

### IX-3 強相関物性グループ

教授		守友 浩	
講師		東山和幸	
助教		小林 航	(H22.9 -)
助教		丹羽秀治	(H27.8 -)
大学院生	D2	福住勇矢	
	D1	福住勇矢	
	M2	岡崎慶彦	
	M1	守屋利治	
	M1	岩泉瑞樹	
卒業研究生	M1	藤原祐介	
		菅野友嗣	
		平野一馬	
事務員		木村京子	(H26.5 -)

**【1】 ポリチオフェンキャスト膜の高速放電[1] 守友、菅野(B4)、福住(D2)、岩泉(M1)、安田(NIMS)**

典型的なポリチオフェンである P3HT が、リチウムイオン電池の正極として高速放電を示すことを見出した。詳細なインピーダンス解析により、この高速放電の要因が電気二重層の形成にあるとした。

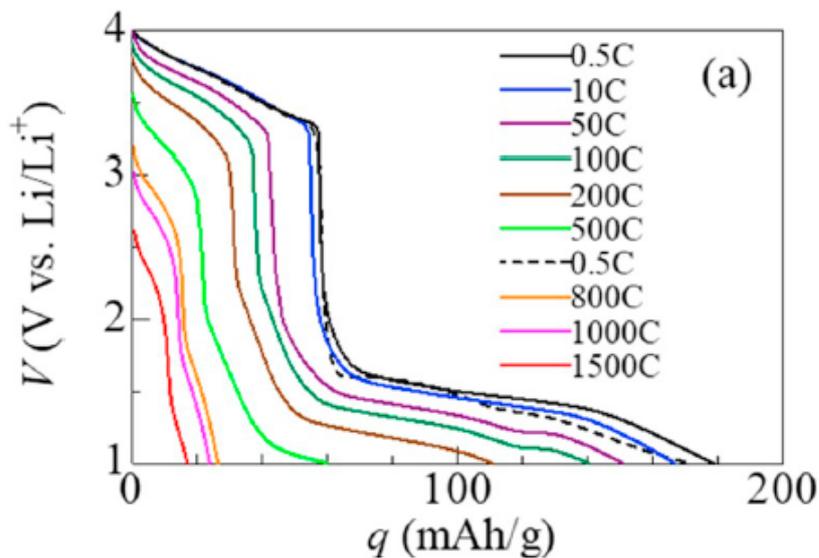


図1 P3HT キャスト膜の高速放電

**【2】 アルカリ金属の起電力の温度係数 ( $\alpha$ ) [2] 福住(D2) 日沼(千葉大)、守友**

アルカリ金属の  $\alpha$  の電解液依存性を調べた。熱力学的には、 $\alpha$  は還元状態と酸化状態のエントロピーの差 ( $\Delta S$ ) を素電荷で除したものに等しい。 $\Delta S$  は固体成分と電解液成分に分けることができる。固体成分はアルカリ金属のエントロピー ( $S$ ) に等しいとして、電解液成分を評価した。

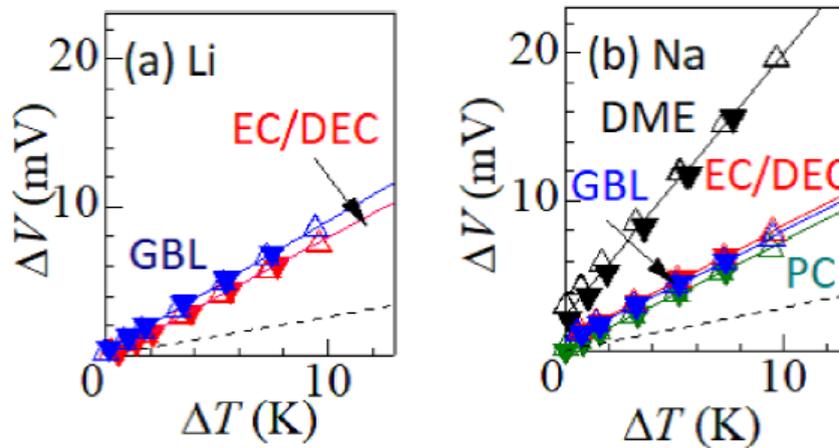


図2 (a)Li および(b)Na の  $\alpha$

【3】  $\text{LiFePO}_4$  の  $\alpha$  [3 福住 (D2) 日沼 (千葉大)、守友

典型的な電池材料である  $\text{LiFePO}_4$  の  $\alpha$  を Li 濃度 ( $x$ ) の関数として調べた。 $\alpha$  は  $x$  に依存せず一定 ( $=0.9\text{mV/K}$ ) であった。これは、 $\text{LiFePO}_4$  が相分離 [ $\text{Li}_x\text{FePO}_4 \rightarrow x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$ ] を示すためである。第一電離計算で  $\Delta S$  の固体成分を評価し、実験結果を定量的に説明した。

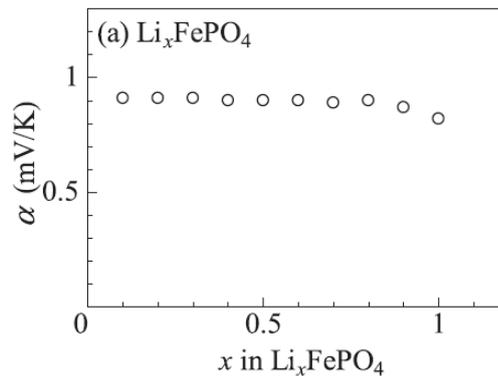


図3  $\text{LiFePO}_4$  の  $\alpha$  の Li 濃度依存性

【4】 プルシャンブルー類似体の  $\alpha$  [4 岩泉 (M1)、藤原 (M1)、福住 (D2)、守友

プルシャンブルー類似体の  $\alpha$  を系統的に調べた。その結果、 $\alpha$  は酸化還元サイトの金属種と強い相関を示すことが分かった。酸化還元サイトが Co である化合物では  $\alpha$  は大きく、酸化還元サイトが Fe である化合物では  $\alpha$  は小さい。3d 電子の配置エントロピーの差で、この結果を定性的に説明した。この知見は、巨大  $|\alpha|$  物質の設計指針となる。

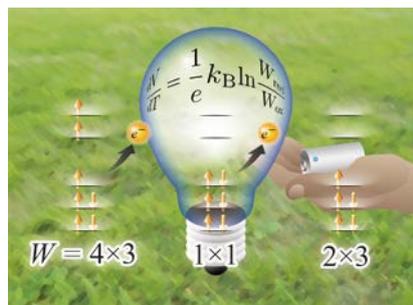


図4 d 電子の配置エントロピー

【5】 三次電池の熱効率の増大 [5] 福住 (D2)、天羽 (終了)、小林、丹羽、守友

我々は、昨年度、 $\alpha$ の異なる二種類のコバルトプルシャンプルー類似体を配置した三次電池を作成し、295K と 323K の温度サイクルで熱効率 1%を報告した。熱効率のさらなり上昇を目指して、コバルトプルシャンプルー類似体をマンガントプルシャンプルー類似体に置換した三次電池を作製した。286K と 313K の温度サイクルで、熱効率 2.3%を得た、

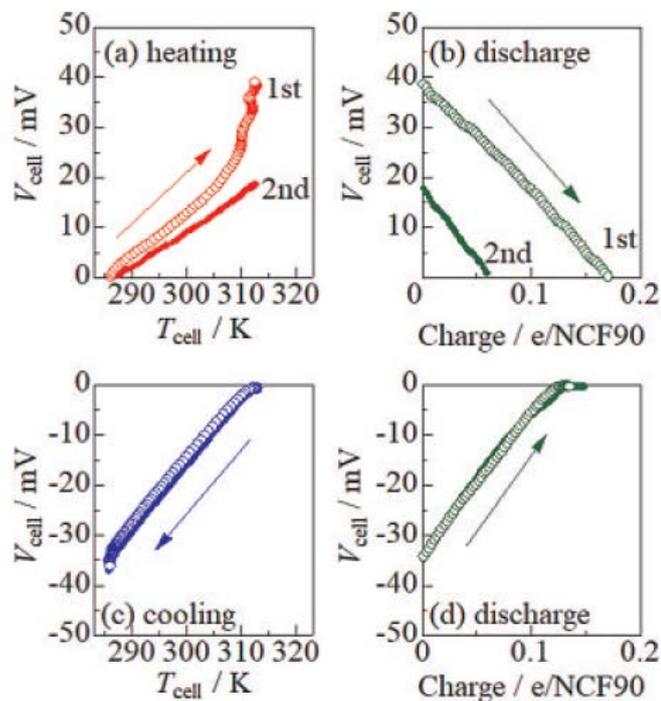


図 5 NMF83/NCF90 三次電池の熱サイクル

【6】 三次電池の取り出し電荷量 [6] 柴田 (群馬高専)、福住 (D2)、小林、守友

三次電池の熱効率は、(熱的に誘起された起電力)  $\times$  (取り出し電荷量)、で与えられる。取り出し電荷量は、正極と負極の電位曲線の傾きから幾何学的に評価できる。実験的に得られる取り出し電荷量と計算値との間に強い相関があることを確認した。

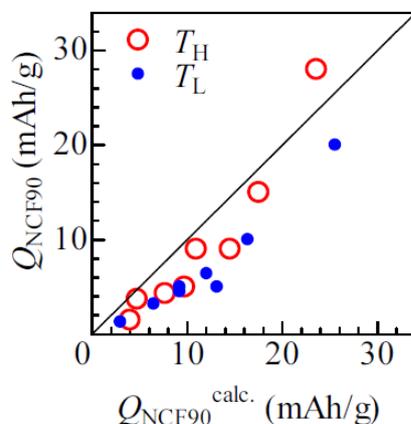


図 6 NCF71/NCF90 三次電池の取り出し電荷量 ( $Q_{\text{NCF90}}$ ) と計算値 ( $Q_{\text{NCF90}}^{\text{calc.}}$ )

**【7】 NaCoO<sub>2</sub>の酸化プロセス[7] 丹羽、東山、天羽（終了）、小林、守友**

典型的なナトリウムイオン電池材料である NaCoO<sub>2</sub> の酸化プロセスを、CoL 端吸収スペクトルで調べた。ナトリウムを抜く（酸化すると）、プリエッジ領域に新たな吸収帯（A）が観測される。第一原理計算により、A 吸収帯が Co3d と O2p が強く構成した状態に起因することが明らかとなった。つまり、電子は遷移金属だけからでなく、酸素からも抜けるのである。

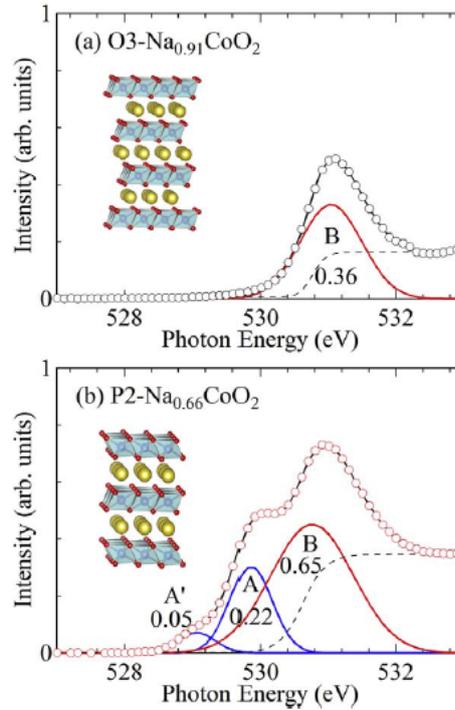


図 7 (a) Na<sub>0.91</sub>CoO<sub>2</sub> および (b) Na<sub>0.66</sub>CoO<sub>2</sub> の CoL 端吸収スペクトル。

**【8】 高分解 X 線吸収分光による層状酸化物の電子状態の研究[8] 丹羽、東山、天羽（終了）、小林、石井（JASRI）、守友**

高分解 X 線吸収分光を、3d 金属を含む電池材料に応用した。Na<sub>0.91</sub>CoO<sub>2</sub> では、プリエッジ領域に新たな吸収帯が観測された。第一原理計算により、この吸収帯を Co3d/4p 状態への遷移と帰属した。

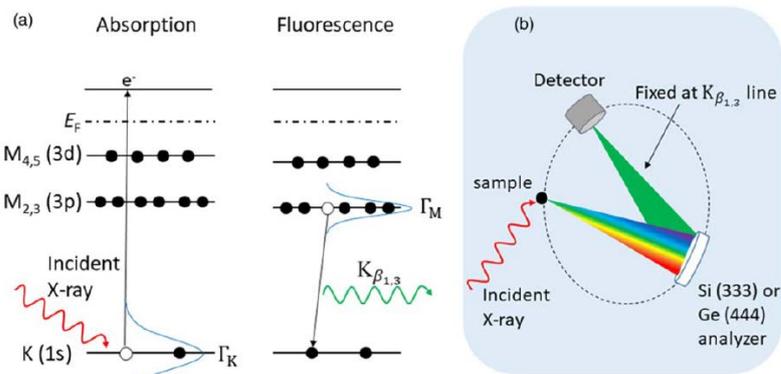


図 8 (a)通常の X 線吸収分光と高分解 X 線吸収分光(b)高分解 X 線吸収分光の実験配置

<論文>

1. Y. Moritomo, T. Sugano, Y. Fukuzumi, H. Iwaizumi, and T. Yasuda, "Rapid discharge process of polythiophene cast film as cathode material", J. Electroanal. Chem, 839 (2019) 201-213.
2. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, "Thermal coefficient of redox potential of alkali metal", J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 055001 (2018)
3. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, "Temperature coefficient of redox potential of  $\text{LiFePO}_4$ ", AIP Adv., **8**, 065021 (2018).
4. H. Iwaizumi, Y. Fujiwara, Y. Fukuzumi and Y. Moritomo, "The effect of 3d-electron configuration entropy on the temperature coefficient of redox potential in  $\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z$  Prussian blue analogues", Dalton Trans. 48 (2019) 1964 - 1968.
5. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, "Prussian blue analogues as promising thermal power generation materials", Energy Technology, 6 (2018) 1 - 7.
6. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Thermal efficiency of a thermocell made of Prussian blue analogues", Sci. Reps. 8 (2018) 14784.
7. H. Niwa, K. Higashiyama, K. Amaha, W. Kobayashi, Y. Moritomo, Electronic states in oxidized  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation J. Power Source, (2018), 384, 156-158
8. H. Niwa; K. Higashiyama; K. Amaha; W. Kobayashi, K. Ishii; Y. Moritomo, "High energy-resolved XANES of layered oxides for sodium-ion battery" Appl. Phys. Express, 12 (2019) 052005.

<著書>

1. 守友 浩、「電気化学・インピーダンス測定の実験手法と事例集」、技術情報協会 (P201-P206 を担当)
2. 守友 浩、「二次電池を転用した未利用熱エネルギーの電力変換」、OHM 37 (2018) 、(P34 -P37 を担当)

<学位論文>

3. 修士論文 岡崎慶彦、「コインセル型熱発電セルの試作と評価

<講演>

1. 小林 航「層状酸化物の熱膨張」、TREMS 全体ミーティング@筑波、2018/6/19
2. 小林航、「ナノテクを駆使した二次電池研究の新展開」Nanotech CUPAL 若手研究者による研究講演会@矢崎総業(株)技術研究所、2018/7/30
3. (invited) 守友 浩、「温度変化を電気エネルギーに変換する技術」、時代を刷新する会@参議院議員会館、2018/9/4

4. 守屋 利昭、丹羽 秀治、守友 浩、「 $03\text{-NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x \leq 0.05$ ) の Fe-M 結合長の  $x$  依存性」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18
5. 丹羽 秀治、東山 和幸、天羽 薫、小林 航、守友 浩、「軟 X 線吸収分光と第一原理計算による  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の酸素 p 軌道ホール観察」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18
6. 福住 勇矢、日沼 洋陽、守友 浩、「 $\text{LiFePO}_4$  における酸化還元電位の温度係数」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
7. 柴田 恭幸、福住 勇矢、守友 浩、「プルシャンブルー類似体を用いた二次電池構造型熱発電セルの熱効率」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
8. 岩泉 滉樹、藤原 祐介、福住 勇矢、守友 浩、「Co-Mn プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
9. (invited) 福住勇矢、「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ので起電力の温度係数の  $x$  依存性」、第一回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/11/26
10. (invited) 守友 浩、「エントロピーの視点からの熱発電セルの物質探索」、第一回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/11/26
11. (invited) 守友 浩、「熱発電セルと材料の要求仕様」、第二回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/12/10
12. (invited) 丹羽秀治、「軟 X 線吸収分光法による  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の酸素正孔観察」、第二回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/12/2
13. 守友 浩、「三次電池によるエネルギーハーベスト」 TREMS シンポジウム@筑波大、2019/1/12
14. (招待) 守友 浩、「配位分子を用いた二次電池材料とエネルギーハーベストへの展開」、第 36 回無機材料に関する最近の研究発表会@ 住友会館、2019/1/28
15. 守友 浩、菅野友嗣、福住勇矢、安田剛「高分子材料の電気化学特性」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
16. 岩泉滉樹、菅野友嗣、安田剛、下位幸弘、小林航、守友 浩「高分子材料の酸化還元ポテンシャルの温度係数」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
17. 福住勇矢、日沼洋陽、守友 浩「 $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  における酸化還元電位の温度係数の  $x$  依存性」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
18. 柴田 恭幸、高原 泉、福住勇矢、守友 浩「 $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  における酸化還元電位の温度係数の  $x$  依存性」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
19. (招待) 守友 浩、「電気エネルギーを活用したエネルギーハーベスト」第一回筑波大学技術交流会@筑波大学、2018/3/
20. (招待) 守友 浩、「電気エネルギーを活用したエネルギーハーベスト」EHC 総会@理科大学、2018/3/12

<特許出願>

1. 守友 浩、柴田恭幸、特願 2018-234227「熱発電素子」筑波大学、群馬高専、2018/12/14

<特許取得>

<外部資金>

1. 科研費・基盤 A 平成 29 年度～32 年度「イオン注入に伴い局所構造をその構造発展の解

- 明」(代表:守友 浩):研究費 910 万(+180 万繰り越し)
2. TIA 架け橋 平成 30 年度「モバイル発電機の科学基盤の構築と高効率化」(代表:守友 浩):経 750 万円
  3. TIA 架け橋 平成 30 年度「放射光 X 線解析に基づく革新的クリーンエネルギー材料の設計へ向けた調査研究」(筑波大学機関代表:丹羽秀治)、; 経費 10 万円
  4. プレ戦略「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」(代表者:守友 浩):経費 100 万
  5. 共同研究 平成 30 年度~33 年度「三次電池の実装」(株)フォーカスシステムズ 1,820 万
  6. 寄附金 平成 30 年度~33 年度「三次電池の実装を目指して」(株)フォーカスシステムズ 1,000 万

<その他>

1. 日刊工業「温度変化で熱発電」2018.6.6

<受賞>



試作セル(守友筑波大教授提供)

## 温度変化で熱発電

### 未利用工ネ I o T 向け利用期待 電力変換

筑波大が新技術

筑波大学エネルギー物質科学研究センターの守友浩教授は、機器廃熱や体温、昼夜の気温差といった周囲の温度変化を電気エネルギーに変換する熱発電技術を開発した。デバイス全体を温めたり冷やしたりすることで充電され、電力を取り出せる。環境中の未利用熱エネルギーを電力変換でき、I o T (モノのインターネット) センサーやウェアラブル(装着可能)端末向けで利用が期待される。

顔料の一種である化合物「ブルシヤンブルー」類似体を正極、負極に使う。同化合物の起電力の温度係数が、材料組成により大きく異なる特性を利用する。温度変化により両極間の電圧に差が生まれ、電力を得られる。ブルシヤンブルー類似体は、ジヤングルジムのような骨格を持ち、アルカリ金属イオンをその内部に複数収容できる。イオンを出し入れしても骨格構造が壊れないため放電レートが高く、電流を効果的に取り出せる。

今回、組成の異なる2種類のブルシヤンブルー類似体を各極に使い、イオン電池型の試作セルを作った。28度Cと50度Cの温度サイクルで実験した結果、

産 業 春 秋

多田マホーピン、消費者に、劇り込ん。だナソニック、東リ、ロ▼武田の7兆円を超えI o T 製薬、武田薬品工業と並べると大阪出身 取は、唐突な大ニユ企業と言ふこと以外に、入のようにはみえるも共通点はないようだ。の、水面下では戦略が、いずれもI社提供は着実に進められてい

**Measure with Passion**  
温度を極める

**CHINO 株式会社**

<http://www.chino.co.jp/>

起電力は約30%、熱効率率は約1%で、理想の最大効率を示す「カーブ」の理論効率の11%にあたる。熱電変換の効果は高いといえる。成果はキヤノン財団の研究助成プログラム「産業基盤の創生」によるもの。デバイス全体の温度を変え、起電力を変換するため、生体発電に使える程度の薄層化や小型化も容易だ。

従来の半導体の熱電効果を利用した熱電変換はデバイス内部での温度差が必要で、小型化は難しかった。

【特集】JPCA Showほか  
きょう開催  
12-14日