

I X-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-)
研究員		柴田恭幸
大学院生	D3	五十嵐一泰
	D2	米澤宏平
	D1	高地雅光
	M2	高橋洋輔
	M2	赤羽隆弘
	M2	濱口 純
	M2	後藤謙典
	M2	高木健太郎 (休学)
	M1	浦瀬翔太
	M1	柳田 歩
	M1	平野泰樹 (休学)
卒業研究生	B4	赤間翔太
		木下明美
		福住勇矢
研究生		Rögnvaldur Línal Magnússon
研究補助員		深山真美子 (H26. 5-)
		木村京子 (H26. 5-)

【1】 ナトリウムイオン電池正極材である層状酸化物の拡散係数の決定[1, 2, 3, 4] (柴田、福住、小林、守友) 図1

レーザーアブレーション法で層状酸化物薄膜 ($P2\text{-NaCoO}_2$ 、 $P2\text{-NaMnO}_2$ 、 $O3\text{-NaCoO}_2$) を成膜し、複素インピーダンス測定を行った。ランデルス等価回路で解析を行い、ナトリウムイオン拡散係数とイオン電荷移動抵抗をナトリウム濃度と温度の関数として決定した。この実験により、ナトリウム化合物のナトリウムイオン拡散係数がリチウム化合物 ($O3\text{-LiCoO}_2$) のリチウムイオン拡散係数より大きいこと、を明らかにした。

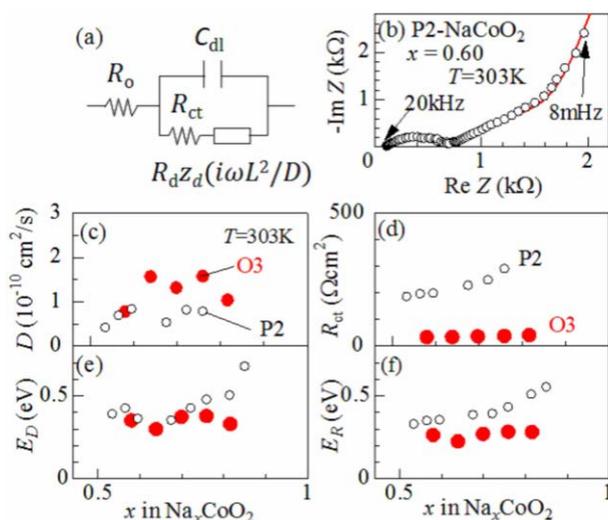


図1:層状酸化物のナトリウムイオン拡散係数とイオン電荷移動抵抗

【2】 二次電池起電力へのイオンモデルの適用 [5] (小林、守友) 図2

トランスの提唱したイオンモデルは、遷移金属酸化物の電子状態を俯瞰的に理解できるモデルである。我々は、このイオンモデルを層状酸化物のナトリウムイオン二次電池の起電力に適用した。その結果、Ti-Cr 酸化物では電子が遷移金属から引き抜かれ、Mn-Ni 酸化物では電子が酸素から引き抜かれることが、分かった。こうした物質描像、安定かつ高性能なナトリウムイオン正極材料の開発に貢献すると期待される。

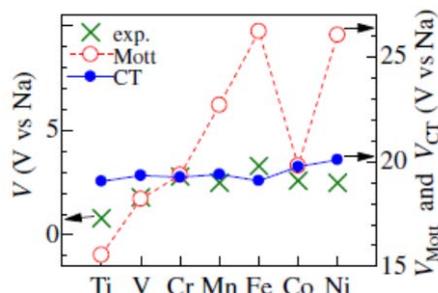


図2: O3-NaMO₂の起電力(×)とイオンモデルによる計算結果(○と●)

【3】 プルシャンブルー薄膜への超高速イオンインターカレーション[6] (柴田、守友) 図3

鉄欠損を導入したPBA薄膜が、イオン半径の大きなRbイオンを超高速でインターカレートすることを発見した。詳細な解析により、イオンインターカレーションが固体/液体界面におけるイオン電荷移動抵抗で律速されていることが明らかとなった。こうした超高速イオンインターカレーションは水溶性放射性Csの除去に有効である。

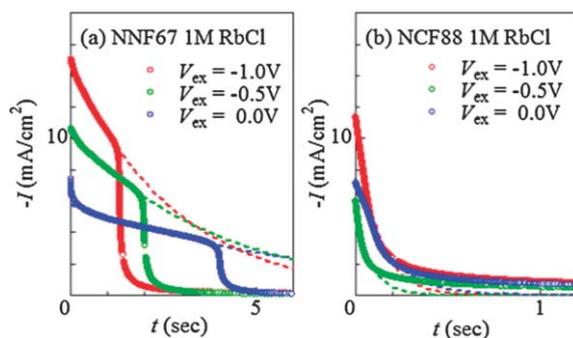


図3：プルシャンブルー薄膜へのRbイオンインターカレーション：(a)鉄欠損が多い薄膜(b)鉄欠損が少ない薄膜

【4】 有機薄膜太陽電池における電荷生成効率の分光学的決定法 [7] (米澤、NIMS、守友)

図4

有機薄膜太陽電池では、光励起による励起子生成→励起子の解離・電荷の生成→電荷の輸送・回収、といった複雑なプロセスで発電が起こっている。我々は光子一個あたりの生成電荷の数を分光学的に決定する方法を提案し、最も典型的な有機薄膜太陽電池であるP3HT/PCBMに適用した。

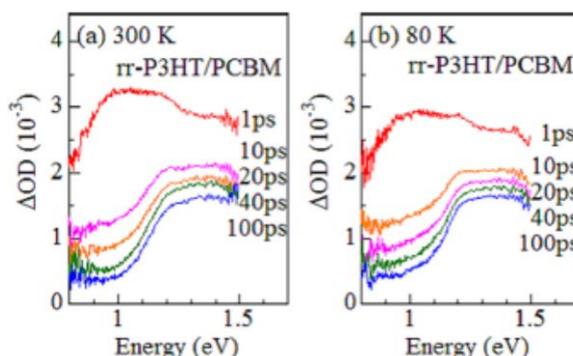


図4:P3HT/PCBMの誘導吸収の温度依存性:(a)400Kと(b)80K

【5】 両性分子 SubPc への電荷注入の観測[8] (高橋、米澤、NIMS、守友) 図5

両性分子 SubPc は、高効率有機太陽電池材料として注目を浴びている。我々は、SubPc/C₆₀ および SuBPc/6T ヘテロ型太陽電池を作製し、デバイス特性を明らかにした。さらに、系統的な超高速分光を行い、C₆₀層から SubPc 層への電子注入、および、6T層から SubPc 層への正孔注入を分光学的に観測した。

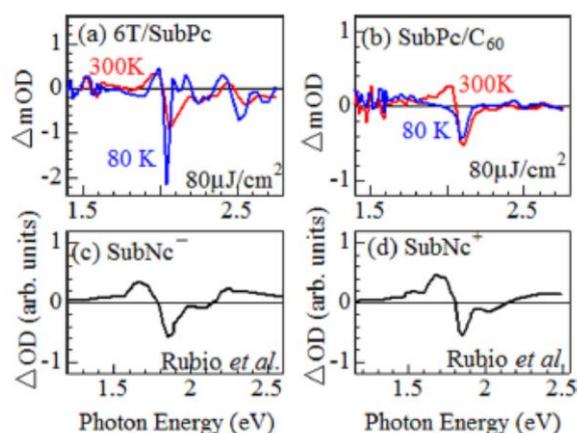


図5:両性分子 SubPc への電荷注入: (a)-(c)電子注入、(b)-(d)正孔注入

【6】 走査型軟 X 線顕微鏡による有機薄膜太陽電池の分子混合の研究[9, 10] (守友、米澤、NIMS、KEK、AIST、広大、東大) 図 6

走査型軟 X 線顕微鏡による F8T2/PC₇₁BM バルクヘテロジャンクション (BHJ) 型有機薄膜太陽電池のドメイン構造と分子混合を明らかにした。さらに、アニール温度を変えた BHJ 型太陽電池を作製し、エネルギー変換効率、電荷生成効率、ドメインサイズ、分子混合率、を系統的に調べた。その結果、エネルギー変換効率が分子混合率に強く依存することが明らかとなった。

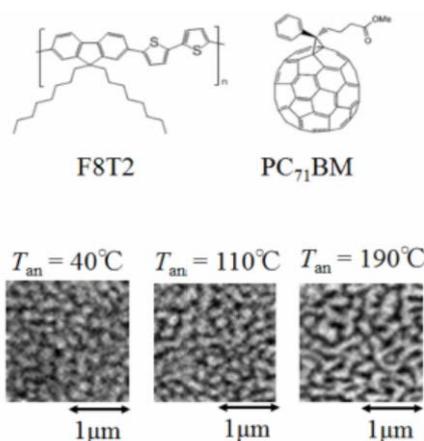


図6:F8T2/PC₇₁BM バルクヘテロジャンクションの走査型軟 X 線顕微鏡像

【7】 (Mn,Co)-プルシアンブルー類似体固溶体の電気化学物性[11] (栗原、守友) 図 7

(Mn,Co)-プルシアンブルー類似体固溶体薄膜を作製し、構造物性、電子状態、電気化学物性の詳細を調べた。Fe の酸化還元電位が格子構造 (格子定数) に強く依存することが明らかとなった。

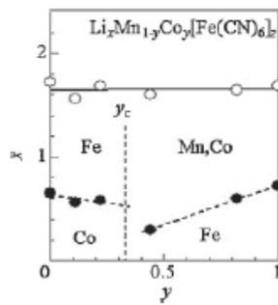


図7:(Mn,Co)-プルシアンブルー類似体の酸化還元相図

【8】 密度汎関数法によるPd(110)表面電子状態の研究 (東山) 図8

我々は以前、シンクロトロン放射光を用いてPd(110)表面の光電子スペクトルを測定した。(Yagi *et al.*, Surf. Sci. 231(1990)397-403)。スペクトル中のピークの大部分はバルクバンド間の直接遷移で説明できた。しかし、バルクのバンド構造では説明できないピークが4つ、フェルミ準位から-3eVにかけて観測された。今回、その起源を探るため密度汎関数法を用いて表面電子状態の計算を行った。

計算では射影演算子補強波法を実装した平面波コード (QUANTUM ESPRESSO) を厚さ 15Å の真空層と N 層 (N=3~31) の Pd 原子から成る対称スラブ模型に適用した。得られたバルクのエネルギーバンドは実験をよく再現した (図8左参照)。構造最適化後の表面緩和、表面エネルギー、仕事関数の値は過去の報告とほぼ一致した。以下では N=31 の結果を示す。

図8右は表面近傍と中心層にある原子に射影した局所状態密度 (LDOS) のエネルギー分布である。中心層とバルクで状態密度の違いはほとんどなく、計算が十分収束していることを示している。表面層ではバルクと比較して余剰の状態 a-d が存在する。これらの結合エネルギーの値と軌道対称性は実験結果とつじつまが合う。LDOS の深さ分布を調べたところ、状態 a-d は、それぞれバルクの異なる Bloch 状態と混成した表面共鳴状態であると考えられる。

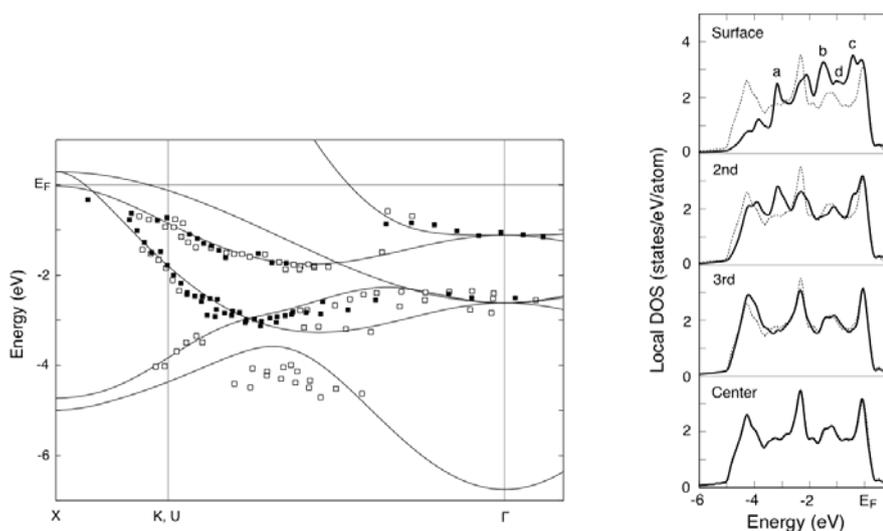


図8 左: バルクのバンド図 (四角が実験、状態 a-d は除いてある)
右: LDOS (実線) とバルクの DOS (破線) の比較

【9】KEK 大学等連携支援事業に関する活動

平成26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. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Fast discharge process of layered cobalt oxides due to high Na⁺ diffusion", Sci. Rep., 5 (2015) 9006.
2. T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Erratum "Sodium ion diffusion in layered Na_xCoO₂" [Appl. Phys. Express 6, 097101 (2013)], Appl. Phys. Express, 8 (2014) 029201.
3. T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Erratum "Sodium ion diffusion in layered Na_xMnO₂ (0.49 < x < 0.75): comparison with Na_xCoO₂" [Appl. Phys. Express 7, 067101 (2014)], Appl. Phys. Express, 8 (2014) 029202.
4. T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in layered Na_xMnO₂ (0.49 < x < 0.75): comparison with Na_xCoO₂", Appl. Phys. Express, 7 (2014) 067101.
5. W. Kobayashi and Y. Moritomo, "Ionic model approach to battery voltage of Na_xMO₂", J. Phys. Soc. Jpn., 83 (2014) 104712.
6. T. Shibata and Y. Moritomo, "Ultrafast cation intercalation in nanoporous nickel hexacyanoferrate", Chem Comm., 50 (2014) 12941.
7. Y. Moritomo, K. Yonezawa, and T. Yasuda, "Effect of temperature on carrier formation efficiency in organic photovoltaic cells", Appl. Phys. Lett., 105, 073902 (2014).
8. Y. Takahashi, T. Yasuda, K. Yonezawa, and Y. Moritomo, Carrier injection dynamics in heterojunction solar cells with bipolar molecule", Appl. Phys. Lett., 106, 123902 (2015).
9. Y. Moritomo, T. Yasuda, K. Yonezawa, T. Sakurai, Y. Takeichi, H. Suga, Y. Takahashi, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, "Fullerene mixing effect on carrier formation in bulk-hetero organic solar cells", Sci. Rep., 5, 9483.
10. Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, "Molecular mixing in donor and acceptor domains as investigated by scanning transmission X-ray microscopy", Appl. Phys. Express, 7 (2014) 052302.
11. Y. Kurihara and Y. Moritomo, "Electrochemical, structural, and electronic properties of Mn-Co hexacyanoferrates against Li concentration", Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 067101.
12. B. Bryant, Y. Moritomo, Y. Tokura, and G. Aeppli, "Temperature and field dependence of magnetic domains in La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇", Phys. Rev. B, 91 (2015) 134408.

<著書>

1. 技術情報協会「放射性物質の吸着・除染および耐放射線技術における材料・施工・測定の新技術」2014/11/28, 633頁, 守友 浩 担当箇所 163-169
2. 技術情報協会「次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価」2013/12/27, 829頁,

<学位論文>

1. 修士論文 高橋洋輔、「低分子ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の電荷ダイナミクス」
2. 修士論文 濱口 純、「プルシアンブルー類似体における Cs⁺インターカレーションの研究」
3. 修士論文 赤羽隆弘、「P2 型 Na_xMO₂ の構造物性」
4. 修士論文 後藤謙典、「配位高分子におけるイオンインターカレーションの研究」

<講演>

1. 守友 浩「エネルギー変換・貯蔵部門」CiRfSE シンポジウム, 2015/3/12, 筑波大学(つくば) 【invited】
2. Y. Moritomo「high Na-ion diffusion constant in cathode materials for SIBs」CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium, 2015/3/17, ディスブルク(ドイツ) 【invited】
3. Y. Moritomo「Structural and electronic properties of several cathode materials for sodium-ion secondary batteries」TNS' 14, 2014/7/26, 筑波大学(つくば) 【invited】
4. 守友 浩、柴田恭幸、小林航、西堀英治、「層状酸化物 AMO₂ の電子レベルの構造解析」第 55 回電池討論会、2014/11/19, 京都国際会館(京都)
5. 守友 浩、栗原佑太郎「Co-Mn プルシアンブルー類似体の電気化学特性」第 55 回電池討論会、2014/11/20, 京都国際会館(京都)
6. 高地 雅光、守友 浩「プルシアンブルー類似体のイオン拡散係数」第 55 回電池討論会、2014/11/21, 京都国際会館(京都)
7. 柴田 恭幸、小林 航、守友 浩「Na_xMO₂(M=Co, Mn) 薄膜における電気化学特性」第 55 回電池討論会 2014/11/19, 京都国際会館(京都)
8. 小林 航、守友 浩「イオンモデルによる O3 型層状酸化物の電位の考察」第 55 回電池討論会、2014/11/19, 京都国際会館(京都)
9. 柴田恭幸、小林 航、守友 浩「O3 型 NaCoO₂ 薄膜の電気化学特性」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014/9/17, 北海道大学(札幌)
10. 柴田恭幸「Sodium ion diffusion in layered Na_xCoO₂」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014/9/17, 北海道大学(札幌) 【応用物理学会論文奨励賞受賞記念講演】
11. 柴田 恭幸、濱口 純、守友 浩「Ni プルシアンブルー類似体における高速インターカレーション」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015/3/12, 東海大学(平塚)
12. 柳田 歩、柴田 恭幸、小林 航、守友 浩「P2 型 Na_xCoO₂ 薄膜電極の放電曲線のレート依存性」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015/3/11, 東海大学(平塚)
13. 赤羽 隆弘、柳田 歩、小林 航、守友 浩「P2 型 Na_xMO₂ の結晶構造の温度依存性」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015/3/11, 東海大学(平塚)

<ポスター発表>

1. 高橋 洋輔、米澤 宏平、安田 剛、守友 浩「両極性低分子を用いたヘテロ接合型薄

膜の電荷ダイナミクス」第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/12, 東海大学(平塚)

2. K. Yonezawa, Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeuchi, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, "Domain Structure of F8T2/PC₇₁BM Blend Film as Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscope (STXM)", KJF-ICOME2014@Tsukuba, 2014/9/22-24
3. M. Takachi Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, "Diffusion constant of Li⁺/Na⁺ in Prussian Blue analogues", CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium@Duisburg, 2015/3/16-17
4. 米澤宏平, 上岡隼人, 安田剛, 韓礼元, 守友浩 "Carrier Formation Efficiency in Organic Photovoltaic" NIMS Conference 2014@つくば, 2014/7/1-3
5. 東山和幸「Pd(110)表面電子状態の第一原理計算」第 70 回日本物理学会年次大会、2015/3/21、早稲田大学 (早稲田)

<特許出願>

1. 守友 浩、柴田恭幸「ナトリウムイオン二次電池用負極、ナトリウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池」、筑波大学、特願 2014-222946、2014/10/31
2. 守友 浩、濱口純、柴田恭幸「水溶性放射性物質の除去・濃縮装置および水溶性放射性物質の除去・濃縮方法」、筑波大学、特願 2014-259441、2014/12/22

<特許取得>

1. 守友 浩、柴田恭幸「電圧駆動素子、電池、表示装置、磁性制御装置および反転対称性制御装置」、筑波大学、特 5590516、2014/8/8
2. 守友 浩、中田文也「プルシャンブルー類似体の作成方法」、筑波大学、特 5700382、2015/2/27
3. 守友 浩、五十嵐一泰「不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオンの移動を制御する方法」、筑波大学、特 5641363、2014/11/7

<外部資金>

1. 挑戦的萌芽研究、守友 浩 (代表)、「プルシャンブルー類似体へのナトリウムイオンインターカレーション」、H25-H26, 320 万
2. 若手研究 (A)、小林 航 (代表)、「リチウムイオンポリマー電池素子を用いた遷移金属酸化物の物性制御」、H23-H26, 210 万
3. A-STEP、「水溶液中アニオンの高速・高密度貯蔵技術の開発」、守友 浩 (代表)、H26-H27, 131 万
4. 公益財団法人三菱財団/自然科学研究助成、守友 浩 (代表)「ネットワークポリマー正極材料におけるリチウムイオン動力学的研究」、H24-H26, 700 万
5. 公益財団法人東燃ゼネラル石油研究奨励・奨学財団/研究奨励助成、小林 航 (代表)、「イオンモデルに基づいた高性能ナトリウムイオン電池正極材料の開発」、H26-27, 100 万

6. 熱・電気エネルギー技術財団第 21 回研究助成、小林 航 (代表), 「層状遷移金属化合物における電気化学ゼーベック効果の研究」、H25-H26, 100 万

<その他>

1. 高橋洋輔 (M2)、数理物質科学研究科長表彰
2. 高地雅光 (D1)、2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium poster award
3. 柴田恭幸 (研究員)、第 36 回応用物理学会論文奨励賞、Sodium Ion Diffusion in Layered Na_xCoO_2 、Appl. Phys. Express 6 (2013) 097101