

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24109006

研究課題名（和文）高周期典型元素を基軸とする感応性開殻分子の創製と機能

研究課題名（英文）Stimuli-responsive Open-shell Species of Heavy Group 14 Elements for the Energy Storage System

研究代表者

関口 章 (SEKIGUCHI, Akira)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：90143164

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 40,400,000 円

研究成果の概要（和文）：有機物質の電子物性は電荷と спинの振る舞いによって理解される。本研究では、炭素と同族のケイ素、ゲルマニウム、スズなどの高周期典型元素をスピニ中心に持つ開殻分子を合成し、その分子構造と物性を解明した。負極にケイ素ラジカルを用いたケイ素ラジカル電池を作製し、出力密度や高サイクル特性を維持し、大きなエネルギー密度を実現できる蓄電池を開発した。また、ケイ素原子上に有機基を一つ導入したポリシリコン($(RSi)_n$, R = Me, Ph)を負極活性物質に用いたリチウムイオン電池(LiB)は良好なサイクル特性、比較的大きな蓄電容量、低温でリチウム金属が析出しない安全なLiB二次電池であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The electronic properties of organic materials are understood in terms of their charge and spin. Since organic radical species can undergo fast charge transfer, they are expected to be applied to active battery materials. We developed new anode materials of the secondary batteries to store energy using heavy group 14 element radicals. Si radical battery showed remarkable cycle stability without significant loss of power density. Utilizing the reversible redox process between hypervalent sulfur radicals and the corresponding anions, we also developed bipolar radical battery with high output voltage of 2 V. We also found that dendritic Li formation on the anode surface is avoided up to a practical current density of 10 mA/g at 5 °C when the three-dimensional amorphous polysilynes ($(RSi)_n$ (R = Me, Ph) are used as anode materials, affording reversible capacities of 244 mAh/g and 180 mAh/g, respectively.

研究分野：有機元素化学

キーワード：開殻系分子 感応性分子 高周期14族元素 スピン 二次電池 ラジカル レドックス

1. 研究開始当初の背景

ケイ素を酸化還元中心とした材質をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いた報告例はいくつかあるがその中でも代表的なものとして結晶シリコンがある。しかし、結晶シリコンはリチウムイオンを吸蔵する際に体積変化が著しく、結晶構造の破壊に伴い、サイクル特性が低く、容量保持率も悪くなってしまう。また、グラファイトと同様にリチウムイオンの吸蔵が 0 V vs. Li⁺/Li と金属リチウムの析出電位と近いために、低温において充電時にリチウムイオンの挿入が起こらず、金属リチウムが析出してしまう危険がある。これらの問題を解決するために現在さまざまな企業や研究機関でこの分野の研究が盛んに行われている。

2. 研究の目的

以上のような研究背景の下、本研究課題では、ケイ素などの高周期典型元素をスピン中心に持つ開殻分子を合成し、その分子構造と電子物性を解明する。これらの高周期典型元素ラジカルは、適切な官能基を導入することで熱的に安定かつグラムスケール合成が可能であり、電子授受によってカチオン、中性ラジカル、アニオンの相互変換を可能にする感應性化学種である。特に、高周期元素ラジカル種の優れた酸化還元機能を用いた機能性蓄電デバイス化を目指した検討を行う。また、結晶シリコンのケイ素原子上に一つの有機基(R)を導入した三次元ネットワーク構造を持つポリマーであるポリシリリン(SiR)_nに注目し、リチウムイオン(Li⁺)挿入脱離における追跡実験も行い、電極内のポリシリリン中へのLi⁺の挿入脱離のメカニズムについても明らかにする。

3. 研究の方法

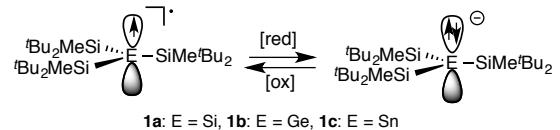
これまで開発したケイ素、ゲルマニウム、スズに中心を持つトリシリル置換のラジカル化合物の SOMO もしくは LUMO が電気陽性な中心元素の p 軌道であり、低い還元電位を有する。また、嵩の大きな置換基を持つために還元時に生成するアニオンとの間で構造変化がほとんどなく平面性を保ち、p 軌道への電子の出し入れのみしか起こらないために酸化還元反応が非常に速いと予想でき、高周期元素ラジカルの電気化学的評価を行い、拡散定数を算出するとともに高周期ラジカル二次電池への展開を検討する。また、ポリシリリンを対応するトリクロロシランと金属ナトリウムから合成し、ポリシリリンの負極活物質としての性能についてメチル基、フェニル基を持つポリシリリンの電気化学的物性

を検討し、リチウムイオン電池負極材料への展開を行うとともに電極内のポリシリリン中の Li⁺の挿入脱離の機構についても検討した。

4. 研究成果

(1) ケイ素ラジカルなどのラジカル二次電池への展開

Si, Ge, Sn などの高周期 14 族元素ラジカル **1a-1c** は下式に示したように溶液中で非常に速い可逆的な酸化還元反応性を示す。



固体状態の Si, Ge, Sn ラジカル **1a-1c** のサイクリックボルタム測定を行った。測定はリチウム金属を対極に、イオン液体の N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(以下 P13TFSI)に LiTFSI を溶解して 0.5 M に調製した溶液を電解質に用いて 25 °C で行った。その結果を図 1 に示した。掃引速度は下から 200, 500, 700, 1000, 1500, 3000, 5000, 10000 mV/s、電位範囲は 3.0–0.8 V vs. Li/Li⁺ である。また、10000 mV/s という非常に速い掃引速度においても還元ピーク酸化ピークがはっきりと観測できる。掃引速度の平方根に対してピーク電流値のプロットが比例関係を示していることから、物質移動ではなく電子移動が律速である。また、拡散定数を算出したところ、いずれのラジカルの値は、約 10–10 cm²/s であり、リチウムイオン電池の値よりも 300 倍以上も大きい値である。

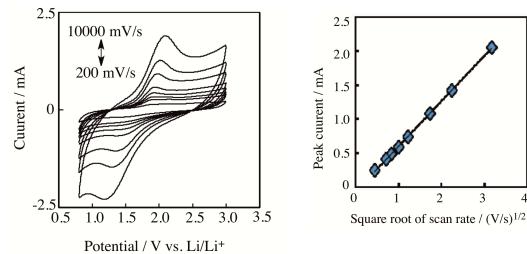


図 1. Si ラジカル **1a** の CV と掃引速度の平方根に対するピーク電流値のプロット

Si ラジカル **1a** が 1.64 V vs. Li⁺/Li という低い電位で可逆的に還元され、比較的速い電子移動速度を持ち、54 mAh/g の蓄電容量が期待できる。実際、Si ラジカル **1a** にケッテンブロック(ECP)を用い、これらを結着してシート状にするためにテフロンバインダーを添加することで負極合材を作製した。Si ラジカル **1a** と正極にグラファイトを用いた

二次電池の起電力はそれぞれの酸化還元電位の差から 2.8 V であり、この出力が起電力となる。次に蓄電容量、エネルギー密度の検討を行った。その結果、Si ラジカル **1a** の実験蓄電容量(40 mAh/g)と理論蓄電容量(54 mAh/g)から理論値の約 74%の容量であった。また、エネルギー密度は 74 mWh/g であった。28 °C での 100 サイクル後の容量保持率は 98%であり、サイクル特性の高い二次電池である。また、70 °C、100 サイクル後の容量保持率は 95%であり、Si ラジカル **1a** の高い熱安定性(融点 180 °C)に起因している。Si ラジカル二次電池の C レート特性について検討を行った結果、Si ラジカルを用いた二次電池は 1 – 2 分の短時間で充電可能であることを明らかにした。

Si ラジカル二次電池の負極電極内の反応を明らかにするために ESR、XRD 測定を用いた充放電時の電極内の反応追跡を行った。初期では Si ラジカル **1a** に由来する g 値を持つシグナルが観測され、充電時にはシグナル強度が大きく減少している。これは Si ラジカル **1a** が還元されて Si アニオンとなることでラジカル濃度が減少していることによる。また、放電時には Si アニオンが酸化されて再び Si ラジカル **1a** を再生するためにシグナル強度が増大している。約 8 割の Si ラジカル **1a** が酸化還元に関与していると推定できる。次に負極内の Si ラジカル **1a** の XRD 測定による追跡実験を行い、その結果を図 2 に示した。初期では Si ラジカルの格子定数と一致するシグナルが観測され、充電時にはシグナルのブロード化が確認された。これは充電時に生成したシリルアニオンの周りをアンモニウムイオンが取り囲むために結晶性が低下していると考えられる。放電すると **1a** の反射ピークを完全に再生した。

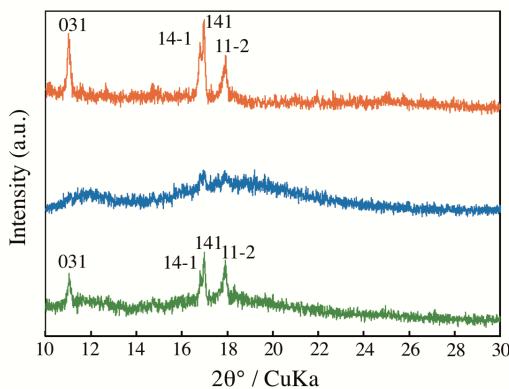


図 2 充放電中の Si ラジカル **1a** を含む負極の充放電中の XRD パターン(上から初期、充電時、放電時)

(2) 高起電力を有する両極有機ラジカル二次電池への展開

正極負極の両方に有機化合物を用いた二次電池の報告例もある。たとえば正極活性物質として TEMPO ラジカルとフェノキシアニオンを用いた系である。しかし、この系では起電力が 0.6 V と低く、これはフェノキシラジカルの還元電位が~2.9 V vs. Li⁺/Li と高いことに起因する。Si ラジカル **1a** を負極活性物質に、S アニオン **2** を正極活性物質に用いた両極有機二次電池を用いた場合、2.0 V の起電力が期待できる(図 3)。この 2.0 V という値は、これまで

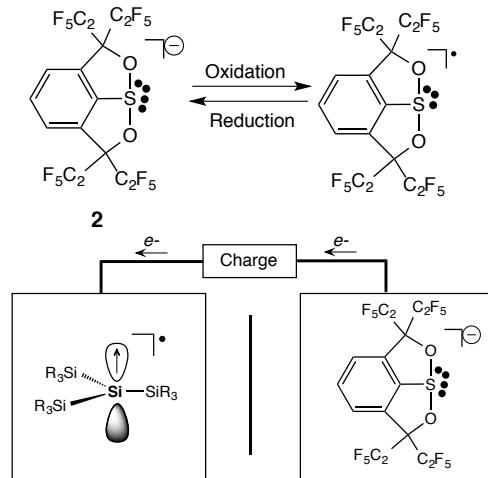
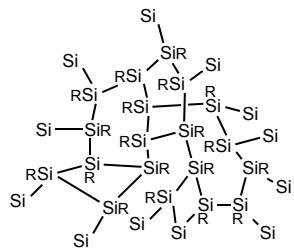


図 3. 超原子価 S アニオン **2**(正極活性物質)と Si ラジカル **1**(負極活性物質)を用いた両極有機二次電池(充電時の模式図)

報告されている両極有機二次電池の起電力 0.6 V よりも非常に大きな値である。電極合材と電解質の P13TFSI を用いて両極有機二次電池を作製し、28 °C、1, 12 C レート、セル電位 0–2.3 V で充放電試験を行った。充電曲線、放電曲線とともに 2 V 付近に平坦部を持っており、CV 測定の結果と対応しており、起電力は 2 V である。蓄電容量、サイクル特性に着目すると 1 C レートでの放電容量は 28 mA h/g であり、理論値の約 80%の容量が観測された。このとき 50 サイクル後の容量保持率が 49% と低いサイクル特性を示したが、12 C レートでは放電容量が 22 mA h/g と少し小さな値になるものの、100 サイクル後の容量保持率が 80% とサイクル特性は大きいことを明らかにした。

(3) 新規ポリシリコン負極材料

結晶シリコンのケイ素原子上に一つの有機基(R)を導入したポリシリコン(SiR)_n は、三次元ネットワーク構造を持つポリマーである。ケイ素上にメチル基、フェニル基を有するポリ(メチルシリコン) (**3**)、ポリ(フェニルシリコン) (**4**) を対応するトリクロロシランから合成した(図 4)。合成したポリシリコン



3: R = Me, 4: R = Ph

図4. ポリシリン3と4

は有機溶媒に不溶性のアモルファス材料である。導電助剤としてアセチレンブラック(以下AB)、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースを用い、ポリシリン3及び4のリチウムイオン電池(LiB)の負極活物質としての性能評価を行った。電解質は一般的なLiBにおいて用いられているLiPF₆をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒を用いた。それぞれの10サイクル目までの充放電特性を検討した。ポリシリン電極3ではSiMeあたり0.45当量のLi⁺が、4ではSiPhあたり0.9当量のLi⁺が挿入している。約1.5–0.5 V vs. Li⁺/Liの電位でLi⁺が挿入脱離しており、結晶SiのLi⁺の挿入電位(~0 V vs. Li⁺/Li)と比較して、アルキル、アリールなどの置換基を導入したポリシリンではLi⁺の挿入電位が高いことが特徴である。

蓄電容量に関して3では充電(Li⁺挿入)容量は280 mAh/g、放電(Li⁺脱離)容量は225 mAh/g、4では充電(Li⁺挿入)容量は238 mAh/g、放電(Li⁺脱離)容量は185 mAh/gであった。これは一般的なLiBの負極活物質のグラファイトの蓄電容量~300 mAh/gと比べて劣るもの比較的高い蓄電容量を示した。サイクル特性に関して50サイクル後の容量保持率は3では93%、4では85%であり、アモルファス構造のために高いサイクル特性を示した。

置換基の電子的效果によりポリシリン3、4においておよそ1.5–0.5 V vs. Li⁺/LiでLi⁺の挿入が起きることはLiBにおいて重要である。結晶シリコンやグラファイトではLi⁺の挿入電位は~0 V vs. Li⁺/Liであり、金属リチウムの析出電位と非常に近い。このために低温において金属リチウムが析出する問題があるが、ポリシリンを用いた場合は析出電位と十分に離れており、これを防げると予想できる。実際、5 °Cにおいてポリシリン3およびグラファイトに対して電気化学的に10, 100 mA/gの電流密度で0.05 V vs. Li⁺/LiまでLi⁺の挿入を行ったときのSEMイメージをそれぞれに図5に示した。グラファイトにおいて5 °C、10 mA/gでLi⁺を挿入した場合にリチウム金属が表面に析出していること

がわかる。これに対してポリシリン3では表面に大きな変化がない。このため、低温において金属リチウムの析出がない安全な負極活物質である。このようにポリシリンは金属リチウムが析出しない程度の低い還元電位を有していることは重要な負極ケイ素材料である。

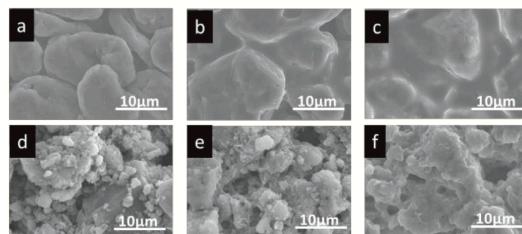


図5. グラファイト(a: 初期, b: 5 °C, 10 mA/gでLi⁺挿入, c: 5 °C, 100 mA/gでLi⁺挿入)およびポリシリン3(d: 初期, e: 5 °C, 10 mA/gでLi⁺挿入, f: 5 °C, 100 mA/gでLi⁺挿入)のSEMイメージ

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (4件)

- Y. Imada, H. Nakano, K. Furukawa, R. Kishi, M. Nakano, H. Maruyama, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, M. Ogawa, T. Ohta, Y. Yamamoto, Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 479-482 (2016). doi: 10.1021/jacs.5b10774. (査読有)
- L. A. Leites, R. R. Aysin, S. S. Bukalov, V. Ya. Lee, H. Sugawara, A. Sekiguchi, The study of Bonding in Pyramidanes [(Me₃Si)₄C₄]E (E = Ge, Sn, Pb) by Optical (Raman, UV-vis) Spectroscopy and Quantum-chemical Methods. *Mol. Struct.*, **1130**, 775-780 (2017). doi: 10.1016/j.molstruc.2016.11.001. (査読有)
- V. Ya. Lee, O. A. Gapurenko, Y. Ito, T. Meguro, H. Sugawara, A. Sekiguchi, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, R. H. Herber, H. Gornitzka, Pyramidanes: The Covalent Form of the Ionic Compounds. *Organometallics*, **35**, 346-2356 (2016). doi: 0.1021/acs.organomet.5b00924. (査読有)
- H. Maruyama, H. Nakano, M. Ogawa, M. Nakamoto, T. Ohta, A. Sekiguchi, Improving Battery Safety by Less Formation of Li Dendrite with Amorphous Silicon Polymer Anodes. *Rep.*, **5**, 13219 (2015). doi: 10.1038/srep13219. (査読有)

- 5) V. Ya. Lee, Y. Ito, O. A. Gapurenko, A. Sekiguchi, V. I. Minkin, R. M. Minyaev, H. Gornitzka, Pentagermopyramidane: Crystallizing the “Transition State” Structure. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 5654-5657 (2015). doi. 10.1002/anie.201500731. (査読有)
- 6) A. Kostenko, B. Tumanskii, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Y. Apeloig, Observation of a Thermally Accessible Triplet State Resulting from Rotation around a Main Group π -bond. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 1214-12148 (2015). doi.10.1002/anie.201506291. (査読有)
- 7) K. Fukuda, T. Nozawa, H. Yotsuyanagi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. Nakano, Theoretical Study on the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Si-, Ge-Disubstituted Quinodimethanes: Synergy Effects of Open-Shell Nature and Intramolecular Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1188-1193 (2015). doi.10.1021/jp511521m. (査読有)
- 8) H. Matsui, K. Fukuda, S. Takamuku, A. Sekiguchi, M. Nakano, Theoretical Study on the Relationship between Diradical Character and Second Hyperpolarizabilities of Four-Membered-Ring Diradicals Involving Heavy Main Group Elements. *Chem. Eur. J.*, **21**, 2157-2164 (2015). doi. 10.1002/chem.201404592. (査読有)
- 9) T. Nozawa, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, 1,3,5-[('Bu₂MeSi)₂Si]₃C₆H₃: Isolable Si-centered Triradical with a High-spin Quartet Ground State. *Chem. Lett.*, **44**, 56-57 (2015). doi. org/10.1246/cl.140913. (査読有)
- 10) K. Taira, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Isolable Aryl-substituted Silyl Radicals: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Chem. Eur. J.*, **20**, 9342-9348 (2014). doi. 10.1002/chem.201402482. (査読有)
- 11) H. Maruyama, H. Nakano, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, High-power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **86**, 1324-1328 (2014). doi. 10.1002/anie.201308302. (査読有)
- 12) Y. Inagaki, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, A Diels–Alder Super Diene Breaking Benzene into C₂H₂ and C₄H₄ Units. *Nat. Commun.*, **5**:3018 (2014). doi. 10.1038/ncomms4018. (査読有)
- 13) Y. Kobayashi, M. Nakamoto, Y. Inagaki, A. Sekiguchi, The Cross-Coupling Reaction of a Highly Strained Molecule: Synthesis of New σ – π Conjugated Tetrahedranes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 10740-10744 (2013). doi. 10.1002/anie.201304770. (査読有)
- 14) V. Ya. Lee, Y. Ito, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Pyramidanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8794-8797 (2013). doi.org/10.1021/ja403173e. (査読有)
- 15) M. Asay, A. Sekiguchi, Recent Developments in the Reactivity of Stable Disilynes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1245-1261 (2012). doi:10.1246/bcsj.20120212. (査読有)
- 16) H. Tanaka, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, An Isolable NHC-stabilized Silylene Radical Cation: Synthesis and Structural Characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5540-5543 (2012). (査読有) doi.org/10.1021/ja301180v
- 17) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, A New Disilene with π -Accepting Groups from the Reaction of Disilyne RSi≡SiR (R = SiⁱPr[CH(SiMe₃)₂]) with Isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2954-2957 (2012). doi.org/10.1021/ja212065a. (査読有)
- 他 27 編
- [学会発表] (計 210 件)
- 1) A. Sekiguchi, Silyl Radicals and Polysilynes: Application to the Energy Storage System. TIMS-CENIDE-NTHU Joint Symposium on Nanoscience and Nanotechnology (Workshops of CiRFSE and Pre-Strategic Initiatives), University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, March 11, 2017.
 - 2) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Silyl Radicals and Polysilynes: New Anode Materials for Storage of Energy. 2nd International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japan, March 6, 2017.
 - 3) A. Sekiguchi, Chemistry of Stable Triply-bonded Silicon Compounds Disilynes and Stable Silyl Radicals: Beginning and Development. Award Lecture at Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Republic of Korea, Nov. 2, 2016.
 - 4) 関口 章, 低配位ケイ素化合物の合成, 構造, 並びに機能, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1 日.
 - 5) 関口 章, 中本真晃, 丸山仁, 中野秀之, 高周期 14 族元素を基軸とする感応性分子の創製と機能 : 二次電池電極活物質へ

- の応用、新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第6回公開シンポジウム、広島大学学士会館レセプションホール、東広島市鏡山、2016年5月20日。
- 6) 関口 章、低配位ケイ素化合物の創製と機能、新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第5回公開シンポジウム（合同開催 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出《第8回公開シンポジウム》」、東広島芸術文化ホール くらら、東広島市西条、2016年5月19日。)
- 7) A. Sekiguchi, Low-Coordinate Organo-silicon Compounds: Chemistry and Materials for Storage of Energy System. International Symposium of the CRC/SFB 813 "Chemistry at Spin Centers 2014", Bad Honnef, Germany, Sep. 24-26, 2014.
- 8) A. Sekiguchi, Low-Coordinate Organosilicon Compounds: From Phantom Species to Isolable Compounds. The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOSXVII), Berlin Technical University, Berlin, Germany, Aug. 5, 2014.
- 9) A. Sekiguchi, The Power of "Silyl-Trick". International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIUM) 2014, Aster Plaza, Hiroshima, April 2, 2014.
- 10) A. Sekiguchi, Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements: From Phantom Species to Isolable Compounds and Their Application. 247th ACS National Meeting, Symposium in honor of Guy Bertrand 2014 recipient of the ACS Inorganic Chemistry Award, Dallas, Texas, USA, March 19, 2014.
- 11) A. Sekiguchi, The Storage of Energy by Stable Heavier Group 14 Element Radicals. 2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Jan. 6, 2014.
- 12) A. Sekiguchi, Stable Radicals of the Heavy Group 14 Elements: From Phantom Species to Isolable Compounds and Their Application. 6th Pacific Symposium on Radical Chemistry (6th-PSRC), Vancouver, Canada, June 17, 2013.
- 13) 関口 章、低配位ケイ素化合物の創製研究とその応用、感応性化学種が拓く新物質科学、第2回公開シンポジウム、九州大学医学部百年記念講堂、福岡、2013年6月10日
- 14) 関口 章、ラジカル化学のフロンティア: 安定なケイ素、ゲルマニウム、スズラジカルの創製と機能、第93回春期年会、立

命館大学、びわこ・くさつキャンパス、
2013年3月23日

15) 関口 章、安定な高周期14族元素ラジカルの合成とその応用、平成24年度TIMS研究交流会講演会、筑波大学総合研究B棟、2012年6月2日

他195件

〔図書〕(計7件)

- 1) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, Heavier Group 14 Element Redox Systems. in Organic Redox Systems; T. Nishinaga Eds., Chapter 19. pp. 545-561, John Wiley & Sons., (2016).
- 2) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, Multiple Bonded Compounds of the Heavy Group 14 Elements. Comprehensive Inorganic Chemistry II, From Elements to Applications. Elsevier, pp. 289-324 (2013).
- 3) 中本 真晃, 関口 章, 最新のトッピックス:「歪み」が見せる新しい化学-高度に歪んだ結合角をもつ有機分子, 化学, **67**, 66-67 (2012).

他4件

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 非水系電池用活物質及び非水系電池
発明者: 関口章, 丸山仁, 中本真晃, 中野秀之
権利者: 同上

種類: 特許

特許番号: 2014-262995

出願月日: 平成26年12月25日

国内外の別: 国内

他1件

〔その他〕

ホームページ等

<http://nao.chem.tsukuba.ac.jp/sekiguchi/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 90143164

(2) 連携研究者

一戸 雅聰 (ICHINOHE MASAAKI)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 90271858

中本 真晃 (NAKAMOTO MASAAKI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号: 90334044