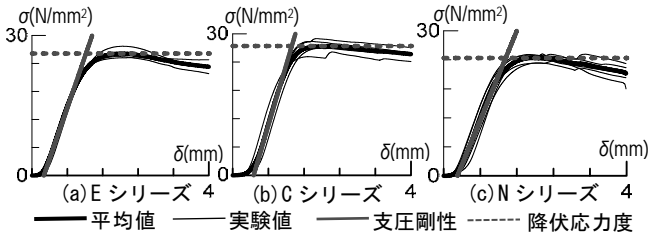


図2 σ-δ関係

表1 試験結果一覧

シリーズ	降伏応力度 (N/mm ²)	支圧剛性 (N/mm ³)	ヤング係数 (N/mm ²)
E	26.12	27.45	5490
C	27.41	32.03	6405
N	24.39	23.10	4619



図3 破壊性状

3.2 定着板部分圧縮試験

図4に試験体形状を示す。使用したCLTはめり込み試験と同様、5層6プライとし、CLT・定着板の形状を変えて5種類の試験体を作成した。図5,6にセットアップを示す。加力方法は、PC鋼棒に取り付けたセンターホールジャッキによってPC鋼棒を引っ張ることで加力する。PC鋼棒の張力をセンターホールジャッキ下部に設置したロードセルで計測し、定着板のたわみを変位計で計測した。紙面の都合上、張力-たわみ関係の試験結果は3.3節の解析結果とともに図7に示す。

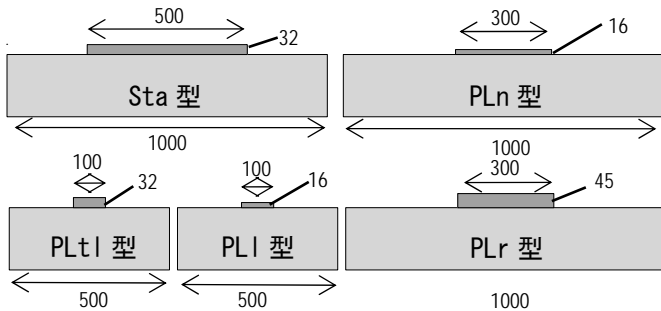


図4 試験体形状

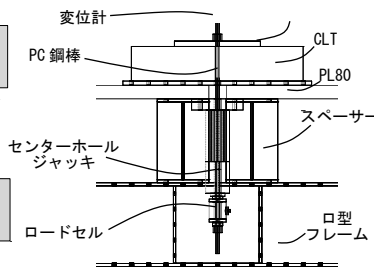


図5 セットアップ

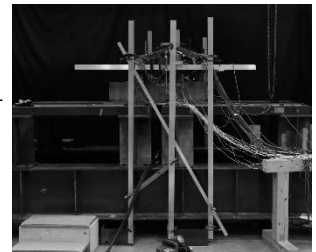


図6 セットアップ写真

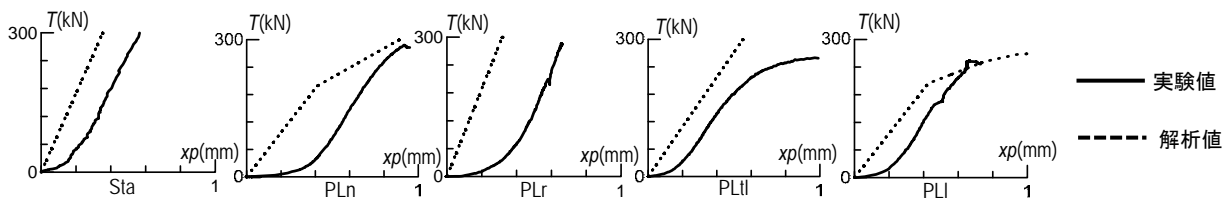


図7 張力T-たわみxp関係

3.3 定着板曲げ変形の解析

図8に定着板の非線形解析モデルを示す。定着板は9等分した梁要素とし、断面は定着板中央に設けた孔の分を除いたものとした。CLTは圧縮側のみの完全弾塑性とした。材料特性は、定着板はSS400相当とし、CLTの支圧剛性、降伏応力度はCシリーズの試験結果を適用した。

図7に張力とたわみの定着板部分圧縮試験の実験値と解析値を示す。剛性は解析値が実験値を概ね評価できていたが、降伏後の傾きが実験値よりやや低い結果となった。解析値は定着板が曲げ降伏することでグラフの傾きが変化した。

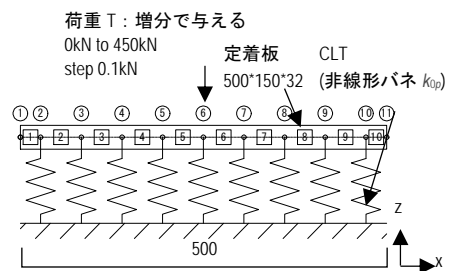


図8 定着板モデル

3. 4 実験値と評価値の比較

壁柱の構造性能評価は PC 鋼棒の張力を増分として与えることで柱脚部の応力や変形量を評価する手法である。要素実験の結果より、柱脚支持部の支圧剛性を CLT りり込み試験の E シリーズの実験結果に変更し、定着板のたわみ量を図 8 の解析結果を用いるよう構造性能評価を新たに変更した。図 9 に $M_{cb}-\theta$ 関係、図 10 に $T_{cb}-u_{cb}$ 関係、図 11 に層間変形分担割合の実験値と評価値を示す。 $M_{cb}-\theta$ 関係はやや初期剛性が高く評価されたが、概ね実験値を捉えていた。PC 鋼棒の径が大きい RW30φL は、実験値より小さい値で PC 鋼棒の降伏を評価した。 $T-u_c$ 関係は昨年度の初期剛性の評価値は実験値を過小に評価していたが、今年度の評価結果は過大に評価した結果となった。層間変形分担割合は剛体回転成分 x_{we} の割合が小変形時に小さくなり、実験値をよく評価していた。

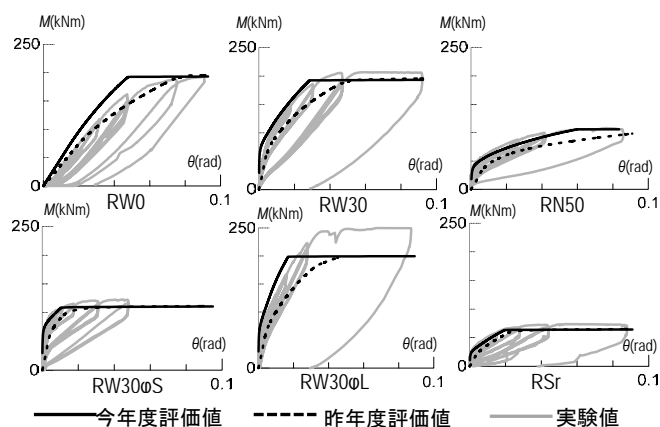


図 9 M-θ 関係

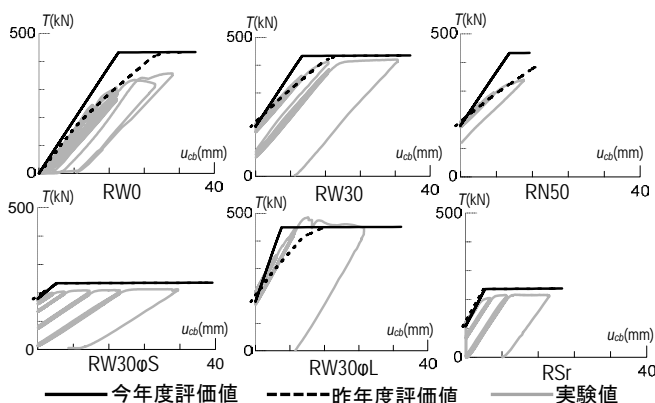


図 10 T- u_{cb} 関係

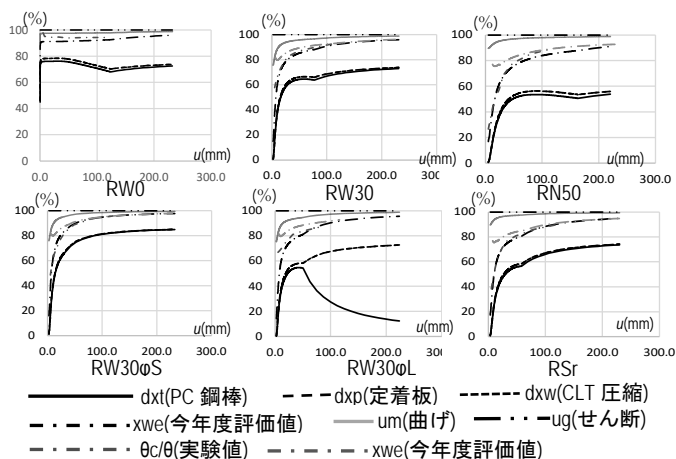


図 11 層間変形分担割合

4 まとめ

2つの要素試験を行うことにより、壁柱単体実験で得られた柱脚支持部の $M-\theta$ 関係、 $T-ucb$ 関係の精度を高めることができた。その評価手法を用いることで、各要素の変形分担を把握した。

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) 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
- 4) 犬塚千聖, 増田顕, 松田和浩: 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 ~2, 実験概要及び実験結果, 日本建築学会東海支部研究報告集, 2021 年 2 月
- 5) 平井卓郎, 野田稔: 側材に鋼材を用いたボルト接合部のせん断力, 木材学会誌, 28 巻, 11 号, pp.685-694, 1982 年
- 6) 蒲池健, 井上雅文: 木材の繊維方向面圧剛性算出式, 日本建築学会大会学術講演, pp.197-198, 北陸, 2010 年 9 月

傾斜組成光触媒エピタキシャル薄膜の作製と評価

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。近年、光触媒の分野でも材料内部から最表面にかけてナノ・ミクロスケールで組成を連続的に変化させた傾斜組成材料へ展開することで触媒能向上を図る試みが活発化している。たとえば、ドーパント濃度を膜厚方向で連続的に変化させた傾斜組成薄膜では光キャリアの長寿命化に伴う光触媒活性の向上[1]などがあるが、実際の構造-活性相関は未解明である。そこで今回、紫外線照射下で水分解活性を示す、ワイドギャップ半導体の ZnO 薄膜に着目した。ZnO は Mg ドープによるバンドギャップ変調が可能[2]で、実際に Mg:ZnO 傾斜組成薄膜の作製例[3]が報告されているものの傾斜膜の光触媒特性の報告はない。そこで本研究では、濃度傾斜方向の異なる Mg:ZnO 傾斜組成薄膜の作製を行ない、傾斜組成構造の違いが実際の光触媒特性に及ぼす影響を調査した。

2 研究目的

前述のような背景から、本研究では、濃度傾斜方向の異なる Mg ドープ ZnO 傾斜組成薄膜を作製し、傾斜組成構造の違いが実際の光触媒特性に及ぼす影響を調査した。

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パルスレーザ堆積法を独自に開発し、傾斜組成薄膜の研究を行ってきた[4]。本研究では、この製膜装置を用い、Fig. 1 に示すような傾斜組成薄膜試料を作製した。

まず c 面 α - Al_2O_3 基板上に ZnO バッファ層 100 nm を堆積させた。バッファ層上に、酸素分圧 5×10^{-5} Torr、基板温度 600°C で、ZnO、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ の 2 つの焼結体ターゲットを高速で打ち分けることで、ZnO 均一膜、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 均一膜、基板から薄膜表面にかけて Mg 0% から 20% までドーパ量濃度を傾斜させた UP-graded 薄膜および

UP-graded と濃度傾斜方向が逆向きの DOWN-graded 薄膜をそれぞれ 50 nm 堆積させた。

まず、傾斜組成薄膜の組成分布を、アルゴンイオンスパッタを用いた XPS 深さ方向分析で解析した (Fig. 2)。Mg 濃度が薄膜中で均一になるように成膜シーケンスを設定した薄膜 ($\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 均一膜) では、薄膜部分では Mg の濃度がほぼ一定であったのに対し、傾斜組成のシーケンスで製膜した、UP-graded および DOWN-graded 薄膜では、濃度傾斜領域で Mg 濃度が膜厚方向に対して直線的に変化しており、

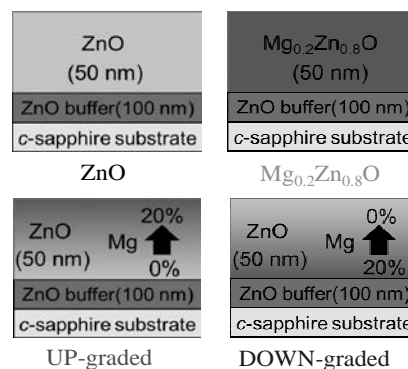


Fig. 1 作製した薄膜の構造

ほぼ設計通りの組成分布を持つ Mg ドープ ZnO 薄膜を作製できていることが確認できた。

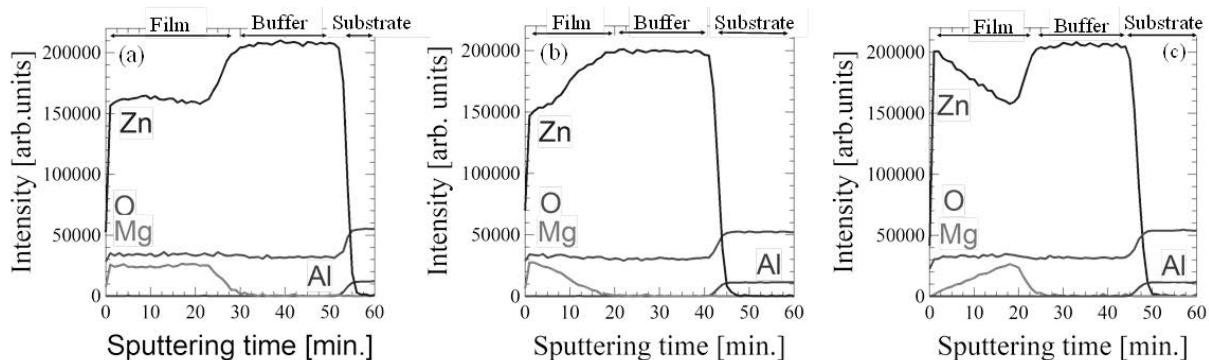


Fig. 2 (a) Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 均一膜、(b) UP-graded 傾斜組成膜、(c) DOWN-graded 傾斜組成の XPS 深さプロファイル。

次に、各サンプルを硝酸銀水溶液に浸し高圧水銀ランプを照射することで、光反応を行なった。Fig. 3 に、光反応後の面外 XRD 2θ スキャンの結果を示す。これらの XRD パターンと SEM 観察から、光反応により薄膜表面では銀だけでなく、銀の酸化物である Ag₂O₂、Ag₃O₄ および Ag₇O₈NO₃[5] が生じており、銀酸化物の回折ピーク強度は DOWN-graded 薄膜で最も大きかった。この結果から、濃度傾斜方向の違いで、光触

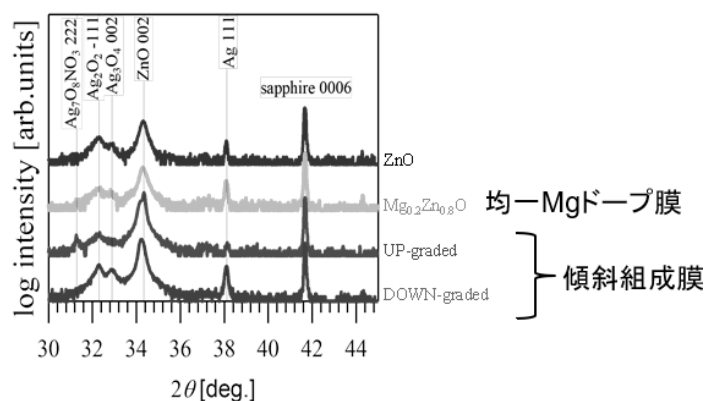


Fig. 3 光反応後の薄膜の面外 XRD パターン。

媒の酸化力が異なることが示唆された。さらに、いずれの構造でも反応前後で ZnO の 0002 回折ピーク強度が減少したことから薄膜の光溶解が示唆されたが、光反応前後での ZnO ピーク強度の減少量は、均一膜では 95% 程度であったのに対して、傾斜組成薄膜では 20% 程度であった。つまり、傾斜組成構造を設けることで薄膜の光溶解を抑制できる可能性があることが分かった。

4 まとめ

濃度傾斜方向の異なる Mg:ZnO 傾斜組成薄膜の作製に成功し、Mg の濃度傾斜の違いが光触媒特性に影響を与えることが示唆された。

参考文献：

- [1] R. Konno et al., Chem. Mater. 33, 226-233 (2021).
- [2] Y. Matsumoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38, L603 (1999).
- [3] J. Ye et al., Sci. Rep. 2, 533 (2012).
- [4] S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., 90, 093901 (2019).
- [5] R. Tanaka et al., CrystEngComm 17, 3701-3707 (2015).

高効率有機分子変換を可能とする金属リン酸塩担持金触媒の開発

東京都立大学都市環境科学研究科 三浦大樹

1 はじめに

粒子径が数 nm 以下に制御された金ナノ粒子はソフトなルイス酸性や特異な酸素分子活性化能といった他の金属ナノ粒子にはないユニークな触媒特性を示すことが知られている。申請者はごく最近この金ナノ粒子を金属酸化物に担持した触媒が種々の有機合成反応に高い活性を示すことを明らかにしている¹⁾。ところが、金属酸化物は酸点と塩基点の双方が生成するため、塩基によって阻害される反応に対する適用が難しい。一方、金属リン酸塩はリン原子の混入により塩基性を最小化することが可能であり、それらの金触媒の担体としての適用が実現できれば、担持金触媒の有機合成用触媒としての有用性を高めることが出来る。しかし、十分に結晶化が進行した金属リン酸塩材料は比表面積が極めて小さいことに加え、その表面電位が負側に帯電していることから、従来の析出沈殿法では金属リン酸塩上に粒子径の小さな金ナノ粒子を担持することが非常に困難であり、新たな担持方法の開発が必須である。

2 研究目的

本研究では、金ナノ粒子が金属リン酸塩上に高分散に担持された触媒材料を調製することを目的とした。各金属リン酸塩の表面性質を理解しつつ、析出沈殿法における最適な沈殿剤見出すことで金を高分散に担持する手法を開発するとともに、鎌田らが開発した高表面積な金属リン酸塩²⁾を担体とすることでより高分散な Au 粒子の担持を実現し、高活性な触媒の調製を目指した。

3 研究成果

HAuCl₄ を前駆体とした析出沈殿法による金属リン酸塩に対する Au ナノ粒子の担持に対して、pH 調整剤がその分散度と担持量に与える影響について詳細に検討した。それぞれの方法によって調製された Au/ZrP₂O₇ の TEM 像をおよび粒子径分布を Fig. 1 に示す。ZrP₂O₇ への担持に対して NaOH 水溶液を pH 調整剤に用いると (DPNa)、Au の担持量が著しく低くなり (Fig. 1a)、尿素を用いた場合 (DPU)、仕込んだ Au が全量担持されたものの Au の粒子径分布は広がった (Fig. 1b)。これは等電点が酸性領域にある ZrP₂O₇ 表面と、HAuCl₄ と尿素から形成される金尿素錯体との相互作用が弱いためと考えられる。一方、pH 調整剤にアンモニア水を用いた場合 (DPU)、担持量が大きく、粒子径も 3 nm 程度で、かつ分布の狭い担持 Au 触媒が得られた (Fig. 1c)。ゼータ電位ならびに系中に存在する金錯体の電

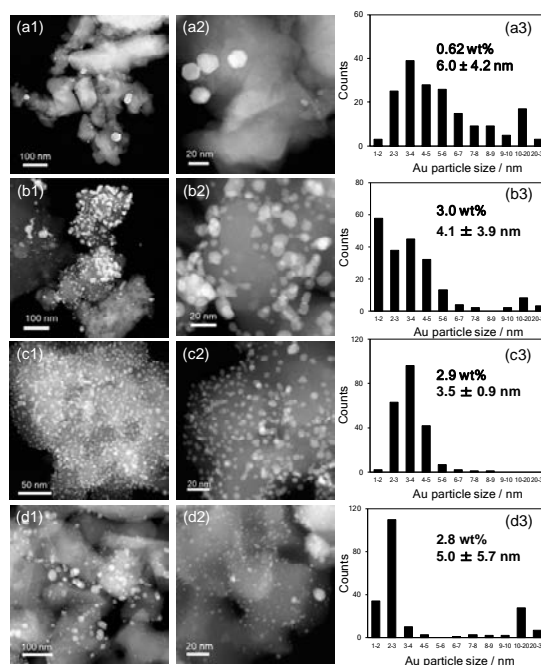
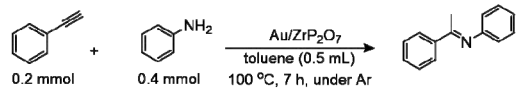


Fig. 1 HAADF-STEM images of Au/ZrP₂O₇ prepared by (a1,2) DPNa, (b1,2) DPU, (c1,2) DPA, (d1,2) DPen particle size distribution histograms and loading amounts (a3–d3).

荷の解析から、触媒調製過程において負電荷を帯びた ZrP_2O_7 表面に HAuCl_4 とアンモニア水から生成したカチオン性の金アンミン錯体が静電的な相互作用により強く吸着することで、その後の還元過程における Au の凝集が抑制されたためと考えられる。一方、金前駆体として $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ を用いた場合 (DPen)、Au の粒子径分布は 3 nm 以下と 10 nm 以上に二極化した (Fig. 1d)。 HAuCl_4 とアンモニア水を用いる調製法は、 AlPO_4 、 YPO_4 、 CePO_4 、 GaPO_4 、ヒドロキシアパタイト (HAP) など、様々な金属リン酸塩に対して Au ナノ粒子を高分散に担持することが可能であったことから、広い適応性を有する調製法であることがわかった。

異なる方法で調製した $\text{Au}/\text{ZrP}_2\text{O}_7$ のアルキンのヒドロアミノ化に対する触媒活性を評価したところ、アンモニア水を沈殿剤として調製した触媒が最も高い活性を示した (Table 1)。さらに一般的な金属酸化物担持 Au 触媒と活性比較を行ったところ金属リン酸塩に担持した触媒がより高い活性を示し、中でも Au/GaPO_4 が最も高い活性を示すことがわかった (Fig. 2)。一方、担持された Au ナノ粒子の粒子径と電子状態については金属酸化物と金属リン酸塩の間で大きな違いが確認されなかった。従って、担持 Au 触媒の活性の差は主に担体の表面性質に由来することが強く示唆された。本反応が塩基によって阻害されることから、担持 Au 触媒の塩基性を比較したところ、金属酸化物担持 Au 触媒に比べて、金属リン酸塩担持 Au 触媒の塩基量は極めて少ないことがわかった。アルキンのヒドロアミノ化反応において重要なアルキンの活性化が金属リン酸塩担持触媒において効率的に起こることが、反応が良好に進行した理由であると結論した³⁾。

Table 1. Hydroamination of alkyne over $\text{Au}/\text{ZrP}_2\text{O}_7$ by different method.



Entry	Preparation method	Yield (%)
		imine
1	DPA	81
2	DPU	54
3	DPNa	7
4	DPen	51

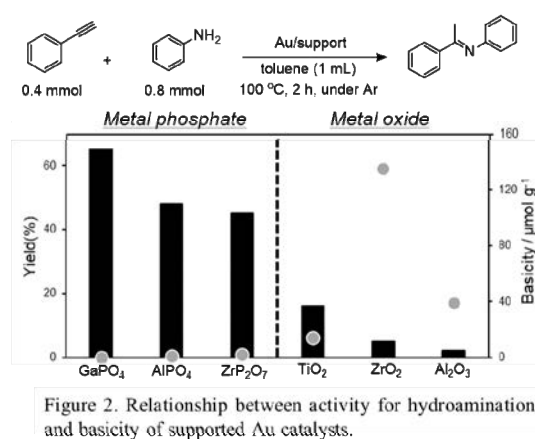


Figure 2. Relationship between activity for hydroamination and basicity of supported Au catalysts.

4 まとめ

本研究では、金属リン酸塩に対する金ナノ粒子の担持方法について種々検討を行った。アンモニア水を pH 調整剤に用いることで、Au ナノ粒子を種々の金属リン酸塩上に高担持量かつ高分散に担持できることを明らかにした。本手法は様々な金属リン酸塩に対して適用可能であり、汎用性の高い調製法の確立に成功したといえる。さらに、調製した触媒はアルキンのヒドロアミノ化に対して金属酸化物に担持した触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした。

参考文献

- 1) H. Miura, Y. Hachiya, H. Nishio, Y. Fukuta, T. Toyomasu, K. Kobayashi, Y. Masaki, T. Shishido, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 758–766
- 2) S. Kanai, I. Nagahara, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3146–3153.
- 3) H. Nishio, H. Miura, K. Kamata, T. Shishido, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 7141–7150.

トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究

産業技術総合研究所 計量標準総合センター 三澤哲郎

1 はじめに

トポロジカル絶縁体は金属的な表面と絶縁的なバルクを併せ持つ物質である。表面電子状態は時間反転対称性によって保護されたギャップレス金属状態を形成しており、その分散関係は単層グラフェンと類似の線形分散をなしている。トポロジカル絶縁体においては強いスピン軌道相互作用により、表面キャリアのスピン縮退が完全に解けている。この特異なトポロジカル表面状態の電気輸送特性について興味もたれている。本研究ではトポロジカル絶縁体の表面電子による量子ホール効果を精密測定することを目指している。トポロジカル絶縁体の表面のような特異な系において、普遍的な量子化ホール抵抗を示すかは興味深い問題である。量子ホール効果は直流抵抗の一次標準として用いられており、その普遍性検証は電気標準の高度化につながると期待される。

2 研究目的

電気輸送測定において、一般に単純な 4 端子測定法 (図 1 左) が広く用いられている。ところがトポロジカル絶縁体では表面全体が金属的であるため、結晶薄片の上面、下面および側面がすべて電気伝導を担ってしまい正確な表面輸送特性評価を行うことは困難である。さらに下面においてはトポロジカル絶縁体薄片と基板との相互作用により、電子状態が変化するという問題や、磁場を印加した際の応答が上下面と側面で異なるなど実際的な問題が避けられず解析は非常に複雑である。そこで本研究では単一のトポロジカル表面輸送特性を評価可能なコルビノ型素子 (図 1 右) を作製し、その動作実証を行うことを目指した。トポロジカル絶縁体のバルクは低温において抵抗が増大する。従って低温においてトポロジカル絶縁体上面の金属状態のみに由来する電気輸送が実現すると期待される。

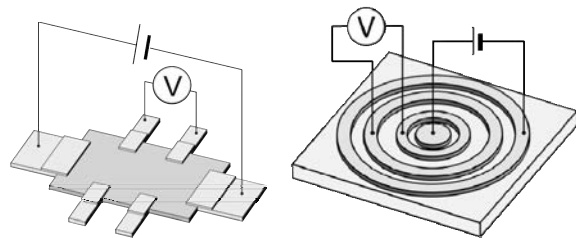


図 1 通常の 4 端子測定法 (左) と、本研究で取り組んだコルビノ型素子による 4 端子測定法 (右)

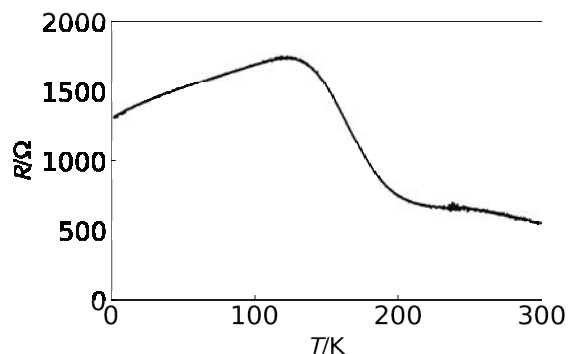


図 2 コルビノ型素子により測定された抵抗の温度依存性

3 研究成果

改良ブリッジマン法により作製した高バルク絶縁性トポロジカル絶縁体 $\text{Sn}_{0.02}\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ (Sn-BSTS)の単結晶をスコッチテープ法により薄片化し、シリコン基板上に固定した。電子線リソグラフィ法により電極を形成し4端子コルビノ型素子を作製した。作製したコルビノ型素子について抵抗の温度依存性を測定した(図2)。得られた特性は一見、通常の4端子測定によって得られる温度特性と類似しているが、実際には大きく異なっている。特に室温付近において上に凸となる振る舞いは、トポロジカル絶縁体の通常の4端子測定では見られないものであり、新たな解釈を必要とするものである。そこで我々は、通常の4端子測定によって測定される抵抗の温度依存性を説明可能な「等価回路モデル」を拡張することを試みた。拡張された等価回路モデルでは、トポロジカル絶縁体のバルクおよび表面を微小抵抗要素として分割し、素子をメッシュ状の等価回路で表し電気伝導シミュレーションを行った。これにより実験結果を半定量的に説明することに成功した。作製したコルビノ型素子においては室温付近においては上下両方の金属的表面が電気伝導を支配しているが、低温になるにつれてバルクの絶縁性が上昇し、上面伝導が支配的となることが分かった。さらにシミュレーションにより、輸送特性はトポロジカル絶縁体試料の厚さに大きく依存することも予想された。

4 まとめ

トポロジカル絶縁体表面における電子輸送の精密評価に適したコルビノ型素子構造を検討した。高バルク絶縁性トポロジカル絶縁体 Sn-BSTS を4端子コルビノ型素子とし、電気輸送測定を行った。抵抗の温度依存性は通常の4端子素子測定によって得られるものと大きく異なっていたが、通常の4端子測定の解析に用いられる等価回路モデルを拡張することにより説明可能であることを示した。本研究により、低温においてコルビノ型素子を用いて単一のトポロジカル表面伝導が実現し測定可能であることが実証された。今後4端子コルビノ素子による磁気輸送現象および量子輸送現象測定への展開が期待される。

参考文献

1. T. Misawa, S. Nakamura, Y. Okazaki, Y. Fukuyama, N. Nasaka, H. Ezure, C. Urano, N.-H. Kaneko, and T. Sasagawa, Single-surface conduction in a highly bulk-resistive topological insulator $\text{Sn}_{0.02}\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ using the Corbino geometry, *Appl. Phys. Lett.* 118, 033102 (2021)

高エントロピー合金型カルコゲナイドの輸送特性評価

東京都立大学 水口佳一

1 はじめに

NaCl 型金属テルライド (MTe) は超伝導体, 熱電材料, トポロジカル物質として物性研究が進められている. また, MTe の M サイトを 5 元素で固溶した (Ag, In, Sn, Pb, Bi)Te は高エントロピー合金型 (HEA 型) 超伝導体として興味深い性質を示す [1]. 一例として, 高圧下で CsCl 構造に構造相転移し, CsCl 型構造では超伝導転移温度 (T_c) が圧力依存性を示さないことがあげられる [2]. この現象は単純な合金ベースの HEA 超伝導体における高圧効果と非常によく似ており [3], HEA 状態を持った超伝導体に普遍的な特徴の可能性がある. 一方, (Ag, In, Sn, Pb, Bi)Te におけるキャリアドープ機構や T_c 最適化は達成できていなかった.

2 研究目的

以上の背景を踏まえ, 本研究では金属テルライド超伝導体の新規開発と, (Ag, In, Sn, Pb, Bi)Te 系におけるキャリアドープ機構の解明を目的とした.

3 研究成果

2つの主な研究成果を述べる. 第一の成果として, 新超伝導体 (Ag, In, Sn, Bi)Te の合成に成功した (図 1a) [4]. (Ag, Sn, Bi)Te が半導体的な性質を示すことを見出し, バンド計算結果との比較を行ったところ, バンド反転を有するトポロジカル物質である可能性が高いことがわかった. In を M サイトに少しずつ置換していくことで, 超伝導が発現することを発見した (図 1b). また, 比熱測定からバルク超伝導を確認し, ゼーベック効果測定から電子キャリアドープが超伝導発現に重要であることを確認した. (Ag, Sn, Bi)Te がトポロジカル物質であるため, トポロジカル超伝導体候補物質として興味深い物質の新規開発を行うことができた.

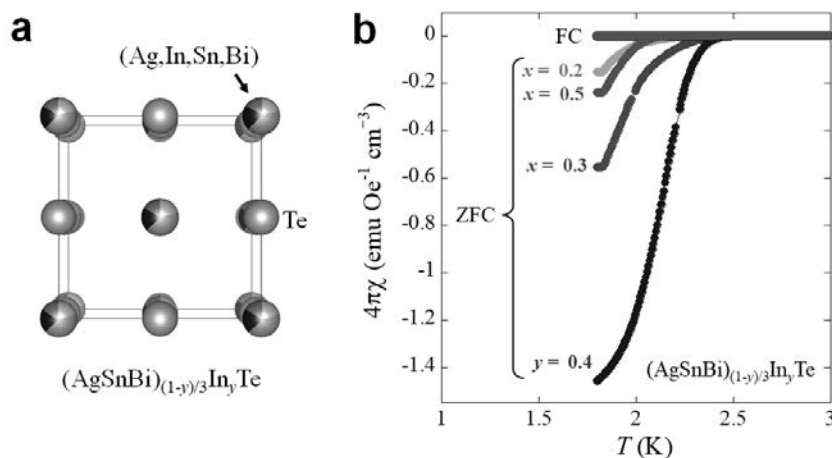


図 1. (a) 新超伝導体 (Ag, In, Sn, Bi)Te の結晶構造図. (b) 磁化率の温度依存性.

第二の成果として、(Ag, In, Sn, Pb, Bi)Te のキャリアドーピング機構の解明を達成した。上記の系と同様に、(Ag, Sn, Pb, Bi)Te を出発組成とし、Mサイトに In を少しずつ置換した。ゼーベック係数測定から、In 置換により電子キャリアがドーブされ、超伝導が発現することが確認できた。また、最高の T_c は $Ag_{0.175}In_{0.3}Sn_{0.175}Pb_{0.175}Bi_{0.175}Te$ で観測された約 3 K であり、従来の $Ag_{0.2}In_{0.2}Sn_{0.2}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Te$ の 2.5 K から上昇させることができた [5]。

4 ま と め

金属テルライド MTe に着目し、新しいトポロジカル物質を開発し、超伝導を観測することに成功した。M サイトに In を置換することがキャリアドーブに重要であることを解明し、(Ag, In, Sn, Pb, Bi)Te 系のキャリアドーピング機構の解明と T_c 向上を達成することができた。今回の研究におけるキャリア特性評価は、共同利用として実施したゼーベック係数測定にて行った。他の MTe 系の比較から、MTe の格子定数が大きい場合 (SnTe や PbTe) に In はホールドーパントとしてはたらく、格子定数が小さい場合 (今回の対象物質系) には電子ドーパントとして働くことがわかった。これらの知見は今後の MTe 系物質開発に有用な情報である。

【参考文献】

- [1] Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 124708 (2019).
- [2] Md. R. Kasem et al., arXiv:2112.06461.
- [3] J. Guo et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114, 13144 (2017).
- [4] T. Mitobe, T. Katase, Y. Mizuguchi et al., Sci Rep 11, 22885 (2021).
- [5] Md. R. Kasem, R. Ishii, O. Miura, T. Katase, Y. Mizuguchi, to be submitted.

金属間化合物エレクトライドの探索

物質材料研究機構 MANA 電子活性材料チーム

NIMS 特別研究員 溝口拓

1 はじめに

最近、低炭素社会の実現に向けて、水素利用に適した材料の開発が期待されている。例えば、そのキャリアとして、液体水素だけでなく、アンモニアも注目を集めている。中でも、水素との親和性の高い金属性物質は、固体ゆえに扱いやすく、有望である。無機固体物質中での空隙は、物性に大きな影響を及ぼし、これまでもそれを生かした用途開発（例えば、分子ふるい、Li 電池の正極）が行われてきた。空隙が電子物性を支配する物質はまれであるが、近年、エレクトライド（電子化物）が注目を集めている。電子があたかもアニオンとして働くエレクトライドは、アニオン電子が特定の原子軌道に属さず結晶構造内の空隙に存在することに起因して、低仕事関数やユニークなバンド構造を発現する。

2 研究目的

これまでのエレクトライドは、 $C_{12}A_7:e$ や Ca_2N など明らかな電子過剰型のバルクのイオン性結晶を母体とするものであるが、本研究では、この範疇を超えた新規なエレクトライド物質を計算と実験を組み合わせ探索した。DFT 電子構造計算と実験を組み合わせ、効率的に材料探索を進める。我々のこれまでの経験に基づき、その化学的安定性からマイルドなエレクトライドとして材料応用の可能性を持つケイ化物や、遷移金属陰イオンを含むユニークな電子構造を持つ金属間化合物などを中心に調査を行った。

3 研究成果

計算によるスクリーニングの結果、ハーフホイスラー型の Si、Ge 化物の金属間化合物が、ユニークな電子構造を持つことを発見した。例えば、LiAlSi は、欠陥 bcc 型の結晶構造を取る。見方を変えると、AlSi の閃亜鉛鉱型フレーム

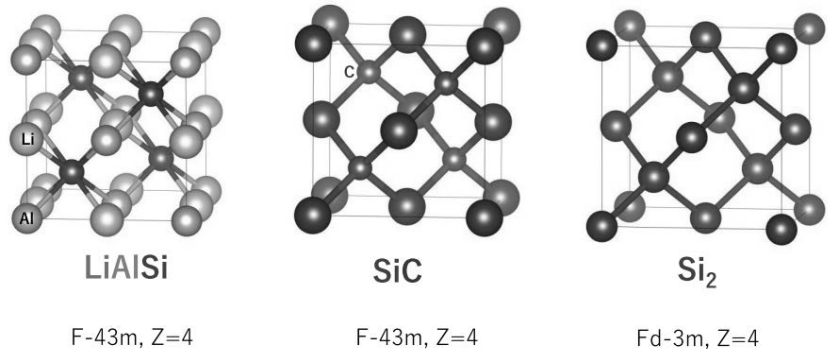


図1. 四配位系半導体の結晶構造の比較

ワークを持ち、それに付随する結晶学的すき間の半分を、Li イオンが占有している。図 1 に示すように、ダイヤモンド型 (Si)、閃亜鉛鉱型 (SiC) の結晶構造と密接な関係がある。しかるに、LiAlSi はバンドギャップ $E_g \sim 0.1\text{eV}$ の間接ギャップ半導体であり、その E_g は極端に小さい。伝導帯の底は、実空間では、LiAlSi 中の空隙に位置し、この半導体は電子化物によく似た電子構造を持つことを発見した。DFT 計算により、圧力依存性を調査したところ、LiAlSi は、10GPa 以下の圧力で、 E_g を閉じ、価電子帯の電子は伝導帯に移動し、電子化物が出現することがわかった。そこで、我々は細野、平松、片瀬グループの援助を得て、アーク溶解を用いて合成したサンプルに対して電気伝導度の圧力依存性（大

気圧から、3GPa までの圧力範囲) を測定したが、3GPa では、半導体-金属転移を観察することはできなかった。

4 ま と め

DFT 計算を用いて、ハーフホイスラ型結晶構造を持つ LiAlSi がユニークな電子構造を持つ半導体であることを見つけた。その伝導帯は、実空間ではすき間に位置し、あたかも電子化物のようである。 $E_g \sim 0.1\text{eV}$ と小さく、半導体金属転移を観測すべく、高圧下での電気伝導度測定を行ったが、3GPa までの測定では、転移を観測することができなかった。

ナノ多孔性結晶中に取り込まれた 異種元素クラスターの局所環境解析

大阪府立大学 村田 秀信

1 はじめに

ゼオライトや金属有機構造体(Metal Organic Framework, MOF)は結晶構造中にナノメートル程度の細孔を持つ物質であり、様々なイオンや分子を細孔中に取り込むことができる。細孔中において、複数のイオンや分子がクラスターを形成することもあり、例えば Ag 添加ゼオライトでは、Ag が複数集まったクラスターが形成されることが報告されている。[1] このようなゼオライト中の Ag クラスターは蛍光発現の起源として機能するが[2]、ゼオライト蛍光体に関するだけでも、骨格構造と発光波長の関係や、Ag クラスターの構造や電子状態など、未解明な点が多く残されている。

2 研究目的

本研究ではナノ多孔性結晶中における異種元素クラスター形成の可否や、形成した異種元素クラスターの局所環境を明らかにすることを目的とした。具体的には Ag 添加ゼオライトをモデル物質として選定し、ゼオライト結晶中の Ag の局所環境について実験および理論計算の両面から検討を行った。

3 研究成果

様々な骨格構造のゼオライトに関して、イオン交換により Ag^+ を導入し、その後熱処理を行うことで Ag 添加ゼオライト蛍光体を作製した。Figure 1 に作製した Ag 添加ゼオライト蛍光体の発光波長と骨格構造の関係を示す。それぞれの試料において異なる発光波長を示しており、骨格構造や Si/Al 比によって Ag クラスターの状態が変化していることが示唆された。

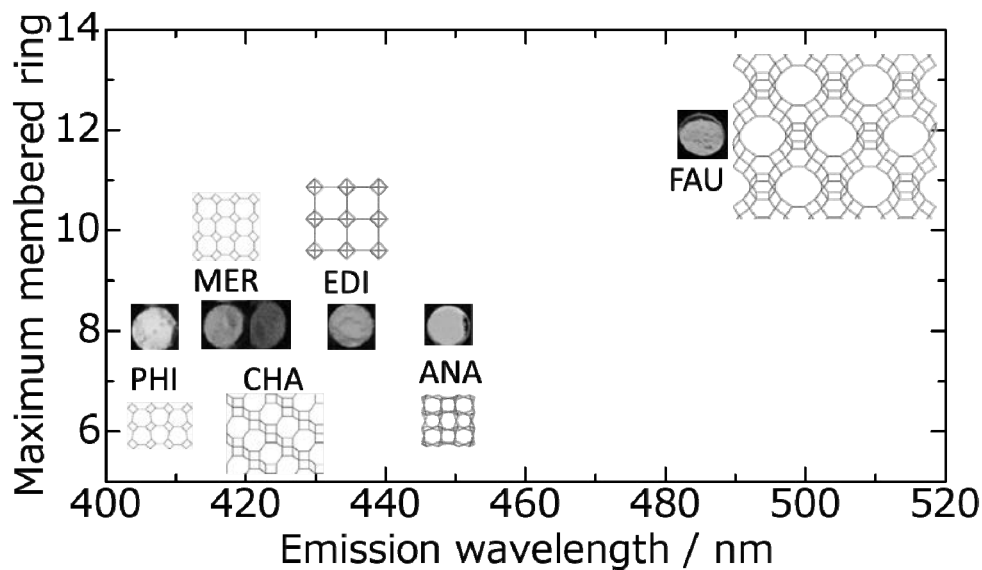


Figure 1 Various kinds of Ag-zeolite phosphors

これらのゼオライト蛍光体中の Ag の状態分析を行うために、Ag-L₃ X 線吸収端近傍構造(XANES)の測定を行った。参照物質として Ag 金属、Ag₂O、AgO と比較を行ったところ、ゼオライト蛍光体中では Ag は 0 価(Ag⁰)で存在するものの、その局所環境は通常の Ag 金属とは異なることが分かった。

一方、LTL 型ゼオライトについては、イオン交換後に熱処理を行っても蛍光を発現しなかった。この試料中の Ag に関して粉末 X 線回折と XANES により詳細を分析したところ、Figure 2 に示す K-2 サイトに Ag⁰ として、存在していることが分かった。第一原理計算により、LTL ゼオライト中に存在する陽イオンサイトへの固溶エネルギーを計算したところ、K-2 サイトは 0 価の Ag にとっては最安定ではないという結果となった。K-2 サイトは開口部が狭いため、Ag⁺は拡散可能であっても還元されてより半径の大きな Ag⁰ となると拡散が制限されていることが示唆される。このことは、不安定サイトに留まり、蛍光の起源となる Ag クラスタが形成しない原因だと考えられる。

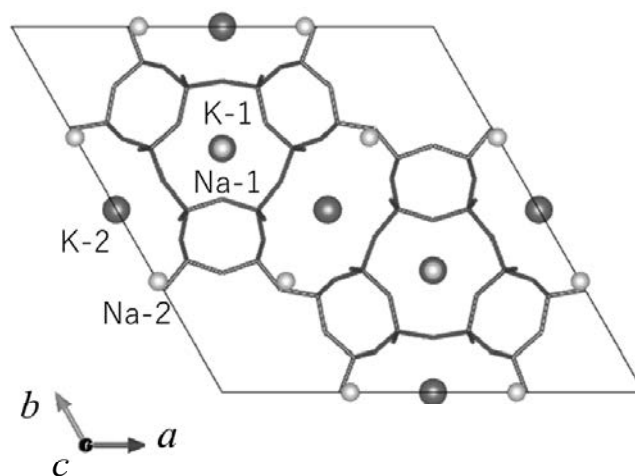


Figure 2 Crystal structure of LTL zeolite

The crystal structure was drawn using VESTA code [3] based on the literature. [4]

4 ま と め

様々な骨格構造のゼオライトを用いて、Ag 添加ゼオライト蛍光体を作製した。それぞれの試料は異なる発光波長を示し、骨格構造から影響を受けていることが示唆される。また、LTL 型ゼオライトは同じプロセスを経ても蛍光を発現しなかった。Ag の固溶サイトの周辺が空間的に小さいため、拡散が妨げられることが原因だと考えられる。

参考文献

- [1] T. Sun and K. Seff, Chem. Rev. 94, 857-870 (1994).
- [2] T. Altantzis, E. Coutino-Gonzalez, W. Baekelant, G. T. Martinez, A. M. Abakumov, G. V. Tendeloo, M. B. J. Roeffaers, S. Bals and J. Hofkens, ACS Nano, 10, 7604-7611 (2016).
- [3] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).
- [4] R. M. Barrer and H. Villiger, Z. Kristallogr., 128, 352-370, (1969).

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 森 茂生

1 はじめに

強誘電体や強磁性体、強弾性体など強制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(分域)といい、隣接ドメインの境界をドメイン境界という。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おこなわれている[1,2] 本研究では、強弾性体や強誘電体を研究対象にし、強弾性ドメインや強誘電ドメインのドメイン境界に発現する特異な界面構造や機能性の発現メカニズムの解明を目指す。

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 $5.5\ \mu\text{C}$ 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、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ことである。従来の研究によると、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、その特異な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、この特異なドメイン構造の境界において電気伝導性等の発現が報告される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[1,2]。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[3,4]。しかしながら、 Ti 置換による強誘電・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 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ 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

[試料作製] $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 多結晶試料を固相反応法によって作製した。原料粉 Ho_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 を所定の比率で秤量し、エタノールを用いて湿式混合を行った。この混合粉をペレット化し、大気雰囲気下において、 1400°C で 24 時間仮焼した後、 1400°C で 24 時間の本焼を行った。

[放射光 X 線回折実験] 図 1 は、 $HoMn_{1-x}Ti_xO_3$ の放射光粉末回折パターンを示している。 $x = 0$ および 0.105 試料の場合、すべてのピークは、空間群 $P6_3cm$ の六方晶構造で指数をつけることができた。一方、 $x \geq 0.15$ 試料の場合、六方晶構造 ($P6_3cm$ 構造) の場合と比べると、 c 軸に沿って 3 倍の長さの長周期構造を用いて指数付けることができる超格子反射が観察された。また、消滅則から、 c -グライド平

面の存在を伴う菱面体構造であることが見いだされ、空間群は菱面体構造の $R3c$ または $R-3c$ であることが示唆された。この結果は従来の研究の $YMn_{1-x}Ti_xO_3$ で報告されている菱面体構造と一致している [3, 4]。図 2 は、格子定数 a と c の x 依存性を示している。ここで、菱面体晶相の格子定数 c は、六方晶構造 ($P6_3cm$) と比較するために $1/3$ 倍されている。格子定数 a は x の増加とともに増加するが、一方 c は x の増加とともに減少し、 $x=0.12$ 近傍組成で a と c も六方晶構造 ($P6_3cm$ 構造) と菱面体構造 ($R-3c$ または $R3c$) の不連続な変化が生じ、六方晶構造から菱面体構造へ構造変化していることが分かった。

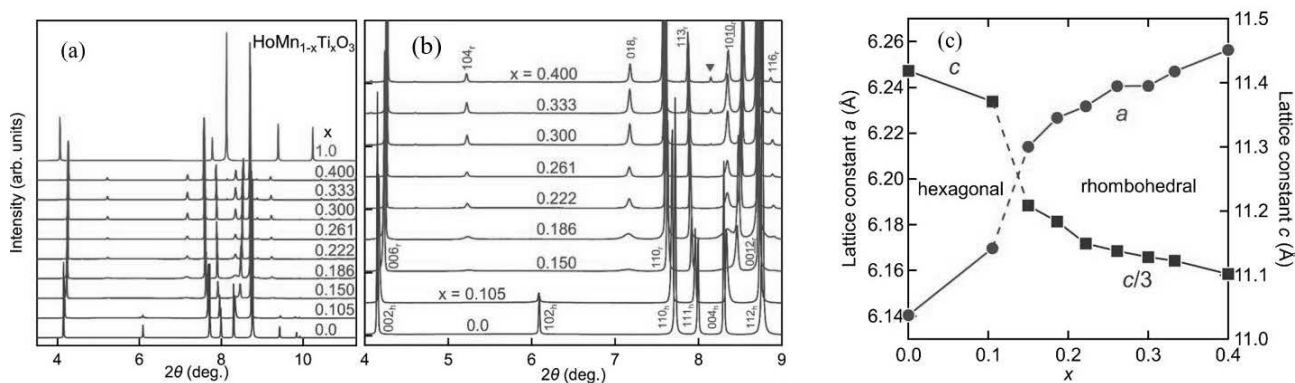


図 1.(a) $HoMn_{1-x}Ti_xO_3$ の放射光粉末回折パターン、(b) (a)の放射光粉末回折パターンの拡大図、(c) 格子定数 a と c の Ti 置換量(x)依存性。菱面体晶相の格子定数 c は、六方晶構造 ($P6_3cm$) と比較するために $1/3$ 倍されている。

[TEM 観察結果] 次に、 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ の電子回折パターンを調べた結果、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ 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。そこで、2 相共存状態の微視的構造を明らかにするために、 $0.22 \leq x \leq 0.7$ の組成領域での暗視野像観察を行った。その結果、 $x=0.2, 0.3$ 試料では、菱面体構造のドメイン境界において六方晶構造が形成しているが、一方 $x > 0.4$ 試料では、菱面体構造のドメインと六方晶構造のドメインがナドメインとして存在していることが分かった。そこで、 $x=0.7$ 試料での 2 相共存状態について高分解能 TEM 像を得ることでより調べた。 $x=0.7$ の組成において得られた暗視野像を図 2a に示す。図 2a 中の暗いコントラスト領域は菱面体構造に対応しており、矢印で示す明るいコントラスト領域は六方晶構造に対応している。 $x=0.3$ 組成の暗視野像(ここでは示していない)と比較すると、菱面体構造は微細化しており、六方晶構造は界面以外にもナドメイン構造として形成していることが分かった。次に同じ領域において取得した高分解能 TEM 像を図 2b に示す。高分解能 TEM 像においても菱面体構造は微細化し、六方晶構造は界面以外にもナドメインとして存在していることが確認できた。更に高分解能 TEM 像から取得した菱面体構造から得られた FFT パターンを図 2b の挿入図に示す。これより、 $x=0.7$ においてナドメインとして存在する菱面体構造は双晶を形成していることが分かった。さらに、菱面体構造によるドメイン界面における FFT パターンを見ると菱面体構造と六方晶構造の 2 相共存状態となっている。また、多くの領域で同様な 2 相共存状態の FFT パターンが得られたことから、六方晶構造はドメイン境界で存在していることが示唆された。

次に、菱面体構造と六方晶構造の相転移について明らかにするために、電子回折図形および暗視野像の温度変化を調べた。図 3a, b に示すように、 $x=0.3$ の試料では、室温の電子回折図形内に存在

する菱面体構造による回折スポットが約 400°Cで消失し、六方晶構造の単相状態となることが分かった。

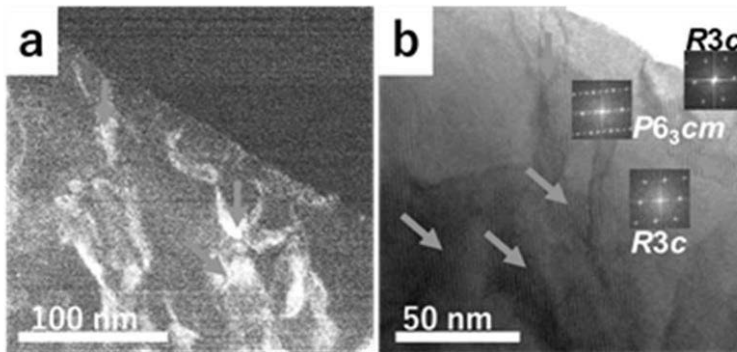


図 2. $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.7$) の暗視野像と高分解能 ..

次に、菱面体構造と六方晶構造の相転移について明らかにするために、電子回折図形および暗視野像の温度変化を調べた。図 3a, b に示すように、 $x=0.3$ の試料では、室温の電子回折図形内に存在する菱面体構造による回折スポットが約 400°Cで消失し、六方晶構造の単相状態となることが分かった。また、暗視野像の温度変化から図 3b で示すように、400°C以上では六方晶構造はナノドメインとして存在していることが分かった。また、 $x=0.6$ 試料の TEM その場観察を行った結果、図 3c,d に示すように、2 相共存状態による菱面体構造と六方晶構造のドメイン構造は約 440°Cで消失し、六方晶構造の単相状態となることが分かった。本件における暗視野観察からは約 400°Cから 440°Cで特異な 2 相共存状態は消失し、六方晶構造の単相状態となることが見いだされた。また、TG-MS 測定結果では 400°C付近において酸素脱離が起こることが見いだされており、図 3 に示す 2 相共存状態によるドメイン構造の温度変化の結果を考慮すると、菱面体構造中の過剰酸素が脱離することに誘発されて、菱面体構造から六方晶構造へ構造変化していることが示唆された。

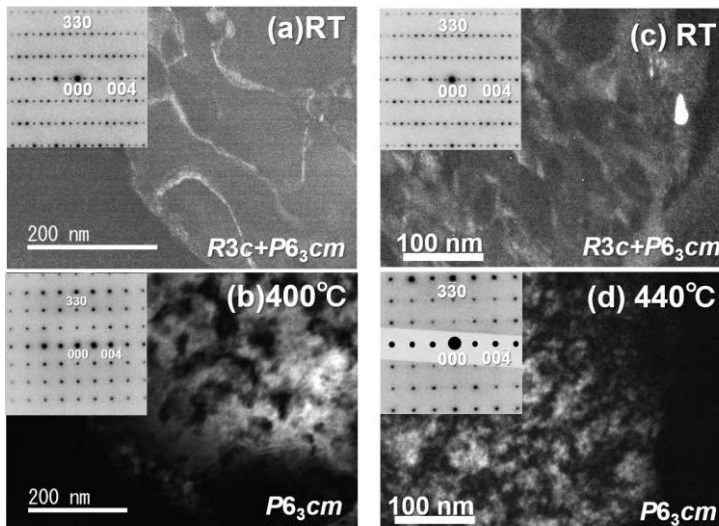


図 3. $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ の電子回折図形および暗視野像の温度変化。
(a)、(b) $x=0.3$ 、(c)、(d) $x=0.6$.

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] T. Asaka *et al.*, *phys. Rev. B* **71**, 014114 (2005).
- [4] S.Mori *et. al*, *Phys. Rev. B* **72** 224434 (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

本研究では通常の超伝導状態とは異なる超伝導状態(非従来型超伝導)の発現と調査を目指した研究の舞台となる層状物質の単結晶育成を行っている。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(アクシオンなど)や準粒子(マヨラナ準粒子など)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(クーパ対)が等方的に超伝導状態を担っている。一方、非従来型ではこれらの仮定が崩れたペアを組む。具体的に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。しかし、物質単体でこれらを実現していると期待されている物質は放射性元素を含むなどの手軽に扱にくいという課題点をもつものが多いのが現状である。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の確定的証拠はいまだそろっていない。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

本年度ではこれらの取り組みの内、特に磁性ドーピング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。本共同利用研究の対応教員である笹川崇男准教授と共同で改善し提供していただいた磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Fe-BiSbTe}_2\text{Se}$ の輸送特性と表面状態を系統的に調査した。これまでの多くの研究では表面状態の観察手法として角度分解高電子分光(ARPES)という手法で直接光学的に観察し、それとは別の結晶を用いて輸送特性の評価をしていたケースが多かった。しかし単結晶育成の過程では石英管中の部位によって結晶の組成や結晶性が異なることが多くあるため、表面電子状態と輸送特性を対応させて評価する必要がある。そこで本研究では同じ結晶を用いて、石英管のどの部位から得られた結晶かも含めて系統的に特性の調査を行った。さらに輸送特性の表面寄与分を評価・向上させるためにバルクの大型結晶での評価に加えて微小結晶を剥片化して表面の割合を上昇させたデバイス作製を行った。次に、これらの結晶をもちいて実際に超伝導接合を作製して通常の超伝導接合とは異なる性質の調査を行った。我々はこれまでも磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Fe-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ での超伝導接合で特異な現象を確認してきたが [2]、今回の磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Fe-BiSbTe}_2\text{Se}$ ではバルクの絶縁性がより向上しており、より表面状態に起因した現象の観測が期待される。

3 研究成果

まずバルク結晶そのものの評価を行った。単結晶は改良型ブリッジマン法を用いて育成した。この方法は石英管中の原料を高温にして溶かし、温度勾配を移動させながら結晶育成を行う手法である。石英管のうち先端部分にあたる部位、中央付近、上面付近の3つの部位に分けそれぞれで5~10欠片の単結晶片を用意し(図1(a))、それぞれの輸送特性の評価を行い、その同一結晶片をARPESで評価した。その結果、先端と上面付近の結晶は結晶成長の始まりと終わりの部分にあたるため結晶性が低いものであったが、この物質系でみると比較的高い絶縁性をバルクでも持っていることがわかった。さらに中央付近では既存のBi-Sb-Te-Seからなるバルク高絶縁性トポロジカル絶縁体の最高性能に匹敵する絶縁性がかなり安定的に得られることが明らかとなった。高温では半導体的温度依存性を示し、低温では表面状態の高易動度電子の存在によって50K以下での抵抗率の上昇の鈍化が確認できる(図1(b))。低結晶性のばあいはバルクの絶縁性がやや低くなっているのがわかる。これらの磁場中での振る舞いを観測したところ、高結晶性の場合では弱版局在と呼ばれる磁場の印加で抵抗率が急激に増大する現象が確認できる。これはトポロジカル絶縁体の表面状態に起因する現象であり、低結晶性の場合はこの現象に加えてバルクの磁気抵抗が多く重畳して観測してしまうことも分かった。これらのARPES測定を比較しても、低結晶性のときではバンド状態が不鮮明に映ってしまうが、高結晶性の時は明瞭に表面のDirac分散が観測された。興味深いのが、いずれのケースにおいても化学ポテンシャルの位置がDirac分散の交点のほぼ直上に位置し、バルクバンドギャップ内にあることが確認できた。これはこの物質がまさに表面状態を利用した物性測定に適していることを意味している。

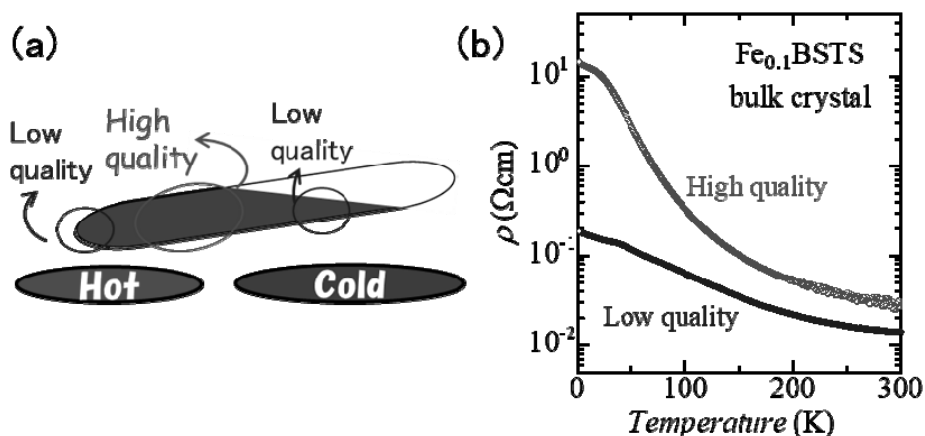


図1(a)改良型ブリッジマン法概念図と石英管の部位の対応図。(b)部位による抵抗率の温度依存性。

つぎにバルク結晶を剥片化し微小デバイスの作製を行った。図2(a)の内挿図に示すようなデバイスを作製し、輸送特性の評価を行った。その結果薄くなったことにより表面の寄与率が向上し、より高い温度まで表面状態を反映した抵抗の温度依存性が確認できた。この磁場中での振る舞いを評価したところ、輸送特性の表面支配率は93%を超えるものとなった。さらに高易動度電子を反映して高磁場中では伝導度が振動する量振動が観測され表面状態の情報を直接的に評価することが可能となった(図2(b))。これらの結果はARPES測定ともよく一致したものが得られ、まさにこの物質が非従来型超伝導の発現を目指した超伝導接合の舞台として最適であることを明らかにした。

最後にこの物質の超伝導接合を作製して超伝導近接効果の評価を行った。図2(c)内挿図のように、微小接合を作製した。表面状態の観察に適するように結晶の縁の部分は SiO_2 で覆い、円環状のNbの超伝

導電極をもつ接合を作製した。この微分抵抗の温度依存性を見てみると、Nb の超伝導転移温度 9K 以下において急激な抵抗率の現象が見られ、3K 以下で近接効果を反映したなだらかな上昇を示している。微分コンダクタンスでの評価をしてみると超伝導ギャップを反映したギャップ構造が得られた(図 2(d))。ここへ磁場を印加すると超伝導ギャップが深くなっていく様子が観測された。通常の近接効果では磁場によるクーパ対の破壊によって超伝導ギャップに起因する構造は消失していく。ところがここで得られた現象はこれとは真逆の振る舞いを示している。これは表面状態に起因した弱版局在の効果を反映したトポロジカル絶縁体の超伝導接合ならではの効果なのではないかと現在のところ考えている。

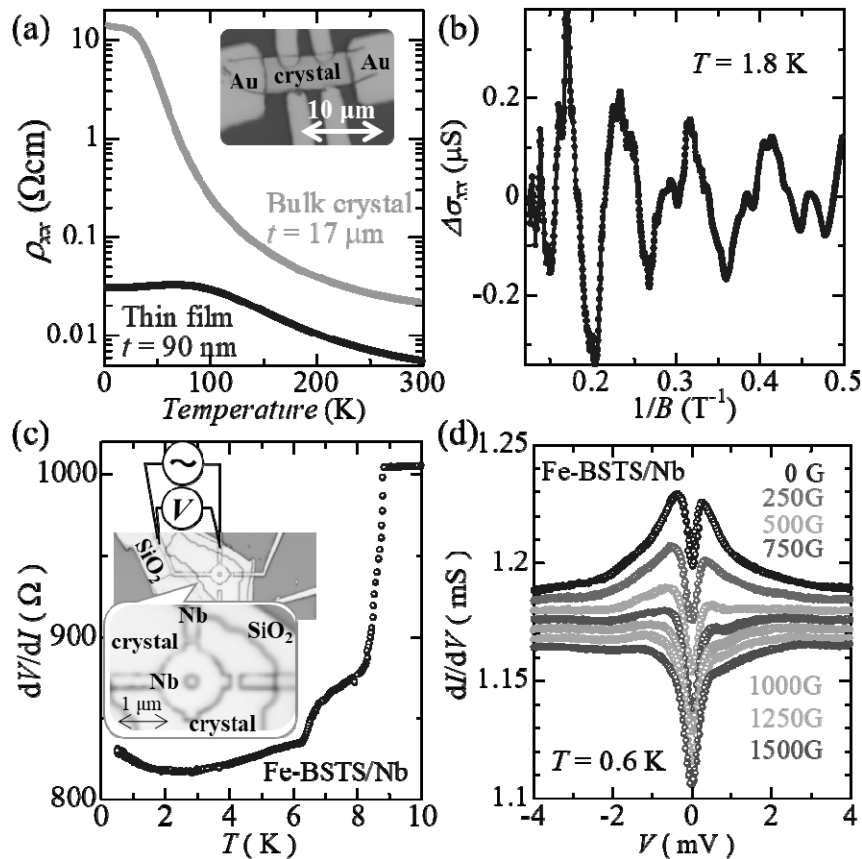


図 2(a) バルク結晶と剥片化結晶の抵抗率の温度依存性。(b) 剥片化結晶における高磁場下での量子振動。(c) 超伝導接合 Fe-BSTS/Nb の微分抵抗の温度依存性と内挿図は接合写真。(d)

4 ま と め

本研究によって、磁性トポロジカル絶縁体 Fe-BSTS が周辺物質の最高性能に匹敵するバルク高絶縁性を持ち、それが再現性良く実現していること、さらに表面状態に起因する現象に理想的な電子状態であることを明らかにした。さらにその近接効果からはその表面状態を反映するような現象の観測に成功した。今後はこれらの詳細な解析を行い、非従来型超伝導の実現のための必要条件を整えていく。

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).

イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 八巻 徹也

1 はじめに

研究代表者らはこれまでに、Ar イオンビーム照射グラッシーカーボン (GC) 基板上に作製した白金 (Pt) ナノ微粒子に対して、①GC 担体との界面相互作用の増大と、②酸素還元反応 (ORR) 触媒活性の向上を見いだしている[1]。①、②の実験事実は相互に関係していると考えられるが、その詳細まで理解するに至っていない。そこで、レーザー分光計測を用いて炭素担体へのイオンビーム照射効果を解明することにより、格子欠陥を導入した炭素担体と Pt ナノ微粒子との界面構造・相互作用がどのようなメカニズムで ORR 触媒活性向上に至ったのかを明らかにする。

2 研究目的

本研究は、イオンビーム誘起欠陥を有する炭素担体を利用した高活性 Pt ナノ微粒子触媒の創製に資するため、レーザー分光計測によって物質表面へのイオンビーム照射効果の解明を目指すものである。

3 研究成果

フォノンダイナミクスを調べるため、フェムト秒レーザー (パルス幅 10 fs 以下で中心波長が 800 nm 近傍) を用いたポンプ・プローブ型過渡反射率計測[2]を行った。計測試料には、炭素材料として結晶性の高い高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) を用いた。HOPG 試料へのイオンビーム照射 (380 keV、Ar⁺照射) は量子科学研究開発機構高崎量子応用研究所 TIARA のイオン注入装置で行った。

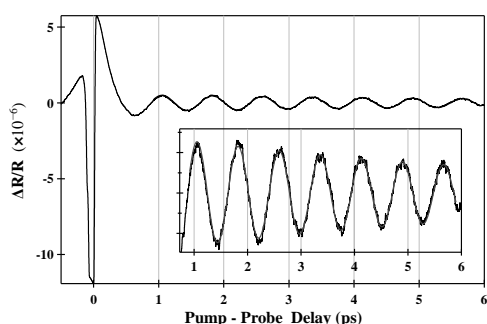


図1 HOPG 過渡反射率変化 (相対偏光角度 90 度)。挿入図はフィッティング。

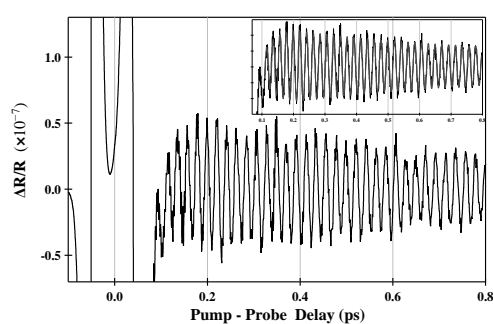


図2 HOPG 過渡反射率変化 (相対偏光角度 45 度)。挿入図はフィッティング。

ポンプパルスとプローブパルスの相対偏光角度を 90 度にして測定した結果を図 1 に示す。ポンプパルス照射時の強い反射率変化応答の後に、振動周期が約 750 fs の振動 (振動数 1.35 THz) が観測された。これはグラファイトの面間 C-C 振動モード ($E_g I$) のフォノンに対応する。相対偏光角度 45 度

で測定した結果を図 2 に示す。この場合には、振動周期が約 21 fs の速い振動（振動数 47 THz）が観測され、グラファイトの面内 C-C 振動モード (E_g2) と同定できた。減衰振動の式を用いて解析を行い、遅い振動及び速い振動の寿命がそれぞれ約 8 ps 及び約 1 ps と見積もることができたが、寿命に関する詳細な値を決定するには広い時間遅延での計測が必要である。

イオン照射（フルエンス： 5×10^{12} ions/cm²）した HOPG 試料に関しても測定を行い、遅い振動と速い振動が計測できることを確認した。

4 まとめ

HOPG のフェムト秒時間分解過渡反射率計測を行い、グラファイト面間 C-C 振動モード (1.35 THz) と面内 C-C 振動モード (47 THz) のコヒーレントフォノン振動を計測することができた。また、380 keV Ar⁺照射したサンプル（フルエンス： 5×10^{12} ions/cm²）でもコヒーレントフォノン振動が測定できている。今後、長い時間遅延範囲での測定を行うことで寿命を決定でき、イオンビーム照射による寿命の変化などの検討ができるようになる。また、フォノン強度の光パルス偏光依存性や励起強度依存性などを調べることで、詳細なフォノンダイナミクスが解明できるであろう。

参考文献

- [1] 例えば T. Kimata, K. Nakamura, and T. Yamaki, “Electrocatalysts developed from ion-implanted carbon materials” in “*High energy chemistry and processing in liquid*”, eds. T. Yatsunami *et al.*, pp. 311-330 (Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2022).
- [2] K. G. Nakamura *et al.*, “Spectrally resolved detection in transient-reflectivity measurements of coherent phonons in diamond”, *Phys. Rev. B* 94, 024303 (2016).

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

近年、南海トラフ地震や相模トラフ地震による長周期地震動の発生が予測されている。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検討を行う必要がある。

2 研究目的

本研究では、相模トラフ地震を想定した長周期地震動に対する免震建物の応答特性を把握するため、免震部材の組合せ配置の異なる二つのモデルを設定し、各免震部材の特性変化を考慮した時刻歴応答解析により、南海トラフ地震を想定した長周期地震動との比較を行う。地震調査研究推進本部では、相模トラフ沿いのマグニチュード8クラスの地震のうち、1923年大正関東地震（Tタイプ）と1703年元禄関東地震（Gタイプ）の2つの震源モデルに基づいて作成された工学的基盤上の長周期地震動（平均、平均+標準偏差）が公開されている¹⁾。本報では、そのうちGタイプの16波（8地点・2方向、平均）を入力地震動として選定した（図1、表1）。また、比較対象として、南海トラフ地震の基盤促波7波（OS1, OS2, CH1, CH2, SZ1, SZ2, KA1）²⁾を用いた。検討対象は、5階建ての基礎免震建物とする。上部構造は等価せん断型の線形モデルを採用し、内部粘性減衰は剛性比例型、1次モードに対する減衰定数を1%とする。各階の重量及び初期剛性を表2に示す。

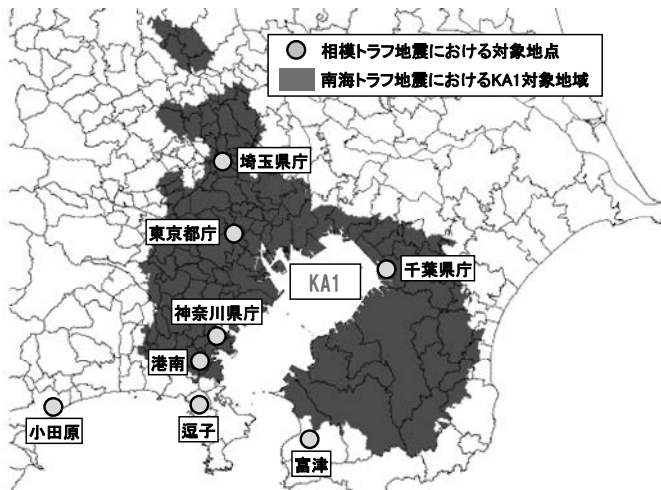


図1 本検討に用いた地震動の対象地点

表1 入力地震動の最大加速度・最大速度

地点	NS		EW		備考
	最大加速度 (cm/s ²)	最大速度 (cm/s)	最大加速度 (cm/s ²)	最大速度 (cm/s)	
小田原	177.6	92	258.9	83	震源モデル: Gタイプ 継続時間: 399.95秒
逗子	102.4	44.3	134.4	44.8	
富津	137.6	37.6	113.1	30.7	
港南	73.3	73.3	86	39.9	
神奈川	106.8	38	119.1	56	
千葉	64.2	38.8	134.4	27.1	
東京	78.5	27.3	69.9	45.6	
埼玉	60.9	24.6	83.4	33.1	

表2：上部構造諸元

階	階高 【m】	質点重量 【kN】	初期剛性 【kN/cm】
R	-	116519	-
5	6.0	116519	10431
4	6.0	116519	18776
3	6.0	116519	25034
2	6.0	116519	29206
1	6.0	174779	31293

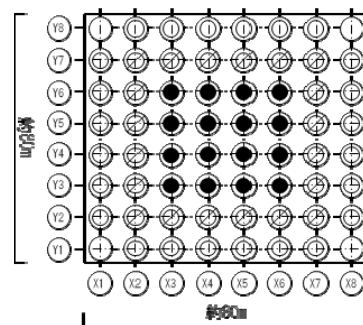


図3：免震部材配置

表3 免震部材概要

記号	HDRモデル		LRBモデル		
	ゴム外径 [mm]	装置種別	ゴム外径 [mm]	鉛径 [mm]	装置種別
○	φ1000	高減衰ゴム系積層ゴム Geq : 0.62MPa Heq : 0.24 ゴム総厚: 200mm	φ1000	φ220	鉛プラグ入り積層ゴム Geq : 0.385MPa ゴム総厚: 200mm
◎	φ1100		φ1100	φ240	
⊗	φ1200		φ1200	φ260	
●	φ1000	弾性すべり支承 摩擦係数: 0.007	φ1000	—	弾性すべり支承 摩擦係数: 0.007

表4 免震層の水平特性

変位	HDRモデル			LRBモデル		
	200mm	400mm	500mm	200mm	400mm	500mm
T_{eq} (s)	4.404	5.075	5.118	3.962	4.712	4.936
α_s	1.8%	2.4%	2.7%	2.6%	2.6%	2.6%

T_{eq} : 等価剛性時固有周期, α_s : 降伏せん断力係数

3 研究成果

特性変化を考慮しない解析による各モデルの免震層の累積吸収エネルギーと特性変化率の関係を図4に示す。相模トラフ地震の各地点の累積吸収エネルギーを見ると、同じ関東圏のKA1より大きな値を示す地点が多いことが分かる。特に小田原と富津の値が大きく、OS1やCH1ほど大きくはないが、OS2, CH2, SZ1, SZ2と同等以上の値を示している。特性変化率については、HDRモデルは、等価水平剛性(Keq), 切片荷重(Qd)ともに、地震動によらず比較的小さい。LRBモデルは、Keqの変化率は比較的小さいが、累積吸収エネルギーの大きな地点ではQdの変化率が大きく、小田原、富津、OS1~SZ2で変化率が-25%を下回っている。免震層の最大応答変位を図5に示す。相模トラフ地震の各地点の応答は、免震部材の組合せによらず、同じ関東圏のKA1に比べて大きいことが分かる。特に、小田原やHDRモデルの神奈川EWではクライテリアの50cmを超えており、特性変化を考慮したOS2と同程度の応答となっている。また、HDRモデルは、検討した全地震動において、特性変化の有無による応答の差は小さい。LRBモデルも、相模トラフ地震においては、小田原を除けば特性変化の影響による応答の差は小さく、OS1やCH1で見られるような、特性変化の影響による極端な変位増大は生じていないことが分かる。

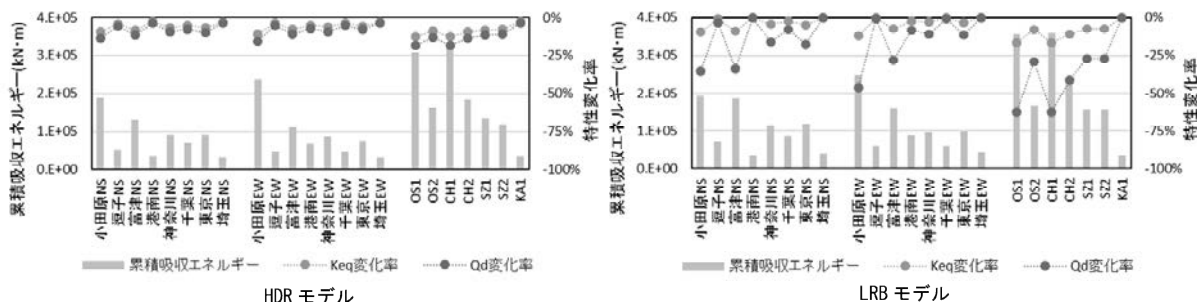


図4 免震層の累積吸収エネルギーと水平特性変化率

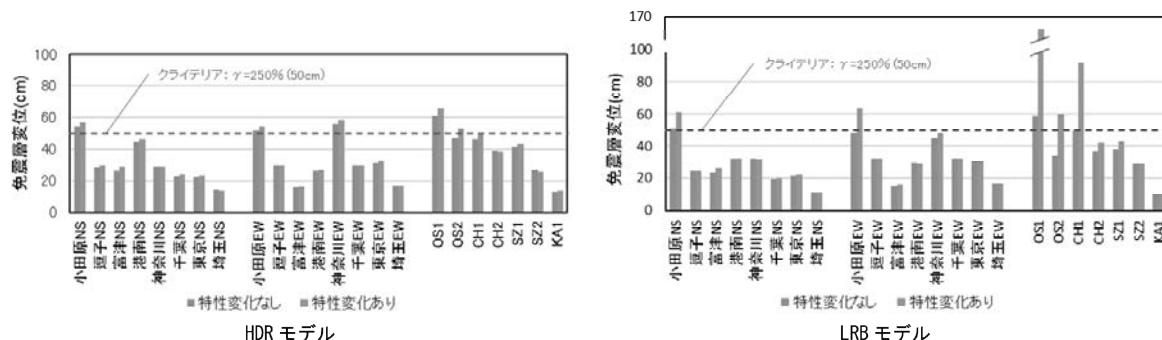


図5 免震層の最大応答変位

免震層は、図3および表3に示す通り、HDRモデルは高減衰ゴム系積層ゴム支承(HDR)と弾性すべり支承(ST), LRBモデルは鉛プラグ入り積層ゴム支承(LRB)と弾性すべり支承(ST)で構成している。表4に免震層の水平特性値を示す。一般的なクライテリアである $\gamma=250\%$ (50cm)時の固有周期 T_{eq} は5秒程度、降伏せん断力係数 α_s は2.5~3.0%程度となっている。HDRおよびLRBは、繰り返しによる特性変化を考慮する³⁾。STは繰り返しによる特性変化はほとんどないため、解析には考慮しない。

4 ま と め

相模トラフ地震と南海トラフ地震を想定した長周期地震動に対して応答比較を行った。その結果、相模トラフ地震における免震層の応答変位は、免震部材の組合せによらず、検討したすべての地点でKA1よりも大きく、地点によってはOS2と同程度となることを確認した。

5 参 考 文 献

- 1) 地震調査研究推進本部,地震調査委員会：長周期地震動評価 2016 年試作版-相模トラフ巨大地震の検討-, 2016.10
https://www.jishin.go.jp/evaluation/seismic_hazard_map/lpshm/16_choshuki/
- 2) 国土交通省：超高層建築物等における南海トラフ沿いの巨大地震による長周期地震動への対策案について, 2015.12
- 3) 加藤秀章, 脇島健二, 他：長周期地震動に対する免震材料の性能評価(その1)(その2),日本建築学会大会(東北)梗概集,pp.1005-1008, 2018.9

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压合成法と放射光 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。本年度は、イルメナイト型バナジウム酸化物におけるカチオン二量体化現象の発見と、それを利用した機能の創成を行った。

2 研究目的

本共同研究では、SQUID 磁力計および物理特性測定システム PPMS を用いて、遷移金属酸化物の電子状態・物性・機能を調べることを目的とした。

3 研究成果

① イルメナイト型バナジウム酸化物におけるカチオン二量体化現象

[Hajime Yamamoto ほか Journal of the American Chemical Society, 144, 3, 1082-1086 (2022)]

イルメナイト型バナジウム酸化物 $MgVO_3$ において、ハニカム格子上で、二酸化バナジウム VO_2 で見られるパイエルズ転移と同様のカチオン二量体化現象が起こることを発見した。 $MgVO_3$ では、4 価のバナジウムイオンがハニカム格子に並んだ結晶構造を持つ。高压高温条件での合成は 1978 年に米国の B. L. Chamberland らによって報告された。磁気特性評価からバナジウムイオン間に何らかの結合が形成されることが予想されたが、当時の実験技術ではこの物質の詳細な結晶構造や電子状態を明らかにすることは困難であった。

本研究では、イルメナイト型構造を持つ $MgVO_3$ の良質なサンプルを、Walker 式高压合成装置を用いて 7 万気圧で作製した。SPring-8 BL02B2 での粉末 X 線回折から、500-550 K 以上で三斜晶相から菱面体晶相へ相転移することを発見した。得られたデータのリートベルト解析結果から、三斜晶相では隣接するバナジウムイオンが結合した V-V 二量体が形成されることが分かった (図 1)。隣接するバナジウムイオン間に新たに形成される結合性軌道に、離接するバナジウムイオンの電子が各 1 個ずつ入ることによって一重項状態を形成し、非磁性化が起こることを明らかにした。

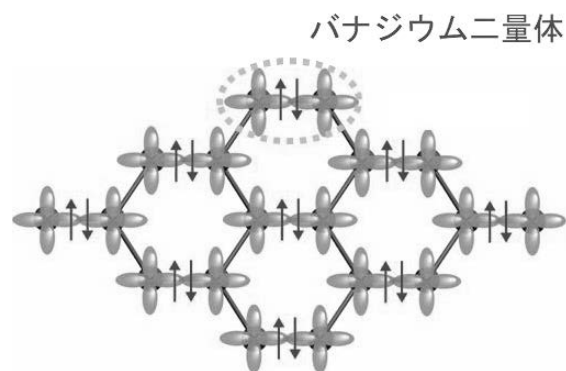


図 1 イルメナイト型 $MgVO_3$ のバナジウムハニカム格子状で形成される V-V 二量体の模式図。

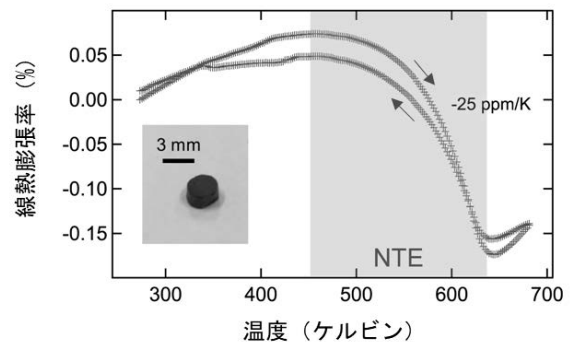
② イルメナイト型バナジウム酸化物のカチオン二量体化を利用した機能の創出

イルメナイト型バナジウム酸化物 MVO_3 におけるカチオン二量体化は、結晶構造の異方的な変形や配位子場の低対称化を引き起こす。これらの特徴を利用して、新たな機能の創出を目指した。

第一に、結晶構造の異方的な変形を利用して、 $MgVO_3$ 焼結体において大きな負熱膨張現象がおこることを発見した。この物質では、V-V 二量体の形成によりハニカム格子が一方向に大きく変形する。近年の研究で、異方的な結晶構造の変形を示す物質の焼結体では、高次構造の効果によって、加熱で大きな体積収縮が起こることが知られている。そこで $MgVO_3$ の焼結体を作製し、熱機械分析装置を用いて線熱膨張を測定した。結果を図に示す。およそ 450 K から 630 K の広い温度範囲で、体積変化で約-0.7% の大きな負熱膨張が起こることを発見した。電子顕微鏡観察から焼結体内部には多くの空隙が存在することが分かり、異方的な結晶構造の変形によりこの空隙が埋まることで負熱膨張が起こったと考察した。イルメナイト型バナジウム酸化物は、安価で軽い元素のみを含むため、新しい負熱膨張材料としての応用が期待される。本成果は *Applied Physics Letters* に投稿し査読中である。

第二に、イルメナイト型構造を持つ $CoVO_3$ において、磁性イオン (Co サイト) の低対称化により磁気モーメントの大きさが変化する可能性を見出した。 $CoVO_3$ では $MgVO_3$ と同様に、約 550 K 以下で V-V 二量体化が起こる。これに伴って結晶対称性は、菱面体晶相から三斜晶相へ変化する。磁化率測定や X 線吸収分光から、この物質中では Co イオンは 2 価であり、 $S = 3/2$ の状態を持つことを発見した。菱面体構造をもつイルメナイト型酸化物 $CoTiO_3$ においては、 Co^{2+} は $J_{eff} = 1/2$ の状態を持つことが知られており、 $CoVO_3$ と $CoTiO_3$ の磁気基底状態は大きく異なることが分かった。 $CoVO_3$ の結晶構造解析から、その原因が、V-V 二量体化に伴い、Co サイトの対称性が低下し結晶場分裂が大きくなるためであると結論付けた。今後、圧力や磁場などの外場に V-V 二量体を壊すことで、 Co^{2+} の磁気モーメントが自在にスイッチングできることを明らかにしていく予定である。本成果は *Inorganic Chemistry* に投稿し査読中である。

(a)



(b)

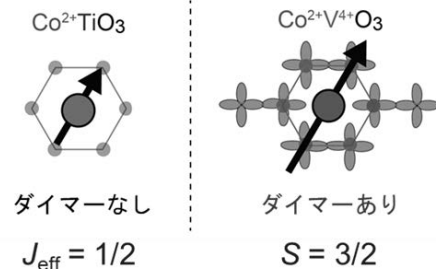


図 2 (a) $MgVO_3$ 焼結体を示す負熱膨張 (NTE)。 (b) $CoVO_3$ における V-V ダイマーと磁気状態の模式図。

4 まとめ

超高压合成法と量子ビーム実験、強相関電子物理学に基づいたアイデアを駆使することで、本年度はイルメナイト型バナジウム酸化物において、上記の 3 つの発見をすることができた。

ペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜における基板歪み効果と次元性による新しい電子状態の実現

兵庫県立大学 大学院理学研究科 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。

ここではペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜に着目する。これらの物質は、極薄膜化や超格子化などによって、反強磁性や超伝導などの新しい電子状態が生まれる例も報告されている。このような点から、多くの基板上で成長可能なニッケル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。そこにいたるに不可欠な段階として、基板からの伸長歪みのによって、どのように電子状態を制御できるかを解明することが急務となっている。

2 研究目的

本研究では、ペロブスカイト型ニッケル酸化物薄膜の基板からの歪み効果により、電子相関の物理を明らかにし、特に金属絶縁体転移や新しい磁気秩序の実現を目指す。歪み効果は Ni 3d のバンド幅を制御し、特に引っ張り歪みは電子の局在化を引き起こして抵抗率を高めると考えられる。また、極薄膜化や超格子化などによって、反強磁性などの新しい磁気秩序が生まれる例も報告されている。本研究では、特に放射光 X 線とレーザーを駆使することで、新しい電子状態の観測を目指す。特に、レーザーや X 線の空間分解の手法との併用により、電子状態ダイナミクスの空間分解測定も行い、時間分解顕微鏡によって動画として明らかにすることを目指す。

3 研究成果

7.940 keV と 1.487 keV の X 線により、価電子帯の光電子分光スペクトルに対する伸長歪みの影響を調べた。その結果 5 つの特徴的な構造が観測された。これらの構造は、以前の研究との比較により、02p 軌道と混成した Ni 3d の eg 軌道と Ni t_{2g} 軌道の反結合性状態、結合状態、非結合状態、と考えられる。0-4 eV 付近の状態は伸長歪みに伴い系統的な変化を示していた。このように、新しい電子状態の実現に向けた重要な一歩となる成果が得られた。

4 ま と め

このように、Ni³⁺酸化物薄膜の電子状態観測とその制御において、X 線を用いた研究を進めることがで

きた。今後は、基板歪み効果、次元性、レーザー照射による新しい電子状態の実現を行いたい。具体的には、Ni³⁺酸化物薄膜において、強磁性～反強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、磁性体への書き込みとその消去などの新しい手法開発を目指す。

酸化チタン表面上のラッカーゼ及びサレン錯体の XPS 測定

東京理科大学 秋津貴城

1 はじめに

当研究室では、キラルアゾサレン錯体と酵素ラッカーゼとの複合化を用いた光利用型のバイオ燃料電池への応用を目指した、陽極部分を中心とした電極構築および高効率な光吸収・電子輸送システムの創成を目指して研究している。前年度の銀ナノ粒子表面上への吸着を踏まえて、酸化チタンは、光学吸収をもつ半導体として知られるために当初着目した。これまで数年間にわたりキラルアゾサレン錯体の置換基効果による吸収波長の拡張を試みている。このように種々のサレン型錯体を合成し、無機固体物質の基板上に吸収波長の異なるサレン型錯体ならびに酵素を吸着させた複合系を合成し、広い範囲の光を利用できるナノ複合系の創製を行いたい。

2 研究目的

当初は、酸化チタン基板の表面上にキラルアゾサレンオキソバナジウム錯体等とラッカーゼを吸着させて、光電子移動システムとなる複合系を同定することを目指していた。ところが、コロナ禍ならびにその感染対策の影響を受けたために、要素技術の条件検討に方針変更を余儀なくされ、ナノ複合系の構築やその XPS 測定による表面での電子構造の議論には至らなかった。

3 研究成果

下記のように、各要素技術の条件検討等を行い、それぞれ結果を得た。

- ・酵素ラッカーゼと、キラルアゾサレンマンガン錯体ならびにヘキサシアノ鉄の複数のメデイエータ系
→ラッカーゼに取り込まれる錯体により、電子移動が異なる
- ・酵素ラッカーゼとキラルアゾサレンマンガン錯体の電極材料 (CNT と MXene の比較)
→ MXene (Ti_3C_2) は電流を良く流す、良好な材料 (酸化チタンや CNT よりも目的に合うが高価)
- ・酵素ラッカーゼとキラルアゾシッフ塩基オキソバナジウム錯体の複合系の化学反応
→ラッカーゼによるアゾ基の分解は緩やかであった。バナジウムの価数は不安定。
- ・グラフェンや光応答性キラルアゾシッフ塩基オキソバナジウム錯体の DFT 計算
→グラフェンの内殻電子軌道の計算スペクトルには補正が必要 (現状、文献値の再現が不完全)。
バナジウム錯体の構造最適化や電子遷移の再現については、定性的に合理的な結果を得た。

4 ま と め

酵素ラッカーゼとキラルアゾサレン (シッフ塩基) 金属錯体の複合系に関して、いくつかの要素技術の条件検討を行うことで、当初の目的通りにはいかなかったが、重要な知見や新材料を見出すことができた。また、DFT 計算を行ってきたが、ディスクリートの分子である金属錯体よりも、結晶や二次元表面を軽視する固体の場合、XPS 実験結果の解釈のためには計算の補正を行う必要性が認められた。

小振幅繰り返し荷重を受けるコンクリート充填鋼管柱の耐震性能評価

横浜国立大学 石田孝徳

1 はじめに

コンクリート充填角形鋼管(以下, CFT)は, 鋼管がコンクリートを拘束する一方で, コンクリートが鋼管の局部座屈を抑制し, 高い耐力と靱性を期待できる構造形式である. これらの性能を活かし, 多くの高層建物に CFT 柱が用いられている. 柱は常時大きな軸力を支持していることに加え, 地震荷重下では, 水平方向の変形を強いられることとなる. また, 最近の地震動研究では, 南海トラフを震源域とする長周期地震動の発生が危惧されており, 高層建物では小振幅の多数回繰り返しに対する部材の安全性検証が求められている.

本研究では, CFT 柱を対象に一定軸力下で多数回繰り返し載荷実験を行い, 耐力劣化挙動および繰り返し変形性能を把握することを目的とする.

2 実験計画

2.1 試験体の概要

試験体は材長 1800mm の CFT 柱であり, 両端部にエンドプレートが完全溶込溶接されている. 鋼管 (BCR295)の幅 B は 200mm であり, 板厚 t は 6mm と 9mm の 2 種類を用意した. 一方, 充填コンクリートは, 設計基準強度を 50N/mm^2 とした高強度コンクリートを用いている. 試験体一覧および試験体に用いた鋼材とコンクリートの材料試験結果を表 1 に示す.

表 1 試験体一覧

断面寸法	σ_y *1 [N/mm ²]	σ_u *2 [N/mm ²]	σ_c *3 [N/mm ²]	材齢 *4 [日]	B/t	P/P_y	変位振幅	終局状態
□-200×9 (BCR295)	367	420	76	197	22.2	0.3	Monotonic	局部座屈
							一定振幅 $1.5\theta_p$	局部座屈
							一定振幅 $2\theta_p$	局部座屈
							一定振幅 $2.5\theta_p$	局部座屈
□-200×9 (BCR295)	367	420	69	245	22.2	0.5	Monotonic	局部座屈
							一定振幅 $1\theta_p$	局部座屈
							一定振幅 $1.5\theta_p$	局部座屈
□-200×6 (BC295)	383	445	69	245	33.3	0.3	Monotonic	局部座屈
							一定振幅 $1\theta_p$	溶接止端部破断
							一定振幅 $1.5\theta_p$	局部座屈

2.2 セットアップ

セットアップを図1に示す。実験装置は、上部のハットジグに反力梁、鉛直ジャッキを接続し、また載荷テーブルにはスライダーおよび水平ジャッキを接続して、それぞれ反力フレームに固定されている。試験体は載荷テーブルとハットジグの間に固定する。実験は、鉛直ジャッキにより軸力 P を載荷したのち、ハットジグを水平に保ちながら、水平ジャッキによって載荷テーブルを移動させて強制変形を与えることで行う。

2.4 計測計画

計測計画について述べる。試験体に作用する応力として、水平ジャッキおよび鉛直ジャッキのロードセルの計測値をせん断力とし、反曲点位置を試験体の中央と仮定するとともに、鉛直荷重による偏心モーメントを考慮して試験体端部の曲げモーメント M を算出する。試験体の変形は、載荷テーブルの x 方向、 y 方向の水平変位からベースプレートの変位を差し引き、試験体の鉛直変位を考慮した部材長で除すことにより、部材角 θ を得る。また、図2に示すように、試験体上下端について局部座屈が発生する領域におけるフランジの軸変形 δ_b を計測した。

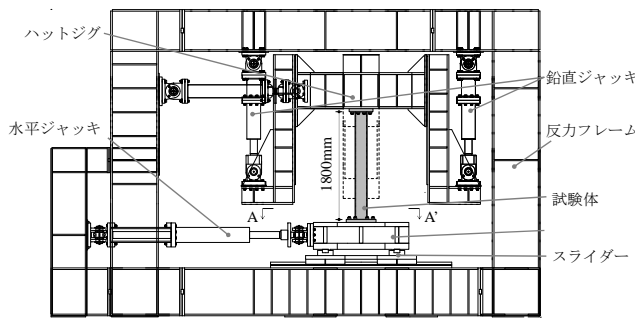


図1 セットアップ

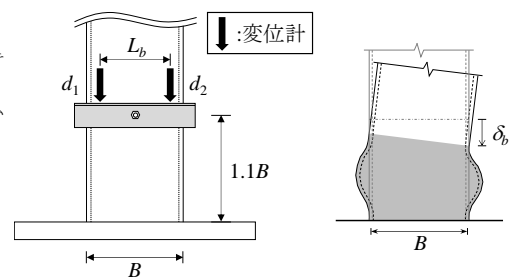


図2 局部座屈発生領域におけるフランジの軸変形 δ_b の計測

2.3 実験パラメーター

本実験では、鋼管幅厚比、軸力比、変位振幅をパラメーターとした。試験体一覧を表1に示す。鋼管幅厚比 B/t は、板厚を変えることで22.2, 33.3の2種類を用意した。軸力 P/P_y は0.3, 0.5の2種類を用意した。変位振幅は一定とし、 θ/θ_p として1.0, 1.5, 2.0, 2.5の4種類とした。また、単調載荷も実施している。ここでCFT柱の耐力の算定方法について述べる。図3に示すように、CFT柱に軸力 P が作用した際の全塑性状態を仮定すれば、軸力 P -曲げモーメント M の相関曲線が求まる。本実験では、軸力比に応じた全塑性曲げ耐力 M_p を求め、 M_p に対応する弾性部材角 θ_p を変位振幅の基準値とした。

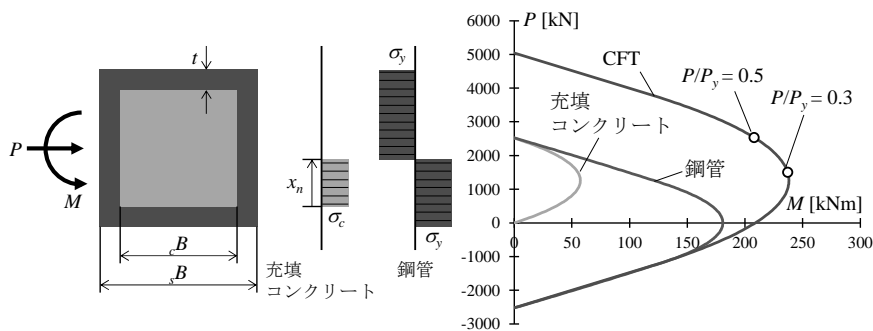


図3 軸力-曲げモーメントの相関曲線(□-200×9)

3 実験結果

試験体 10 体のうち 9 体については、図 4(a)に示すように、試験体端部に生じた局部座屈により終局状態に至った。残りの 1 体 ($B/t=33.3$, $P/P_y=0.3$, 振幅 $1\theta_p$) については、図 4(b)に示すように、鋼管角部の溶接止端部を起点に延性亀裂が生じ、最終的にフランジが全断面破断した。 $B/t=22.2$, $P/P_y=0.3$, 振幅 $2\theta_p$ とした試験体を例に、荷重-変形関係を図 5 に示す。図の縦軸は試験体端部の曲げモーメント M 、横軸は部材角 θ である。紡錘形の履歴曲線を示し、繰り返し変形に伴って各サイクルのピーク荷重が徐々に低下していることがわかる。

次に、 $B/t=22.2$, $P/P_y=0.3$ とした試験体を例に、変位振幅ごとに各サイクルのピーク荷重と繰り返し回数 N との関係を図 6 に示す。また、これらの試験体について、曲げ圧縮側となるフランジ面のピーク荷重時の δ_b (縮みを正とする) と繰り返し回数 N との関係を図 7 に示す。振幅が大きな試験体ほど、ピーク荷重の低下が早く、軸縮みが大きく進行していることがわかる。図中の赤線は、文献 1) で中空の角形鋼管に対して定義された安定限界に到達した後の挙動を表している。繰り返し変形を受ける中空の角形鋼管の δ_b が、単調荷重において最大耐力に至った時点のフランジ軸縮み量 $\delta_{b,cr}$ に到達すると、耐力が急激に劣化し、軸縮みが急増することが報告されている¹⁾。CFT 柱の場合、図 6 から安定限界到達後に耐力が急激に劣化する傾向は見られず、その度合いは安定限界到達以前と同様である。一方、 δ_b については、安定限界に到達すると急激に大きくなる傾向があった。

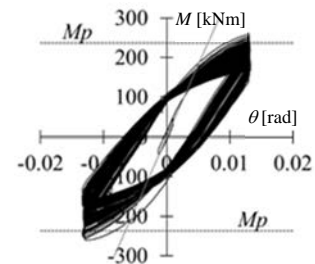


(a)局部座屈



(b)溶接止端部破断

図 4 終局状態



($B/t=22.2$, $P/P_y=0.3$, $2\theta_p$)

図 5 荷重-変形関係の例

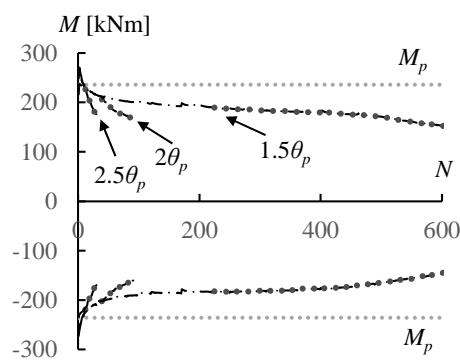


図 6 ピーク荷重-サイクル数関係

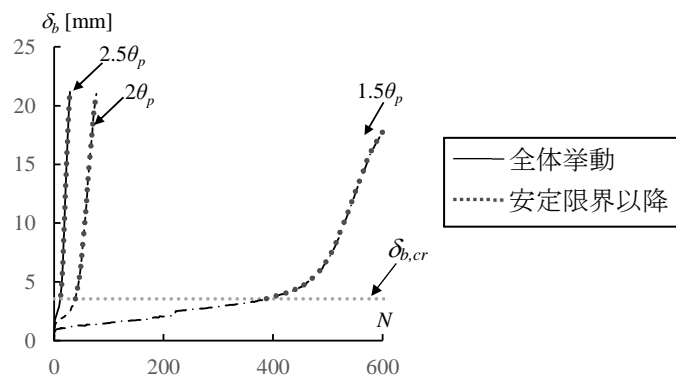


図 7 局部座屈変形-サイクル数関係

4 まとめ

小振幅下での CFT 柱の繰り返し荷重実験を実施し、変位振幅が耐力劣化挙動と局部座屈が発生する領域におけるフランジの軸変形の進展に及ぼす影響を調査した。

参考文献

- 1) Takanori Ishida, Yang Dong, Shoichi Kishiki, Satoshi Yamada, Takashi Hasegawa: Cyclic behaviors of SHS columns subjected to small amplitude loading, Engineering Structures, 252, 113611, 2022.2 doi:10.1016/j.engstruct.2021.113611

低温化学溶液還元による 銅酸化物高温超伝導体中の電子ドーパ量の制御

日本大学医学部 井上亮太郎

1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体の多くは結晶構造中に CuO_2 平面を持ち、電子相関の強い CuO_2 平面にキャリアを導入することで超伝導が発現すると考えられている。 CuO_2 平面に導入するキャリアは正孔のものがよく知られているが、 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$) のように電子を導入するものも存在する。電子ドーパ系銅酸化物高温超伝導体の電子相関を調べ、正孔ドーパ系の電子相関と比較することは、高温超伝導の発現機構解明のために重要である。

しかしながら $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$) において CuO_2 平面に導入される電子の制御機構は完全に解明されていないというのが現状である。まず 3 価の $\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$ を 4 価の Ce で置換することによって電荷中性条件から結晶中に電子が導入される ($x=0.15$ 程度が適当)。その上で、酸素分圧制御雰囲気中でのアニールエンチ処理によって少量の酸素欠陥を導入しないと超伝導は発現しないことが知られている。電荷中性条件から酸素欠陥と共に電子がさらに結晶中に導入されることは実験的に確認できているが、このアニールエンチ処理を Ce 置換量の微増で補うことはできない。即ち酸素欠陥の導入には、電子ドーパ以外の効果があることが分かっており、例えば CuO_2 平面内における反強磁性的電子相関の部分的な抑制などがその候補に挙げられている。

我々は、 200°C 以下という低温でヒドリド還元剤を用いて酸化物を還元する手法である低温化学溶液還元を開発してきた。これまでは主に酸化物中の遷移金属不純物元素の価数制御を行ってきたが、より直接的な物性制御の実現を目指して電子ドーパ系銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度制御に取り組むことにした。

2 研究目的

ヒドリド還元剤を用いた低温化学溶液還元によって、電子ドーパ系銅酸化物高温超伝導体の $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ に酸素欠陥を導入し超伝導を発現させる。 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ セラミック粉末試料を焼成し、ヒドリド還元剤の種類・濃度・反応温度などの条件を変えて低温化学溶液還元を施す。粉末 X 線回折や顕微鏡観察によって母物質の結晶構造に変化がないことを確認し、ヨウ素滴定法によって Cu の平均価数を決定する。SQUID(超伝導量子干渉計)による磁化率の温度依存性を測定し、超伝導転移温度の制御を行う。

3 研究成果

まず母物質である $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ セラミック粉末試料を焼成し、低温化学溶液還元を施した。最も強いヒドリド還元剤とされるトリエチルホウ素リチウム $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ で還元したところ、粉末 X 線回折で回折ピークのはっきりしたブロードニングが認められた。アニールクエンチ処理による酸素欠陥の導入は微量でよいことを考慮して、より弱いヒドリド還元剤であるホウ素リチウム LiBH_4 による還元を試すことにした。 LiBH_4 による還元では、粉末 X 線回折で回折ピークのブロードニングは認められなかった。

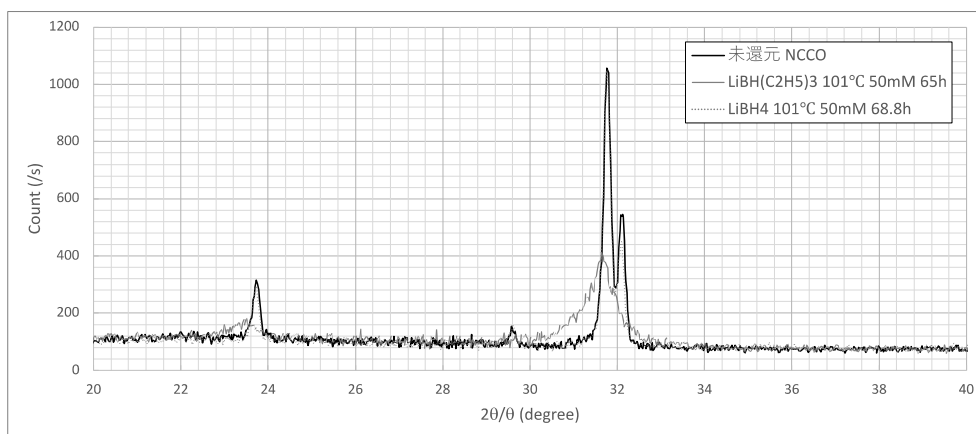


図 1 粉末 X 線回折

還元剤濃度と反応温度を変えて還元試料を作成し、フロンティア材料研究所川路研究室の管理する SQUID 装置によって磁化率の温度依存性を測定した。図 2(a)に典型的な測定結果を示す。

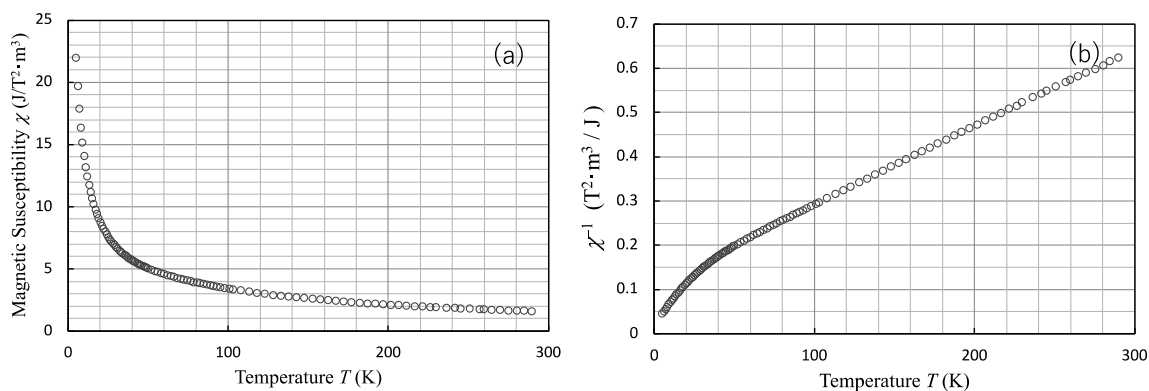


図 2(a) 磁化率の温度依存性 (b) Curie-Weiss プロット

試料 : $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ 還元剤 LiBH_4 還元剤濃度 50 mM 還元温度 101°C 還元時間 68.8 h

低温になるに従って磁化率は発散的に増大しており、超伝導転移による変化は認められなかった。この磁化率の発散的増加傾向は、母物質 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の反強磁性絶縁体としての振舞いと解釈できる。図 2(b)のように磁化率の逆数を温度に対してプロットすると 60 K 以上の高温領域で直線的に見えるが、これは次式のような Curie-Weiss 則として説明できる。

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \theta}$$

ここで θ は Weiss 温度、 C は Curie 定数である。

還元剤濃度と還元温度を変化させて還元した試料においても、磁化率の振舞いは概ね同様であった。し

かし 60 K 以上の高温領域のデータを用いて図 2(b)のような Curie-Weiss プロットから Weiss 温度 θ を求めたところ、図 3 のようになった。

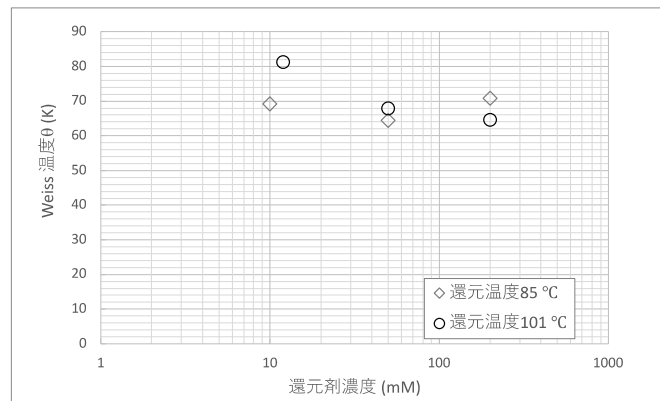


図 3 還元条件による Weiss 温度 θ の振舞い

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の場合 Nd^{3+} の磁気モーメントが磁化率の主要な寄与を与えていると言われている。しかし結晶場の影響は無視できず CuO_2 平面の反強磁性的電子相関の影響を間接的に反映していると考えられることができる。還元温度 101 °C の場合には、還元剤濃度と共に Weiss 温度 θ が減少する振舞いが得られた。従って LiBH_4 による $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の還元には部分的に成功しているが、母物質の反強磁性的電子相関を十分抑制できておらず、超伝導を発現させられていないと判断した。今後は、より高温・長時間での LiBH_4 による還元や、もう少し強いヒドリド還元剤を用いた還元を検討する。

還元温度 85 °C の場合には、還元剤濃度に対して Weiss 温度 θ が非単調な振舞いをしている。この点については再現性も含めて今後より詳細に検討する予定である。

ヨウ素滴定による Cu の平均価数の決定は、 $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ によって還元した試料では成功したもの、 LiBH_4 によって還元した試料では成功していない。準備できている試料の量に比較して、測定すべき還元度合いが小さいために、ビュレットを用いた通常の滴定では精度が足りていないと考えている。より高い精度でヨウ素滴定を行うためにマイクロピペットを用いた手法を検討中である。

4 まとめ

電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体である $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ セラミック粉末試料を焼成し、ヒドリド還元剤を用いた低温化学溶液還元を施して超伝導発現を試みた。還元試料の粉末 X 線回折の結果から、用いるヒドリド還元剤として LiBH_4 を選択した。還元剤濃度、還元温度を変化させて還元試料を作成し、フロンティア材料研究所川路研究室の管理する SQUID 装置によって磁化率の温度依存性を測定したが、超伝導は発現しなかった。磁化率の Curie-Weiss プロットから Weiss 温度 θ を求めたところ、還元度合いが不十分で母物質 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の反強磁性的電子相関を抑制できていないことが示唆された。従って今後は、より高温・長時間での LiBH_4 による還元や、もう少し強いヒドリド還元剤を用いた還元を検討する。

ヨウ素滴定による Cu の平均価数の決定も試みたが、試料の還元度合いが小さいためビュレットを用いた通常の滴定では十分な精度が確保できないことが分かった。より高い精度でのヨウ素滴定を行うためにマイクロピペットを用いた手法を検討する。

アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒のマイクロ細孔反応場と酸素種解析

神奈川大学工学部物質生命化学科 上田 渉

1 はじめに

申請者が合成した新規斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒 (MoVO) はエタンからエチレンへの選択酸化反応に対して数多ある固体触媒の中で最も高い触媒活性を示す。そして、これまでに申請者は、MoVO 構造の 7 員環マイクロ細孔内の局所構造がエタン選択酸化反応において基質を取り込み、同時に分子酸素活性化にも関与し、150℃程度の低温域においても高い触媒活性を示すことを明らかにしている。同様に、Keggin 構造を有するモリブデンポリオキソメタレート構造を基礎ユニットにして、様々な細孔性結晶や有機カチオンを連結剤とした新しい物質の合成に成功し、高い酸化触媒機能を達成している。しかし、低温でエタンを活性化できるほどの活性な酸素種がどのようなものかは必ずしも明確になっていない。これを明らかにできれば、今後の酸化触媒設計に対し基礎的な学理を提供でき、より高活性な触媒の創出とそれによる反応性の低い反応物の選択酸化の達成に貢献できると考えられる。

2 研究目的

本研究では、Keggin 構造ベースの新規合成、酸化触媒能試験、そして活性酸素種を解明することを目的とした。活性酸素種は通常、活性化の程度に応じて O-O 結合の強度が異なるため、分光測定によりその酸素種の状態解明が可能であることから、重酸素を用いることによりその生成の確定を当初計画した。これにより、O-O 結合が切断されて酸素種が生成する場合も含め、酸素種の状態解析が可能になる。しかし、今回の研究期間内では、過酸からの酸素種の発生とそれによるオレフィンのエポキシ化反応の検証と結晶構造解析に基づく物質状態解析から酸素種の形成機構の解明を実施した。

3 研究成果

二つの研究を実施した。一つはこれまで合成に成功している ϵ -Keggin を基礎構造単位とした細孔性結晶の新たな合成とオレフィンのエポキシ化反応の実証を通し、過酸の活性化の可能性を調べること。もう一つは、新規な α -Keggin 構造のヘテロポリモリブドリン酸のピリジニウム塩合成し、その局所構造解析を精密に行うことで酸素分子活性化の機構に迫る、ことである。

前者では、Keplarate $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ と呼ばれる大きなボール型のヘテロポリ酸を原料に Bi の酸素多面体をリンカーに縮合させ、3次元細孔性結晶 $\text{Bi}_{3.3}[\text{VMo}_{9.4}\text{V}_{2.6}\text{O}_{40}]$ を合成した。このものは不均一触媒として穏和な条件で各種オレフィンに過酸で液相酸化し、高い選択率で対応するエポキシ化合物を与えることを見出した。過酸の利用効率は99%と高く、極めて効率良く酸素活性化が進行することがわかった。後者では、 α -Keggin 構造のヘテロポリモリブドリン酸のピリジニウム塩合成し、これを適切な温度で熱処理することで、ピリジニウム塩結晶が生成する。このものの構造解析に成功し、またアルデヒドの気相酸化に極めて高い触媒性能を示すことを見出した。結晶構造を基に新しい酸素分子活性化の機構を提示した。

4 まとめ

本研究で実施した固体結晶合成と構造解析に基づく触媒機能の一つである酸素活性化機構解明の方法論は、さらなる新たな物質合成を誘起し、またより精緻な理解を促すことになると期待される。

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 CO₂ 吸収シート作製の試み

中央大学工学部応用化学科 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 CO₂ 吸収物質である Li₄SiO₄¹⁾もしくは、Li₂CuO₂²⁾を形成させ、これまでに無い通電による自己発熱型線状 CO₂ 吸収材の作製に成功した^{3,4)}。図1は CO₂ 吸収層に Li₄SiO₄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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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がある。

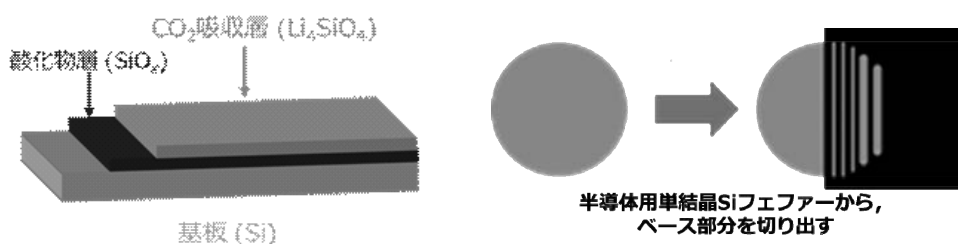


図1 Si 板をベース部分にした自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットと半導体用 Si ウェファーから短冊状に切り出したベース部分に使用される Si 板のイメージ図

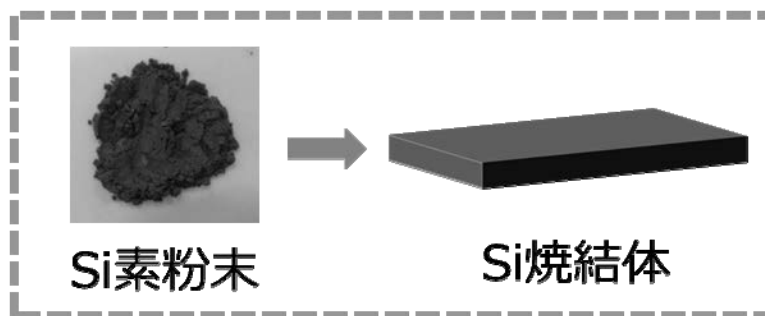


図2 安価な Si 粉末から自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットの Si ベース板を作製する

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 CO₂ 吸収コンポジットの CO₂ 吸収量を増やすため」に、Si ベース部分を大面積の Si セラミックス(焼結体)に変えた CO₂ 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 CO₂ 吸収材の内、Si/SiO₂/Li₄SiO₄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 セラミックスをベースとした自己発熱型シート状 CO₂ 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 セラミックス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（炭化ケイ素）が生成するため、セラミックス化(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 の熱処理を行うことにより Si セラミックスを作製し、得られたセラミックスの結晶構造、密度、電気伝導特性及び、セラミックスの微構造とそれら構造上に元素分析を行った。その後、そのセラミックスの表面上に、CO₂ 吸収物質である Li₄SiO₄ 層を形成させる事により、自己発熱型 CO₂ 吸収コンポジットの作製を試みたので報告する。

3 研究成果

Si 粉末から Si セラミックスの作製を試みた。出発原料には、レアメタリック社製 Si 粉末を用いた。また単結晶 Si と同等な電気抵抗率(10⁻²~10⁻³Ω・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、試料がその内部に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。この炉心管内に上記工程で得た圧粉体を置き、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。焼結温度は Si の融点(約 1400°C)よりも低い 1350°C、焼結時間は 2 時間とした。因みに 1400°Cの熱処理条件の場合、熱処理後の圧粉体試料の一部が融解した。

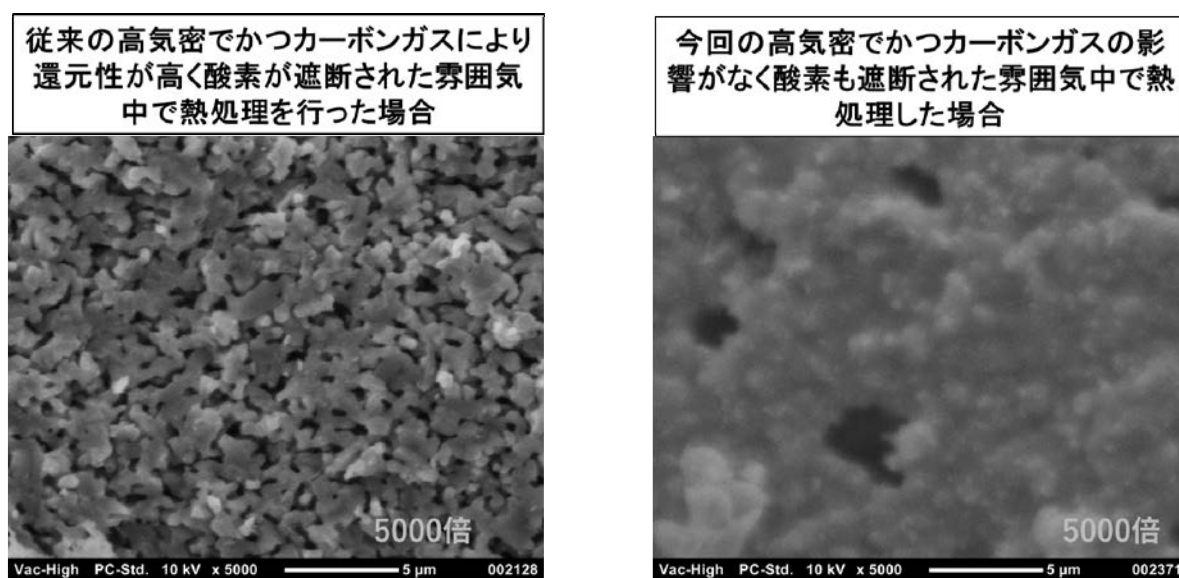


図 2 Si 粉末圧粉体を 2 種類の条件で熱処理して得られた Si セラミックスの破断面の電子顕微鏡写真

得られた Si セラミックス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セラミックス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セラミックス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 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

今回、高気密性の高い電気炉を使用して得られたSiセラミックスの表面上にCO₂吸収能を持つLi₄SiO₄層の形成を試み、自己発熱型CO₂吸収コンポジットを作製した。得られたコンポジットについて、真島研所有の分析装置付き電子顕微鏡(HITACHI SU8220)で、その形状や元素分析を行った。結果を図3に示す。CO₂吸収層であるLi₄SiO₄層は層厚数 μm で均一の様に見え良好と考えられるが、

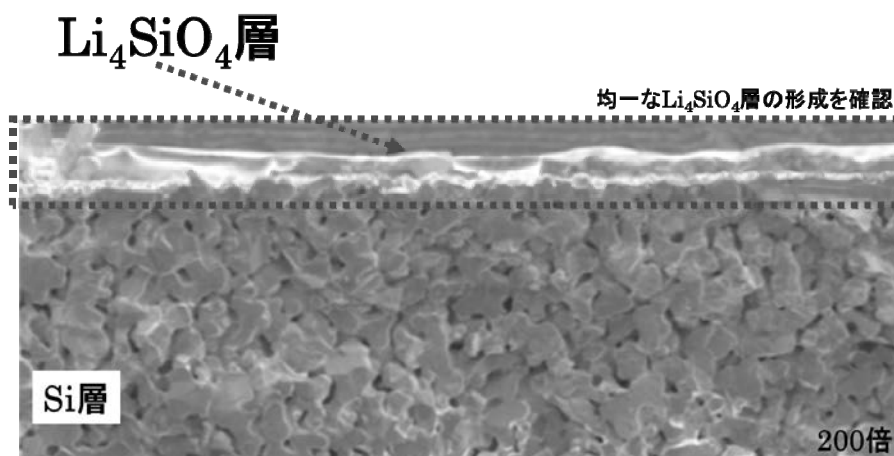


図3 数 μm 厚さのLi₄SiO₄(CO₂)吸収層の形成が確認された

そのベースを成すSiセラミックスについて見てみると、その破断面内に気孔が見られ、構造的に問題がある可能性が示唆される。Li₄SiO₄層を形成する際、Siセラミックスの表面にLi₂CO₃(炭酸リチウム)を塗布後、高温で融解させてSi及び大気中の酸素(O₂)と反応させてLi₄SiO₄を生成させているが、この工程において、融解したLi₂CO₃がSiセラミックス内部に浸透していく可能性が示唆される。このため、本試料(Li₄SiO₄層が形成されたSiセラミックス)の破断面について元素分析を行った。得られた結果の中の試料破断面内の酸素(O)元素の分析結果を図4に示す。まず図4中、酸素は緑色で示されているが、緑色が濃い箇所に酸素が多く存在している事と対応している。すでに、X線の結果と電子顕微鏡観察結果から、図中赤枠で囲った部分にはLi₄SiO₄が存在している事がわかっているが、今回の

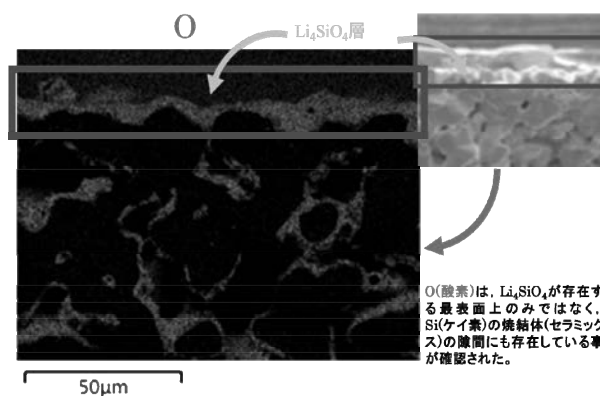


図4 Li₄SiO₄層が形成されたSiセラミックス試料の破断面内の元素(酸素:O)分析結果

元素分析結果からも、(写真上部分の)表面に酸素元素が多く存在する事が確認された。同時に、Si セラミックスの内部(本来であれば、Si のみが存在)の元素分析結果を見てみると、それら内部にも酸素元素が存在する事が示される。この酸素は、融解後 Si セラミックス内部に浸透した Li_2CO_3 が内部の Si と反応したため Si セラミックス内部に Li_4SiO_4 が存在していると予想される点、もしくは、未反応の Li_2CO_3 が内部にそのまま残存している可能性も示唆される。これら結果は、真島研の電子顕微鏡 (HITACHI SU8220) を使用してはじめて確認された結果であり重要である。これら結果から、今後は Si セラミックスの緻密度を上げて行き、単結晶 Si に近い緻密度を持つ Si セラミックスを得た後、その Si セラミックスを使用して自己発熱型 CO_2 コンポジットの作製を目指して行く。

4 ま と め

Si 系 CO_2 吸収物質である Li_4SiO_4 を使用しかつ、安価な Si (ケイ素) から製造した Si セラミックスをベースとした自己発熱型 CO_2 吸収コンポジットの作製に成功した。しかしながら、Si セラミックスの焼結性が完全ではなく数%の気孔が存在するため、 Li_4SiO_4 生成の原料として使用される Li_2CO_3 (炭酸リチウム) が Si セラミックス内部に浸透してしまう事実が明らかとなった。このため今後は、Si セラミックスの緻密度を上げて行き、単結晶 Si に近い緻密度を持つ Si セラミックスを得た後、その Si セラミックスを使用しての自己発熱型 CO_2 コンポジットの作製を目指して行く。

参考文献

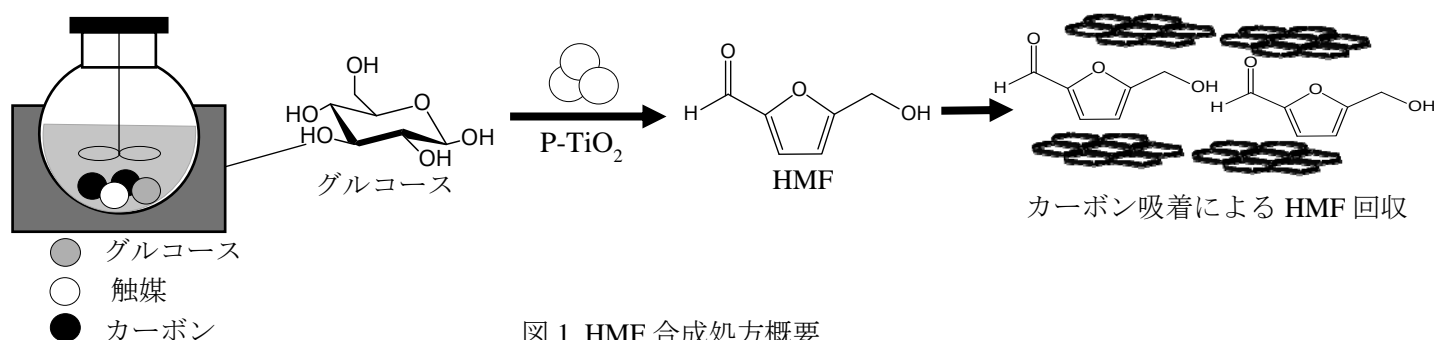
- [1] M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, (2001) 911-914.
- [2] Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, *Chem. Lett.*, **39**, (2010) 966-967.
- [3] K. Oh-ishi, R. Kobayashi, *Chem. Eng.* **57** (2012) 25.
- [4] 渡邊晃平・古藤大輝・岡研吾・大石克嘉・小林亮太・真島豊, セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム予稿集, 3N03, 2016.
- [5] 大貫圭将・石寄友己・渡邊美寿貴・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.

東京工業大学開発触媒を用いた ヒドロキシメチルフurfural合成処方確立

群栄化学工業株式会社 大久保明浩

1. はじめに

ヒドロキシメチルフurfural(HMF)は、バイオプラスチックの原料として注目を集めており、各社あるいは各大学で研究が進められている。様々な触媒や処方が開発されている中、東京工業大学 原研究室では、高収率でHMF合成を可能とするリン酸チタニア触媒(P-TiO₂)及び処方を開発された。以下の図1に示すように、安価な糖をHMFに変換でき、生成したHMFはカーボン吸着にて回収することができる。弊社は2020年度より、原研究室とP-TiO₂を用いた合成処方検討を開始し、昨年度はバッチ式での合成実験にて基礎データを取得してきた。今年度は、高収率及び高選択率を実現する処方確立を目指し、固定相流通系(カラム合成系、循環合成系)での合成実験を試みた。本報告書では主に固定相流通系の成果に関して報告する。



2. 研究目的

高収率・高選択率を実現する HMF 合成処方の開発。

3. 研究成果

3.1 固定相流通系での合成実験

3.1.1 カラム合成系(常圧)

図2に示すようなカラム合成系にて実験を試みた。

- ・カラム内に触媒及びカーボン(固定相)を充填し、グルコース水溶液を添加。
- ・カラムを加熱し、グルコース水溶液を通液。
- ・通液された液は再度カラム内にリターンすることで循環反応。
- ・循環反応後、固定相を回収し、メタノール抽出したサンプルを HPLC にて分析。

分析結果より、当カラム合成系では HMF が合成されないことが確認できた。原研究室に訪問し、今回の合成結果を共有した。

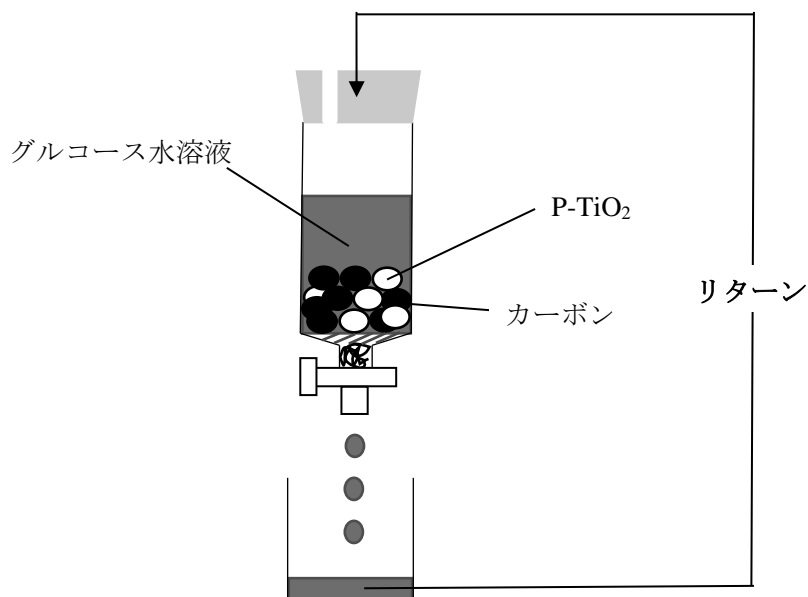


図 2. カラム合成装置概要図

3.1.2 循環合成系(常圧)

図 3 に示すような循環合成系にて実験を試みた。

- ・ フラスコ内に触媒及びグルコース水溶液を仕込み、外付けのポンプで循環。
- ・ P-TiO₂ の作用より生成した HMF は、フラスコ上部に取り付けた吸着筒(カーボンが充填)で吸着。
- ・ 未反応グルコースは再度フラスコ内に戻す。
- ・ 生成した HMF 量を HPLC にて確認。

分析結果より、HMF の生成は確認できたが、生成率は 3% という結果であった。

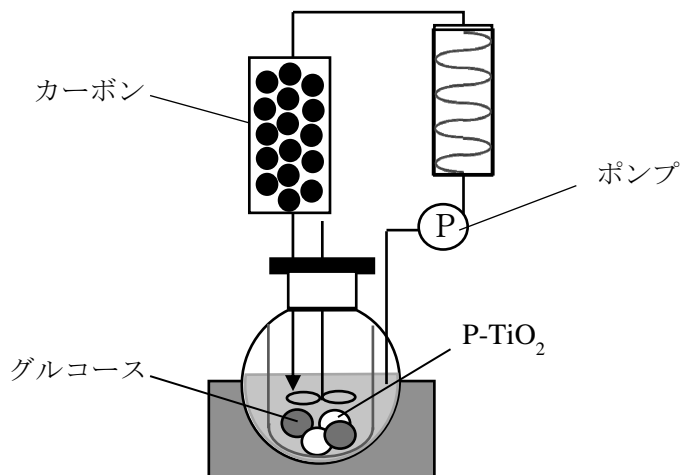


図 3. 循環合成装置概要図

3.2 循環合成装置の状況確認

原研究室より、研究室内に HMF 合成専用の循環合成系を構築中と連絡を受け、立ち上げ作業に立ち合わせて頂き、議論させて頂いた。

4. まとめ

今年度は以下の 3 つの事項を実施した。

- ・カラム合成系での HMF 合成実験の実施。
- ・循環合成系での HMF 合成実験の実施。
- ・循環合成装置の状況確認。

以上

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。本研究では、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して酸化ジルコニウム単結晶ナノシートを合成できたことをふまえて、自動車排気ガス浄化触媒（三元触媒）として使われているセリア-ジルコニア固溶体ナノシートの合成を目指し、 CeO_2 ナノシートの合成に挑戦した。

2 研究目的

本研究では、イオン液体を用いたセリア単結晶ナノシートの合成に挑戦し、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

試料合成

イオン液体(BMMIM BF₄)5 g と塩化セリウム・七水和物 1 mmol をテフロン容器に入れ攪拌し、イオノサーマル処理(200°C, 1 h)を行った。容器を室温まで自然冷却した後、残存しているイオン液体とともに焼成(500-600°C, 1-12 h)した。また、イオン液体をエタノールで洗浄した後に焼成(500-600°C, 1-12 h)した試料も作製した。

結果と考察

XRD の結果から、イオノサーマル処理後の試料は六方晶 CeF_3 であり、焼成後(600°C, 1 h)の試料は立方晶 CeO_2 であった。Fig. 1 にイオノサーマル後、焼成後の SEM 像を示す。イオノサーマル後は、大きさにばらつきがあるもののシートが観察された。イオン液体を含んで焼成した場合はシートを形成していたのに対して、イオン液体を含まないで焼成した場合は、粒子状のものが多く観察された。このため、イオン液体を含んで焼成することでイオン液体の分子構造内になる五員環同士の π - π スタッキングによりシート形状を維持したまま大きくなり、 CeO_2 が生成したと考えられる。イオン液体を用いた新規プロセスにより大きなシート表面を有する CeO_2 の合成に成功し、この材料は高い触媒活性が期待できる。

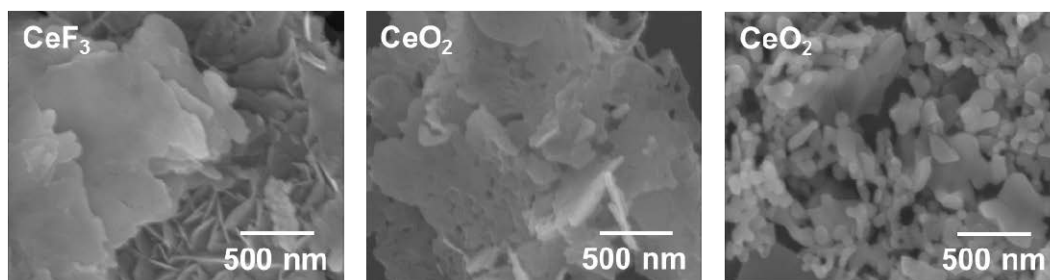


Fig. 1. SEM images of the samples. Left: Ionothermal at 200°C for 1 h, middle: Firing at 600°C for 1 h with IL, right: Firing at 600°C for 1 h without IL.

4 まとめ

イオン液体を用いた合成法により CeO_2 ナノシートを作製することができた。今後は、 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 固溶体のような異種元素が存在する環境での合成に取り組んでいく。

振動エネルギーを利用した触媒的物質変換のための圧電薄膜の開発

東京都立大学大学院理学研究科 吉川聡一

1 はじめに

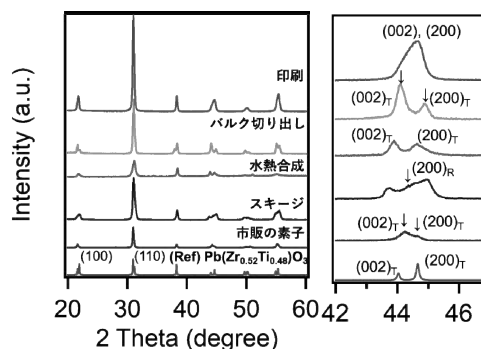
未利用エネルギーの一つである振動エネルギーの有効利用は、持続可能な低炭素化社会を実現する上で必要不可欠である。我々は、振動エネルギーを駆動源とした新しい触媒反応系を実現するため、振動エネルギーで分子を活性化できる振動触媒系を構築してきた。これまでに、柔軟な金属基板上に $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) 圧電薄膜と金属粒子活性サイトをデザインし、振動エネルギーを数 V から数十 V の電位に変換して水素酸化反応が進行することを実証した。我々は圧電薄膜と金属粒子活性サイトの合理的な設計による高機能化を達成したい。圧電薄膜の結晶構造、密度、平滑性、絶縁性、活性サイトである金属粒子の大きさが触媒活性に大きく影響するため、これら構造因子と触媒活性の相関を解明することが重要である。

2 研究目的

本研究では、ステンレス基板上に水熱合成法、印刷法やバルク圧電体を切り出した薄膜の貼り付けなど、種々の成膜方法で作製した PZT 圧電薄膜の結晶性や厚みを調べ、それらのパラメータが圧電特性や振動触媒活性に及ぼす効果を解明することを目的とする。

3 研究成果

スキージ法では、固相法により調製した PZT 粉末のスラリーをステンレス基盤上に塗布し、これを焼成した。PbO, ZrO₂, 及び TiO₂ の粉末を Pb : Zr : Ti = 1 : 0.52 : 0.48 のモル比で混合し、850 °C で 2 h 焼成した。得られた粉末をボールミルで粉碎し、ポリエチレングリコール (平均分子量 30000) , エチレングリコール, メタノールを加えたスラリーを Au を蒸着させたステンレス基板 (ニラコ, SUS304) に膜厚 52 μm となるように塗布した。500 °C で 5 h 焼成した後、800 °C で 1 min 間焼成し、目的の振動触媒素子を得た。水熱合成法では、ステンレス基板上に予め形成した PZT 薄膜を前駆体水溶液中で成長させた。Au を蒸着させたステンレス基板にスピコート処理 (三菱マテリアル, PZT ゴルゲル液) と 350 °C, 5 min の加熱を 2 回繰り返し、800 °C, 1 min の焼成を行った。ZnCl₂·8H₂O, Pb(NO₃)₂ を加えた KOH 水溶液に、PZT-SUS-SC と TiO₂ を加え、190 °C で 24 h 水熱熟成した。また、リードテクノ社よりバルク体 PZT を切り出した薄膜、及び印刷法によりステンレス基板上に調製した素子を購入した。バルク圧電体を切り出した薄膜は、銀エポキシによりステンレス基板上に接着した。

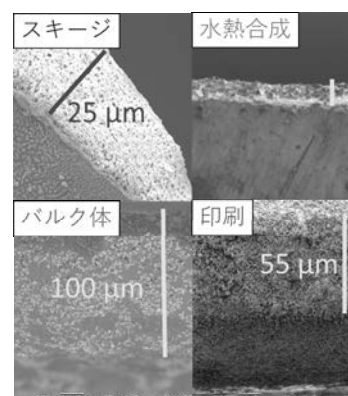


作製した PZT 薄膜の XRD パターン。

得られた PZT 粉末の XRD パターンから、前駆体などの残存なく $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ が合成できたと考えている。 $2\theta=45^\circ$ 付近に着目すると、菱面体晶系の $(200)_R$ 面由来の回折線が一部観察されたことから、正方晶—菱面体晶のモルフォトロピック相境界に由来する高い圧電特性が期待できる⁴⁾。また、水熱合成法により作製した素子の XRD パターンから、水熱合成法においても結晶性の高い正方晶系の $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ が合成できたことを確認した。 $(002)_T$ 面及び $(200)_T$ 面の回折線強度から、 c 軸方向に成長した PZT 薄膜が得られたと考えている。分極軸と平行方向にある c 軸配向では高い圧電定数を示すことが期待できる。スキージ法、水熱合成法で作成した薄膜の膜厚は、それぞれ $15\sim 25\ \mu\text{m}$ 、 $7.5\ \mu\text{m}$ であった。さらに水熱合成を繰り返したが、顕著な膜厚の増大や結晶性の向上は認められなかった。バルク圧電体を切り出した振動触媒素子 ($100\ \mu\text{m}$) では c 軸方向への成長が確認された。作製した素子の表面に Au をスパッタし、片端を固定し $150\ \text{Hz}$ で振動させた際の電位変化を評価した。バルク圧電体を切り出した振動触媒素子では振動による電位変化が最も大きく、従来使用している市販の Ag スパッタ圧電素子の半分程度の電位変化を示した。

4 ま と め

複数の手法で PZT 厚膜の作製を行い、膜厚や配向性、圧電特性を評価した。検討した振動触媒素子の中で、バルク品の切り出しによって作製した素子は振動の印加により電位の変化を示した。 c 軸配向性の PZT 厚膜が高い圧電特性を示し、振動触媒として有望と考えられる。



作製した PZT 薄膜の断面 SEM.

光配向性色素ドープ液晶

埼玉工業大学 木下 基

1 はじめに

最近、無機のシリコン半導体不足により、低コスト・低環境負荷型の柔らかい有機分子を主体とする光・電子デバイスの開発が注目されている。有機デバイスの開発においては、分子配向を揃えることにより、電荷移動度や屈折率の飛躍的な向上により高機能・高性能化することから、有機材料の精密配向制御手法の開発が盛んに行われている。従来、高性能デバイス開発に関しては、移動度や屈折率異方性の高い 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が検討されてきた。しかしながら、分子配向の形態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形態が一義的には決められない。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た。昨年度は太陽電池用の有機半導体として知られているジケトピロロピロールを含むオリゴチオフェン誘導体について検討を行い、液晶と相溶性の高い誘導体が光配向性を示すことを明らかにした。本年度は、有機 EL 素子としても実績のあるホウ素とチオフェンを含む有機半導体の光応答挙動について検討した。

3 研究成果

図 1 に示す誘導体、2-[4-[Bis(4-methylphenyl)amino]-phenyl]-5-(dimesitylboryl)thiophene (PhAMB-1T) および 4,4',4''-tris[5-(dimesitylboryl)-thiophen-2-yl]triphenylamine (MB-TTPA) を、室温でネマチック液晶を示す 4'-heptyloxy-4-biphenylcarbonitrile (7CB) に混合した試料を調製した。次に、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) に試料を封入することによってサンプルを作製した。図 2 に示すポンププローブ光学系を用い、ポンプ光として、 Ar^+ レーザーからの波長 488 nm の光をサンプルに照射し、透過光が形成する干渉模様を観察することによって、サンプルの光応答性について評価した。また、プローブ光として He-Ne レーザー光を同軸でサンプルに入射し、誘起される液晶の配向方向についても詳細に調べた。

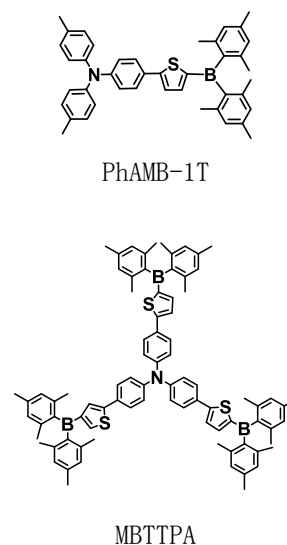


図 1 用いた化合物

サンプルに Ar⁺レーザー光を照射すると、ある一定の光強度以上で、いずれのサンプルも透過光に変化が見られた(図 3)。PhAMB-1T を含むサンプルの透過光はゆらぎのある複数の明確な干渉縞が形成されたのに対して、MB-TTPA を含むサンプルはゆらぎのある干渉縞は形成されなかった。図 4 に示すポンププローブ法の結果から、PhAMB-1T では照射偏光とプローブ光の入射偏光方向が平行の時に干渉縞が見られ、垂直な時に干渉縞が見られないことから、PhAMB-1T の配向方向は入射偏光方向と平行であることがわかった。一方、MB-TTPA ではプローブ光の偏光選択性がみられないことから、光配向しないと判断した。

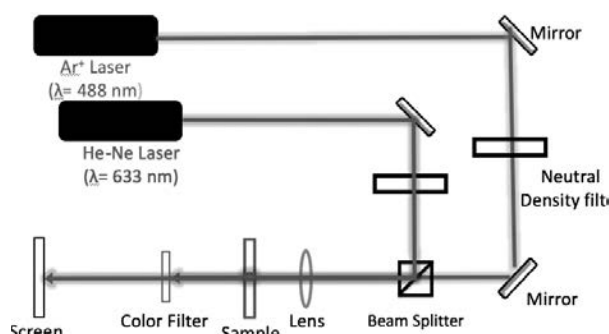


図 2 ポンプ-プローブ光学系

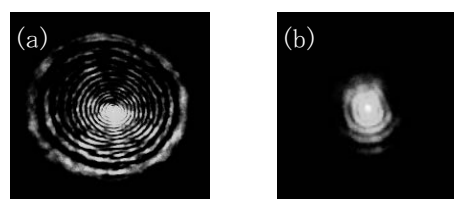


図 3 ポンプ光の透過光写真: (a) PhAMB-1T; (b) MB-TTPA.



図 4 透過光写真: プロブ光の偏光方向がポンプ光の偏光方向と平行: (a) PhAMB-1T, (c) MB-TTPA; プロブ光の偏光方向がポンプ光の偏光方向と垂直: (b) PhAMB-1T; (d) MB-TTPA.

MB-TTPA が光配向性を示さず PhAMB-1T が光配向性を示す原因については電子吸収スペクトルから推察した。図 5 に示すように、吸光度に違いはあるが、類似した電子構造を有することが明らかとなった。これらの化合物のクロモフォアによる遷移吸収モーメントは窒素-ホウ素原子間に沿って平行に存在する。PhAMB-1T の遷移吸収モーメントは一方向であるが、MB-TTPA はホウ素原子が三箇所にあるので、遷移吸収モーメントは三方向あり、それぞれ等価であると考えることができる。それゆえ、励起すると遷移吸収モーメントの違いによる励起電子状態に差異が生じるので、遷移吸収モーメントが一方向の PhAMB-1T では、MB-TTPA よりも異方的な電子状態が生成されるため、液晶の光配向変化が一軸に誘起されたと考えた。

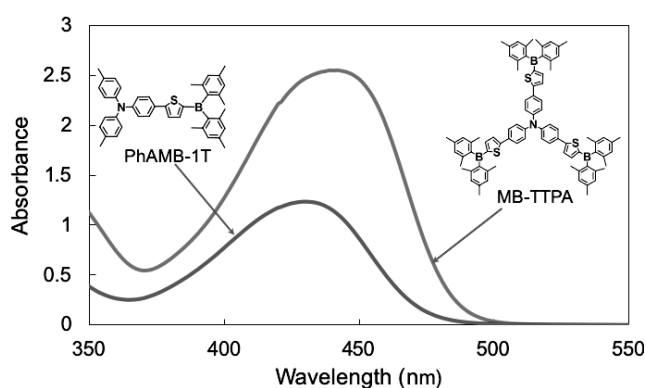


図 5 各化合物の吸収スペクトル

4 ま と め

本研究では、光配向性有機半導体開発を目的として、類似したクロモフォアをもつ異なる有機半導体の光配向挙動について検討したところ、遷移吸収モーメントが一方向性の PhAMB-1T が光配向性を示すことがわかった。今後は、弱い光強度においても配向応答可能な有機半導体を開発する必要がある。

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靱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、ベースプレートやベース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、一方向載荷実験が過去に行われており、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。

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。載荷実験を行うに際して重要となる載荷履歴の検討に資するため、二方向から外力を受けた場合の骨組の変形性状について確認する。

3 研究成果

2020 年度は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が、この時の載荷に関しては角型鋼管を用いた露出柱脚の水平二方向載荷実験¹⁾をふまえて楕円履歴で二方向載荷とした。しかし楕円履歴の形状と長孔の形状は対応したものでなく、長孔とアンカーボルトの接触後はスライドしない状況も生じたことから、載荷履歴に関して再検討する必要性が生じてきた。2021 年度は水平二方向載荷実験の事前準備として、載荷履歴を再検討するために屋内運動場を模した骨組モデルを用いた解析により、定着部の変形性状を確認した。

解析モデルは東北地方太平洋沖地震で被災した屋内運動場を模したモデル²⁾を一部簡素化したものである(図 1, 図 2, 表 1)。解析パラメータは、図 3 に示すように丸孔定着部を模したピン支承と長孔定着部を模したスライド支承(一方向滑動・二方向滑動)平面内での組合せである。スライド支承の二方向滑動は、定着部に対応する節点位置に相互の距離を非常に小さくした節点を 2 つ設定し、それぞれの節点において可動軸を設定することで再現した。屋根面の重量は仮定した鉄骨部材から鉄骨重量を算定し、屋根部材の節点に対応する荷重を加えることで設定した。外力は屋根端部に均等に分散して X 方向、Y 方向共に加えた。

必要保有水平耐力(X 方向 : 3207kN, Y 方向 : 4953kN)を入力した際の解析結果から得られた X 方向の水平変位差(1 フレームと 9 フレームの差)を図 4 に示す。正側に荷重を入れたにもかかわらず、変位差が負になる定着部があるが、これは骨組モデルの屋根が Z 方向に変形したことによるものである。屋

根頂部の5フレームにおける鉛直変位を示した図5より、骨組モデルの屋根の一部では沈み込みも生じていることがわかる。四隅をピン支承とし、他の定着部を一方方向スライドとした(g)のパターンが最もX方向、Z方向共に変形を大きく生じていた。スライド支承(二方向)を有する(d)と(h)のパターンにおいて、X方向もZ方向も違いが見られなかった。いずれのパターンにおいてもY方向にはほとんど変位を生じていなかった。このことから、長孔を有する定着部において水平二方向荷重を行う際には、長孔方向に滑らせて変位を生じさせると同時に、ほぼ同程度の荷重を長孔の直交方向に加える荷重履歴が適当であると考えられる。

4 まとめ

屋内運動場を模した骨組モデルの屋根定着部にスライド支承(一方方向・二方向)を設定して水平二方向からの外力を加えた場合の挙動を確認した。得られた挙動から、長孔定着部の水平二方向荷重においては、楕円荷重のような変形のための荷重履歴ではなく、長孔方向に加えた荷重と同程度の荷重を加える荷重履歴が適当であると考えられる。

【参考文献】1) 石田 孝徳, 島田 侑子, 山田 哲: 角形鋼管柱の水平2方向荷重実験に用いる平面荷重履歴, 鋼構造年次論文集 Vol. 20, pp. 787-794, 2012. 11

2) 成田和彦, 竹内徹, 松井良太: RC妻面架構を有する鉄骨屋根屋内運動場の耐震性能, 日本建築学会構造系論文集 Vol. 78 No. 693, pp. 1895-1904, 2013. 11

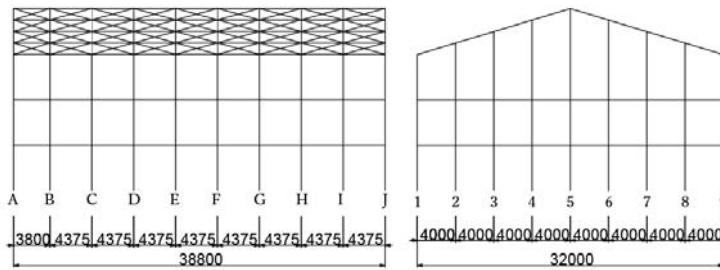


図1 骨組モデル(屋内運動場)

表1 骨組モデル 部材諸元

名称	使用部材 部材断面 (mm)	解析モデル			降伏応力度 σ_y (N/mm ²)
		断面積A (cm ²)	断面二次モーメント Izz(cm ⁴)	Iyy(cm ⁴)	
RC柱	□900×700	6300	3087000	5103000	21
RC梁	□750×620	4650	2599000	1776099	
鉄骨大梁T	H-700×300×13×24	231.5	10812	194607	258
鉄骨小梁B1	H-200×100×5.5×8	26.67	1810	134	
水平ブレース	L-65×65×6	7.527	29.4	29.4	

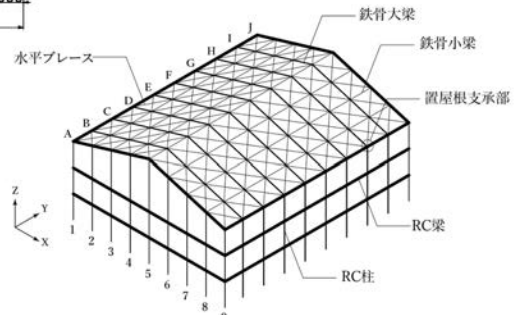


図2 骨組モデルの構成

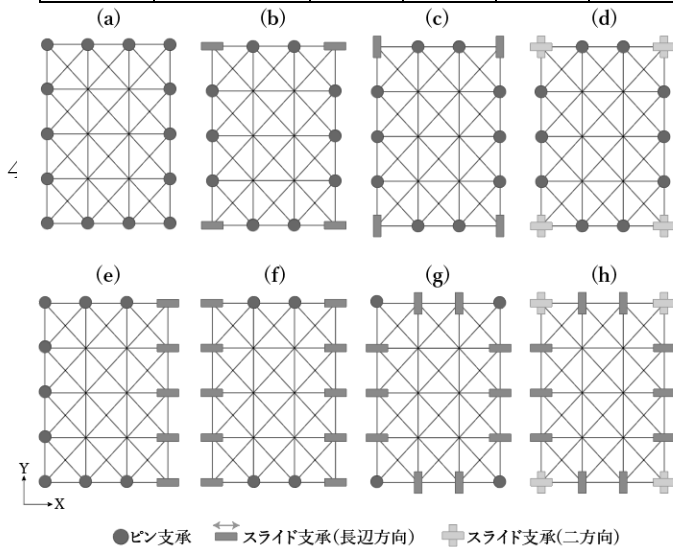


図3 定着部の組合せ

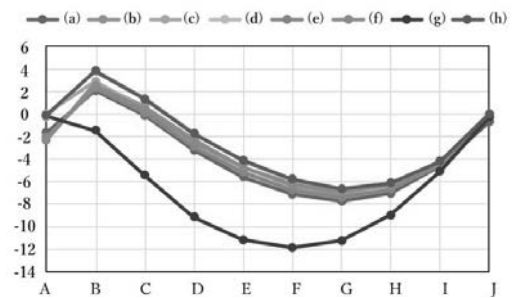


図4 水平変位差 [mm]

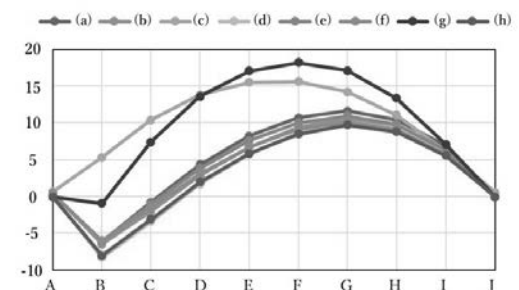


図5 鉛直変位 [mm]

地震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

大地震発生後、地震被害を受けた建物が火災に見舞われる例が多い。阪神淡路大震災では地震発生後の3日間で約7500棟の建物が火災被害を受けたり。それらの建物の中には地震による損傷を受けた建物が多く存在すると考えられる。現在の耐火設計は「鋼構造耐火設計指針」²⁾に基づき、火災室の架構が温度上昇により崩壊形に至る基本崩壊温度を鋼材の高温時力学性能を用いて算出し、火災室の予想最高温度を基本崩壊温度が上回ることを確認する。しかし、地震後ある程度損傷を受けた場合、損傷が鋼材の高温時力学特性へ与える影響が不明であり、無損傷鋼材の高温時性能を用いた基本崩壊温度の算出及び耐火性能の検討の妥当性を検証する必要がある。

2 研究目的

本研究では、一般建築構造用鋼材 SS400 と建築構造用高性能鋼材 SA440 を対象とし、大地震による損傷が鋼材の高温時力学性能に及ぼす影響を検討する。2021年度では、まずは前年度で提案した載荷方法に従い、鋼材に大地震により経験しうる損傷を与えるための予歪載荷実験を行い、そして損傷を与えた試験体に対し700℃までの高温引張試験を実施し、各温度段階での損傷を受けた鋼材の高温時力学性能を調べる。最後に、現行の耐火設計と同様の方法を用いて、実験より求めた鋼材の高温時有効降伏強度より損傷有り、無しの場合の基本崩壊温度を算出することで地震による損傷が崩壊温度に及ぼす影響を検討する。

3 研究成果

3.1 予歪載荷実験

以下の載荷方法で SS400 と SA440 鋼材に損傷を与えるために予歪載荷実験を行った。図1に本実験のパラメータを示す。

図2に予歪載荷実験用の試験体形状を示す。試験区間は試験体中央長さ30mm、直径17mmの平行部分とする。図3に示すセットアップを Autograph 試験機(500kN)に設置し、提案予歪載荷履歴に従い、載荷速度1.2mm/minで目標損傷度に至るまで繰り返し載荷を行った。試験機に内蔵されるロードセルで軸力を計測し、試験区間の断面積で除して応力を算出した。また、試験区間に伸び計を設置して変形を計測し、試験区間平均歪を算出した。

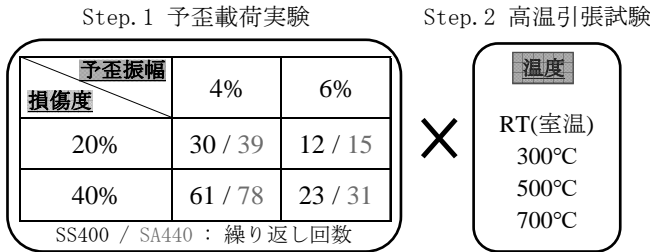
図4に SS400 鋼材の予歪載荷実験結果を例示する。図5に示す実験結果から算出した損傷度の一覧より、SS400、SA440 鋼材ともに予歪載荷実験によって適切に目標損傷を与えられたことを確認した。

3.2 高温引張試験

損傷を与えた試験体を図6に示す試験体の形状に削り出し高温引張試験の試験体を作成した。本実験の温度パラメータは、図1に示すように室温(RT)、300℃、500℃、700℃の4つとした。予歪載荷を行った損傷あり及び無損傷の SS400 と SA440 試験体計40体の高温引張試験を行った。実験時、試験体中心

まで均一に加熱するため、炉内温度が目標温度に達してから温度を維持したまま 30 分程度経過してから荷重を行った。荷重速度は 1.0mm/min とし、荷重開始から終了まで試験体全体が目標温度を維持するように制御した。

高温引張試験結果を図 6、7 に例示する。図の中破線は無損傷の鋼材の実験結果、実線は損傷を受けた鋼材の実験結果であり、歪振幅 6% 損傷度 20% まで荷重した試験体の結果を示す。他の損傷パラメータの実験結果も同様な傾向を示している。図中の●は降伏耐力と最大耐力点、Xは破断点を示す。図



試験体名凡例：4 (予歪振幅) - 20 (損傷度) - 300 (温度)

図 1 実験パラメーター一覧

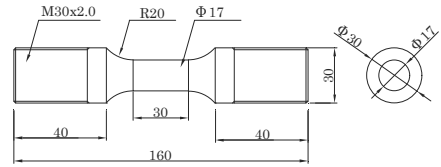


図 2 予歪荷重実験用試験体

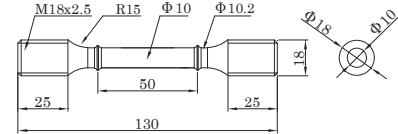


図 6 高温引張試験用試験体

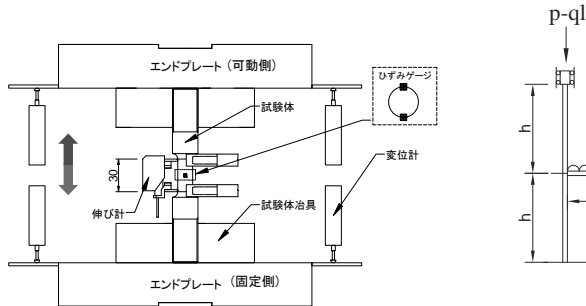
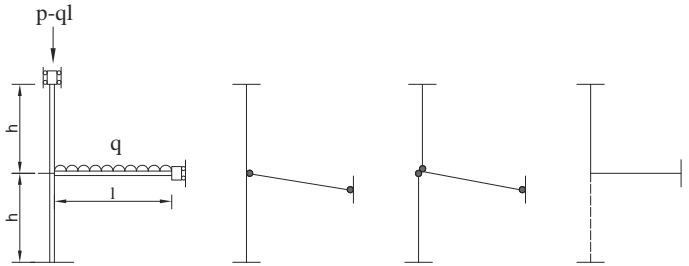


図 3 予歪荷重実験セットアップ



(A) 梁崩壊モード (B) 柱・梁同時崩壊モード (C) 柱崩壊モード

図 8 鋼架構の崩壊モード¹⁾

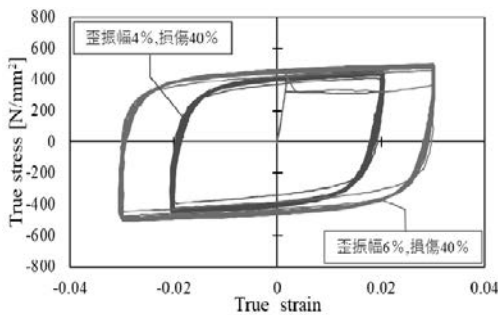


図 4 SS400 予歪荷重履歴

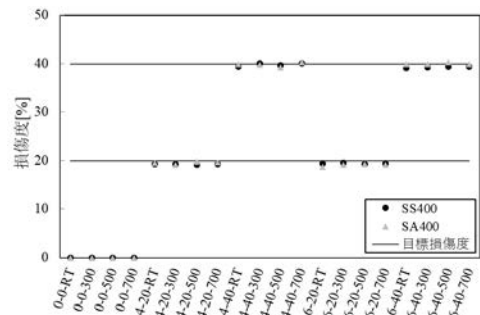


図 5 予歪荷重実験損傷度一覧

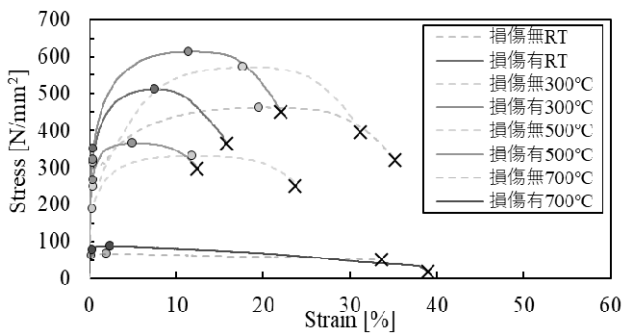


図 6 SS400 高温引張試験結果

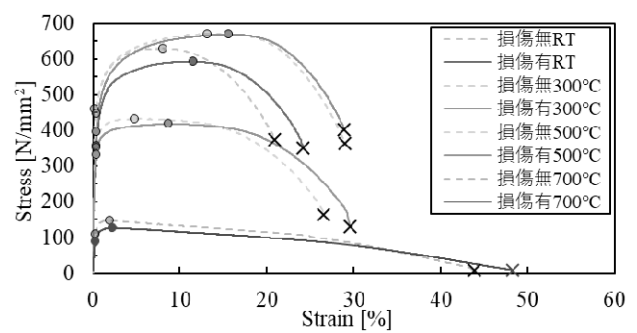


図 7 SA440 高温引張試験結果

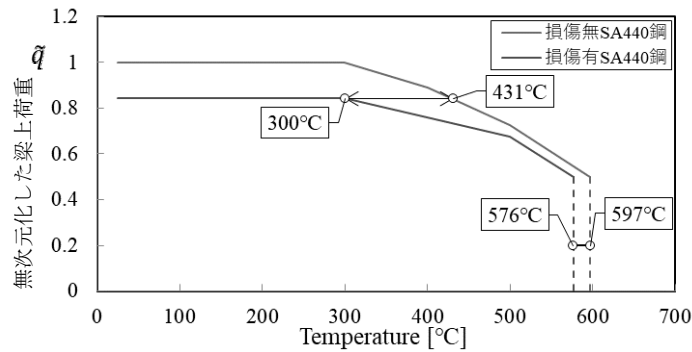


図9 SA440 鋼架構の基本崩壊温度曲線

より、青熱脆性の影響でSS400, SA440 鋼材共に 300°Cでの鋼材強度が最大となることがわかる。300°C以上の温度段階では、温度上昇に伴い鋼材強度が低下していく。SS400 鋼材は全ての温度段階で損傷を受けた試験体の高温時有効降伏強度などの高温時力学性能が上昇している。従って、損傷による鋼材の高温時力学性能の低下はなく、無損傷鋼材の高温時性能を用いた震災後火災時の耐火性能を評価することは安全側になることがわかる。一方で、SA440 鋼材は損傷を受けた鋼材の高温時力学性能が全ての温度段階で低下している。よって、従来の無損傷鋼材の高温時力学性能を用いて震災後火災時の耐火性能を検討することは、損傷による高温時力学性能の低下を考慮しない危険側になるといえる。

3. 3 地震による損傷が鋼構造建物崩壊温度に及ぼす影響

ケーススタディとして SA440 鋼材を用いた架構を対象とし、前節で述べた地震時損傷による有効降伏強度の低下が耐火設計時の基本崩壊温度に与える影響を調べる。図8に鋼構造耐火設計指針で示されている架構条件と想定される崩壊モードを示す。(A)~(C)のそれぞれの崩壊モードでヒンジが発生し崩壊形となる温度は有効降伏強度を用いて算出でき、それらの最小値を結ぶ線分を基本崩壊温度曲線と定義されている²⁾。

ここで、指針に示されている架構条件のうち、基本崩壊温度が最も低くなる、柱軸力比が0.5、柱・梁強度比を1.5、柱細長比を0.17、 $l/h=1$ の条件下で算出した基本崩壊温度曲線を図9に示す。図中の実線は梁崩壊モード、破線は柱崩壊モードが基本崩壊温度となる。無次元化した梁上荷重 \tilde{q} が0.84を超える場合に、損傷ありの架構では地震時損傷による有効降伏強度の低下により、常温時であっても梁崩壊モードに至っている可能性があるといえる。加えて、 $\tilde{q}=0.84$ の梁上荷重下で火災が発生した場合、無損傷の架構は431°Cで梁崩壊モードを形成するのに対して、地震時損傷を受けた架構は300°Cで梁崩壊モードを形成し、最大で約130°Cも基本崩壊温度が低下することがわかる。同様に柱崩壊モードでも損傷を受けた架構は20°C程度低い温度で基本崩壊温度に至る。

4 まとめ

本研究では、SS400とSA440鋼材を対象に、大地震による損傷が鋼材の高温時力学性能に及ぼす影響を実験で検討した。その結果、震災後火災が発生した場合、無損傷SS400材の高温時性能を用いた震災後火災時の耐火性能を評価することは安全側になるが、SA440材は危険側になることがわかる。実験結果より求めた有効降伏耐力を用いたケーススタディの結果から、地震時損傷がSA440鋼を使用した架構の基本崩壊温度は最大130°Cも低下することを確認している。

【参考文献】

- 1) 日本建築学会, 阪神・淡路大震災調査報告「鉄骨造建築物」編, 1997、「火災」1998
- 2) 日本建築学会, 鋼構造耐火設計指針, 2017年

新規 Ni および Mn 不均一系触媒を用いた 炭素-炭素結合形成反応の開発

武蔵野大学薬学研究所 末木 俊輔

1 はじめに

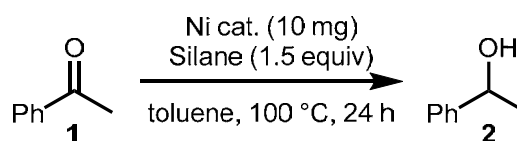
不均一系触媒反応は均一系触媒と異なり、反応後に回収可能であり、再利用することができることに加え、触媒活性種を担持する担体を変えることでも反応性や触媒活性をチューニングできることから学術的に興味深く、工業的にも有用である。共同研究者である喜多助教のグループではこれまでに新規な不均一系触媒であるマンガンおよびニッケル触媒を調製し、それぞれアルコールの酸化反応や還元的アミノ化反応に対して、高い触媒活性を示すことを明らかにしている。しかし、その他の有機合成反応に対する触媒活性の検討はなされていない。

2 研究目的

上記のような背景の下、本研究では喜多助教のグループにより調製された不均一系ニッケル触媒の更なる触媒活性を明らかにするべく、その他の有機合成反応、具体的には炭素-炭素結合形成反応や還元反応などへの適用を試みることを目的とする。

3 研究成果

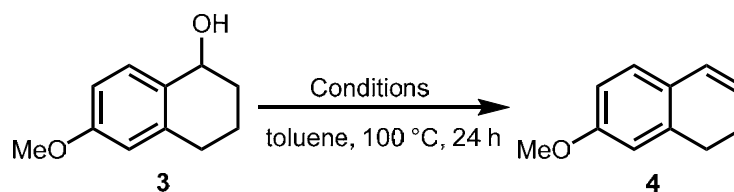
不均一系ニッケル触媒の調製にも利用されているヒドロシランを還元剤とする還元反応を検討した。まずアセトフェノン(1)のヒドロシランによる還元反応について検討を行ったところ、トリエチルシランやフェニルジメチルシランのようなモノシランを用いた際には反応が進行せず、ジフェニルシランやフェニルシランのようなシランを用いた際にはカルボニル基の還元が進行し、対応する 1-Phenylethanol (2) が生成することが分かった。次に本反応を α -テトラロール 3 に対し、不均一系ニッケル触媒存在下、トルエン溶媒中 100 °C



Entry	Silane	NMR yield (% ^a)
1	Et ₃ SiH	0
2	PhMe ₂ SiH	0
3	Ph ₂ SiH ₂	36
4	PhSiH ₃	71 (26 ^b)

^a ¹H NMR yield. ^b Isolated yield.

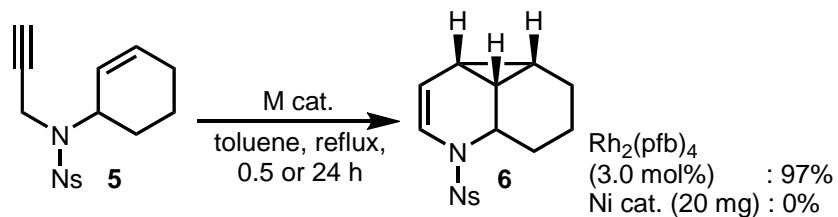
にてトリエチルシランを作用させたところ、3 の脱水反応が進行し、スチレン誘導体 4 が得られることが分かった。本反応は不均一系ニッケル触媒のみではほとんど進行せず、またトリエチルシランのみで反応させた場合には 4 は生成するものの、反応系が複雑化していることがわかり、不均一系ニッケル触媒およびトリエ



Entry	Conditions	NMR yield (% ^a)	
		3	4
1	Ni cat. (10 mg), Et ₃ SiH (1.4 equiv)	21	65 (37 ^b)
2	Ni cat. (10 mg)	80	15
3	Et ₃ SiH (1.4 equiv)	7	49

^a ¹H NMR yield. ^b Isolated yield.

チルシランの相乗効果が示唆された。最後に炭素-炭素結合形成反応として、当研究室で開発されたロジウム(II)錯体触媒によるエンイン **5** の環化異性化反応による三環性スルホンアミド **6** の合成法に対して、不均一系ニッケル触媒を用いて検討を行ったが、反応は進行せず、定量的に原料を回収する結果となった。



4 ま と め

不均一系ニッケル触媒を用いた様々な有機合成反応への適用を行ったところ、ヒドロシランを還元剤として用いることでケトンの還元反応やベンジルアルコールの脱水反応が進行することを見出した。残念ながらエンイン類の環化異性化反応のような炭素-炭素結合生成反応に対しては有効な触媒活性は見いだされなかった。今後は得られた結果、特にベンジルアルコールの脱水反応について、触媒条件の検討および不均一系マンガン触媒についての検討も行う予定である。

LaPO₄分散 LAMP リチウムイオン伝導体のイオン拡散挙動

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

リチウムイオン電池材料の分野では、電解液の漏洩や凍結がなく、広い電位窓をもつ全固体電池の開発が焦点の一つとなっている。酸化物系の固体電解質についてはイオン伝導率の向上が大きな課題となっており、我々はLiI-Al₂O₃系で知られる誘電体分散効果に着目し、リチウムイオン伝導性コンポジットを作製して、酸化物系リチウムイオン伝導体のイオン伝導率の向上を試みてきた。NASICON型リチウムイオン伝導体LAMP (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃)にLaPO₄を分散させたところ、リチウムイオン伝導率は3倍程度向上した。これはLaPO₄近傍で空間電荷層が形成し、LAMPの欠陥濃度が増加するためにイオン伝導率が向上するものと考えられた。

イオン伝導率の向上は、インピーダンス測定とブロッキング電極を用いた直流通電測定のみで観測しており、直接リチウムイオンの拡散を測定している訳ではない。そこで本研究では誘電体分散効果による拡散係数の向上について調べることにした。

2 研究目的

本研究ではLAMPおよびLAMP-LaPO₄コンポジットのリチウムの拡散係数をNMRおよび中性子ラジオグラフィにより測定し、誘電体分散効果によるリチウムイオン自体の拡散の向上を確認することを目的とした。

固体NMRは東工大フロンティア材料研究所のNMR分光計(Bruker Avance III HD)を用いた。0.1g程度の試料を用いて、バルクおよび空間電荷層を利用したT₁の違いに着目し、NMRシグナルの測定を行った。

中性子ラジオグラフィはJ-PARC BL-22で行った。⁷LiからなるLAMPおよびLAMP-LaPO₄の端面に⁶Liを塗布後、所定の温度および時間アニールし、中性子透過像を観測した。⁶Liと⁷Liで中性子の減衰係数が大きく異なることを利用して、ラジオグラフィ像から同位体濃度プロファイルをもとめ、拡散係数を決定した。

3 研究成果

現在のところ、固体NMRでは十分な結果が得られていないため、中性子ラジオグラフィ実験で得られた結果を示す。右図は中性子ラジオグラフィにより得られたLAMPおよびLAMP-LaPO₄コンポジットのトレーサー拡散係数である。得られたデータは電気伝導率からNernst-Einsteinの関係式を用いて得た拡散係数と整合性を持ち、母体のLAMPに比べてコンポジットの拡散係数は全体的に大きい値を示した。有為の差をもつものの、室温の電気伝導率から予想される程の差は得られなかった。これは300℃以上で拡散を行うとバルクの寄与が大きく、全体としては近い値になったためと考えられた。

4 まとめ

高温でのトレーサー拡散係数測定から、確かにLaPO₄分散によりLAMPの拡散係数が向上することを明らかにした。今後NMRにより高速イオン伝導について調べてゆく予定である。

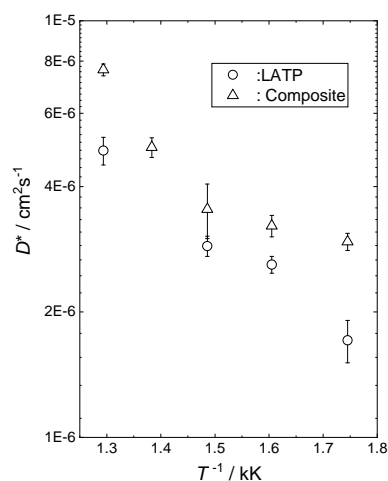


Fig. 1 Tracer diffusion coefficient for LAMP and LAMP-LaPO₄ composite obtained by means of neutron radiography.

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 濱寄容丞

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。BaTiO₃やPb(Zr, Ti)O₃で知られるペロブスカイト型強誘電体は、d⁰元素を使用する。一方、磁性の発現にはdⁿ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 -Al₂O₃型構造の鉄単純酸化物に着目し、マルチフェ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 -Al₂O₃型構造を有する ϵ -Fe₂O₃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 -Fe₂O₃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。高温X線回折測定より、850°C以上において一部 α -Fe₂O₃が生成されることが明らかになった。

磁気特性評価より室温でヒステリシスループを確認し、室温以上でフェリ磁性を示すことが確かめられた。得られたヒステリシスループは、軟成分と硬成分の2成分が混在した形状が得られた。M-Hカーブより軟成分と硬成分を抽出し温度依存性を調べたところ、硬成分においてバルク同様の約155Kにフェリ-インコメンシュレイト相転移が見られた。

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、 $\sim 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と計算値($\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)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 -Fe₂O₃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。構造の安定性およびフェリ磁性の詳細について調査した。

薄膜技術と超高压技術を組み合わせた新物質創製

東京工業大学 笹原 悠輝、一杉 太郎

1 はじめに

超高压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。しかし、超高压下でのみ存在でき、大気圧下に取り出せない高压相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、エピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜には、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¹、この応力によってバルクでは不安定な構造を安定化できる。これまでに報告者らは、本共同利用研究を通して薄膜試料に超高压処理 (最大: 15.6 GPa、1850 °C) するための技術を開発し、超高压環境下でしか合成できなかった物質の薄膜合成を進めてきた²。

本年度は、高压相物質の中でも大気圧下で不安定なペロブスカイト型 CaSiO_3 に着目し、その大気圧下回収を検討した。ペロブスカイト型 CaSiO_3 は地球上で 4 番目に多く存在すると考えられている鉱物であるが、減圧過程で非晶質化し、大気圧下に回収できない³。一方で、ダイヤモンドに内包され、外部から拘束されることで CaSiO_3 がペロブスカイト構造を維持できることが最近報告されている^{4,5}。外部からの結晶の拘束には、エピタキシャル薄膜における基板からの拘束も有効である。以上から、本研究ではペロブスカイト構造を有する YAlO_3 を単結晶基板として用い、基板からの拘束によるペロブスカイト型 CaSiO_3 の大気圧下回収を目指した。

2 研究目的

本研究では、エピタキシャル薄膜における基板からの拘束により、大気圧下に回収できないとされている高压相ペロブスカイト型 CaSiO_3 に着目し、その大気圧下回収を行うことを目的とする。

3 研究成果

まずは、前駆体試料として $\text{YAlO}_3(001)$ 基板上に非晶質 CaSiO_3 薄膜 (~100 nm) を堆積した試料を用意し、バルク体の相図⁶を基に前駆体試料に 15.6 GPa、600 °C の超高压処理を行った。その結果、X 線回折 (XRD) から、基板に配向した薄膜結晶の成長を観測した[図 1]。次に、面内格子定数を評価したところ、 YAlO_3 の [100] 方向だけ面内に拘束されていることを観測した。薄膜結晶の面内格子定数は YAlO_3 基板の [100] 方向、[010] 方向のいずれも同じ 5.183 Å であり、基板とは異なる正方晶の対称性を有していた。また、格子体積はバルク体の先行研究に対して 7% 程度膨張していた。

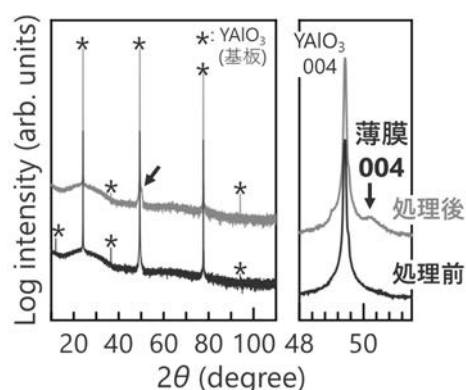


図 1 超高压処理前後の薄膜の X 線回折対称面測定結果。

続いて、格子膨張の起源を探るために、透過型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光装置を用い、薄膜部分の組成評価を行った。その結果、薄膜の組成が $(\text{Ca}_{0.36}\text{Y}_{0.57}\text{Na}_{0.30})(\text{Si}_{1.08}\text{Al}_{0.39})(\text{O}_{2.25}\text{Cl}_{0.05})$ と算出され、期待される薄膜成分 (Ca, Si, O) に加え、基板や圧媒体の成分である Y, Al, Na の存在が確認された。したがって、超高压下においては 600 °C という低温においても元素が拡散することが分かり、得られた薄膜結晶の格子膨張は元素拡散に起因していると考えられる。

最後に、得られた薄膜を加熱処理することで、得られた薄膜結晶が準安定構造であることを確認した。大気圧下で 200 °C ずつ温度を上げ、劣化挙動と安定性について評価したところ、高角側からピークが消失し、部分的に非晶質化が進んでいくことが分かった[Fig. 2]。この現象は、元素拡散の不均一性による非晶質化温度の違いを示唆している。なお、得られた薄膜結晶は、800 °C での加熱により完全に非晶質化するため、薄膜結晶は得られた全組成領域において準安定な構造であるといえる。以上のように、薄膜試料への超高压処理技術を活用することで準安定なペロブスカイト型 CaSiO_3 系結晶の大気圧下回収に成功した。

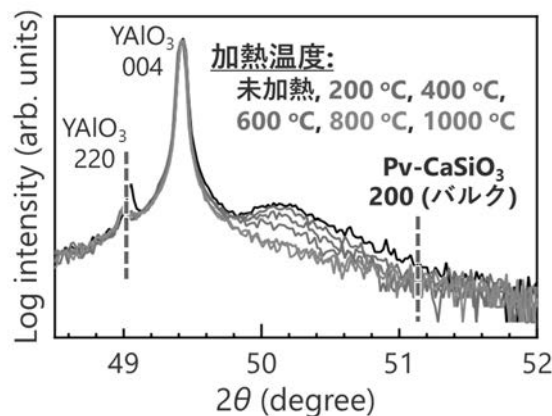


図 2 得られた薄膜試料を大気圧下で加熱処理した結果。バルク体の CaSiO_3 は立方晶であるため、 CaSiO_3 200 と YAIO_3 (直方晶) 220、004 はそれぞれ等価な反射である。

4 ま と め

本年度は、大気圧下で不安定な高压相物質の大気圧下回収に向け、ペロブスカイト型 CaSiO_3 に着目して研究を行った。本研究を通して、極めて温度に敏感な薄膜結晶を合成することに成功し、エピタキシャル安定化の効果を示唆する結果が得られた。一方で、本実験では基板からの元素拡散により、純粋な CaSiO_3 組成の薄膜を得ることはできなかった。この点に関しては、本技術を扱う上での本質的な課題といえるが、基板や圧媒体の元素選択によりある程度は改善できると考えられる。例えば、基板として金属 Si を使用したり、圧媒体として Na よりもイオン半径が大きな Cs を含む CsCl を使用したりすることで、拡散元素の種類・量ともに抑制できることが期待される。今後、本研究を発展させるにあたっては、元素が拡散することを前提として、前駆体をはじめとした実験系の構築を行うことが重要であると考えられる。

【参考文献】

1. Konishi *et al.*, *J.Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
2. Sasahara *et al.*, *AIP Adv.* **10**, 025125 (2020).
3. Liu *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 209 (1975).
4. Nestola *et al.*, *Nature*, **555**, 237 (2018).
5. Tschauer *et al.*, *Science*, **374**, 891 (2021).
6. Sueda *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L10307 (2006).

生体信号解析に適したデジタルフィルタの比較

岐阜市立女子短期大学 松浦 康之

1 はじめに

近年、着衣や腕時計型などによるウェアラブル機器を用いた生体信号計測を簡便に収集可能になっている。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。一方で、生体信号計測では、体動や呼吸といったノイズの処理手法の検討は重要である。このデジタルフィルタの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、生体信号評価のためのノイズ処理手法の基礎的研究の蓄積を行うことを目的とする。

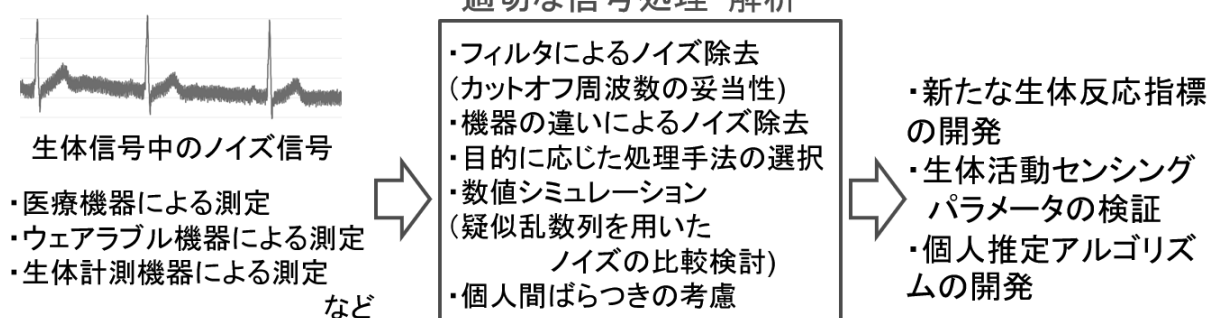
2 研究目的

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

今年度もコロナ禍の影響で、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、ウェアラブル機器によるプレ実験のみしか行うことが出来ず、フィルタや評価手法の検討のみに留まった。

本研究の概念図



4 まとめ

今年度も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。今後、これまでの研究で検討した内容について、実験による検証を進めていく。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。

コンクリートスラブと梁継手がガセットプレートを有する合成梁・主架構挙動に及ぼす影響に関する実験研究

工学院大学 松田頼征

1 はじめに

制振建物は、人命を守るだけでなく建築機能の保持にも優れていると考えられ、ダンパーを着実に取付けられる鋼構造建物に多く適用されている。制振建物の設計法や評価法は、一般的に部材・接合部を弾性と仮定するが、実際には弾性時においても複曲率曲げを受ける合成梁（鉄骨梁とコンクリートスラブがスタッドコネクタを介して一体となった梁材）が正・負曲げを受ける区間で異なる剛性を示すこと、ならびにガセットプレートやパネルに代表される接合部の剛性寄与の評価が難しいことなど、精度面で未解明の問題が多い。さらに、大地震時には合成梁の正・負曲げを受ける各区間で生じる非線形挙動や、接合部の破壊などが起こり得る。これらの挙動自体と相互作用には未解明な部分が多く、現在の設計法では構造部材が安全限界内に保たれるか否かを表現しきれていない。

2 研究目的

本研究の目的は、ガセットプレートと梁継手が取付く合成梁を対象に、複曲率曲げと梁継手挙動の相互作用が合成梁の弾塑性挙動に与える影響を明らかにすることである。本年度は、縮小部分架構試験体の載荷実験を実施した。ここに、その結果と考察を述べる。

3 研究成果

3.1 実験概要

図 1 に実験セットアップを示す。試験体は、E-defense で実施された実大 5 層鋼構造建物の震動台実験¹⁾で使用された試験体の一部（3 層、X2 構面 Y2-Y3 通り）を 1/2 倍に縮小した柱を含む 1 スパンの部分架構である。試験体の下部ではピン治具を介して試験体を反力床に緊結している。上部では 1000kN ジャッキと載荷梁を水平に反力壁へと取付け、それらと試験体とをピン治具を介して緊結している。また、試験体を挟むように鉄骨フレームを 2 面配置し、そこから載荷梁に面外拘束を施した。

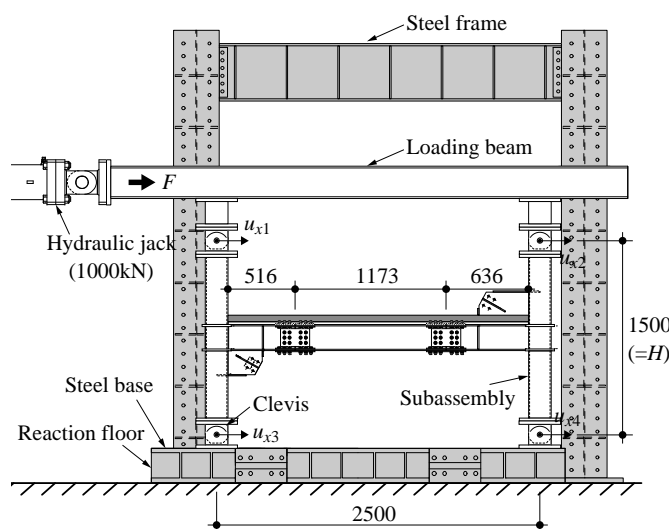


図 1 実験セットアップ (単位 : mm)

試験体は梁継手の有無にパラメータを設けた 2 体であり、それぞれにスラブを打設していない状態で弾性変形のみを与えた後、スラブを打設した。鉄骨部分は、H-200×100×6×9 の鋼梁、□175×175×9 の

鋼管柱、厚さ 9mm のガセットプレートと様々なスチフナで構成される。梁継手は梁の 2 か所に設け、ウェブとフランジにそれぞれ 12 本ずつ配置した M12 (F10T) の高力ボルトと、それぞれ 6, 9mm のスプライスプレートで構成される (図 2)。また、鋼構造接合部設計指針に基づき鉄骨梁全塑性時まですべらない設計とした。

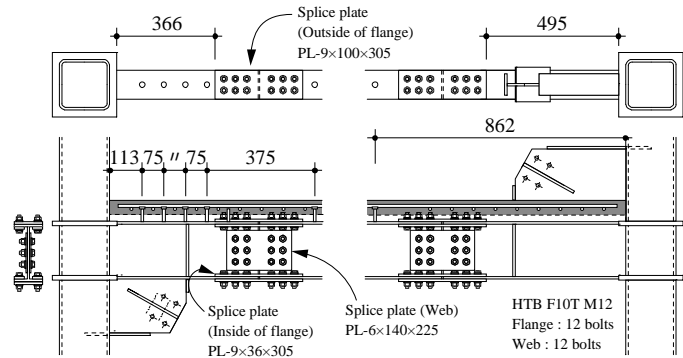


図2 梁継手詳細

スラブは山高 25mm、板厚 0.8mm のデッキプレートに 50mm の等厚コンクリートと、餅網配筋された D10 の異形鉄筋で構成される。コンクリートは $F_c=21\text{N/mm}^2$ として調合された普通コンクリートを使用する。スラブ幅は設計指針²⁾で定められる有効幅の 2 倍 (1200mm) である。頭付きスタッド (軸径 10mm、呼び長さ 50mm) は、鉄骨梁のウェブ直上に 75mm 間隔に 1 本ずつ配置され、梁継手とガセットプレートがある右側梁端には配置されない。スタッド本数は、継手なし試験体で 24 本、継ぎ手あり試験体で 15 本であり、完全合成梁として必要な本数 (15 本) に対してそれぞれ 1.6, 1.0 倍配置されている。

荷重はオイルジャッキで荷重 F を載荷梁の図心に作用させ、予め決めた層間変形角 θ を与える。 θ を正側から 2 サイクルずつ与える漸増荷重をまず行い、 $\theta=\pm 1/800, \pm 1/400, \pm 1/200, \pm 1/100, \pm 1/67, \pm 1/50, \pm 1/33$ まで荷重する。漸増荷重後には最大耐力の 0.9 倍になるまで $\theta=\pm 1/33$ を与える定振幅荷重を実施した。ただし、スラブを打設していない状態では $\theta=\pm 1/200$ までの荷重とした。層間変形角 θ は上下階の変位差 u を階高 H で除した値であり、4 か所の接合部パネルの中心での絶対変位 $u_{x1}, u_{x2}, u_{x3}, u_{x4}$ を (図 1) 用いて次式で表される。

$$\theta = \frac{u}{H}, \quad u = \frac{u_{x1} + u_{x3} - (u_{x2} + u_{x4})}{2} \quad (1a, b)$$

図 2 のように試験体の柱梁、冶具柱、載荷梁の歪、さらにパネル、ガセットプレート、スラブの歪も計測している。なお、歪ゲージから算出した梁と柱の曲げモーメントは、左右の柱梁交点で概ね釣り合うことを確認している。図 3 のようにスラブと鋼梁のせん断力伝達を確認するために、スタッドと梁継手部による押抜き実験を 1 体ずつ実施した。

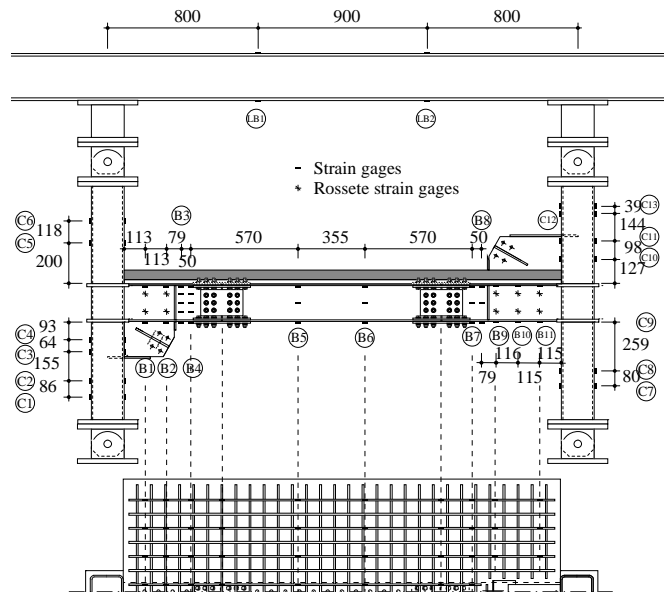


図3 鉄骨部歪ゲージ貼付け位置

3. 2 漸増荷重における挙動

図 3 に荷重 F と層間変形角 θ の関係、表 1 に $F-\theta$ 関係の初期剛性と最大耐力を示す。初期剛性は $\theta=\pm 1/200$ のサイクルまでの骨格曲線から最小二乗法で算出し、スラブ付き試験体では正荷重 ($F \geq 0$) と負荷重 ($F <$

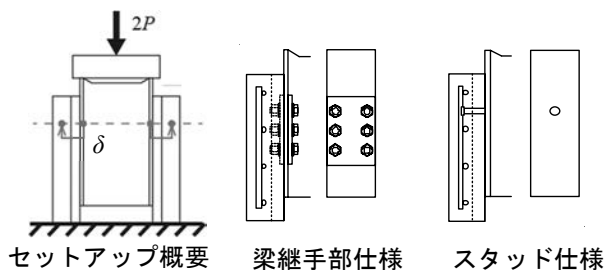


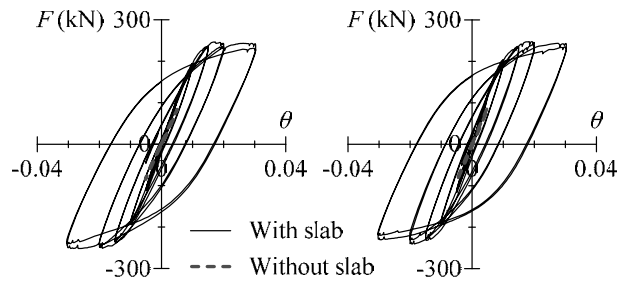
図4 押抜き実験概要

0) でそれぞれ算出した。

最大耐力について、梁継手による差異がほぼない。スラブなしの状態において、初期剛性は梁継手によって 1.07 倍になり、梁継手による部分的な断面性能の増大が表れている。スラブによる剛性増大について、継手なし試験体は正載荷で 1.31 倍、負載荷で 1.29 倍になり、載荷方向による差異はない。継手あり試験体は、それぞれ 1.35, 1.26 倍に増大している。

継手あり試験体のスタッド本数は継手なし試験体の 0.625 倍(=15/24)であるが、両者の最大耐力とスラブによる剛性増大は同等である。これは、図 5 の押抜き実験から得られる荷重変形関係からも確認されるように、梁継手部においてもスタッド 1 本と同等以上のせん断力伝達が期待できるからと考えられる。今後この影響度を解析で確認する。

図 6 に梁継手なし試験体の $\theta = \pm 1/200$ における鉄筋の歪分布、図 7 には両試験体の有効幅 B の分布を示す。 B は歪分布を梁直交方向に積分して最大値で除した値とした。鉄筋の歪分布は梁継手の有無でほぼ差異がなく、この傾向は有効幅分布にも表れている。



(a) 継手なし (b) 継手あり
図 4 F- θ 関係

表1 初期剛性と最大耐力

Joint	Slab	Initial stiffness		F_{max} (kN)	F_{min} (kN)
		Posi. Loading	Nega. Loading		
×	×	11.3		—	—
×	○	14.8	14.6	247	-252
○	×	12.1		—	—
○	○	16.3	15.3	248	-241

$\delta = 0.1 \text{ mm}$ での
初期剛性
(kN/mm)

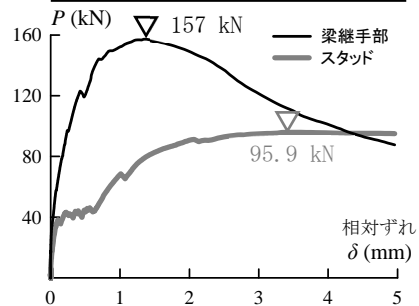


図 5 スタッドと梁継手部の押抜き実験

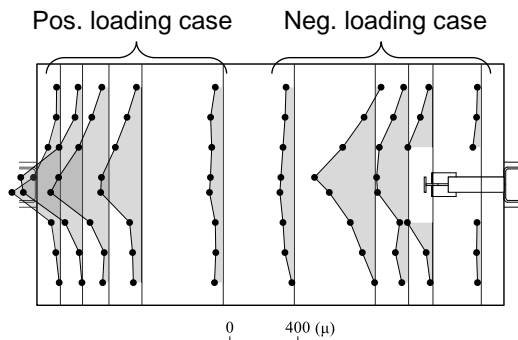


図 6 鉄筋の歪分布
(継手なし試験体、 $\theta = \pm 1/200$)

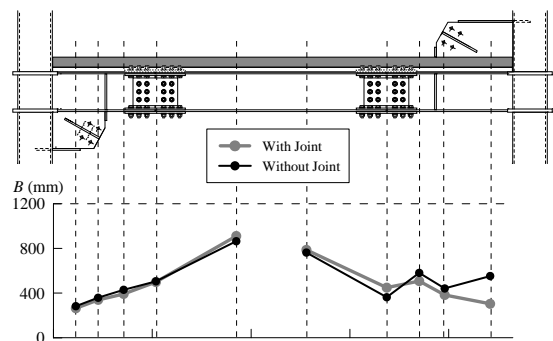


図 7 有効幅分布 ($\theta = \pm 1/200$)

4 ま と め

縮小部分架構試験体を用いた実験概要と漸増載荷での挙動を述べた。梁継手によって初期剛性の増大は確認されたが、最大耐力・スラブの歪挙動にほぼ差異はなかった。今後は解析検討を含めて梁継手とスラブの挙動を検討する。

参考文献

- 1) 笠井和彦、馬場勇輝、西澤恵二、引野剛、伊藤浩資、大木洋司、元結正次郎：鋼材ダンパーを有する試験体の実験結果 3次元震動台による実大 5 層制振鋼構造建物の実験研究 その 2、日本建築学会構造系論文集、599 号、pp.499-508、2012.3
- 2) 日本建築学会：各種合成構造設計指針・同解説、2010

自己組織化コンポジット材料の物性に対するフラクタル材料組織の効果

東京都市大学 理工学部応用化学科 宗像文男

1 はじめに

自動車や航空機におけるエンジン関連部材および駆動用モーター、電子フラクタル凝集多体を利用してフォノン伝導の伝播方向を制御した材料組織を構築する事で、機器半導体デバイスなどの実用部品の熱流制御の実現を図る。昨年度までは、ミクロな結晶格子欠陥でフォノン伝導の方向制御がされた高熱伝導結晶を金属、セラミックス、ポリマーの各材料における異方性熱伝導という観点から配置したマクロな材料組織構築を目指した研究を行い、高熱伝導性を示す窒化物の微細な単結晶を母材中に分散配置させ、分散粒子の自己組織化を利用した高熱伝導方向制御材料組織制御を行ってきた。

2 研究目的

本年度は、この自己組織化プロセスによって形成されるフラクタル凝集体に注目することで、これまでの熱伝導性をはじめとする熱物性に加えて、電子輸送特性や誘電特性についても研究を行う。特に、優れた輸送特性や誘電特性を示すフラクタル凝集体の内部構造や界面構造はコンポジット材料の熱伝導や熱容量といった熱物性や電子物性に大きな影響を及ぼす。そこで、フラクタル凝集体の材料物性への影響について、マルチフラクタル解析による材料組織解析とこれらの物性機能の両立を検討する。

3 研究成果

フラクタル凝集体を制御することで、フィラー/母材の異種界面を自己組織化プロセスで制御したコンポジット材料について、特にポリマー母材への窒化物高熱伝導性結晶と強誘電体酸化物の各フィラーの作り出す材料組織の効果について検討を行った。

窒化物結晶としてSiメルトから成長させた β 型窒化ケイ素(β -SN)について成長形態の異なる単結晶の育成を試みた。その結果、フィラーとして用いる事が可能な単結晶を育成することができた。(図1)一方、強誘電性フィラーとしては市販のサブミクロンのチタン酸バリウム(BT:BaTiO₃)を用い、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)中でBT/PVDF/BT界面を有するフラクタル凝集体を形成することで材料組織の構築を試みた。その結果、マルチフラクタル解析に基づいた熱力学関連パラメータ τ (自由エネルギーに関連)の解析から、パラメータ q に対する τ の傾きが、 q の正領域(局所状態)と負領域(大域的受胎)で変化することが示された。(図2)特に負の領域は凝集体間相互作用の強さを反映している。

4 まとめ

今回育成された高熱伝導性窒化ケイ素フィラーと強誘電性BTフィラーで確認された凝集体形成と組み合わせる事で、熱伝導と強誘電性を両立させた材料組織の構築が可能となった。



図1 β -SN単結晶のSEM像

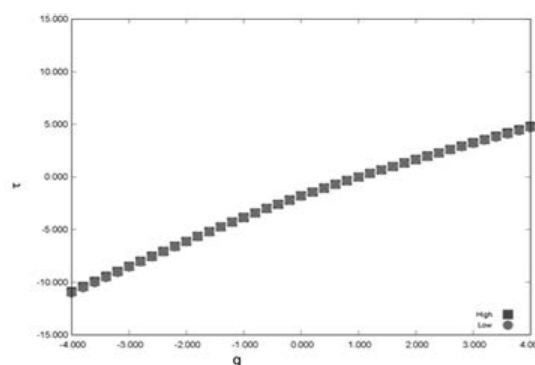


図2 BT/PVDFコンポジット材料において得られる典型的な τ - q プロット

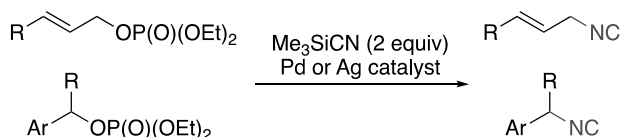
C-C 結合の切断を伴った触媒的イソシアノ化反応の開発

北海道大学大学院工学研究院 百合野 大雅

1 はじめに

同一炭素上に求核性と求電子性を併せ持つイソニトリルは、多成分縮合反応やヘテロ環化反応など、有機合成において重要な反応剤として用いられてきた¹。これらイソニトリルは、通常、対応するホルムアミドの脱水反応によって合成されてきた。しかし、従来用いられてきた脱水法は反応条件が苛烈であり、官能基耐性にも難があった。比較的温和にイソニトリルを合成できる手法として、近年、求核的イソシアノ化反応が注目されている²。なかでも、その触媒的手法はいまだ例が少なく、開発の途上にある。1982年、Gassmanらは、エポキシドをアクセプターとする触媒的イソシアノ化反応の先駆的な例を報告した³。Shenviらは、第三級のトリフルオロ酢酸エステルを求電子剤とし、Sc(OTf)₃触媒存在下、S_N1型置換反応でありながら立体反転を伴う触媒的イソシアノ化反応の開発に成功した⁴。また、最近、平野、三浦らは、Pd/BINAPの組み合わせが、ジフェニルメタノール誘導体に対する触媒的イソシアノ化反応を優先的に促進することを見出した⁵。

当研究室では、これらとは独立してPd触媒を用いたアリル位イソシアノ化反応⁶、Ag触媒を用いたベンジル位イソシアノ化反応をそれぞれ実現している(Scheme 1)^{7,8}。本反応では、Me₃SiCNとそれぞれの触媒前駆体となる遷移金属シアニド M(CN)_nから平衡的に少量生じるシリルシアノメタラート錯体 (Me₃Si)[M(CN)_{n+1}]が真の触媒活性種となり反応が進行する。本錯体のケイ素部位はルイス酸としてリン酸エステルを活性化し、脱離後に生じるカルボカチオン中間体に対してシアノメタラートが窒素末端選択的に反応するシアニド源として反応する。



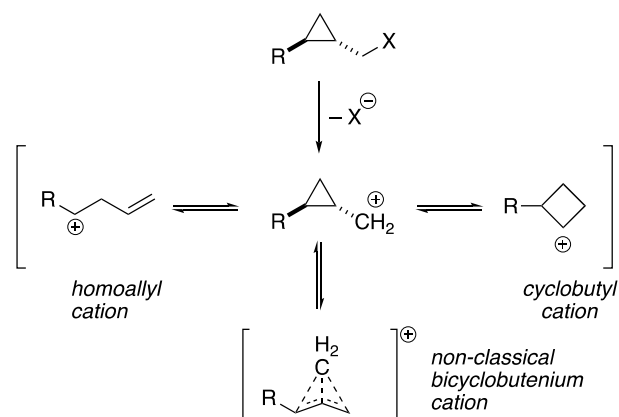
Scheme 1. 触媒的アリル位、ベンジル位イソシアノ化反応

このように、これまでに数は少ないながらも触媒的イソシアノ化反応が数例開発されてきた。しかし、そのいずれもが、例外なく脱離基のC-O結合に対する置換反応である。多様なイソニトリルの合成のためには、C-O結合切断に限らない、多様な求電子剤へのイソシアノ基の導入法の確立が急務であった。

2 研究目的

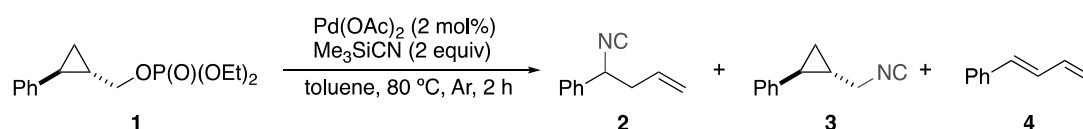
本研究では、これまでに例のないC-C結合の切断を伴った触媒的イソシアノ化反応を開発することを目的とする。その目的の達成のため、申請者はシクロプロピルメチルカチオンに着目した。シクロプロピルメチルカチオンは、ホモアリルカチオンとシクロブチルカチオン、および、非古典的なビシクロプロテニウムカチオンとの平衡状態にある。イソシアノ化反応を介し、ホモアリルイソニトリル、シ

クロブチルイソニトリルを触媒的に合成できれば、これまでに例のない、C-C 結合の切断を伴ったイソシアノ化反応を実現したことになる。申請者は適切な基質デザインのもと、特に、ホモアリルイソニトリルの触媒的合成に着目し、研究に着手した。ホモアリルイソニトリルの合成には、対応するホモアリルカチオンの熱力学的な安定化が必須である。そこで、ホモアリル位が安定なベンジルカチオンとなるように R としてアリール基を採用し、実際に触媒的イソシアノ化反応を試みた。



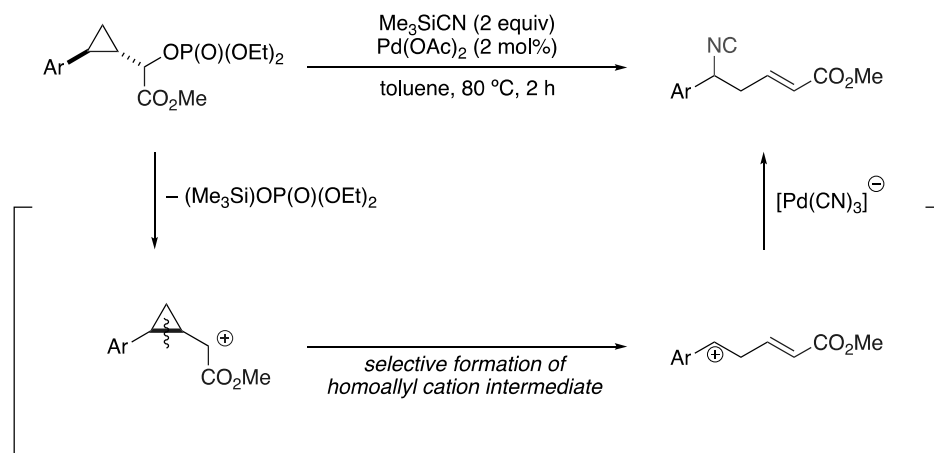
3 研究成果

シンナミルアルコールから2段階で基質 **1** を合成し、Pd 触媒存在下イソシアノ化反応を試みた(Scheme 2)。

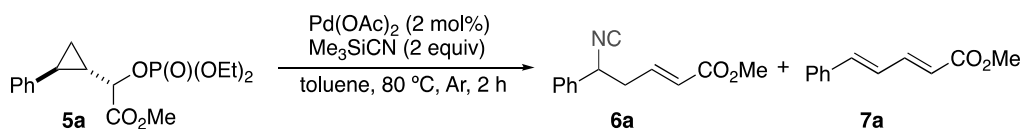


Scheme 2. 触媒的ホモアリルイソニトリル形成反応の初期検討

期待したとおり、ホモアリルイソニトリル **2** の収率は73%と比較的高収率であったが、副生成物であるシクロプロピルメチルイソニトリル **3** (11%)やジエン **4** (4%)も生じた。種々溶媒条件、触媒種の検討も試みたがその収率に大きな変化は見られなかった。そこで、ホモアリルイソニトリルの収率改善を目指し基質のリデザインを試みた。具体的には、脱離基 α 位に電子求引性のエステル基の導入を試みた。効果としては下記の二点を期待した(Scheme 3)。まず、脱離後のシクロプロピルメチルカチオンが隣接するエステル基の効果により不安定化し、続くカルボカチオン転位を促進する。また、ホモアリルカチオンへとカルボカチオン転位する際、対応するカチオンがベンジルカチオンとなるだけでなく、α,β-不飽和エステル構造を生じるため、熱力学的に安定化する。これら二つの効果を駆動力とし、望ましいホモアリルカチオンへの転位を促すことを目的とした。実際に設計した **5a** を用いてイソシアノ化反応を試みた。その結果、対応するシクロプロピルメチルイソニトリルの生成を完全に抑制し、目的物である **6a** を80%の収率で得ることに成功した。その際、ジエン **7a** の形成も11%確認された(Scheme 4)。



Scheme 3. 新基質設計のコンセプト



Scheme 4. 脱離基 α 位にエステル基を導入した基質を用いたイソシアノ化反応

この条件に基づいて、基質適用範囲の検討を行った(Figure 1)。メチル基の導入については、パラ位、オルト位関係なく、良好な収率で目的物を与えた(**6b**, **6c**)。他方、パラブロモ基の導入は若干の収率の低下を招いた(**6d**)。ナフチル基の導入については、他の基質を用いた場合と比較して生成物の収率の低下が見られるが、今後引き続き検討を行うことで収率の改善が見込まれる。

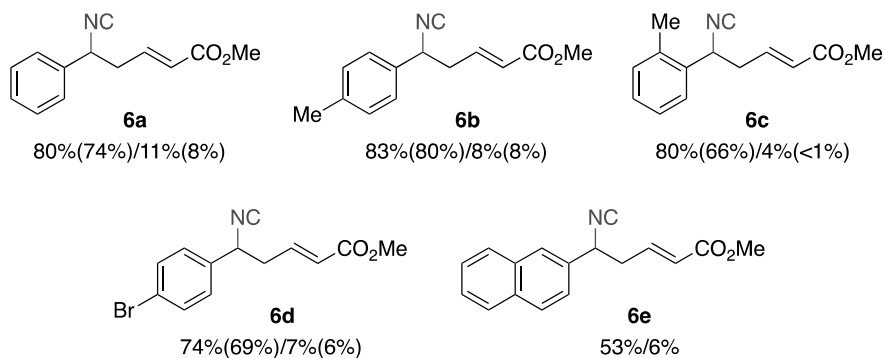


Figure 1. 基質適用範囲の検討

4 ま と め

以上のように、適切な基質デザインを施すことで、これまでにない C-C 結合の開裂を伴った新規触媒的イソシアノ化反応の開発に成功した。生成したイソニトリルは α,β -不飽和エステルの部分構造を有しており、さらなる変換反応の実現が見込まれる。今後、基質適用範囲の拡張、および、得られたイソニトリルの修飾的変換反応を試みることで、本反応の実用性をより向上させていく計画である。

液中レーザーアブレーションによる機能性ナノ粒子生成と光学的应用

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ブした機能性ナノ粒子の生成が可能で、医療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、特に医療分野のがん治療やバイオイメージング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 $Gd_2O_3:Er,Yb$ のナノ粒子化を行い、発光効率向上のために重要な高い結晶性のナノ粒子の生成を確認した (Fig. 1)。また、アップコンバージョン発光において重要な発光の光子数を測定し、3光子発光過程を確認した (Fig. 2)。

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銅フタロシアニンのナノ粒子化を行い、走査電子顕微鏡観察 (SEM) により、レーザー照射によるナノ粒子化とレーザー照射強度の増加による更なる微細化が明らかになった (Fig.3)。併せて、硫化銅 CuS のナノ粒子化を行い、照射レーザー強度の増加と共にナノ粒子分散溶液の吸収スペクトルがブルーシフトすることが明らかとなった (Fig. 4)。

4 ま と め

これまでにレーザープロセスを用いて無機化合物、有機化合物、半導体等のナノ粒子を作製し、医療分野では光線力学的療法等のがん治療、超音響イメージング等のバイオイメージング、エレクトロニクス分野では白色発光ダイオード等のディスプレイや照明、エネルギー分野では量子ドット増感太陽電池等の次世代太陽電池、リチウムイオン二次電池の様な蓄電池等幅広い応用の可能性を示してきた。

参考文献

- 1) Y. Tei, H. Wang, Y. Kitamoto, M. Hara, H. Wada, J. Laser Micro / Nanoengineering (JLMN), 16 (2021) 115.
- 2) K. Omura, Y. Kitamoto, M. Hiroyuki Wada, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 3) K. Isoda, R. Yanagihara, Y. Kitamoto, M. Hara, H. Wada, IEICE Trans. Electronics, E104-C (2021) 390.

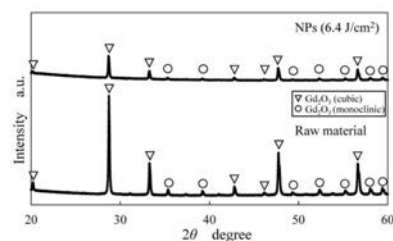


Fig. 1. XRD patterns of (a) target and (b) nanoparticles.¹⁾

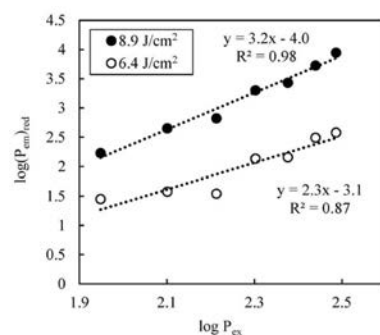


Fig. 2. Photon number of nanoparticles at each fluence.²⁾

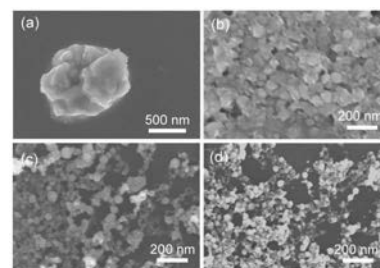


Fig. 3. SEM images of raw material and nanoparticles at each fluences: (b) 75 mJ/cm², (c) 150 mJ/cm² and (d) 300 mJ/cm².²⁾

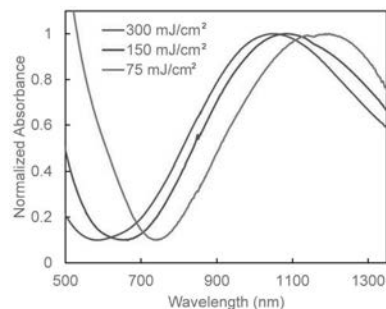


Fig. 4. Normalized absorption spectra of CuS nanoparticle solution at each laser fluence.³⁾

第 12 回先進セラミックス国際会議 (STAC12—The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 瀬川 浩代

1 はじめに

STAC は先端のセラミックス科学技術研究に特化した国内発の国際会議であり、東京工業大学 応用セラミックス研究所 (現: 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) が主体となって 2006 年 5 月に第 1 回を開催した。第 1 回、第 3 回、第 5 回、第 8 回、第 10 回会議 (STAC-1, 3, 5, 8, 10) では東京工業大学 応用セラミックス研究所が主催し、第 2 回および第 7 回 (STAC-2, 7) は東京工業大学 工学部無機材料工学科 (現: 東京工業大学物質理工学院 材料系) が、第 4 回、第 6 回、第 9 回、第 11 回 (STAC-4, 6, 9, 11) は物質・材料研究機構が主担当として開催し、それぞれで実行委員会を組織した。今回が 12 回目の会議である。

2 研究目的

各回ごとに主担当組織がそれぞれの特徴を出して会議の重点領域を決めるとともに、特別セッションや共同開催会議を通して時々の最先端の研究テーマを取り入れてきた。例えば、STAC-1, STAC-3 では新材料開発・界面・測定技術といった基礎的なトピックに重点が置かれていたのに対し、STAC-2 では伝統的なセラミックスから機能・生体セラミックスまで全般的なトピックを網羅し、STAC-4 では構造材料・材料設計に重点が置かれた。STAC-5 では特異構造無機材料・金属融合技術を、STAC-8 では元素戦略および計算材料科学及びガラス/非晶質材料の先端科学を重要テーマとしており、STAC-9 では透明酸化物材料の国際会議 (TOEO-9) との共催を行っている。STAC-10 では革新材料における元素戦略および先端コンピュータシミュレーションを駆使した次世代材料の設計と探索を重点テーマとした。STAC-11 では様々なセラミックス材料の中でも電池材料などのエネルギー利用に関する技術を重点テーマとして取り上げた。今回の STAC-12 はコロナ渦により 1 年延期を行い、オンラインにより計算による材料設計に関する研究を中心に種々のセラミックス材料研究に関する発表が行われた。

3 研究成果

招待講演 22 件、口頭発表 47 件、ポスター発表 49 件の計 118 件の論文発表があり、246 名が参加した。STAC の特徴として、毎回主催機関と重点領域が変わることが挙げられる。口頭発表トピックスは大別して (1) Advanced characterization、(2) Bio/medical/environmental materials、(3) Catalyst, Chemical materials、(4) Electro-magnetic materials、(5) Engineering materials、(6) Materials design and informatics、(7) Semiconductors、(8) Solid state chemistry の 8 つを選んだ。

1 日目には Engineering materials、Electro magnet、Advanced Characterization の 3 セッションについて 25 件の口頭発表が行われた。2 日目は Semiconductor、Bio/medical/environmental、Solid

State Chemistry の 4 セッションについて 23 件の講演が行われた。ポスターセッションでは、1 日めに 22 件、2 日に 27 件の発表があった。STAC4 よりポスター論文賞が新設されている。今回は、学生、若手研究者の中から、Poster Presentation Award 3 件が選ばれた。3 日目は Materials design and informatics、Solid State Chemistry、Catalyst の 3 セッションについて 21 件の講演が行われた後に閉会となった。オンラインにもかかわらず多数の出席者があった。



発表の様子

4 ま と め

2021 年 7 月 6 日～8 日にオンラインにおいて、第 12 回先進セラミックス国際会議（STAC-12 – The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics）が開催された。参加国は、開催国である日本の他、韓国、中国、台湾、オーストラリア、インド、チェコと、全世界広域にわたり、セラミックス材料の科学から応用までを広く扱う日本発の国際会議としてプレゼンスを示すことが出来た。

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

本年度も昨年度に引き続き、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4年1月8日（土））開催した。これまで「プロセス研究会」と題して行ってきたワークショップであるが、参加者の入れ替えのために本年度より「ナノ材料研究会」と改名した。今回はそのキックオフの意味も兼ねて、参加者全員に自身の研究内容と最近の動向について10分程度のご講演と質疑応答をしていただいた。参加者は15人に及び、オンライン開催と言えど活発な意見交換がなされ、3時間の研究会はかなり充実したものとなった。その講演日時を以下に記載する。（図1はオンライン開催した第1回ナノ材料研究会における集合写真）

////////////////////

第1回ナノ材料研究会

開催日時：2022年1月8日(土) 14時～17時

開催方法：オンライン (zoom)

参加人数：15名

////////////////



図1 第1回ナノ材料研究会における集合写真

4 まとめ

本年度は研究会の名称を「ナノ材料研究会」に改名し、その第1回の研究会を開催した。今年度も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、15名の参加があった。今回は15名の参加者全員に短い講演をいただいたが、これまでも劣らず熱のこもった議論がなされた。それぞれ短い講演ながらも興味深い研究の数々に触れたことで、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。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いきたい。

「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、2020・2021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。(2022年4月調査)

◆ 九州大学 赤松 寛文

2021年度共同利用研究

Electronic Origin of Non-Zone-Center Phonon Condensation: Octahedral Rotation as a Case Study : Suguru Yoshida , Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi ; Physical Review Letters

2020年度共同利用研究

Ferroelectricity of Dion–Jacobson layered perovskites CsNdNb₂O₇ and RbNdNb₂O₇ : Sota Asaki, Hirofumi Akamatsu, George Hasegawa, Tomohiro Abe, Yuki Nakahira, Suguru Yoshida, Chikako Moriyoshi, Katsuro Hayashi ; Japanese Journal of Applied Physics

◆ 岡山大学 池田 直

2021年度共同利用研究

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 & Y. Okimoto ; Scientific Reports , 2021, 11(1), 4277

Observation of magnetoelectric effect of charge-ordered ferroelectric LuFe₂O₄ by inverse capacitance analysis : Fukada, Y., Ikeda, N. ; Journal of the Physical Society of Japan, 2021, 90(11), 113705

Single domain growth and charge ordering of epitaxial YbFe₂O₄films : Sakagami, T., Ota, R., Kano, J., Ikeda, N., Fujii, T. ; CrystEngComm. , 2021, 23(35), 6163–6170

Analysis of glass behavior of Lu₂Fe₃O₇ with distributed equivalent circuit model : Yukimasa Fukada, Ryota Fukuyama, Kosuke Fujiwara, Kenji Yoshii, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, and Naoshi Ikeda ; Journal of the Physical Society of Japan, 2021, 90(2), 024710

◆ 宇都宮大学 石田 邦夫

2021年度共同利用研究

Two-step Dynamics of Photoinduced Entanglement Generation between Remote Electron-phonon Systems : Kunio Ishida and Hiroaki Matsueda ; Journal of the Physical Society of Japan

Dynamics of Photoinduced Quantum Entanglement Generation between Remote Electron-phonon Systems : Kunio Ishida and Hiroaki Matsueda ; Journal of Physics, Conference Series

Quantum Entanglement Control on Electron-phonon Systems by Light Irradiation : Kunio Ishida, Hiroaki Matsueda, and Akira Kamada ; Faraday Discussion

◆ 横浜国立大学 一柳 優子

2021年度共同利用研究

Nanoarchitectonics of PEG-coated Ni-Zn Ferrite Nanoparticles and Mechanical Analysis of Heat Generation by Magnetic Relaxation : Keita Kodama, Sota Hamada, Kentaro Nashimoto, Kota Aoki, Kentaro Ohara, Kenta Nakazawa, and Yuko Ichiyanagi ; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials

◆ 神奈川大学 上田 涉

2021年度共同利用研究

Preparation of zeolitic bismuth vanadomolybdate using a ball-shaped giant polyoxometalate for olefin epoxidation : Z. Zhang, D. Li, Q.Q. Zhu, M. Hara, YS. Li, W. Ueda ; New Journal of Chemistry

◆ 物質・材料研究機構 大熊 学

2020年度共同利用研究

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

◆ 東京大学 岡本 佳比古

2020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

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

2021年度共同利用研究

Low-refractive-index deep-ultraviolet transparent poly(fluoroalkyl-co-methyl-silsesquioxane) resins synthesized by cosolvent-free hydrolytic polycondensation of organotrimethoxysilanes : T. Tsuchiya, Y. Fukuda, K. Kanamura, K. Kajihara ; J. Phys. Chem. B 125, 8238-8242 (2021)

Optical absorption of excimer laser-induced dichlorine monoxide in silica glass and excitation of singlet oxygen luminescence by energy transfer from chlorine molecules : L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, I. Bite, M. Leimane, K. Smits, A. Silins ; Phys. Status Solidi A 218, 2100009 (2021)

◆ 龍谷大学 木村 睦

2021年度共同利用研究

Switchover Behavior between Long-term Potentiation and Depression in Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device : Kazuki Morigaki, Kenta Yatida, Tetsuya Katagiri, and Mutsumi Kimura ; Jpn. J. Appl. Phys., to be published, DOI: 10.35848/1347-4065/ac5d80

Neuromorphic System using Memcapacitors and Autonomous Local Learning : Mutsumi Kimura, Yuma Ishisaki, Yuta Miyabe, Homare Yoshida, Isato Ogawa, Tomoharu Yokoyama, Ken-ichi Haga, Eisuke Tokumitsu, and Yasuhiko Nakashima ; IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst., to be published, DOI: 10.1109/TNNLS.2021.3106566

Neuromorphic Chip integrated with a Large-scale Integration Circuit and Amorphous-Metal-Oxide Semiconductor Thin-Film Synapse Devices : Mutsumi Kimura, Yuki Shibayama, and Yasuhiko Nakashima ; Nature, Scientific Reports, Vol. 12, 5359, Mar. 2022, DOI: 10.1038/s41598-022-09443-y

Amorphous-Metal-Oxide-Semiconductor Thin-Film Planar-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Synapse Device : Yuki Shibayama, Yuki Ohnishi, Tetsuya Katagiri, Yuhei Yamamoto, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura ; IEEE Electron Device Lett., Vol. 42, No. 7, pp. 1014-1016, July 2021, DOI: 10.1109/LED.2021.3082083

Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Crosspoint-type Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device : Yuki Ohnishi, Yuki Shibayama, Tetsuya Katagiri, Kazuki Morigaki, Kenta Yachida, and Mutsumi Kimura ; Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 60, No. 7, 078003, July 2021, DOI: 10.35848/1347-4065/ac0d15

Development of Neuromorphic Systems and Emerging Devices : Mutsumi Kimura ; AM-FPD '22

Machine Learning using Thin-Film Devices for Letter Recognition : Mutsumi Kimura ; IDMC 2022

ニューロモーフィックシステム&デバイス : 木村 睦 ; IEEE Computer Society Kansai Chapter, 2021年 第2回技術講演会, ~AI向け次世代計算技術~

Feasibility Studies of Novel Applications using AOS Devices for Flexible Electronics : Mutsumi Kimura and Yasuhiko Nakashima ; MRM 2021, D6-O6-05

AIの基礎の基礎 - 画像認識・分類問題 - : 木村 睦 ; IDW '21 チュートリアル

Presentation from TFMD - AI Electronics using Thin-Film Devices : Mutsumi Kimura, Sumio Sugisaki, Ayata Kurasaki, and Yuki Shibayama ; ICFPE 2021, pp. 42

GTO-TFT deposited using Mist-CVD : Mutsumi Kimura, Yuta Takishita, Ryugo Okamoto, and Tokiyoshi Matsuda ; ICDT 2021

Thermoelectric Generator using Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Device : Mutsumi Kimura, Tatsuya Aramaki, Yoku Ikeguchi, Yuhei Yamamoto, Ryo Ito, Mitsuo Tamura, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsunori Uenuma ; ICCE 2022

Investigation of Multi-level Characteristics in Ga-Sn-O Three-layered ReRAM : Daisuke Makioka, Kaito Hashimoto, Ryo Sumida, Shu Shiomi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2021

Evaluation of Electrical Properties of Ferroelectric HfO₂ Thin Films for Neuromorphic Systems : Hiroki Umemura, Yuma Ishisaki, Daiki Matsukawa, Mutsumi Kimura, and Hiroyuki Nishinaka ; IMFEDK 2021

Characteristics of 3-layer Ga-Sn-O Thin Film Synapses for Neuromorphic Devices using Spike-Timing-Dependent Plasticity : Kazuki Morigaki, Tetsuya Katagiri, Kenta Yachida, Norito Komai, Naoki Sahara, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2021

Memcapacitive Characteristics of Ferroelectric Capacitance for Neuromorphic Systems and Application of Y-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$: Daiki Matsukawa, Yuma Ishisaki, Hiroki Umemura, Mutsumi Kimura, Mohit, and Eisuke Tokumitsu ; IMFEDK 2021

Characterization of Ga-Sn-O Thin Film Synapses using Spike-Timing-Dependent Plasticity Learning Rules : Kenta Yatida, Tetuya Katagiri, Kazuki Morigaki, Norito Komai, Naoki Sahara, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2021

Dependence of Properties on Ga-Sn-O Thin Film Thermoelectric Conversion Element for Hydrochloric Acid and Diluting Gas using Mist CVD Method : Ryo Ito, Yuhei Yamamoto, Naoki Shibata, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2021

RFマグネトロンスパッタリング法で成膜した(Bi,La) Ti_3O_{12} 薄膜の作製条件最適化 : 福井 智貴, 中川 滉貴, 枝広 龍磨, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 114-117

電極により異なる特性を示すIn-Ga-Zn-O薄膜ReRAM : 片桐 徹也, 木村 睦, 森垣 和樹, 谷内田 健太 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 111-113

Ga-Sn-O薄膜を用いた抵抗変化型メモリのメモリストタ特性の印加電圧依存 : 角田 涼, 橋本 快人, 牧岡 大輔, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 108-110

RFマグネトロンスパッタリング装置により作製したGa-Sn-O薄膜熱電変換素子の成膜圧力依存性 : 山本 佑平, 伊藤 良, 柴田 尚樹, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 104-107

ミスト CVD法によるニューロモルフィックアプリケーション用 $\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$ / $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}$ デバイスのメモリストタ特性 : 杉崎 澄生, 伊藤 良, 松田 時宜, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 100-103

ニューロモルフィックシステムにおけるキャパシタ型シナプス用強誘電体薄膜の誘電特性評価と文字補正応用 : 石崎 勇真, 梅村 浩輝, 松川 大毅, 徳光 永輔, 羽賀 健一, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 51-54

IGZO薄膜を利用した3層ニューロモルフィックデバイス : 岩城 江津子, 木村 睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第18回研究集会, pp. 45-48

Amorphous Metal-Oxide Thin-Film Memdevices and Integration to Neuromorphic Systems : Mutsumi Kimura, Yuki Shibayama, Yuki Onishi, and Yasuhiko Nakashima ; MEMRISYS 2021

Neuromorphic System using LSI Neurons and MOSFET Synapses with Autonomous Learning Rule : Mutsumi Kimura, Yoshinori Miyamae, Mitsuo Tamura, and Yasuhiko Nakashima ; ICONS 2021

Double-Layer ReRAM with In-Ga-Zn-O Thin Film for Neuromorphic : Tetsuya Katagiri, Kazuki Morigaki, Kenta Yachida, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '21, 4-2, pp. 137-139

GTO Thin Film Thermoelectric Conversion Device manufactured by RF Magnetron Sputtering Method : Yuhei Yamamoto, Tatsuya Aramaki, Ryo Ito, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '21, P-10, pp. 102-105

Stacked Cross-Point Memory using IGZO Thin Film for Synaptic Elements : Etsuko Iwagi, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '21, P-7, pp. 92-95

Ferroelectric Thin Film for a Capacitor-type Synapse in Neuromorphic Systems : Yuma Ishisaki, Hiroki Umemura, Daiki Matsukawa, Eisuke Tokumitsu, Kenichi Haga, Toshihiro Doi, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '21, P-6, pp. 89-91

Non-Volatile Memory using a Ga-Sn-O TFT with a Stacked Gate Insulator Film of SiO₂ and (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ : Tomoki Fukui, Koki Nakagawa, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '21, P-4, pp. 85-88

薄膜メモリデバイスによるニューロモーフィックシステム : 木村 睦, 中島 康彦 ; 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-S101-9, pp. 19-036

◆ 福岡大学 塚越 雅幸

2021年度共同利用研究

室内外2方向への暴露下での外断熱・防水を有するモルタル中の鉄筋腐食性状 : 野寄一磨, 塚越雅幸, 上田隆雄, 本田悟 ; コンクリート工学会年次論文集

室内外を想定した2方向からの異なる温湿度の作用が外断熱が施工されたモルタルの中性化および内部の鉄筋腐食に及ぼす影響 : 塚越 雅幸, 船坂 健介, 上田 隆雄 ; 日本建築学会構造系論文集

◆ 大阪大学 藤平 哲也

2021年度共同利用研究

Versatile Functionality of Four-Terminal TiO_{2-x} Memristive Devices as Artificial Synapses for Neuromorphic Computing : Ryotaro Miyake, Zenya Nagata, Kenta Adachi, Yusuke Hayashi, Tetsuya Tohei,* and Akira Sakai* ; ACS Applied Electronic Materials

Breaking of Thermopower-Conductivity Trade-Off in LaTiO₃ : Takayoshi Katase,* Xinyi He, Terumasa Tadano, Jan M. Tomczak, Takaki Onozato, Keisuke Ide, Bin Feng, Tetsuya Tohei, Hidenori Hiramatsu, Hiromichi Ohta, Yuichi Ikuhara, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya* ; Advanced Science

◆ 東北大学 永沼 博

2021年度共同利用研究

Unveiling a Chemisorbed Crystallographically Heterogeneous Graphene/L10-FePd Interface with a Robust and Perpendicular Orbital Moment : Hiroshi Naganuma, Masahiko Nishijima, Hayato Adachi, Mitsuharu Uemoto, Hikari Shinya, Shintaro Yasui, Hitoshi Morioka, Akihiko Hirata, Florian Godel, Marie-Blandine Martin, Bruno Dlubak, Pierre Seneor, Kenta Amemiya ; ACS Nano

◆ 宇都宮大学 中野 達也

2020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3 床スラブによるすべり拘束効果) : 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, 構造III, pp.953-954, 2021.9

ボルト支圧接合による梁継手の力学挙動 (すべりと支圧回転剛性を考慮した回転角評価) : 大場稜平, 中野達也, 長谷川隆, 石原直, 桑原進 ; 日本建築学会関東支部研究報告集 I, pp.233-236, 2022.3

◆ 忠南大学 南 正樹

2021年度共同利用研究

Analysis of the Aggregate Effect on the Compressive Strength of Concrete Using Dune Sand : Euibae Lee , Jeongwon Ko , Jaekang Yoo , Sangjun Park and Jeongsoo Nam ; Applied Sciences

◆ 中央研究院 畑中 耕治

2021年度共同利用研究

Spatio-temporal control of THz emission : Hsin-hui Huang, Saulius Juodkazis*, Eugene G. Gamaly, Takeshi Nagashima*, Tetsu Yonezawa, and Koji Hatanaka* ; Communications Physics

◆ 北海道大学 福地 厚

2021年度共同利用研究

Nanoscale Probing of Field-Driven Ion Migration in TaO_x for Neuromorphic Memristor Applications : Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, Hiromichi Ohta, Masashi Arita, and Yasuo Takahashi ; ECS Transactions

◆ 東北大学 前田 匡樹

2021年度共同利用研究

SEISMIC DAMAGE PROBABILITY OF EXISTING RC BUILDINGS BASED ON PAST EARTHQUAKE DAMAGE DATABASE : Md Shafiul ISLAM, Hamood ALWASHALI, Masaki MAEDA, Matsutaro SEKI, ; コンクリート工学年次論文集

Evaluation of building characteristics and seismic capacity of existing RC Buildings in Bangladesh : A.K.M. Sajadur Rahman, Md. Shafiul Islam, Zasiah Tafheem, Hamood Alwashali, Seki Matsutaro, 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

2021年度共同利用研究

CLTロッキング架構における柱梁接合部の力学的挙動(その1) 実験概要と実験結果 : 犬塚千聖, 増田顕, 松田和浩 ; 日本建築学会大会学術講演

CLTロッキング架構における柱梁接合部の力学的挙動(その2) 評価法の提案 : 増田顕, 犬塚千聖, 松田和浩 ; 日本建築学会大会学術講演

2020年度共同利用研究

ポストテンションによるCLTロッキング壁柱の力学的挙動に関する実験研究(その1) 実験概要及び実験結果 : 松田和浩, 増田顕 ; 日本建築学会大会学術講演

ポストテンションによるCLTロッキング壁柱の力学的挙動に関する実験研究(その2) 評価法の提案とそれを用いた各種検討 : 増田顕, 松田和浩 ; 日本建築学会大会学術講演

◆ 東北大学 丸山 伸伍

2020-2021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

◆ 東京都立大学 三浦 大樹

2021年度共同利用研究

Deposition of highly dispersed gold nanoparticles onto metal phosphated by deposition-precipitation with aqueous ammonia : Hidenori Nishio, Hiroki Miura, Keigo Kamata and Tetsuya Shishido ; Catalysis Science and Technology

◆ 東京都立大学 水口 佳一

2021年度共同利用研究

Superconductivity in In-doped AgSnBiTe₃ with possible band inversion : T. Mitobe, K. Hoshi, Md. R. Kasem, R. Kiyama, H. Usui, A. Yamashita, R. Higashinaka, T. D Matsuda, Y. Aoki, Y. Goto, Y. Mizuguchi ; Scientific Reports

◆ 東北大学 山本 孟

2021年度共同利用研究

Large negative thermal expansion in ilmenite-type vanadate ceramic : Hajime Yamamoto*, Sachiko Kamiyama, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura ; Applied Physics Letters

V-V Dimerization and Magnetic State of Cobalt Ions in Ilmenite-type CoVO₃ : Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada, Masayuki Fukuda, Yuichi Okazaki, Takashi Nakamura, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Hiroyuki Kimura, and Hajime Yamamoto* ; Inorganic Chemistry

Cation Dimerization in a 3d1 Honeycomb Lattice System : Hajime Yamamoto, Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura ; Journal of the American Chemical Society

2020-2021年度共同利用研究

Quantum Spin Fluctuations and Hydrogen Bond Network in Natural Mineral Henmilite : Hajime Yamamoto, Terutoshi Sakakura, Harald O. Jeschke, Noriyuki Kabeya, Kanata Hayashi, Yuya Ishikawa, Yutaka Fujii, Shunji Kishimoto, Hajime Sagayama, Masaki Azuma, Kei Shigematsu, Akira Ochiai, Yukio Noda, and Hiroyuki Kimura ; Physical Review Materials

Crystal Structures and Electronic States of High-Pressure Synthesized (1-x)PbVO₃-xBiCrO₃ Solid Solutions : Hajime Yamamoto, Haruna Aizawa, Ikuya Yamada, Kaoru Toda, Atsushi Tanaka, Masaki Azuma, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, and Hiroyuki Kimura ; Journal of Asian Ceramic Societies

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, and Hiroyuki Kimura ; Applied Physics Letters

Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in $(1-x)\text{PbVO}_3\text{-}x\text{BiCoO}_3$ Solid Solutions : Hajime Yamamoto, Kaoru Toda, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Ikuya Yamada, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Hajime Sagayama, Masaichiro Mizumaki, Kiyofumi Nitta, and Hiroyuki Kimura ; Chemistry of Materials

◆ 静岡大学 脇谷 尚樹、川口 昂彦

2021年度共同利用研究

Spontaneous superlattice formation and electrical properties of Sr-excess SrTiO_3 thin film deposited on $\text{SrTiO}_3(101)$ by dynamic aurora pulsed laser deposition : Takahiko Kawaguchi, Takeshi Kawai, Takuma Hiraiwa, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya ; Journal of Ceramic Society of Japan

As-grown Mn_3CuN thin films with high crystallinity prepared by dynamic aurora pulsed laser deposition : Takahiko Kawaguchi, Jumpei Suzuki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya ; Journal of Ceramic Society of Japan

Development of dynamic aurora pulsed laser deposition equipped with reflection high-energy electron diffraction and effects of magnetic fields on room-temperature epitaxial growth of NiO thin film : Takahiko Kawaguchi, Mayu Yoshida, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya ; Journal of Ceramic Society of Japan

Elemental electrical switch enabling phase segregation-free operation : Jiabin Shen, Shujing Jia, Nannan Shi, Qingqin Ge, Tamihito Gotoh, Shilong Lv, Qi Liu, Richard Dronskowski, Stephen R. Elliott, Zhitang Song, Min Zhu ; Science

赤外光熱偏向分光法による相変化メモリ材料の局在準位評価 : 後藤民浩 ; 固体物理

A novel fabrication process of up-scalable microfiber-shaped tendon-like tissue with high cell density for uniformed macroscale assembly : Keisuke Fukada, Koji Tachibana, Yuta Kurashina, Yosuke Kaneko, Tatsuaki Matsumoto, Hiroaki Onoe ; Biotechnology and Bioengineering

Janus hydrogel microbeads for glucose sensing with pH calibration : Maru Ando, Mio Tsuchiya, Shun Itai, Tomomi Murayama, Yuta Kurashina, Yun Jung Heo, Hiroaki Onoe ; Sensors

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, Junya Osaki ; Applied Catalysis B: Environmental

Selective Loading of Platinum Cocatalyst onto Zinc Rhodium Oxide in a Silver-Inserted Heterojunction Overall Water-Splitting Photocatalyst Consisting of Zinc Rhodium Oxide and Bismuth Vanadium Oxide : Hiroshi Irie, Masaomi Yoda, Toshihiro Takashima, Junya Osaki ; Journal of Ceramic Society of Japan

2020-2021年度共同利用研究

Fabrication of tantalum-doped titanium-oxide electron-selective contacts with high passivation quality : Seira Yamaguchi, Hyunju Lee, Atsushi Ogura, Atsushi Masuda, Yoshio Ohshita ; ECS Journal of Solid State Science and Technology

Study on photo-degradation of inverted organic solar cells caused by generation of potential barrier between PEDOT:PSS and PBDB-Ts : Akira Takahara, Masahiro Nakano, Md. Shahiduzzaman, Makoto Karakawa, Tetsuya Taima, Kohshin Takahashi, Hajime Shibata, Atsushi Masuda ; Sustainable Energy & Fuels

Influence of light irradiation on potential-induced degradation for thin-film Si photovoltaic modules : Atsushi Masuda, Yukiko Hara ; ECS Journal of Solid State Science and Technology

Effects of passivation configuration and emitter surface doping concentration on polarization-type potential-induced degradation in n-type crystalline-silicon photovoltaic modules : Seira Yamaguchi, Bas B. Van Aken, Maciej K. Stodolny, Jochen Jochen Löffler, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira ; Solar Energy Materials and Solar Cells

Potential-induced degradation in high-efficiency n-type crystalline-silicon photovoltaic modules: A literature review : Seira Yamaguchi, Bas B. Van Aken, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira ; Solar RRL

Corrosion behavior of solder ribbon caused by acidification inside crystalline Si photovoltaic modules : Taeko Semba, Atsushi Masuda ; Proceedings of 48th IEEE Photovoltaic Specialists Conference

Corrosion behavior of the metallization including ternary glass frits in the high-temperature and high-humidity test : Taeko Semba, Atsushi Masuda ; Proceedings of 38th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition

Influence of light irradiation on the charge-accumulation-type potential-induced degradation of n-type front-emitter crystalline Si photovoltaic modules : Rongrong Zhao, Huynh Thi Cam Tu, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira ; Japanese Journal of Applied Physics

Effect of temperature and pre-annealing on the potential-induced degradation of silicon heterojunction photovoltaic modules : Jiaming Xu, Huynh Thi Cam Tu, Atsushi Masuda, Keisuke Ohdaira ; Japanese Journal of Applied Physics

Non-destructive measurement of acetic acid and its distribution in a photovoltaic module during damp heat testing using pH-sensitive fluorescent dye sensors : Hideaki Nagasaki, Takashi Asaka, Kentaro Iwami, Norihiro Umeda, Chizuko Yamamoto, Yukiko Hara, Atsushi Masuda ; Sensors

Effects of SiNx refractive index and SiO₂ thickness on polarization-type potential-induced degradation in front-emitter n-type crystalline-silicon photovoltaic cell modules : Seira Yamaguchi, Kyotaro Nakamura, Taeko Semba, Keisuke Ohdaira, Kazuhiro Marumoto, Yoshio Ohshita, Atsushi Masuda ; Energy Science & Engineering

◆ 兵庫県立大学 和達 大樹

2021年度共同利用研究

Photoinduced transient states of antiferromagnetic orderings in La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ and SrFeO_{3-δ} thin films observed through time-resolved resonant soft x-ray scattering : Kohei Yamamoto, Tomoyuki Tsuyama, Suguru Ito, Kou Takubo, Iwao Matsuda, Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, Makoto Minohara, Hiroshi Kumigashira, Yuichi Yamasaki, Hironori Nakao, Youichi Murakami, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya and Hiroki Wadati ; New Journal of Physics 24, 043012 (2022)

2020年度共同利用研究

Hard x-ray photoemission study on strain effect in LaNiO₃ thin films : K. Yamagami, K. Ikeda, A. Hariki, Y. Zhang, A. Yasui, Y. Takagi, Y. Hotta, T. Katase, T. Kamiya, and H. Wadati ; Applied Physics Letters 118, 161601 (2021)

◆ 物質理工学院 和田 裕之

2021年度共同利用研究

Optical properties of copper naphthalocyanine nanoparticles prepared by laser ablation in liquid : Keita Omura, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada ; Japanese Journal of Applied Physics

Preparation of Gd₂O₃:Er,Yb nanoparticles by laser ablation in liquid and their optical properties for biomedical application : Yuri Tei, Haohao Wang, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada ; Journal of Laser Micro / Nanoengineering

Preparation copper sulfide nanoparticles by laser ablation in liquid and optical properties : Kazuki Isoda, Ryuga Yanagihara, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada ; IEICE Transactions on Electronics

「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2021-178174
【研究成果(名称)】 スパイキングニューラルネットワークを実行するための装置及び方法、並びに、スパイキングニューロモーフイックシステム
【発明者】 押尾 怜穂, 木村 睦, 張 任遠, 中島 康彦
- 【出願番号】 特願2021-027859
【研究成果(名称)】 制御装置
【発明者】 中島 康彦、木村 睦、張 任遠
- 【出願番号】 17/537217
【研究成果(名称)】 NEURAL NETWORK
【発明者】 Mutsumi KIMURA, Isato OGAWA, Yoshinori MIYAMAE
- 【出願番号】 PCT/JP2018/39111
【研究成果(名称)】 MEMRISTOR AND NEURAL NETWORK USING SAME
【発明者】 Mutsumi Kimura, Sumio Sugisaki, Yoshinori Mlyamae
- 【出願番号】 US11,276,820
【研究成果(名称)】 MEMRISTOR AND NEURAL NETWORK USING SAME
【発明者】 Mutsumi Kimura, Sumio Sugisaki, Yoshinori Mlyamae
- 【出願番号】 16/756,993
【研究成果(名称)】 MEMRISTOR AND NEURAL NETWORK USING SAME
【発明者】 Mutsumi KIMURA

◆ 静岡大学 脇谷 尚樹、川口 昂彦

- 【出願番号】 特願2021-160060
【研究成果(名称)】 固体電解質及びその製造方法、並びに全固体リチウムイオン二次電池
【発明者】 鈴木 久男、脇谷 尚樹、坂元 尚紀、川口 昂彦、大野 智也、平井 慈人
- 【出願番号】 特願2021-162105
【研究成果(名称)】 リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法
【発明者】 鈴木 久男、脇谷 尚樹、坂元 尚紀、川口 昂彦、大野 智也、平井 慈人

フロンティア材料研究所 2021年度共同利用研究報告書

発行日： 2022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