

I X-3 強相関物性グループ

教授		守友 浩
助教		上岡隼人
助教		小林 航 (H22. 9-)
研究員		柴田恭幸
大学院生	D3	五十嵐一泰
	D3	栗原佑太郎
	D1	米澤宏平
	M2	若梅一真
	M2	高地雅光
	M2	棚辺大輝
	M2	下野貴弘
	M2	高木健太郎 (休学)
	M1	高橋洋輔
	M1	赤羽隆弘
	M1	濱口 純
	M1	平野泰樹 (休学)
	M1	後藤謙典
卒業研究生	B4	浦瀬翔太
		中澤香織
研究補助員		田中香織 (H25. 5-H25. 9)
		根来千絵 (H25. 5-H25. 9)

【1】 6T/C₆₀の顕著な電荷移動状態を観測[1] (高橋、米澤、上岡、NIMS, 守友) 図1

有機系太陽電池 6T/C₆₀ のヘテロ素子とバルクヘテロ素子を作成し、超高速分光で電荷生成ダイナミクスを調べた。どちらの素子でも顕著な誘導吸収が観測された。この吸収多意は励起子でも電荷でもないで、電荷移動状態に帰属した。

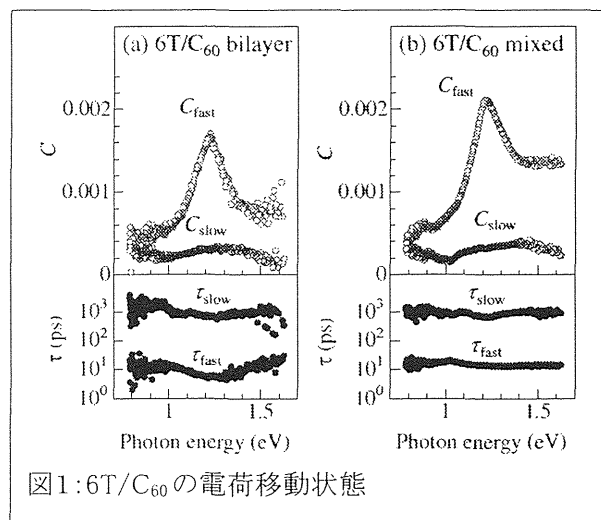


図1: 6T/C₆₀の電荷移動状態

【2】 低分子有機系太陽電池 SMDPPEH/PC₇₀BM の電荷生成ダイナミクス [2] (赤羽、米澤、上岡、NIMS、守友) 図2

超高速分光で、低分子有機系太陽電池 SMDPPEH/PC₇₀BM の電荷生成ダイナミクスを調べた。ドナー励起子からドナーポーラロンへの変換プロセスを観測した。変換時間は、1ps 程度である。

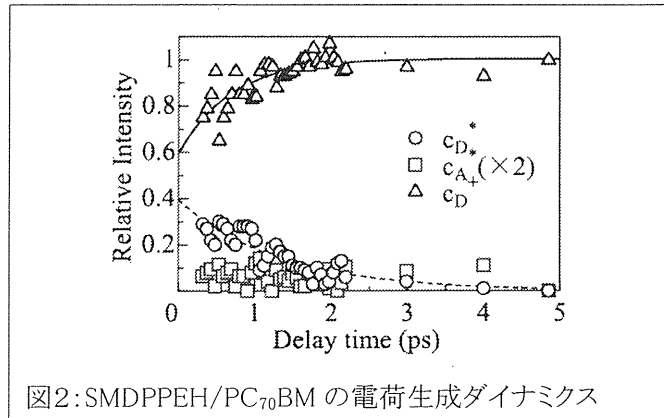


図2: SMDPPEH/PC₇₀BM の電荷生成ダイナミクス

【3】 低バンドギャップ有機系太陽電池 PTB7/PC₇₀BM の電荷生成ダイナミクス [3, 4]
(米澤、上岡、NIMS、守友) 図3

超高速分光で、低バンドギャップ有機系太陽電池 PTB7/PC₇₀BM の電荷生成ダイナミクスを調べた。400nm 励起では、アクセプター励起子からドナーポーラロンへの変換プロセスを観測した。660nm 励起では、ドナー励起子からドナーポーラロンへの変換プロセスを観測した。さらに、電荷生成効率の温度依存性を調べたところ、80K での電荷生成効率と 300K での電荷生成効率はほぼ同じであることが分かった。

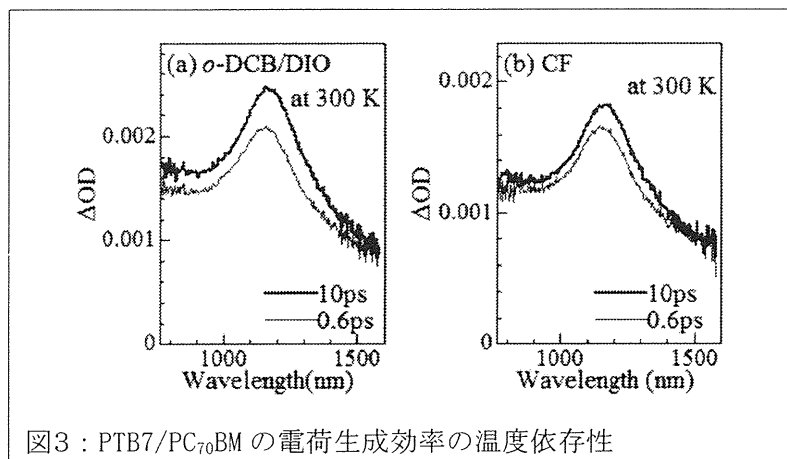


図3: PTB7/PC₇₀BM の電荷生成効率の温度依存性

【4】 Na_xCoO₂ のナトリウムイオン拡散係数 [5] (柴田、小林、守友) 図4

ナトリウムイオン電池正極活物質である Na_xCoO₂ 薄膜をレーザーアブレーション法で作成した。電気化学インピーダンス法で、ナトリウムイオン拡散係数と電荷移動抵抗をナトリウムイオン濃度の関数として決定した。Na_xCoO₂ のナトリウムイオン拡散係数は、Li_xCoO₂ のリチウムイオン拡散係数と同程度であった。民間企業もこうした基礎データに高い関心を示している。

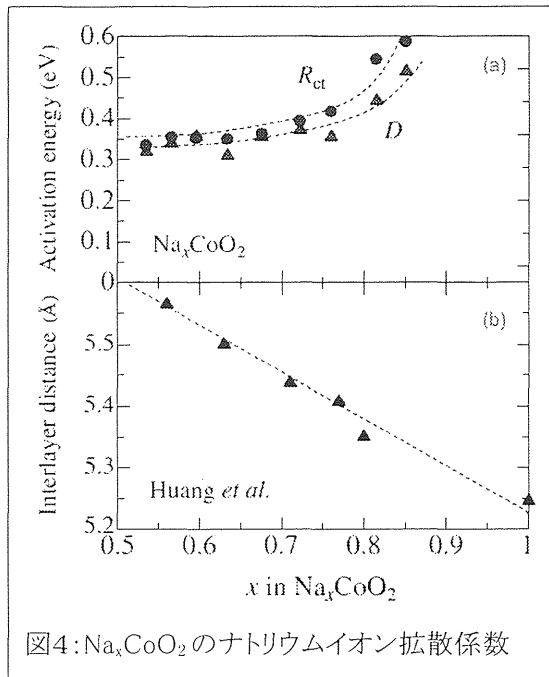


図4: Na_xCoO₂のナトリウムイオン拡散係数

【5】 プルシャンプルー類似体の放電曲線と格子定数[6-7] (高地、栗原、松田、守友) 図

5

プルシャンプルー類似体は、リチウムイオン電池の正極活物質として有望である。プルシャンプルー類似体のホストの構造物性と電子状態をリチウムイオン濃度の関数として詳細に調べた。

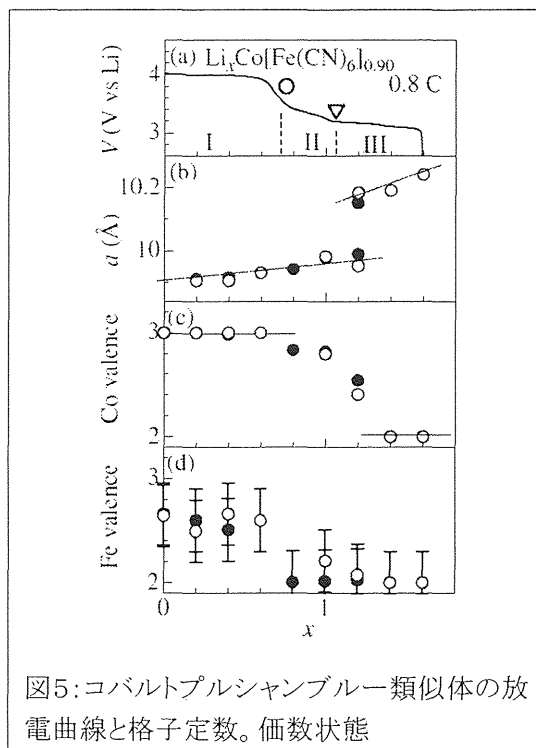


図5: コバルトプルシャンプルー類似体の放電曲線と格子定数。価数状態

【6】 マンガンプルシャンプルー類似体のリチウムイオンダイナミクスの研究 [9] (若

梅、上岡、守友) 図6

マンガンプルシャンブルー類似体のリチウムイオンダイナミクスを調べた。その場価数差分分光により、領域 I と領域 II ではマンガンサイトは還元されていることが明らかとなった。領域 I/II での電位は、還元される Mn^{3+} サイトにおけるヤンテラー歪のなし/ありを反映していると解釈した。

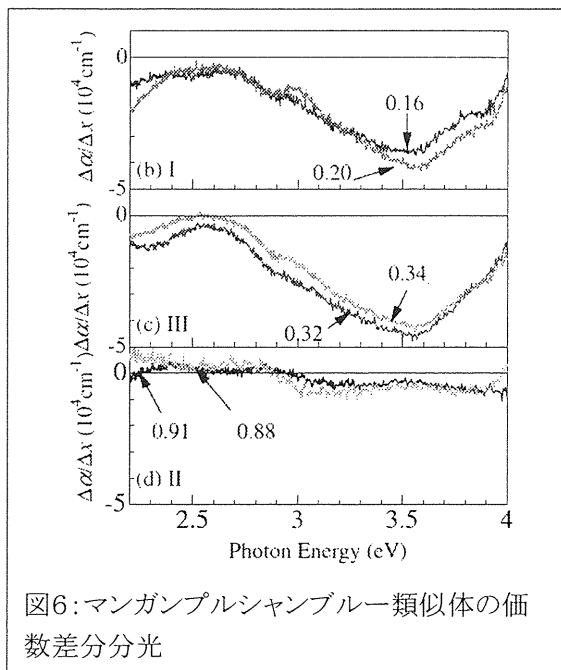


図6:マンガンプルシャンブルー類似体の価数差分分光

【7】 プルシャンブルー類似体の放電曲線と格子定数[10] (高地、松田、守友) 図7

プルシャンブルー類似体は、ナトリウムイオン電池の正極活物質として有望である。プルシャンブルー類似体のホストの構造物性と電子状態をナトリウムイオン濃度の関数として詳細に調べた。

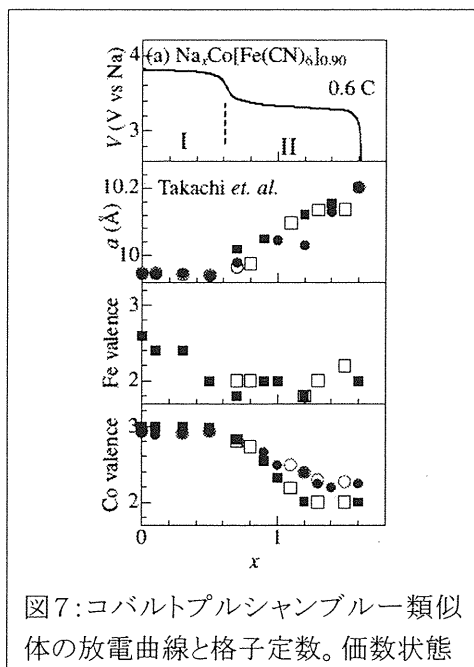


図7:コバルトプルシャンブルー類似体の放電曲線と格子定数。価数状態

【8】 ナトリウムイオン電池正極活物質 Na_xMO_2 の構造・電子状態の x 依存性 [11-12] (下野、棚辺、守友、PF) 図 8

ナトリウムイオン電池正極活物質 Na_xMO_2 の構造・電子状態の x 依存性を詳細に調べた。Mn 化合物の c 軸長の x 係数は、Co 化合物のものに比べ著しく小さいことがわかった。これは、Mn 化合物において、 Na^+ の電荷が遮蔽されているためと解釈した。この解釈は、他のグループの第一原理計算によっても支持される。また、X 線吸収分光により、Mn が高スピン状態、Co が低スピン状態をとることが分った。さらに、遷移金属に配位している酸素にホールが存在していることが示唆された。

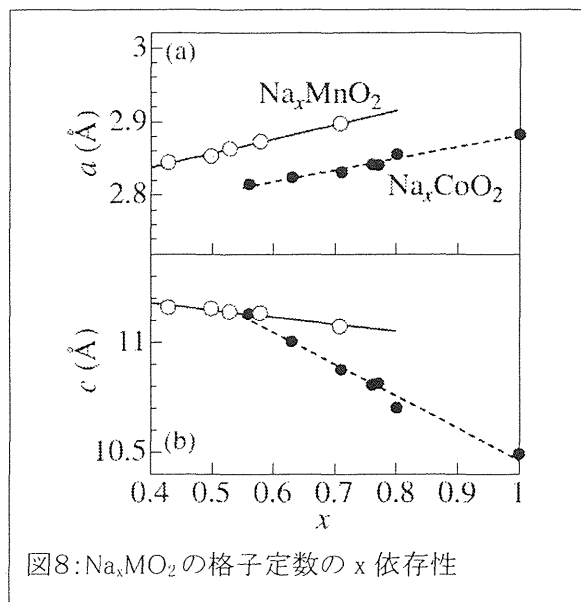


図8: Na_xMO_2 の格子定数の x 依存性

【9】 ナトリウムイオン電池正極活物質 Na_xMO_2 の構造物性 [13-14] (棚辺、下野、守友、PF) 図 9

ナトリウムイオン電池正極活物質 Na_xMO_2 の構造物性の温度依存性を詳細に調べた。Mn 化合物のナトリウムサイトエネルギーの差 (56K) が Co 化合物のもの (190K) に比べ小さいことがわかった。この差も Na^+ の電荷が遮蔽されているためと解釈できる。

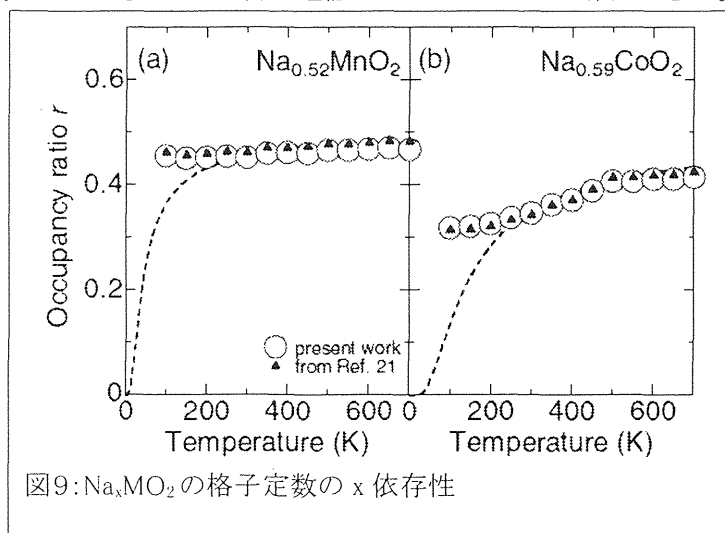


図9: Na_xMO_2 の格子定数の x 依存性

【10】強相関酸化物 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ の構造物性[15] (小林、名大、明大、CROSS-tokai、KEK、JAEA、茨大、Aalto Univ.) 図10

LaCoO_3 は 100 K で低スピン状態へのスピン状態遷移を示す。Co サイトを一部イオン半径の大きな Rh で置換し、その結晶構造の温度依存性を放射光を用いて精密に調べた。Rh を置換した試料では無置換試料に比べて 70 K 以下で体積の減少が抑えられた。この結果は Co のスピン状態が高スピンと低スピンの混合状態になっていることを示唆している。

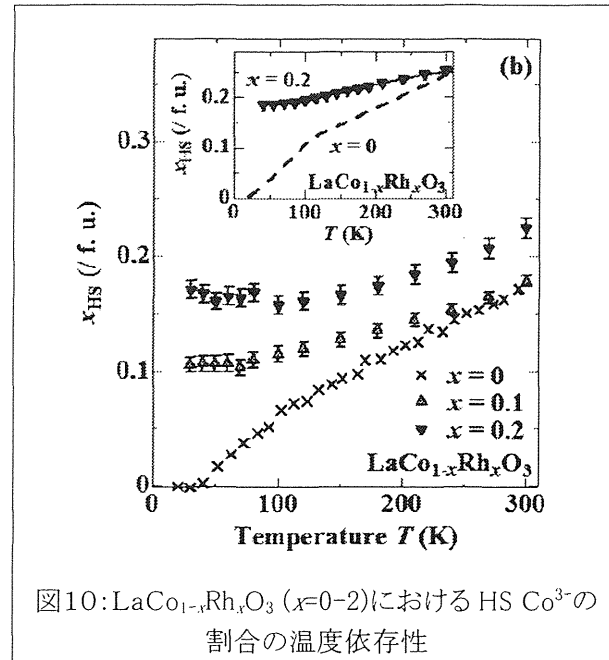


図10: $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ ($x=0-2$)における HS Co^{3+} の割合の温度依存性

【11】プレ戦略イニシャティブに関する活動

プレ戦略イニシャティブ「グリーンイノベーションのためのキーマテリアル高度デザイン研究拠点（代表：中村潤児）」（平成23年度-25年度）のメンバーとして、拠点形成に向けた活動を行った。

【12】KEK 大学等連携支援事業に関する活動

平成24年度KEK大学等連携支援事業「加速器科学と融合した物質科学教育研究拠点の構築に向けて」の代表として、筑波大—KEKの連携・協力の強化のための活動を行った。

<論文>

1. Y. Takahashi, K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han, and Y. Moritomo, "Prominant charge-trasfer state at alpha-sexithiophene/C60 interface", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 063709 (2013).
2. T. Akaba, Y. Takahashi, K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han, and Y. Moritomo, "Carrier formation dynamics of small-molecular organic photovoltaic", Appl. Phys. Lett. 102, 133901 (2013)

3. K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han, and Y. Moritomo, "Robust carrier formation process in low-band gap organic photovoltaic", *Appl. Phys. Lett.* 103, 173901 (2013).
4. K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han, and Y. Moritomo, "Exciton-to-carrier conversion processes in a low-band-gap organic photovoltaic", *Jan. J. Appl. Phys.* 52, 162405 (2013).
5. T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in layered Na_xCoO_2 ", *Appl. Phys. Express* 6, 097101 (2013).
6. M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Structure, electronic, and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ", *Jan. J. Appl. Phys.* 52, 044301 (2013).
7. Y. Moritomo and M. Takachi, Y. Kurihara, T. Matsuda, "Synchrotron-radiation x-ray investigation of Li^+/Na^+ intercalation into Prussian Blue Analogues", *Advance in Materials Science and Engineering*, 2013, 967285 (2013).
8. Y. Kurihara, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Structural Properties of Manganese Hexacyanoferrates against Li Concentration", *Japanese Journal of Applied Physics* 52, 017301(2013).
9. Y. Moritomo, K. Wakaume, M. Takachi, X. Zhu, and H. Kamioka, " Li^+ intercalation of manganese ferrocyanide as investigated by in situ valence-differential absorption spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 094710 (2013).
10. M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Redox reaction in Prussian Blue Analogue films with fast Na^+ intercalation", *Jan. J. Appl. Phys.* 52, 090202 (2013).
11. T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Structural Response of P2-type Na_xMnO_2 against Na^+ intercalation", *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 083601 (2013).
12. T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Electronic state of P2-type Na_xMnO_2 (M = Mn and Co) as investigated by in situ x-ray absorption spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 124717 (2013).
13. D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Na-site energy of P2-type Na_xMO_2 (M = Mn and Co)", *Phys. Status Solidi ERL* 7, 1097-1101 (2013).
14. D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Temperature dependence of anisotropic displacement parameters in O3-type NaMO_2 (M = Cr and Fe): comparison with isotropic LiCoO_2 ", *Phys. Status Solidi ERL* 8, 287-290 (2014).
15. S. Asai, R. Okazaki, I. Terasaki, Y. Yasui, W. Kobayashi, A. Nakao, K. Kobayashi, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, N. Igawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, O. Parkkima, M. Karppinen, and H. Yamauchi, "Spin state of Co^{3+} in $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ investigated by structural phenomena", *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 114606 (2013).

<著書>

1. 守友 浩, 上岡隼人, 柴田恭幸, 野澤俊介, 佐藤篤志, 足立伸一、「光で作られる隠れた準安定相」、*固体物理* 48. 269-275. (2013)

<学位論文>

1. 修士論文 棚辺大輝、「層状遷移金属酸化物 Na_xMO_2 の構造物性」
2. 修士論文 若梅一真、「プルシャンブルー類似体におけるイオンダイナミクスの分光学的研究」
3. 修士論文 高地雅光、「コバルトプルシャンブルー類似体への Li,Na インターカレーションと物性評価」
4. 修士論文 下野貴弘、「層状酸化物のエレクトロケミカルドーピングに伴う物性変化」

<講演>

口頭発表(主要なもの)

1. Y. Moritomo, "carrier formation dynamics of organic photovoltaics", EMN2014 @Lasvegas, 2014/2/27-3/2 (invited)
2. 守友 浩(招待講演)「二次電池正極材料としてのプルシャンブルー類似体」、東北大リーディング研究会@仙台 2014/2/21-23
3. Y. Moritomo (Plenary), " Prussian blue analogues as promising cathode candidates for Na^+ secondary battery", TJSST2013, Tunisia, 2013/11/15-19
4. 守友 浩「時間分解分光による有機薄膜太陽電池の電荷生成の機構解明へ」筑波大ー理科大研究会、筑波、2013/10/19
5. Y. Moritomo, "Prussian blue analogues as promising cathode candidates for Na^+ secondary battery", 電池討論会@大阪、2013/10/7-9
6. Y. Moritomo, "Prussian blue analogues as promising cathode candidates for Li^+ and Na^+ secondary battery", ISIS17@仙台、2013/5/14
7. W. Kobayashi (invited), "Thermal rectification and thermal Hall effect-experimental demonstration of heat control-", 1st International Conference on Photonics and Thermal Energy Science, 2013/9/2, Shanghai, Dongji University
8. W. Kobayashi, "Layered Oxide Na_xMO_2 ($M=\text{Co}$, and Mn) as Cathode Material of Na^+ Secondary Battery", 2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, 2014/1/6, Hsinchu, Taiwan
9. 下野貴弘, 赤羽隆弘, 棚辺大輝, 小林航, 守友浩「 $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ のナトリウム濃度と結晶構造」日本物理学会 2013 年年次大会@神奈川、2014/3/27-30
10. 赤羽隆弘, 棚辺大輝, 下野貴弘, 小林航, 守友浩「 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2$ ($M=\text{Co,Fe}$) の構造解析」日本物理学会 2013 年年次大会@神奈川、2014/3/27-30
11. 上岡隼人, 守友浩「 Ti_4O_7 における光誘起相転移とその領域拡大過程の観測」日本物理学会 2013 年年次大会@神奈川、2014/3/27-30
12. 下野貴弘, 棚辺大輝, 小林航, 守友浩「 Na_xMO_2 ($M=\text{Co, Mn}$) のナトリウム濃度と電子状態」日本物理学会 2013 年秋季大会@徳島、2013/9/25-28
13. 棚辺大輝, 下野貴弘, 小林航, 守友浩「 NaMO_2 ($M=\text{Cr,Fe}$) の構造解析」日本物理学会 2013 年秋季大会@徳島、2013/9/25-28
14. 守友浩(招待)「(シンポジウム講演)プルシャンブルー類似体の負の熱膨張効果」日本物理学会 2013 年秋季大会@徳島、2013/9/25-28
15. 柴田恭幸, 小林航, 守友 浩「 Na_xCoO_2 におけるナトリウムイオン拡散係数」応用物理学会秋季大会@京田辺市、2013/9/16-20

16. 守友 浩、高橋洋輔、米澤宏平、上岡隼人、安田剛、韓礼元「6T-C60 における顕著な電荷移動状態」応用物理学会秋季大会@京田辺市、2013/9/16-20
17. 米澤宏平、上岡隼人、安田剛、韓礼元、守友 浩「低バンドギャップ有機薄膜太陽電池の励起子解離エネルギー」応用物理学会秋季大会@京田辺市、2013/9/16-20
18. 米澤宏平、上岡隼人、安田剛、韓礼元、守友 浩「SMDPEEH/PC₇₀BM の電荷生成プロセスにおける温度依存性」応用物理学会春季大会@青山、2014/3/17-20
19. 柴田恭幸、小林航、守友 浩「Na_xMnO₂におけるナトリウムイオン拡散係数」応用物理学会春季大会@青山、2014/3/17-20
20. 高地雅光、松田智行、守友 浩「コバルトプルシャンブルー薄膜の電気化学特性」電池討論会@大阪、2013/10/7-9
21. 小林 航、下野貴弘、棚辺大輝、守友 浩「P2 型 Na_xMO₂ (M=Co, Mn)の Na⁺インターカレーションと構造変化」電池討論会@大阪、2013/10/7-9
22. 柴田恭幸、小林 航、守友 浩「Na_xCoO₂ 薄膜のレート特性とナトリウムイオン拡散係数」電池討論会@大阪、2013/10/7-9

ポスター発表

1. W. Kobayashi, T. Shibata, Y. Moritomo, "Intrinsic rapid Na⁺ intercalation observed in Na_xCoO₂ thin film", 17th international symposium on intercalation compounds, 2013/5/12, Sendai
2. K. Yonezawa "Carrier Generation Efficiency in Organic Photovoltaic", 2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, 2014/1/6, Hsinchu, Taiwan

<特許>