

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 -)
研究員		長井一郎	(R1.6 -)
大学院生	D3	福住勇矢	
	M2	守屋利治	
	M2	岩泉瑞樹	
	M2	藤原祐介	
	M1	立原弘貴	
	M1	井上 大	(R1.7 -)
卒業研究生		島浦洋介	
		平野一馬	
事務員		木村京子	(R1.10 -)

【1】 相転移を活用した三次電池[1] 柴田（群馬高専）、岩泉（M2）、福住（D3）、守友

「三次電池」は温度変化で充電される第三の電池であり、環境熱を電気エネルギーにお変換するエネルギーハーベストデバイスでもある。三次電池の熱起電力を向上するために、相転移を示す電極材料を配置した三次電池を作成し、その熱サイクルと調べた。三次電池の熱起電力を 120mV まで高めることに成功した。

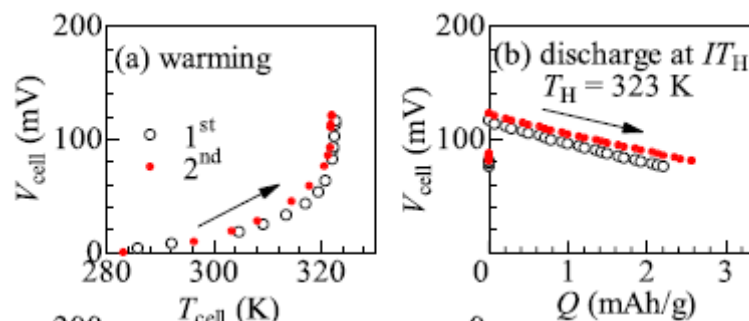


図1 NCF81/NCF90 三次電池の熱サイクル特性：(a)昇温過程、(b)高温での放電過程

【2】 三次電池の熱サイクルのサイクル特性の向上 [2] 高原（群馬高専）、柴田（群馬高専）、福住（D3）、守友

「三次電池」は温度変化で充電される第三の電池であり、環境熱を電気エネルギーにお変換するエネルギーハーベストデバイスでもある。三次電池の熱サイクルのサイクル特性を向上させるために、NCF71 を NNF68 に置換した三次電池を作成し、その熱サイクルと調べた。三次電池のサイクル特性の向上に成功した。

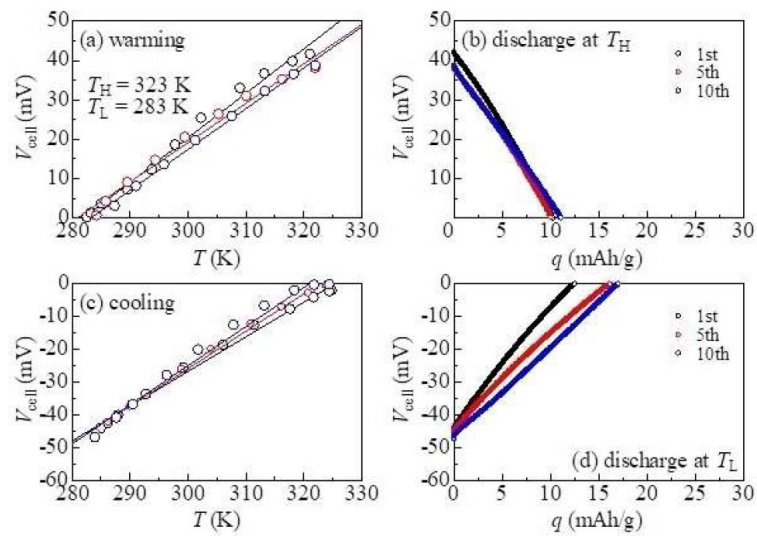


図2 NCF81/NCF90 三次電池の熱サイクルのサイクル特性：(a)昇温過程、(b)高温での放電過程、(c)降温過程、(d)低温での放電過程

【3】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の電気化学ゼーベック係数 (α) の有機溶媒添加効果 [3] 井上 (M1)、福住 (D3)、守友

電気化学ゼーベック係数 (α) は、電気化学を活用した熱電気変換の効率を決定する重要なパラメータである。この係数を微視的に理解するために、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の α の有機溶媒添加効果を系統的に調べた。 α の変化量は、添加した有機溶媒のモル体積にスケールした。これは、有機溶媒がモル体積に比例して酸化還元対周りの水分子が排除されるためと、考えられる。

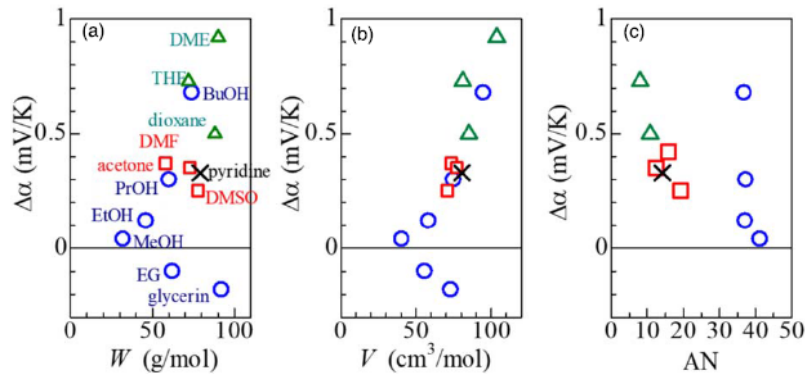


図3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の電気化学ゼーベック係数 (α) の有機溶媒添加効果：(a)分子量依存性、(b)モル体積依存性、(c)アクセプター数依存性

【4】 層状酸化物 Na_xCoO_2 の酸化還元電池の温度係数 (α) [5] 福住 (D3)、日沼 (千葉大)、守友

層状酸化物 Na_xCoO_2 の酸化還元電池の温度係数 (α) を系統的に調べた。 α は x に強く依存することが分かった。 Na の配置エントロピーの効果を取り込むことにより、実験結果の傾向を説明した。

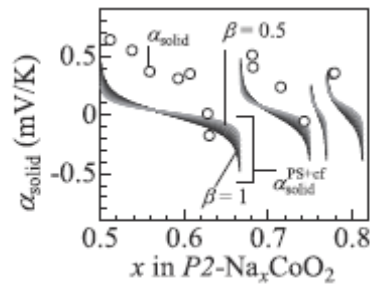


図4 Na_xCoO_2 の酸化還元電位の温度係数 (α) の Na 濃度依存性。曲線は Na の配置エントロピー効果を取り込んだ計算結果。

【5】 高分子材料の α [5] 岩泉 (M2)、藤原 (M2)、福住 (D3)、守友

5種類の高分子材料の α を系統的に調べた。 α は主鎖構造に強く依存し、アリアル基の割合にスケールすることが分かった。この傾向を説明するために、チオフェンとベンゼンに対して、還元に伴う振動エントロピーの変化 (ΔS_{vib}) を評価した。ベンゼンの ΔS_{vib} はチオフェンの ΔS_{vib} より大きく、実験結果と整合した。」

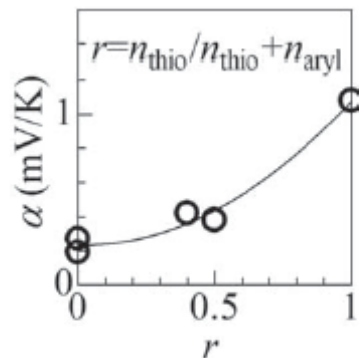


図5 高分子材料の α と主鎖中のチオフェンの割合。曲線は目の子で引いたものである。

【6】 パラジウム(110)表面へのカリウム吸着 [6] 東山

K 吸着にともなう Pd(110)-(1x2)表面再構成を STM、仕事関数測定、密度汎関数理論を用いて調べた。その結果、再構成によって生じた凹みに K 原子が列状に配列することが確かめられた。この原子列モデルは STM 像と仕事関数のカリウム吸着量依存性をよく再現する。

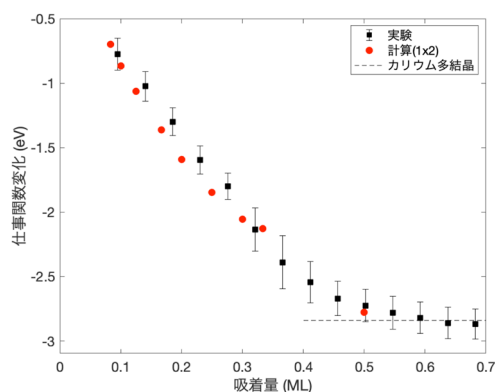


図6 仕事関数の吸着量依存性。黒丸と赤丸は、それぞれ、実験と計算である。

<論文>

1. T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, Y. Moritomo, Energy harvesting thermocell with use of phase transition, *Sci. Reps.* **19**, 1813 (2020).
2. I. Takahara, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Improved Thermal Cyclability of Tertiary Battery Made of Prussian Blue Analogues, *Chem. Select* **4**, 8558 (2019).
3. D. Inoue, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Volume effect of organic solvent on electrochemical Seebeck coefficient of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in water, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 037001 (2020).
4. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, Configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential in $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 065501 (2019).
5. H. Iwaizumi, T. Sugano, T. Yasuda, Y. Shimono, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Vibrational entropy as an indicator of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymers, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 097004 (2019).
6. K. Higashiyama and A. Egami, Atomic-scale structure and work function of the K-adsorbed Pd(110)-(1x2) surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 095503 (2019)
7. X. He, T. Wu, X. Liu, Y. Wang, X. Meng, J. Wu, T. Noda, X. Yang, Y. Moritomo, H. Segawa and L. Han, Highly efficient tin perovskite solar cells achieved in a wide oxygen concentration range, *J. Matter. Chem. A* **8**, 2760 (2020).
8. K. Yamazoe, J. Miyawaki, H. Niwa, A. Nilsson, and Y. Harada, Measurements of Ultrafast Dissociation in Resonant Inelastic X-ray Scattering of Water, *J. Chem. Phys.* **150**, 204201 (2019).
9. D. Asakura, Y. Nanba, E. Hosono, M. Okubo, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, and Y. Harada, Mn 2p resonant x-ray emission clarifies the redox reaction and charge-transfer effects in LiMn_2O_4 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 18363 (2019).
10. D. Asakura, Y. Nanba, M. Okubo, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, M. Oshima, E. Hosono and Y. Harada, Operando soft X-ray emission spectroscopy of Fe_2O_3 anode to observe the conversion reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 26351 (2019).

<著書>

1. 守友 浩「ナトリウム電池の電気化学測定法と測定事例」P201-P206、電気化学・インピーダンス測定の実験データ解析手法と事例集、技術情報協会、552 ページ、ISBN: 978-4-86104-730-5
2. 守友 浩「環境熱で発電する三次電池」(特集 IoT 普及のためには必須技術, エネルギーハーベスティング(環境発電)) O plus E・2019 年 7-8 月号、535 - 540

<学位論文>

1. 修士論文 岩泉 滉樹、「プルシアンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数」
2. 修士論文 守屋 利昭、「プルシアンブルー類似体の *in situ* 赤外吸収分光」

<講演>

1. 丹羽秀治、守屋利昭、守友浩「*in situ* 赤外分光法によるプルシアンブルー類似体の酸化還元反応観察」、電気化学会第 87 回大会、名古屋工業大学、2020/3/17 (講演は中止)
2. 井上 大、福住 勇矢、守友 浩「電気化学ゼーベック係数における有機分子の添加効果」2020 年応用物理学会春季講演会、上智大、2019/3/12 (講演は中止)
3. 柴田 恭幸、岩泉 滉樹、福住 勇、守友 浩「相転移を利用した三次電池」上智大、2020/3/12 (講演は中止)
4. 守屋 利昭、丹羽 秀治、柴田 恭幸、守友 浩「 $\text{Na}_{1.24}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81}$ の *in situ* 赤外吸収」2020 年応用物理学会春季講演会、上智大、2020/3/13 (講演は中止)
5. 丹羽 秀治、守屋 利昭、守友 浩「*in situ* 赤外分光測定による $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ 及び $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}$ の酸化還元反応」2020 年応用物理学会春季講演会、上智大、2020/3/13 (講演は中止)
6. Y, Moritomo "Tertiary battery for thermal energy harvesting", F&R energy, Houston, UAS, 2020/2/17-19
7. 丹羽秀治、東山和幸、天羽薫、小林航、石井賢司、守友浩「ナトリウムイオン電池正極用層状酸化物の高エネルギー分解能蛍光収量 XANES 測定」、第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、ウインクあいち、2020/1/10-12.
8. (招待)守友 浩「熱エネルギーを刈り取る三次電池」第三回プレ戦略研究会、筑波大、2019/12/17
9. (招待)丹羽秀治「高エネルギー分解能 XANES によるナトリウムイオン電池正極用活物質の電子状態測定」第三回プレ戦略研究会、筑波大m2019/12/17
10. Y. Moritomo, Tertiary battery as energy-harvesting device, Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6
11. H. Iwaizumi and Y. Moritomo, 3d-electron configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential of Prussian blue analogues (poster), Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6
12. Y. Fukuzumi, Configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential of $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ (poster), Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6
13. 丹羽秀治、東山和幸、天羽薫、小林航、石井賢司、守友浩「ナトリウムイオン電池正極用活物質の高エネルギー分解能 XANES 測定」、第 2 回日本表面真空学会若手部会研究会・放射光学会若手有志研究会、物質・材料機構 千現地区 研究本館、2019/10/31

14. 小林 航、二次電池型熱セルにおける熱発電、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、静岡県, 2019/8/27

<特許出願>

<特許取得>

<外部資金>

1. 科研費・基盤 A 平成 29 年度～令和 2 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
2. TIA 架け橋、令和元年度「三次電池の実現に向けた材料開発」(代表:守友 浩)研究費 120 万円
3. つくば産学連携プロジェクト 令和元年度「三次電池の実現に向けた材料開発」(代表:守友 浩)研究費 50 万円
4. 村田財団、令和元年度～令和 2 年度「環境熱を刈り取る三次電池の材料開発」(代表:守友 浩)研究費 213 万円
5. 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
6. 共同研究 平成 30 年度～令和 3 年度「三次電池の実装」(株)フォーカスシステムズ 1,820 万

<その他>

<受賞>