

### 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 -)
クロス助教	柴田恭幸(R2.5-R3.3)
学振特別研究員	福住勇矢(R2.10-R3.3)
大学院生	D3 福住勇矢(-R2.10)
	D1 岩泉瑞樹
	M2 井上 大(R1.7 -)
	M2 立原弘貴
	M1 島浦洋介
	M1 Arnold Hendharto
卒業研究生	吉田悠馬
	井上泰斗
	小松俊輝
	猿倉雅都
事務員	木村京子(R1.10 -)

#### 【1】電気化学ゼーベック係数と粘度の相関[2]、井上(M2)、丹羽、仁谷(PF)、守友

電気化学ゼーベック係数 ( $\alpha = dV/dT$ ) は、熱セルの起電力や熱効率を決定する重要なパラメーターである。我々は、最も単純な  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  酸化還元対に着目し、溶媒分子の様々な物理量と  $\alpha$  との相関関係を調べた。その結果、 $\alpha$  は溶媒分子の粘度 ( $\eta$ ) に強く相関することを発見した(図1)。

$\alpha$  は、還元状態のエントロピーと酸化状態のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。 $\alpha$  と  $\eta$  との相関関係は、“分子間相互作用が小さな溶媒分子は、 $\eta$  が小さく、配置エントロピーが大きいこと”に起因している。

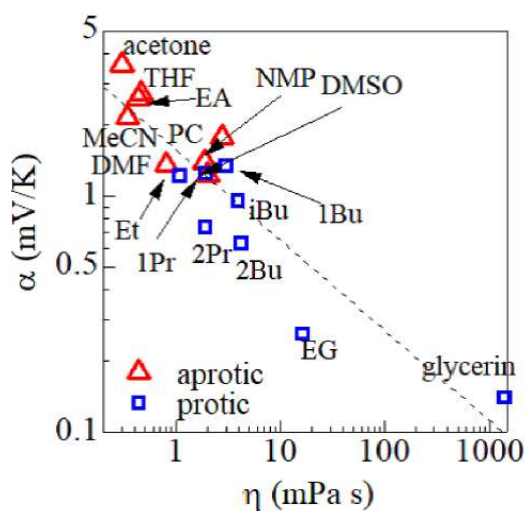


図1 電気化学ゼーベック係数 ( $\alpha$ ) と粘度 ( $\eta$ ) との相関関係

**【2】 共役高分子の酸化還元電位の温度係数の起源[3]、岩泉(D1)、井上(M2)、安田(NIMS)、守友**

「固体材料の酸化還元電位の温度係数( $\alpha$ )は「三次電池」は性能を決定する重要なパラメーターである。共役高分子の $\alpha$ は主鎖骨格に依存して、0.19mV/Kから1.08mV/Kまで大きく変化することが報告されている。共役高分子の $\alpha$ に迫るために、典型的な共役高分子(図2)の $\alpha$ を決定し、モノマー分子の量子化学計算から得られる物理量との相関を調べた。 $\alpha$ は、還元状態のエントロピーと酸化状態のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。

我々は、酸化に伴うマリケン電荷の変化量( $\Delta q$ )に着目した。 $\Delta q$ の大きな原子を活性原子(図2)と呼ぶ。そして、 $\alpha$ が活性原子の数に相関することを見出した。これは、活性原子の周りでは、溶媒分子の配置エントロピーが大きく変化し、大きな $\alpha$ が観測されることを意味する。この仮設が正しいのであれば、我々は量子化学計算により、共役高分子の $\alpha$ を予測することができる。

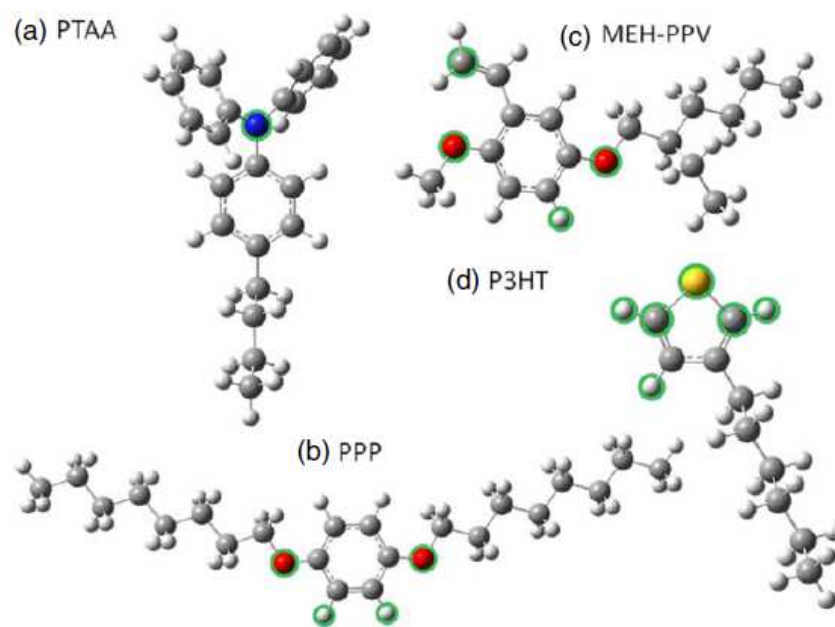


図2 典型的な共役高分子。緑の丸は活性原子を表す。

**【3】  $\text{Na}_{1.96}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$  の構造と相転移[4]、守友、吉田(B4)、岩泉(D1)、井上(M2)、長井、柴田**

プルシアンブルー類似体は、遷移金属と鉄がシアノ基に架橋されジャングルジム様のネットワークを形成する。このネットワーク空隙にゲストである Na と水分子が収容されている。ネットワークのサイズが小さい場合[図3(a)]は、Na は空隙の中心に配置する。ネットワークのサイズが大きくなる[図3(b)]は、Na は四面体位置に配置する。今回は、さらにネットワークの大きな Cd-PBA の構造解析を行った。

リートベルト構想解析の結果、Cd-PBA では、Na は面心位置に配置[図3(c)]することがわかった。この特異な Na サイトのために、温度低下に伴い、Cd-PBA は立方晶一単斜晶構造相転移を示す。この構造相転移の原因は、単斜晶で Na サイトの縮退が溶け、Na サイトの秩

序化が起こるためである。

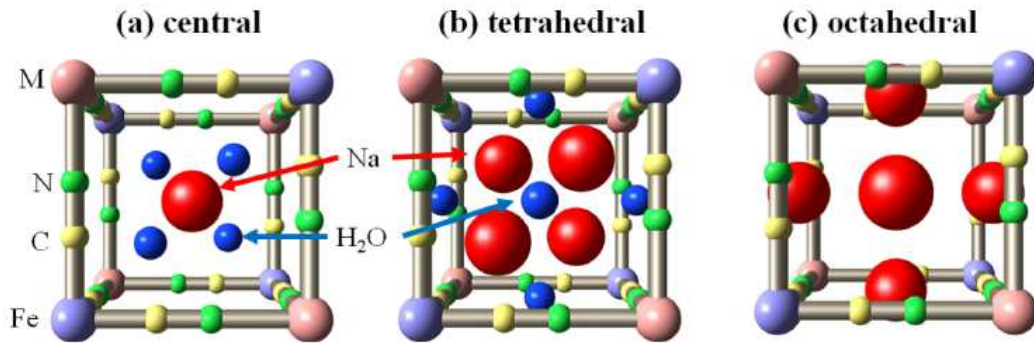


図3 プルシヤンブルー類似体中の Na と水分子の配置。

**【4】 粒子間の構造ゆらぎの評価[5]、長井、安田 (JASRI)、守友**

粉末回折では、各粒子の回折の和を測定している。我々は、高輝度放射光施設の X 線マイクロビームを活用して、粉末試料の各粒子からの回折を分離し、粒子間の構造ゆらぎの評価を試みた。SiN メンブレン上に PBA の粒子を薄く分散[図4(a)]し、X 線マイクロビーム回折を行った。X 線照射効果を防ぐために、X 線マイクロビームをスキャンしながら2次元検出器で1秒ごとデータ取得した。

図4(b)は、回折データの例である。図中の2つの点は、2つの粒子からの(021)回折点である。100 点ほどの回折点を統計処理したところ、粒子間の構造ゆらぎ[(021)面間隔の標準偏差]は 0.003-0.006Å と、極めて小さいことがわかった。

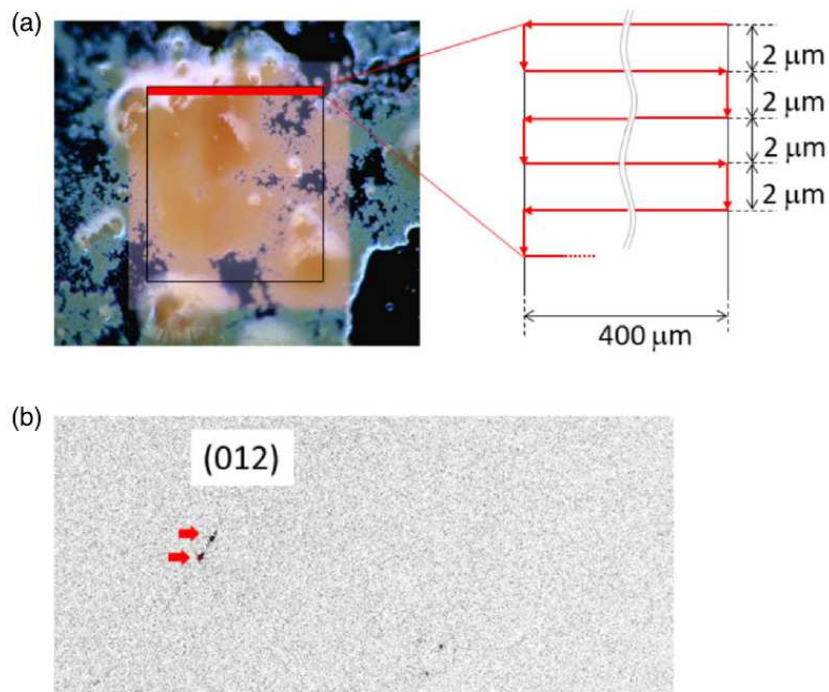


図4:(a)SiN メンブレン上の PBA 粉末。赤線は X マイクロビームのスキャン経路を表す。(b)一粒子回折の例。

- 【5】 振動分光による酸化プロセスの同定[6]、丹羽、守屋 (M2;R1 年度)、柴田、福住(D3)、守友**  
 プルシアンブルー類似体は遷移金属と鉄を内包するため、二段階の酸化プロセスを示す。つまり、遷移金属→鉄、または、鉄→遷移金属である(図5)。我々は、振動分光による酸化プロセスの同定を試みた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中にCN伸縮振動モードのエネルギーはFeの価数と強い相関を持つ。Feが2価であればCN伸縮振動モードのエネルギーは $2135\text{cm}^{-1}$ 以下であり、Feが3価であればエネルギーは $2145\text{cm}^{-1}$ 以上である。したがって、部分酸化を行いFeの価数を調べれば、酸化プロセスを同定できる。

$\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$  ( $y=0.71, 0.81, 0.90$ ) に本手法を適用し、酸化プロセスを同定した。得られた結果は、X線吸収分光の結果と整合した。

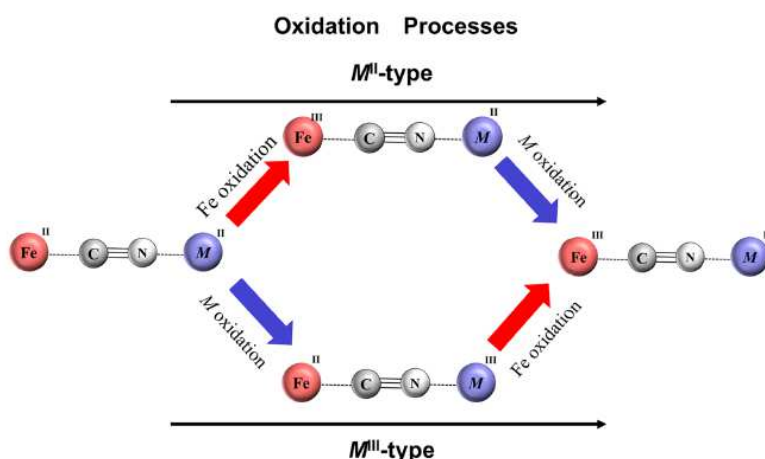


図5:PBAの酸化プロセス。

- 【6】 電気化学プロセスを利用した自己主張/融合型の研究[8] 守屋 (M2;R1 年度)、柴田、福住 (D3)、丹羽、守友**

固溶体の自己主張/融合型の問題は光物性の分野の古典的問題である。固溶体の自己主張/融合型を決めるパラメーターはエネルギー差( $\Delta$ )とバンド幅( $W$ )であり、 $\Delta$ の増大とともに融合型から自己主張型へ変化する。我々は、電気化学プロセスでPBA中の遷移金属の二価状態と三価状態が固溶することに着目し、 $\Delta$ の大きさと自己主張/融合型との相関を調べた。

光学用の電池セルを作成し、3つのPBA試料に対して、その場赤外吸収分光を行った。得られた吸収スペクトルを解析し、CN伸縮振動モードの $\Delta$ と振動子強度の評価、そして、自己主張/融合型の分類を行った。図6(a)に、自己主張/融合型の分類と $\Delta$ との関係を示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のモードに関しては、 $\Delta$ の小さな試料では融合型が $\Delta$ の大きな試料では自己主張型が出現することが分かる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のモードでは、自己主張型が出現しにくい。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のモードの $W$ が大きいためである。

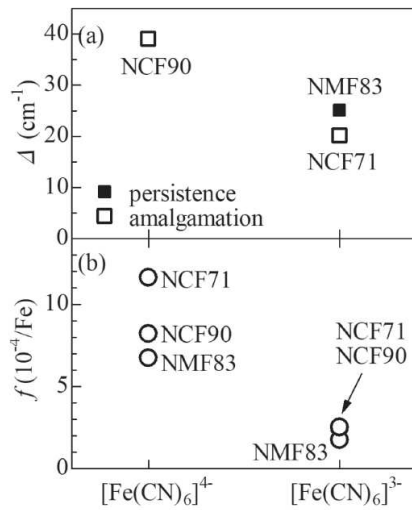


図6:(a)CN伸縮振動モードのエネルギー差を自己主張/融合型との関係。(b)CN伸縮振動モードの振動子強度

#### 【7】 EXAFS 解析による凝集効果の評価[9] 守屋(M2;R1 年度)、丹羽、仁谷(PF)守友

遷移金属酸化物の遷移金属 M の極々一部を他の遷移金属 M' に置換した場合は、M' の再隣接に M' を見つける確率は M' の濃度と一致するであろうか。我々は、この問題に実験的に答えるために、 $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x < 0.06$ ) に対して系統的な EXAFS 解析を行った。

図7の丸は、Fe-遷移金属距離と Co-遷移金属距離を示す。EXAFS 解析で得られる Fe-遷移金属距離は、再隣接に Fe および Co を見つける確率の重みで Fe-Fe 結合距離と Fe-Co 結合距離との荷重平均となる。図中の点線は、再隣接に Fe および Co を見つける確率を  $z$  および  $1-z$  として計算したものである。X の大きい領域で実験と計算の差が大きくなる。Fe の凝集効果を取り入れて計算 (赤線) したところ、実験結果をよく再現することができた。本実験により、非常に僅かな Fe の凝集効果を検出できた

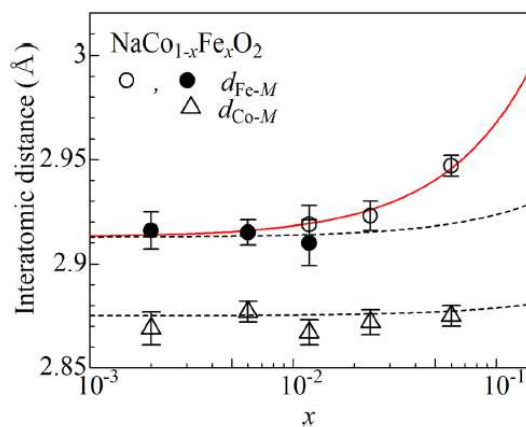


図7:原子間距離の Fe 濃度依存性。点線はモデル計算の結果を示す。

## <論文>

1. Y. Moritomo, H. Tachihara, H. Iwaizumi, T. Shibata, and H. Niwa, Extended charge-transfer model for  $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$ , *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** (2021) 049904.
2. D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, Scaling Relation between Electrochemical Seebeck Coefficient for  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in Organic Solvent and Its Viscosity, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602 (2021).
3. H. Iwaizumi, D. Inoue, T. Yasuda, and Y. Moritomo, Origin of the material dependence of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymers, *Appl. Phys. Express* **15**, 037001 (2021).
4. Y. Moritomo, Y. Yoshida, H. Iwaizumi, D. Inoue, I. Nagai, and T. Shibata, Structural Phase Transition Triggered by Na Ordering in  $\text{Na}_{1.96}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 013601 (2021).
5. I. Nagai, N. Yasuda, and Y. Moritomo, Inter-particle structural fluctuation of Prussian blue analogue as investigated by X-ray microbeam diffraction, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 025502 (2021).
6. H. Niwa, T. Moriya, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, In situ IR spectroscopy during oxidation process of cobalt Prussian blue analogues, *Sci. Reps.* **11**, 4419 (2021).
7. M. Abdel-Shakour, T. H. Chowdhury, K. Matsuihi, I. Bedja, Y. Moritomo, A. Islam, High-efficiency tin halide perovskite solar cell: the chemistry of tin(II) compounds and their interaction with Lewis base additives during perovskite film formation, *Solar PRL*, **5**, 2000606 (2021).
8. T. Moriya, T. Shibata, Y. Fukuzumi, H. Niwa, and Y. Moritomo, Persistence and Amalgamation Types of CN Stretching Mode in Oxidation Process of Prussian Blue Analogues, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 064702 (2020).
9. T. Moriya, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, Aggregation tendency of guest Fe in  $\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x < 0.1$ ) as investigated by systematic EXAFS analysis, *Sci. Reps.* **10**, 11283 (2020).
10. Y. Zhang, K. Shinokita, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Goto, D. Kan, Y. Shimakawa, Y. Moritomo, T. Nishihara, Y. Miyauchi, and K. Matusda, Controllable Magnetic Proximity Effect and Charge Transfer Origin of the material dependence of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymer transfer in 2D semiconductor and couple-layered perovskite manganese oxide van der Waals heterostructure, *Adv. Mater.* **32**, 2003501 (2020).

## <著書>

1. 守友 浩「環境熱で充電される三次電池の開発」*クリーンエネルギー*2021年1月号

## <学位論文>

1. 博士論文 福住 勇矢「Temperature coefficients of redox potential of solid materials (固体の酸化還元電位の温度係数)」
2. 修士論文 井上 大、「溶質系の酸化還元電位の温度係数」
3. 修士論文 立原 弘貴、「コバルトプルシヤンブルー類似体の電荷移動相転移の Na 濃依存性」

## <講演>

1. 丹羽秀治, 守屋利昭, 柴田恭幸, 守友浩「in situ 赤外分光測定による Co プルシヤンブルー類似体の酸化反応観察」, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 10 日
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」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日
3. 柴田 恭幸, 岩泉 滉樹, 福住 勇矢, 守友 浩「相転移を活用した三次電池」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日
4. 岩泉 滉樹, 井上 大, 安田 剛, 守友 浩「高分子の酸化還元ポテンシャルの温度係数の起源」応用物理学会初春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 17 日
5. 井上 大, 丹羽 秀治, 仁谷 浩明, 守友 浩<sup>1</sup>「Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>有機溶媒溶液における電気化学ゼーベック係数と粘性率とのスケール則」応用物理学会初春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 17 日

<特許出願>

1. 守友 浩, 柴田恭幸, 内澤慎太郎, 特願 2021-057972「三次電池、IoT 機器」筑波大学、フォーカスシステムズ, 2021/3/30

<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「三次電池のフィジビリティスタディ」(代表:守友 浩)研究費 100 万円
3. 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
4. 共同研究 平成 30 年度～令和 2 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>