

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 -)
助教		丹羽秀治 (H27.8 -)
大学院生	D3	米澤宏平
	D3	高地雅光
	M2	Rögnvaldur Lindal Magnússon
	M2	赤間翔太
	M2	福住勇矢
	M1	天羽 薫
	M1	中田 光彦
	M1	伊王野慎司 (休学)
卒業研究生	B4	岡崎 慶彦
事務員		木村京子 (H26.5 -)

【1】 チタン酸化物のイオン拡散係数のイオン種依存性 [1] 福住 (M2)、守友

チタン酸化物はインターカレーションタイプの二次電池負極として有力である。この物質の特徴は、イオン半径の小さなリチウムイオンとイオン半径の大きなナトリウムイオンのインターカレーションが可能であることである。この特徴を利用して、同一ホストに対するイオン拡散係数とその活性化エネルギーのイオン種依存性を明らかにした。Na₂Ti₃O₇では、伝導パスが同一であるにもかかわらず、イオン拡散係数とその活性化エネルギーのイオン種依存性が小さいことが分かった。

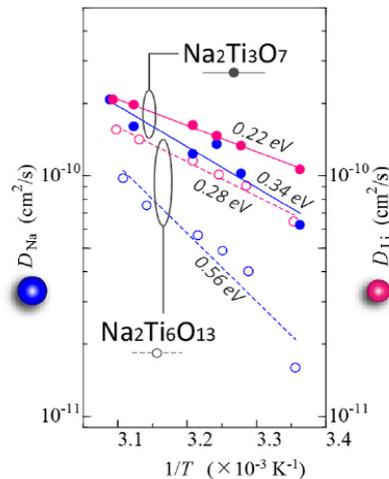


図1: チタン酸化物のイオン拡散係数のイオン種依存性

【2】 マンガン・プルシャンブルー類似体の電池特性の向上 [2] 守友、浦瀬 (修了)、柴田

マンガン・プルシャンブルー類似体はナトリウムイオン電池正極材として有望である。我々は、マンガンサイトを他の遷移金属に部分置換することにより、電池特性 (レ

ート特性、サイクル特性) が著しく向上することを見出した。これは、元素置換がマンガンイオンのヤンテラー不安定性を抑制するためと考えられる。

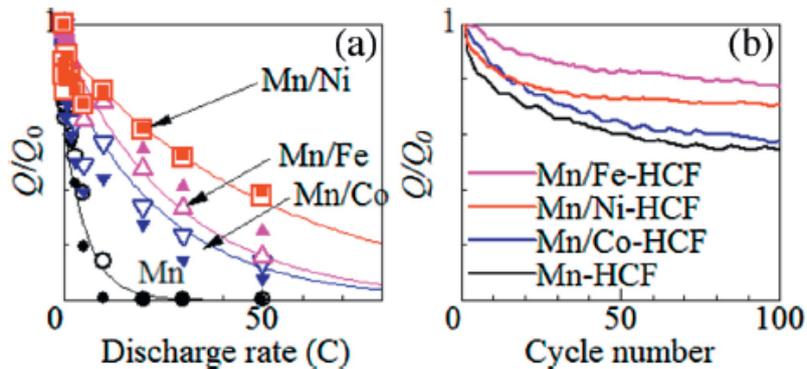


図2: 元素置換されたマンガン・プルシャンブルー類似体の放電曲線の(a)レート特性と(b)サイクル特性

【3】 層状酸化物の電池特性と構造との相関[3] 天羽 (M1)、小林、赤間 (M2)、三石 (NIMS)、守友

層状酸化物 $\text{NaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ は、有力なナトリウムイオン二次電池の正極材料である。我々は、合成条件は放電曲線のサイクル特性に著しい影響を及ぼすことを見出した。そこで、徐冷した試料と急冷した試料の構造を放射光 X 線回折、高分解 SEM で詳細に知らべた。その結果、遷移金属の組成揺らぎがサイクル特性に重要な影響を及ぼしていることが、明らかとなった。

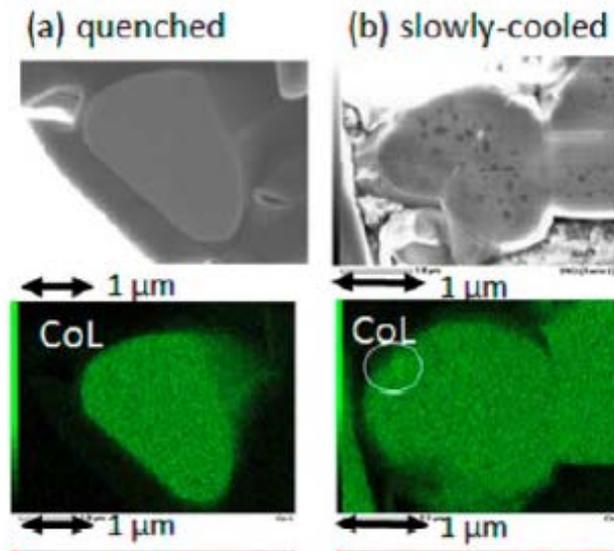


図3 : (a)急冷試料と(b)徐冷試料のSEM像とCoイオンの分布。測定はNIMSのTEMステーションを利用した。

【4】 マンガン・プルシャンブルー類似体のイオン拡散係数のイオン種依存性[4] 高地 (D3)、福住 (M2)、守友

マンガン・プルシャンブルー類似体は二次電池正極として有力である。この物質の特徴は、イオン半径の小さなリチウムイオンとイオン半径の大きなナトリウムイオンのインターカレーションが可能であることである。この特徴を利用して、同一ホストに対するイオ

ン拡散係数とその活性化エネルギーのイオン種依存性を明らかにした。得られた結果を、イオン伝導パスの違いで説明した。

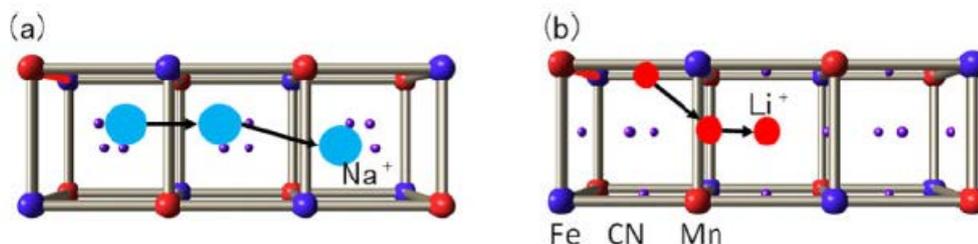


図4:マンガン・プルシアンブルー類似体のイオン伝導パス:(a)ナトリウムイオンと(b)リチウムイオン

【5】 リチウムイオン電池材料の充電過程におけるマクロな二相分離高[7] 高地(D3)守友

大部分の二次電池材料は、充電または放電過程において二相状態が出現することが知られている。しかしながら、各相の長さスケールや成長様式は全くい分かっていない。我々は、コバルト・プルシアンブルー類似体の二つの相が異なった色を示すことに着目し、受電プロセスにおける相分離ダイナミクスその場観察に成功した。その結果、 $10\ \mu\text{m}$ といったマクロな相分離が起こり、相境界が活性点であることが明らかとなった。

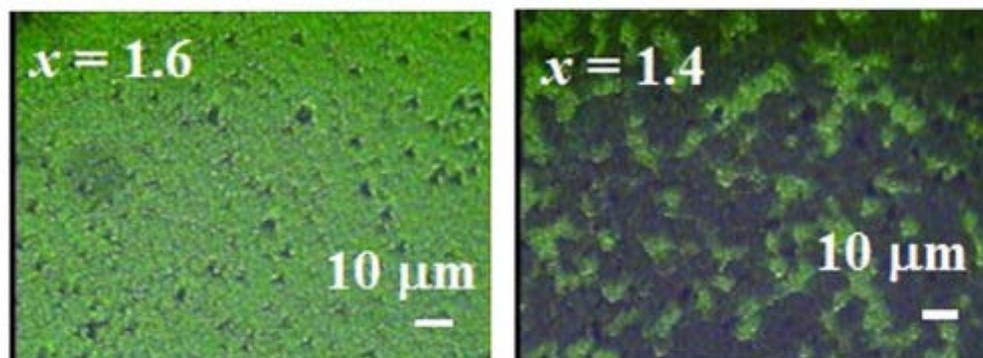


図5:コバルト・プルシアンブルーの相分離。左図は充電前、右図は充電の途中。

【6】 X線マイクロビームを利用した相分離の観測[8] 丹羽、柴田、今井 (JASRI)、木村 (JASRI)、守友

Na_xCoO_2 は、 03 と $03'$ 相に相分離することが知られている。我々は、良質薄膜試料を作成し、X線マイクロ回折を用いて、各相のサイズを決定した。 $03'$ 相のドメインサイズは粒子サイズと同程度であることが明らかとなった。

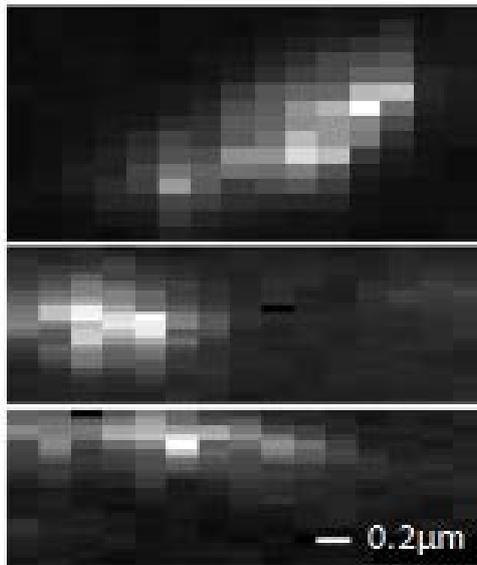


図6: Na_xCoO_2 の O3'ドメインの X 線マイクロ回折像。

【7】 層状酸化物の遷移金属周りの局所構造[9] 赤間 (M2)、小林、天羽 (M1)、丹羽、仁谷 (KEK)、守友

二次電池材料である層状酸化物は、遷移金属サイトを部分置換すると電池性能が著しく向上することが知られている。しかしながら、遷移金属周りの局所構造がどうになっているか、系統的に調べたら例はない。われわれは、一連の層状酸化物を合成し、EXAFS 局所構造解析により、M-O 結合長を決定した。その結果、ゲスト遷移金属周りの M-O 結合長は、宿主格子の M-O 結合長ではなく、ゲスト遷移金属しか含まない層状酸化物の M-O 結合長に近いことがわかった。ただし、格子歪を緩和するために、ホストの M-O 結合長に近づいていることが分かった。

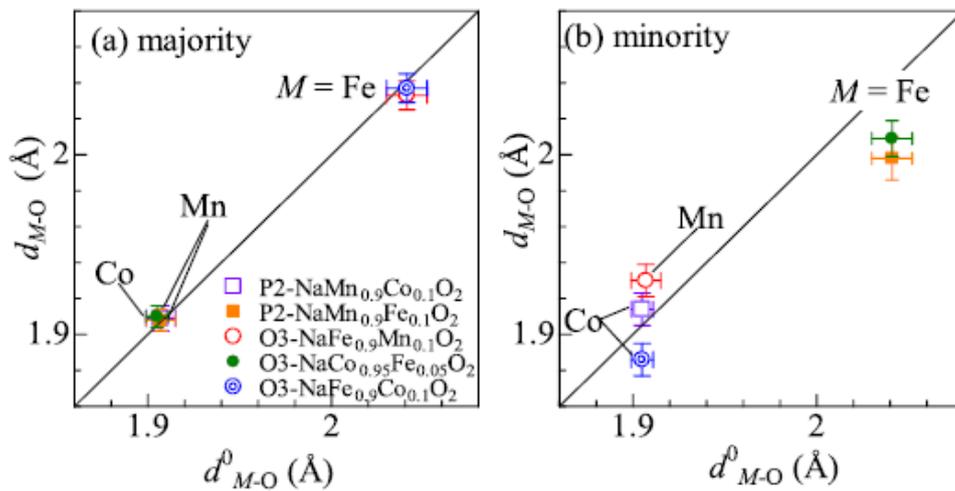


図7: 層状酸化物中の宿主およびゲスト遷移金属周りの M-O 長。横軸はゲスト遷移金属しか含まない層状酸化物の M-O 長。

【8】 マンガン・プルシャンブルー類似体の低電圧動作の機構解明[10] 柴田、高地 (D3)、守友

プルシャンブルー類似体はリチウムに対して、1V 程度の低電圧動作を示すことが報告されている。我々は、この定電圧動作の機構を明らかにするために、放射光 X 線を利用した X 線回折と X 線吸収を系統的に行った。結果、低電圧動作の起源は、主に、プルシャンブルー類似体が分解して生成した Fe 金属のコンバージョン反応であることが分かった。

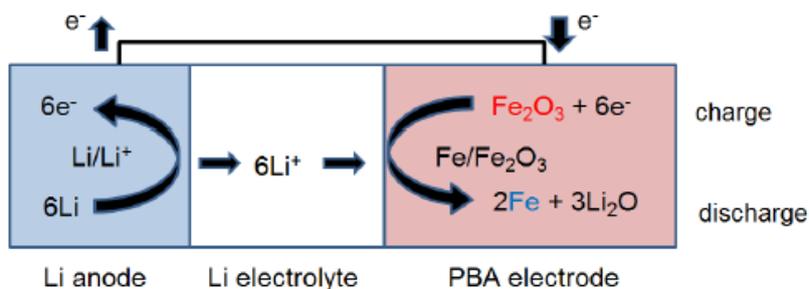


図 8: プルシャンブルー類似体の低電圧動作の反応プロセス

【9】KEK 大学等連携支援事業に関する活動

平成28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」（代表：守友 浩）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。

【10】放射光物質科学コースの開設

西堀教授と共同で放射光物質学コースを開設した。本年度は、修士課程1年が7名、修士課程2年が4名、博士課程1年が1名、博士課程3年が1名、計13名の学生が在籍した。2名のコース学生が SPring-8 の大学院生提案課題に採択された。

- ① 赤間翔太(物理学専攻:修士課程2年)酸化物固溶体における局所構造の支配要因(2016B1887)3シフト
- ② 佐々木友彰(物理学専攻:博士課程1年)単体金属の充填構造と電子密度の相関の放射光 X 線回折による解析(2016B1754)6シフト

【11】TIA かけはしに関する活動

筑波大学、NIMS、AIST、KEK4機関の代表として、「未利用熱エネルギーを変換する熱発電素子」に関する調査研究を行った。

<論文>

1. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Size Dependent Ion Diffusion in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ", J. Adv. Nanomaterials 1 (2016)
2. Y. Moritomo, S. Urase, and T. Shibata, "Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution", Electrochimica Acta 210 (2016)963-969
3. K. Amaha, W. Kobayashi, S. Akama, K. Mitsuishi, and Y. Moritomo, "Interrelation between inhomogeneity and cyclability in $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ", Phys. Status Solidi RRL, (2016)1-6 DOI 10.1002/pssr.201600284

4. M. Takachi, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, "Concentration dependence of Li⁺/Na⁺ diffusion in manganese hexacyanoferrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**(2016)067101.
5. Y. Moritomo, K. Yonezawa, and T. Yasuda, "Carrier formation dynamics in prototypical organic solar cells as investigated by transient absorption spectroscopy", *International Journal of Photoenergy* 2016, Article ID 9105460 (2016).
6. T. Nomura, Y. Harada, H. Niwa, K. Ishii, M. Ishikado, S. Shamoto, and I. Jarrige, "Resonant inelastic X-ray scattering study of entangled spin-orbital excitations in superconducting PrFeAsO_{0.7}", *Phys. Rev.* **B94**, 035134 (2016).
7. M. Takachi and Y. Moritomo, "In situ observation of macroscopic phase separation in cobalt hexacyanoferrate film", *Sci. Reps.* **7**, 42694 (2017).
8. H. Niwa, T. Shibata, Y. Imai, S. Kimura, and Y. Moritomo, "Domain size of phase-separated Na_xCoO₂ as investigated by X-ray microdiffraction", *Batteries* **3** (2017) 5.
9. S. Akama, W. Kobayashi, H. Niwa, T. Uchiyama, and Y. Moritomo, "Local distortion around the guest ion in perovskite oxides", *Appl. Phys. Express.* **19** (2017) 051101
10. T. Shibata, M. Takachi, and Y. Moritomo, "Low voltage charge/discharge behavior of manganese hexacyanoferrate", *Batteries* **3** (2017) 7.
11. Jun Miyawaki, Shigemasa Suga, Hidenori Fujiwara, Hideharu Niwa, Hisao Kiuchi and Yoshihisa Harada, "A Compact permanent-magnet system for measuring magnetic circular dichroism in resonant inelastic soft X-ray scattering", *J. Synchrotron Rad.* **24**, 449-455 (2017).
12. R. L. Magnusson, W. Kobayashi, M. Takachi, and Y. Moritomo, "Temperature effect on redox voltage in Li_xCo[Fe(CN)₆]_y", *AIP advance*, **7** (2017) 045002
13. S. Akama, W. Kobayashi, K. Amaha, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides", *Sci. Reps.* **7**, 43791(2017)
14. Z. C. Wang, X. Y. Zhong, L. Jin, X. F. Chen, Y. Moritomo, J. Mayer, "Effects of dynamics diffraction condition on magnetic parameter detection in a double perovskite Sr₂FeMoO₆ using electron energy-loss magnetic chiral dichroism", *Ultramicroscopy* (2017), in press.

< 著書 >

1. 守友 浩、安田剛、米澤宏平、桜井岳暁「有機デバイスへの応用：ナノ構造と機能性」*放射光* 29 (2016) 313-319

< 学位論文 >

1. 修士論文 Rögvaldur Línvaldur Magnússon、「Thermal effect on the redox voltage in Prussian blue analogues」
2. 修士論文 赤間翔太、「遷移金属酸化物固溶体の局所構造解析」
3. 修士論文 福住勇矢、「チタン酸化物における拡散係数のイオン依存性」
4. 博士論文 高地 雅光、「Interrelation between Ion-Intercalation and Structure in Prussian Blue Analogues」

< 講演 >

1. (Invited) Yutaka Moritomo "Carrier formation dynamics in organic solar cells as investigated by transient absorption spectroscopy" GREEN2016, taipei, Taiwan, 2016/12/24
2. (招待)守友 浩「プルシャンブルー類似体の光誘起現象と構造物性」錯体討論会、福岡大学、2016/9/10
3. (招待)守友 浩「電池型セルによる排熱利用」第二回光・量子シンポジウム、筑波国際会議場、2016/11/10
4. (招待)守友 浩「電池型熱セルによる排熱利用」第一回かけはしシンポジウム、筑波大学、2016/11/21
5. (招待)小林航「二次電池材料の起電力の圧力効果」第一回かけはしシンポジウム、筑波大学、2016/11/21
6. (Invited) Y. Moritomo "Carrier formation dynamics in organic solar cell", SPARCA2017, Okinawa, 2017/2/16-18
7. (Invited) 守友 浩、「エネルギー変換・貯蔵部門」, 第三回 CiRfSE シンポジウム、筑波、2017/1/23-24
8. Yutaka Moritomo "Structural properties of transition metal hexacyanoferrate as secondary battery material", AsCa2016, hanoi, Vietnam, 2016/12/6
9. Yutaka Moritomo "Structural properties of transition metal hexacyanoferrate as secondary battery material", APenergy2016, hsinchu, Taiwan, 2016/9/7
10. Yutaka Moritomo "Visualization of Li⁺ deintercalation dynamics in cobalt hexacyanoferrate", ICMM2016, Sendai, 2016/9/5
11. 福住 勇矢、小林 航、守友 浩「熱セルを用いた P2 型 Na_xCoO₂ の熱電変換効果の計測」第77回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
12. 天羽 薫、守友 浩、小林 航「O3 型 NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ 固溶体の構造-電池特性相関」第77回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
13. 赤間 翔太、天羽 薫、小林 航、丹羽 秀治、守友 浩「層状酸化物固溶体の EXAFS 解析」第77回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
14. 小林 航、伊王野 慎司、天羽 薫、赤間 翔太、守友 浩「層状酸化物 NaMO₂ における起電力の静水圧効果」第77回応用物理学会秋季学術講演会、新潟県、2016/9/16
15. 丹羽秀治、天羽薫、小林航、守友 浩「軟 X 線分光によるナトリウムイオン電池用層状酸化物の電子状態観察」第 57 回電池討論会、幕張メッセ、2016/11/29
16. 柴田恭幸、浦瀬翔太、守友 浩「異種遷移金属部分置換によるマンガンをプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上」第 57 回電池討論会、幕張メッセ、2016/11/29
17. 丹羽秀治、高地雅光、岡本淳、Wen-Bin Wu, Di-Jing Huang, 守友浩「共鳴軟 X 線発光分光によるナトリウムイオン電池正極活物質の局所電子状態測定」第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、神戸芸術センター、2017/1/8
18. 赤間翔太、小林 航、丹羽 秀治、守友 浩「ペロブスカイト型酸化物固溶体の EXAFS 解析」第64回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
19. 小林 航、天羽 薫、守友 浩「高圧力下における LiMPO₄ (M=Fe, Co)の結晶構造解析」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
20. 福住 勇矢、小林 航、守友 浩「P2 型 Na_xCoO₂ の起電力の温度依存性」第64回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17

21. 丹羽 秀治, 高地 雅光, 岡本 淳, WuWen-Bin, Huang Di-Jing, 守友 浩「ナトリウムイオン電池正極プルシアンブルー類似体の局所電子状態観測」第64回応用物理学会春季学術講演会、神奈川県、2017/3/17
22. 丹羽秀治, 平成 28 年度 CORE ラボ 研究成果報告会「次世代エネルギーデバイスの放射光オペランドナノ顕微分光解析」, ナトリウム電池正極材料の放射光解析, 東北大学多元研南総合研究棟 2, 1F 大会議室, 2017 年 3 月 24 日.(口頭発表)
23. 守友 浩「排熱を刈り取る低コスト熱発電素子」第 8 回 TIA シンポジウム、イリノイホール&カンファレンスセンター、2016/10/11(ポスター)
24. 丹羽秀治, 中島淳貴, 宮脇淳, 原田慈久, 森田将史, 福田勝利, 軟 X 線発光分光による第四級アンモニウムカチオンの水和状態観測, 柏の葉カンファレンスセンター, 2016 年 1 月 9 日-11 日(ポスター)
25. 第 2 回 TIA 光・量子計測シンポジウム(平成28年11月10日、つくば国際会議場)守友浩「電池型熱セルによる排熱利用」(ポスター)
26. 第 2 回 TIA 光・量子計測シンポジウム(平成28年11月10日、エポカルつくば)小林航「電池型熱セルによる排熱利用」(ポスター)
27. 小林航「Development of battery-type thermocell」TIA かけはし「ポスター交流会」～計算科学・計測技術・インフォマティクスの融合によるインテリジェント解析～(平成28年8月30日、エポカルつくば)(ポスター)
28. Rögnvaldur Línvald Magnússon, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Temperature dependence of redox potential in Prussian blue analogues”, Tsukuba global science week (TGSW2016), 2016/9/17, Epochal Tsukuba, Tsukuba(ポスター)
29. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Ion dependence of diffusion dynamics in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ”, Tsukuba global science week (TGSW2016), 2016/9/17, Epochal Tsukuba, Tsukuba(ポスター)
30. K. Amaha, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Effects of Concentration Inhomogeneity on Cyclability of $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ”, Tsukuba global science week (TGSW2016), 2016/9/17, Epochal Tsukuba, Tsukuba(ポスター)
31. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Ion dependence of diffusion dynamics in $\text{Na}_2\text{Ti}_r\text{O}_{2r+1}$ ($r=3, 6$)”, Interdisciplinary Workshop on Science and Patents (IWP) 2016, 2016/9/2, University of Tsukuba, Tsukuba(ポスター)
32. K. Amaha, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Effects of Concentration Inhomogeneity on Cyclability of $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ”, Interdisciplinary Workshop on Science and Patents (IWP) 2016, 2016/9/2, University of Tsukuba, Tsukuba(ポスター)
33. W. Kobayashi, S. Iouno, K. Amaha, S. Akama, and Y. Moritomo, “Pressure effect on battery voltage in layered NaMO_2 ”, Gordon Research Conference, 2017/2/27-2017/3/4, Ventura, USA(ポスター)
34. 丹羽秀治, 高地雅光, 岡本淳, Wen-Bin Wu, Di-Jing Huang, 守友浩「共鳴軟 X 線発光分光によるナトリウムイオン電池正極活物質の局所電子状態測定」第 30 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、神戸芸術センター、2017/1/8(ポスター)
35. 東山和幸「第一原理計算による K 吸着 Pd(110)表面の構造安定性」日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学豊中キャンパス、2017/3/17(ポスター)

<特許出願>

1. 守友 浩、小林航、特願 2016-211227「熱発電素子」、筑波大学、2016/10/28

<特許取得>

1. 守友 浩、大村彩子、特許 6015891「セシウムイオンの除去方法およびセシウムイオンの除去装置」、筑波大学、2016/10/7
2. 守友 浩、松田智行、特許 6004540「バインダーフリー電池」、筑波大学、2016/9/16
3. 守友 浩、小林航、特許 5988172「酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子」、筑波大学、2016/8/19

<外部資金>

1. 矢崎財団 平成 27 年度～29 年度; 「配位高分子を用いたナトリウムイオン電池材料の開発」(代表:守友 浩); 研究経費 200 万円
2. 谷川熱技術振興基金 平成 28 年度～29 年度; 「電池型熱発電素子の開発と排熱利用」(代表:守友 浩); 研究経費 120 万円
3. TIA 架け橋 平成 28 年度 「未利用熱エネルギーを変換する熱発電素子」(代表:守友 浩) 90 万円
4. 科研費・若手 B 平成 28 年度～29 年度 「非白金燃料電池触媒の活性点分布の解明」(代表:丹羽秀治); 研究経費 210 万円

<その他>

1. 教育コース開設:常陽新聞 2016. 5. 2 「放射光物質科学コースを開設」

<受賞>

1. 高地雅光:数理物質科学研究科長賞
2. 福住勇矢:数理物質科学研究科長賞
3. 小林 航助教:筑波大学若手奨励賞
4. 福住勇矢:TGSW2016 ポスター賞受賞