

9:30~11:45 オーラルセッション (A会場)

9:15~9:30 接続テスト

9:30~10:30 座長：青柳 忍 (名古屋市立大学)

OA-I-01 Cu-Pd-Fe 三元合金における CsCl 型規則構造の形成過程

○高橋美和子・宮崎 亮・川崎卓郎・ハルヨ ステファヌス・山田 武
(筑波大数理物質・筑波大応用理工・JAEA J-PARC・総合科学研究機構)

OA-I-02 ホロコーン暗視野法/フーコ法を用いた磁性材料の微細構造解析

○森茂生・大迫明弘・中島宏・石井悠衣・原田研 (阪府大院工・理研CEMS)

OA-I-03 Ba₇Nb₄MoO₂₀系材料の電気伝導と結晶構造

○作田祐一・辻口峰史・安井雄太・藤井孝太郎・村上泰斗・鳥居周輝・神山崇・James R.Hester・八島正知
(東工大・高エネ研・ANSTO)

OA-I-04 200°C以下の低品位廃熱を利用した熱・電場サイクル発電

○原山侑己・國方淳・長谷智美・竹端隆太・山口翔馬・田中裕久・橋本英樹・関野徹・福田竜生・川崎卓郎・金允護・馬場将亮・
武田雅敏・中山忠親
(関西学院大学・大阪大学・産業科学研究所・日本原子力研究開発機構・ダイハツ工業株式会社・長岡技術科学大学)

10:30~10:45 接続テスト

10:45~11:30 座長：森 茂生 (大阪府立大学)

OA-I-05 リラクサー強誘電体の交流電場下時分割単結晶 X 線構造解析

○青柳忍・大沢仁志・杉本邦久 (名市大院・JASRI)

OA-I-06 収束電子回折法を用いたCaTiO₃双晶境界における分極構造の解析

○森川大輔・津田健治 (東北大多元研・東北大学際研)

OA-I-07 Crystal structures of novel salt of carvedilol with DL mandelic acid and Terephthalic acid

○Majid I. Tamboli・Yohei Utsumi・Takayuki Furuishi・Kaori Fukuzawa・Etuso Yonemochi
(School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Hoshi University)

OA-I-01

Cu-Pd-Fe 三元合金における CsCl 型規則構造の形成過程

¹○高橋美和子、²宮崎亮、³川崎卓郎、³ハルヨ ステファヌス、⁴山田 武
(¹筑波大学数理物質、²筑波大学理工、³JAEA J-PARC、⁴総合科学研究機構)

Cu-Pd 合金は fcc を基本格子とする固溶合金であるが、Cu 高濃度領域で Cu₃Au 型、Cu₃Au 型由来の低次元長周期構造、および CsCl 型と組成によって様々な規則格子を形成し、その相図は複雑である。特に Pd 濃度 $x_{Pd}=40(\text{at}\%)$ 近傍で生じる fcc の不規則相 (α 相)と bcc を基本格子とする CsCl 型構造の規則相 (β 相)間の規則・不規則相転移は、原子の配列変化のみならず格子そのものの大きな変形を伴う特異な相転移である。また $x_{Pd}=40$ は α - β 相転移の転移温度 T_c が最大となる組成であるが、これは CsCl 型構造が最も安定とされる 1:1 組成から Cu 組成側に大きくずれた濃度である。 α - β 相転移については数多くの研究報告があるが、未だそのメカニズムは明確では無い。本研究では高温相に fcc 構造、低温相に bcc 構造を有する Fe に着目し、Cu-Pd 合金に Fe を低濃度で固溶させた Cu-Pd-Fe 合金について、Fe が相転移現象にどのような影響を与えるかを中性子回折測定により調べた。

図 1 に J-PARC・MLF の BL19 に設置された工学材料回折装置「匠」を用いた高温 in-situ 測定の結果を $x_{Pd}=40$ の組成に近い $\text{Cu}_{57}\text{Pd}_{38}\text{Fe}_5$ について示す。 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移は Cu-Pd 二元合金の相境界温度 T_{c0} より高温側の広い温度領域 $T_{c1} \sim T_{c2}$ で起き、この温度領域で β 相が常に α 相と共存していることを示している。同時に示した DTA 曲線もブロードな吸熱過程を示しており、Fe 原子が α 相中の β 相領域を保持する効果があることを示唆している。

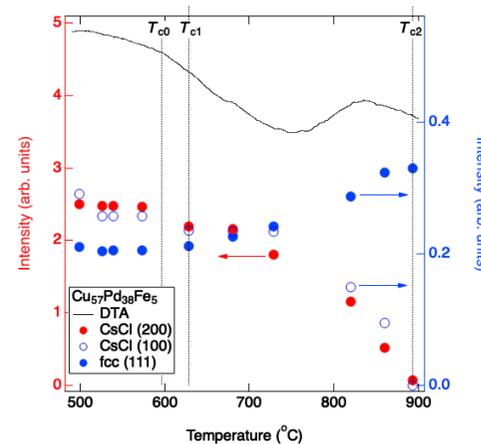


図 1: $\text{Cu}_{57}\text{Pd}_{38}\text{Fe}_5$ における CsCl 型構造および fcc 構造からの反射強度の温度依存性。DTA 曲線も同時に示す。

OA-I-02

ホロコーン暗視野法/フーコ法を用いた磁性材料の微細構造解析

○森茂生¹、大迫明弘¹、中島宏¹、石井悠衣¹、原田研^{1,2}
(¹大阪府立大学、²理研 CEMS))

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた機能性材料の微細構造解析は、電子回折法、明/暗視野法、高分解能 TEM 法や STEM 法など様々な観察手法が用いられている。本講演では、小角電子回折法およびホロコーン照明を用いたホロコーン暗視野法/フーコ法^{1,2}を用いた磁性材料の微細構造解析について報告する。

図 1 に巨大磁歪材料 FeGa 合金のホロコーン・フーコ像((a),(b))と小角電子回折図形((b) (d))を示す。また、(b),(d)中の赤点線はホロコーン・フーコ像を撮影する際に用いた絞り位置を示している。ホロコーン・フーコ像では、ローレンツ像(フレネル像)と異なり正焦点位置で磁区や磁壁を同時に観察することができる利点がある。講演では、ホロコーン暗視野法/フーコ法を用いて FeGa 合金や非晶質軟磁性材料の微細構造解析を行った結果について報告する。

[1] K. Harada *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **12**, 042003 (2019).

[2] S.Mori *et al.*, *Microscopy* (in press).

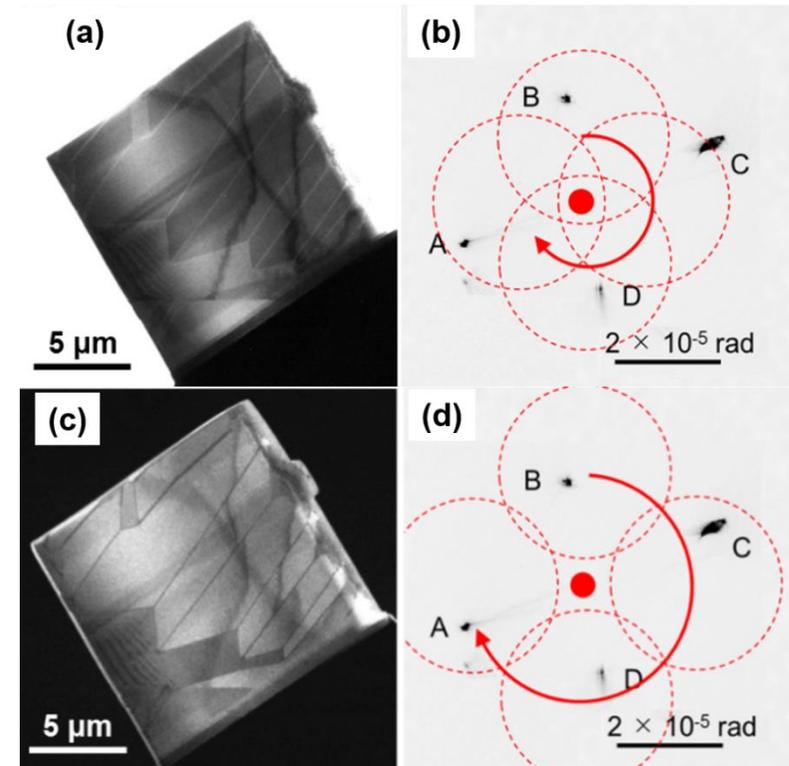


図 1. FeGa 合金のホロコーン・フーコ像((a), (c))と小角電子回折図形((b) (d)). (a) 明視野像, (c)暗視野像, (b) (d)中の赤点線は用いた絞り位置を示している。

Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の電気伝導と結晶構造

○作田祐一¹、辻口峰史¹、安井雄太¹、藤井孝太郎¹、
村上泰斗¹、鳥居周輝²、神山崇²、James R. Hester³、
八島正知¹ (¹東工大理・²高エネ研・³ANSTO)

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池等へ応用され、性能の向上にはより高い酸化物イオン伝導度を持つ物質を発見することが重要である。酸化物イオン伝導度は結晶構造と密接な関係があり、高い酸化物イオン伝導度を持つ構造として<111>層状ペロブスカイト構造が挙げられる^{[1][2]}。本研究では高いイオン伝導度を持つことが報告されている Ba₇Nb₄MoO₂₀ に注目した^[3]。Ba₇Nb₄MoO₂₀ における Nb の一部を価数の大きいカチオン *M* で置換しイオン伝導度の向上を狙い、さらに向上した伝導度の要因を結晶構造解析から調べた。

化合物 Ba₇Nb_{4-x}M_xMoO_{20+x/2} を固相反応法で合成した。合成した化合物について、XRD 測定によりサンプルの合成を確認した後、全電気伝導度とバルク伝導度を測定した。カチオン置換量 *x* の値を 0→0.1→0.2 と増加させると伝導度が増加し、*x* = 0.2 の Ba₇Nb_{3.8}M_{0.2}MoO_{20.1} は実用材料の YSZ (Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.93}) より 300°C で約 200 倍高いバルク伝導度を持つことを発見した。さらに、Ba₇Nb_{3.8}M_{0.2}MoO_{20.1} の酸化物イオン輸率は 600°C 以上で 1 に近かった。Ba₇Nb_{4-x}M_xMoO_{20+x/2} (*x* = 0, 0.1, 0.2) について、Echidna (ANSTO), SuperHRPD (J-PARC) で高温中性子回折測定を行い、測定データをリートベルト解析 (RIETAN-FP, Z-code) によって結晶構造解析を行った。解

析の結果、800°C において *ab* 面上での格子間酸素 O5 の占有率に変化が見られた。*x* の値が 0→0.1→0.2 と増加すると、O5 の占有率は 0.037(2)→0.053(1)→0.071(15) と増加していることが

分かった。*x* の値の増加に伴って、伝導度の向上と格子間酸素 O5 の増加が確認されたことから、伝導度と占有率との関係性が明らかになった。さらに、結合原子価法 (BVE 法) に基づいて酸化物イオンの拡散経路を計算したところ、*ab* 面上での二次元的拡散をしていると分かった。

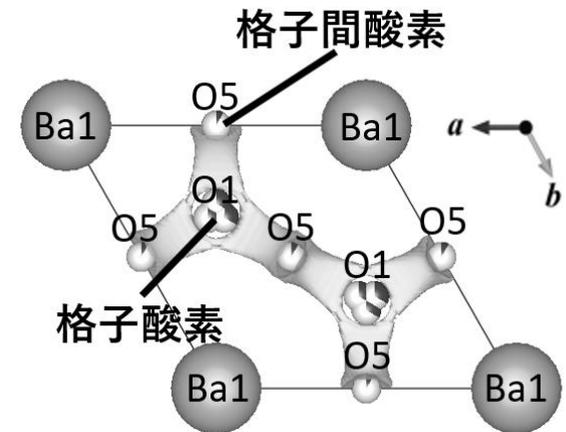


図1. Ba₇Nb_{3.8}M_{0.2}MoO_{20.1} の *ab* 面上での酸化物イオンのエネルギー一等値面 (2.0 eV)

- [1] M. Yashima, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 13910-13916.
[2] S. Fop, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 16764-16769.
[3] S. Fop, *et al.*, *Nat. Mater.*, **2020**, doi:10.1038/s41563-020-0629-4

OA-I-04

200°C以下の低品位廃熱を利用した熱・電場サイクル発電

○原山侑己、國方淳、長谷智美、竹端隆太、山口翔馬、田中裕久（関西学院大学）
橋本英樹、関野徹（大阪大学・産業科学研究所）
福田竜生、川崎卓郎（日本原子力研究開発機構）、金允護（ダイハツ工業株式会社）
馬場将亮、武田雅敏、中山忠親（長岡技術科学大学）

日本で発生する廃熱エネルギーの量は、「1兆 kWh/年」に達し、これは日本の年間総発電量に相当する。省エネルギー低炭素社会を実現する1つの試みとして廃熱エネルギーを回生し有効活用することが期待されている。これまで私たちは強誘電体のPZTセラミックスソフト材を用いて自動車廃熱からの温度変化発電を先行研究してきた。

今回さらに広範囲での応用を目指し、非鉛系の材料開発に取り組み、BT系の材料開発を進めている。

自動化技術の発展に伴いスマートファクトリーの実現が注目されており、本研究では、コンプレッサーの排熱や温熱排水など工場内で発生する様々な排熱から発電することを目標としている。

これら工場内の排熱は、一般的には200°C以下で温度変動のある質の悪い熱源である。私たちは焦電効果を用

いた新規熱・電場サイクルによる高効率発電システムをもとに低品位の廃熱からの高効率電力変換を目指す。

ここでは、200°C以下での熱・電場サイクル発電におけるPZTならびにBT系での温度変化の周波数や ΔT 条件の発電量への依存性について報告する。

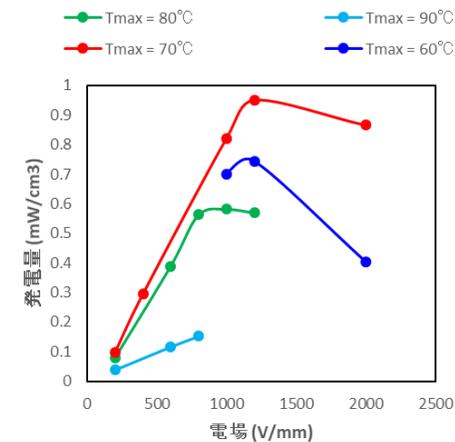


図1. BCZTセラミックスにおける発電評価
(温度変化サイクル条件 $f = 0.1\text{Hz}$, $\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

リラクサー強誘電体の交流電場下時分割単結晶 X 線構造解析

○青柳忍¹、大沢仁志²、杉本邦久²
(¹名市大院、²JASRI)

リラクサー強誘電体は、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に代表される複合ペロブスカイト型化合物であり、その巨大な誘電率と巨大な圧電定数から、コンデンサー、振動子、アクチュエータなどの実用材料として広く産業応用されている。リラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答現象を構造ダイナミクスの観点から理解することを目的として、本研究では短パルス放射光を用いた交流電場下の時分割 X 線回折実験を行う。これまでに $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -4.5% PbTiO_3 (PZN-4.5PT) に対して、交流電場下の時分割 X 線回折実験を実施し、圧電変形および分極反転に伴う格子定数、複数サイトを占有する Pb 原子の席占有率、強誘電ドメインの体積比などの時間変化を追跡することに成功している。¹⁾ 今回、類似のリラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -30% PbTiO_3 (PMN-30PT) に対して、同様の交流電場下時分割 X 線回折実験を実施したので、その結果を報告する。

交流電場下時分割 X 線回折実験は SPring-8 BL02B1 で行なった。厚さ 0.1 mm 以下の単結晶試料に 2.6 kHz の正弦波および方形波交流電場を印加すると共に、それと同期した短パルス X 線を照射し、X 線回折パターンを湾曲イメージングプレートカメラで測定した。鉛原子による吸収効果を軽減するため、波長 0.3 Å の高エネルギー X 線を用いた。短パルス X 線に対する交流電場の遅延時間を変えることで、交流電場下の X 線回折パターンの時間変化を追跡した。PZN-4.5PT の場合と類似の圧電変形および分極反転に伴う格子定数の時間変化が観測されたが、方形波交流電場下の測定では、分極反転直後に格子振動する様子が観測された。この現象は PZN-4.5PT では観測されていない。得られた実験および解析結果から、PZN-4.5PT と PMN-30PT の交流電場下の構造ダイナミクスの相違点を議論する。

1) S. Aoyagi, *et al.*: *Phys. Rev. B.* **101**, 064104 (2020).

収束電子回折法を用いた CaTiO_3 双晶境界における分極構造の解析

○森川 大輔^A、津田 健治^B
 (東北大多元研^A、東北大学際研^B)

結晶のドメイン境界や粒界では、バルクとは異なる物性を示す場合があります。ドメインエンジニアリングとして研究されている。本研究では、界面特有の物性の一例として、 CaTiO_3 の双晶境界に着目した。 CaTiO_3 はバルクでは中心対称のある構造（空間群 $Pbnm$ (no. 62)）を持つが、双晶境界でのみ Ti の変位[1]や中心対称性の破れ[2]が報告されている。今回われわれは、ナノサイズの電子プローブを用いる収束電子回折（Convergent-beam Electron Diffraction: CBED）法を適用してこの界面誘起分極構造の解析を試みた。

図 1 に(a)界面直上および(b)界面近傍のバルク構造から得た[001]入射 CBED 図形を示す。(b)では空間群 $Pbnm$ から期待される2種類の鏡映対称と2回回転対称が見られる。これに対し(a)では双晶境界に平行な鏡映対称のみが観察された。この鏡映対称はバルクでは存在しない対称要素であり、双晶境界上で中心対称が破れていることを示している。試料上のビームスキャン

と組み合わせたデータから、この双晶界面が 1~2nm の幅を持つことが分かった。界面構造のモデルを構築し、CBED 法を用いて原子位置や結晶構造因子の精密化を行った結果について報告する。

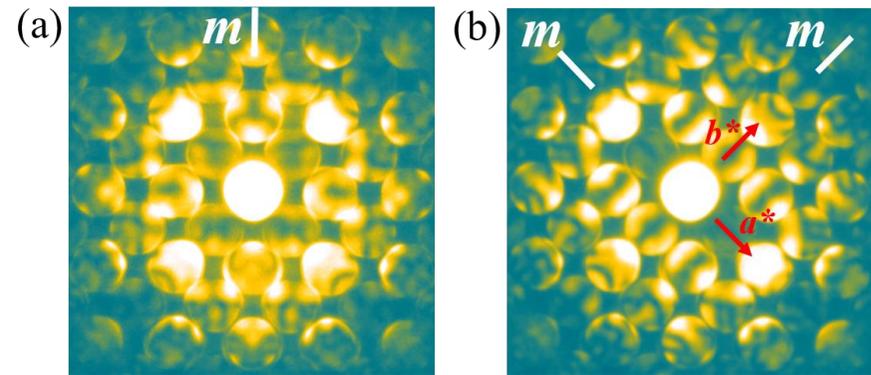


図 1. (a)双晶界面直上および(b)界面近傍のバルク構造から得た[001]入射 CBED 図形。

[1] S. Van Aert *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 523 (2012).

[2] H. Yokota *et al.*, *Phys. Rev.*, **B89**, 144109 (2014).

OA-I-07

Crystal structures of novel salt of carvedilol with DL-mandelic acid and Terephthalic acid

○Majid I. Tamboli, Yohei Utsumi, Takayuki Furuishi,
Kaori Fukuzawa, Etuso Yonemochi

(School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Hoshi University)

A novel salt of carvedilol (CVD), an anti-hypertensive drug, with DL-mandelic acid (DL-MA) and terephthalic acid (TPA) were crystallized from ethanol and characterized by X-ray single-crystal diffraction, revealing salt formation by transfer of an acidic proton from the COOH group of (DL-MA) and (TPA) to aliphatic secondary amino NH group of CVD. (CVD_DL-MA) and (CVD_TPA) salt crystallized triclinic crystal system with a P-1 space group. In the asymmetric unit of (CVD_DL-MA) salt contained one protonated CVD and one MA anion and linked through charge assisted N–H \cdots O strong hydrogen bond and in a ratio of 1:1. Whereas in the asymmetric unit of (CVD_TPA) salt contained one protonated CVD and half TPA anion and one ethanol molecules revealing it to be solvated salt and linked through charge assisted N–H \cdots O strong hydrogen bond and in a ratio of 1:0.5:1. The

thermal, spectroscopic, and powder X-ray diffraction properties of the (CVD_DL-MA) and (CVD_TPA) salt differed from CVD alone.

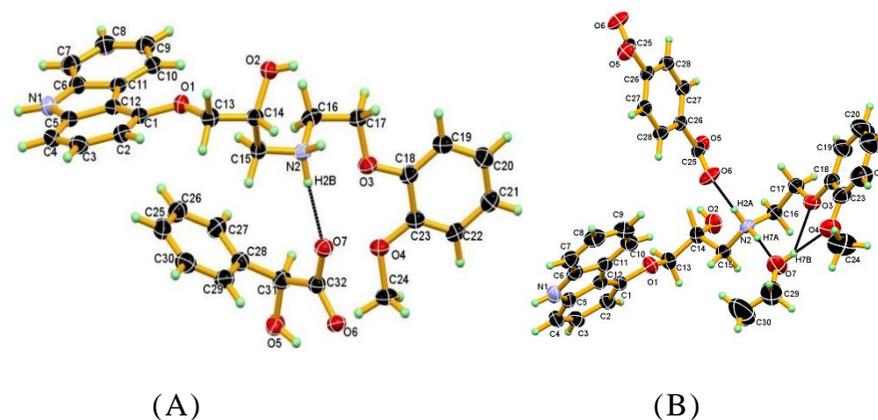


Figure 1. ORTEP drawing of (A) CVD_DL-MA salt and (B) CVD_TPA salt at 50% probability level showing linking of salt pair through strong N–H \cdots O⁻Hydrogen.