#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号: 12102

研究種目: 基盤研究(A)(一般)

研究期間: 2017~2020 課題番号: 17H01137

研究課題名(和文)イオン注入に伴う物質の局所構造とその構造発展の解明

研究課題名 (英文) Local structure and structural evolution of battery materials

#### 研究代表者

守友 浩 (Moritomo, Yutaka)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号:00283466

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 33,200,000円

研究成果の概要(和文):電子-格子-イオン系であるプルシャンブルー類似体(PBA)に着目し、その局所構造を明らかにした。固溶体におけるゲスト周りの局所構造は、ゲスト純物質の局所構造に非常に近いことが明らかとなった。さらに、光学的な二次電池セルを開発し、その場X線回折や赤外吸収分光手法を行った。これらの実験おまずは、8月8、エスルギー差と自己主張 融合型との相関の解明、PBAの酸化プロセスの同定、拡張型電荷移 動モデルの提案、を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義本研究では、ブルシャンブルー類似体(PBA)を電子-格子-イオン系とみなし、電気化学的にNa濃度を可逆的に制御しその物性を精密に調べた。そして、エネルギー差と自己主張 融合型との相関の解明、PBAの酸化プロセスの同定、拡張型電荷移動モデルの提案、を行った。電気化学(化学分野)と固体物理学(物理学)の境界領域において一定の成果を上げたことは、異分野分野融合の観点から学術的意義が大きいと考える。また、本研究により、Naの挿入/脱離に伴う構造/電子/Nb.おきまた。電池プロセスの微視的理解に貢献できた という意味において、社会的意義も大きいと考える。

研究成果の概要(英文): Focusing on the Prussian blue analogues (PBA), which is an ideal electron-lattice-ionic system, its local structure was clarified. It was revealed that the local structure around the guest in the solid solution is very close to the local structure of the guest pure compound. Furthermore, we developed an optical secondary battery cell and performed in-situ X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy. Based on these experimental results, we revealed the correlation between energy difference and amalgamation-persistent behavior, identified of PBA oxidation process, and proposed an extended charge transfer model.

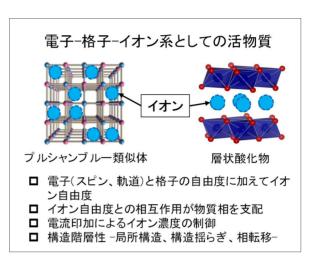
研究分野: エネルギー物質科学

キーワード: イオン注入を伴う変化 局所構造 その場分光 エネルギー物質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

# 1.研究開始当初の背景

近年、次世代二次電池としてナトリウムイオン二次電池が注目を浴び、国内外で精力的な研究開発がなされている。二次電池物質は、電子/イオンを物質中に可逆的に挿入し、イオンの化学ポテンシャルでエネルギーを蓄える。二次電池物質は、電子(スピン、軌道)と格子の相互作用が多彩な物性を発現する強相関化合物に、"物質中を移動できるイオン"を加えた"電子-格子-イオン系"ととらえることができる。研究代表者は、強相関化合物であるペロ



ブスカイト型マンガン酸化物の物性開拓の研究を行ってきた。物性相図を決定するとともに、電子相の支配要因を微視的に解明した。その後、Na イオンを可逆的に挿入できるプルシャンブルー類似体(PBA: Na<sub>x</sub>M[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>v</sub>)に着目し、PBA がナトリウムイオン電池材料として有望であることを発見した。

#### 2.研究の目的

本研究の目的は、電子-格子-イオン系であるプルシャンブルー類似体 (PBA: Na $_x$ M[Fe(CN) $_6$ ] $_y$ )等に着目し、局所構造とイオン濃度に依存した構造/電子状態の変化を解明することである。さらに、光学的な二次電池セルを開発し、電気化学的にイオン濃度を変化させながら、X 線回折パターンや赤外吸収スペクトルを再現性良く測定する。これにより、イオン注入による構造/電子状態の変化の詳細を明らかにする。

### 3.研究の方法

上記目的を達成するために、下記の実験手法で研究を行った。

EXAFS 局所構造解析: SPring-8 または PF で測定を行った。

X線非弾性散乱:台湾放射光施設で測定を行った。

その場 X 線回折: SPring-8 で測定を行った。硬 X 線用電池セルを開発し、その場測定を行った。 その場赤外吸収: 大学の実験室で測定を行った。赤外分光用電池セルを開発し、その場測定を 行った。

#### 4. 研究成果

# 局所構造

プルシャンブルー類似体 (PBA) およびペロブスカイト型酸化物において、遷移金属サイト(ホスト)を他の遷移金属(ゲスト)に置換し、ホスト周りの局所構造とゲスト周りの局所構造を系統的に調べた。PBAにおいては、固溶体におけるゲスト周りの局所構造は、ゲスト純物質の局所構造に非常に近いことが明らかとなった。さらに、X 線非弾性散乱を活用して、Co-PBAにおける Co²+周りの局所構造と Co³+周りの局所構造を詳細に調べた。Co²+と Co³+が共存した Co-PBAにおいても、Co²+と Co³+周りの局所構造は、それぞれ、Co²+のみの Co-PB の局所構造と Co³+のみの Co-PBA の局所構造、に非常に近いことが明らかとなった。それに対して、ペロブスカイト型酸化物においては、固溶体におけるゲスト周りの局所構

造は、ゲスト純物質の局所構造とホスト純物質の局所構造の間に位置した。

#### 濃度による局所構造の変化

濃度による局所構造の構造発展を調べるために、NaCoO2 の Co サイトに極微量 (0.3%-6%)の Fe 置換を施し、Fe 周りの局所構造の発展を詳細に調べた。さらに、Co-M 結合長  $[d_{Fe-M}(x)]$ の Fe 濃度(x)依存性に関数する解析モデル $[d_{Fe-M}(x)]$  =  $sxd_{Fe-Fe}$  +  $(1-sx)d_{Fe-Co}$ ]を提唱した。s は Fe の分布状態を示すパラメターであり、s=1、s>1、s<1 は、それぞれ、ランダムな、凝集的、斥力的な分布に対応する。このモデルで実験結果を解析し、わずかな Fe イオンの凝集性の検出に成功した。

### その場X線回折

大気中での取り扱いが可能なCo-PBA薄膜を用いて硬X線用電池セルを開発した。充放電プロセスの特性も良好であった。SPring8のBL02B2ビームラインにおいて、Na濃度の関数として、その場X線回 折実験を行った。測定自体は成功したが、想定していた構造変化は観測されなかった。

#### その場赤外吸収分光

大気中での取り扱いが可能なPBA薄膜で赤外分光用電池セルを開発した。特に、電解液の厚さを25 μmにし、赤外光の吸収を避ける必要があった。充放電プロセスの特性も良好であった。その場赤外吸収分光により、以下の成果を得た。

【エネルギー差と自己主張 融合型】PBAの酸化プロセスでは遷移金属が二価から三価まで変化するので、遷移金属が二価の化合物と三価の化合物の固溶体とみなすことができる。3種類のPBA薄膜において、CN伸縮振動モードのエネルギーをNa濃度の関数として調べた。二価の化合物と三価の化合物におけるCN伸縮モードのエネルギー差の増大に伴い、CN伸縮振動モードが融合型から自己主張型に変化することを確認した。小野寺-豊沢理論に基づき、CN伸縮振動モードのバンド幅を23cm-1と評価した。

[PBAの酸化プロセスの同定] CN伸縮振動モードのエネルギーは、Feが三価であると2140cm-1以上で、鉄が二価であると2140cm-1以下になる。この経験則を活用して、三種類のPBAの酸化プロセスを同定した。Na $_x$ Co[Fe(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。

【拡張型電荷移動モデル] NaxCo[Fe(CN)6]yは、x=4y-3の近傍で、協力的電荷移動を伴った構造相転移を示すことが知られている。我々は、この相転移を、xの全領域(3y-3<x<4y-2)に拡張した。

 $Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.82}$ の格子定数をNa濃度(x)と温度(T)の関数として詳細に知らべ、x-T相図を決定した。ほぼ全域で、構造相転移が観測された。さらに、A-CoE-Correction に基づく計算結果で説視吸収スペクトルを測定した。スペクトルの振る舞いは、拡張型電荷移動モデルに基づく計算結果で説明できた。

# 5 . 主な発表論文等

オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難

〔雑誌論文〕 計20件(うち査読付論文 20件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 7件)	
1.著者名 He Xin、Wu Tianhao、Liu Xiao、Wang Yanbo、Meng Xiangyue、Wu Jihuai、Noda Takeshi、Yang Xudong、Moritomo Yutaka、Segawa Hiroshi、Han Liyuan	4 . 巻 8
2.論文標題 Highly efficient tin perovskite solar cells achieved in a wide oxygen concentration range	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6.最初と最後の頁 2760~2768
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ta13159k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka	4.巻 58
2.論文標題 Configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential of P2-Na x CoO2	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6.最初と最後の頁 065501~065501
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab19db	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Inoue Dai、Fukuzumi Yuya、Moritomo Yutaka	4.巻 59
2.論文標題 Volume effect of organic solvent on electrochemical Seebeck coefficient of [Fe(CN)6]4?/[Fe(CN)6]3? in water	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6 . 最初と最後の頁 037001 ~ 037001
   掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)   10.35848/1347-4065/ab731d	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 Iwaizumi Hiroki、Sugano Tomotsugu、Yasuda Takeshi、Shimoi Yukihiro、Kobayashi Wataru、Moritomo Yutaka	4.巻 58
2.論文標題 Vibrational entropy as an indicator of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymers	5.発行年 2019年
3.雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6.最初と最後の頁 097004~097004
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab3b67	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない ▽はオープンアクセスが困難	国際共著

1 . 著者名 Niwa Hideharu、Higashiyama Kazuyuki、Amaha Kaoru、Kobayashi Wataru、Ishii Kenji、Moritomo	4.巻 12
Yutaka 2.論文標題	5 . 発行年
High-energy-resolution XANES of layered oxides for sodium-ion battery	2019年
3.雑誌名 Applied Physics Express	6.最初と最後の頁 052005~052005
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.7567/1882-0786/ab10cd	有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
	T
1.著者名 Shibata Takayuki、Iwaizumi Hiroki、Fukuzumi Yuya、Moritomo Yutaka	4.巻 10
2.論文標題 Energy harvesting thermocell with use of phase transition	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Scientific Reports	6.最初と最後の頁 1813~1813
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-58695-z	査読の有無有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1.著者名 Takahara Izumi、Shibata Takayuki、Fukuzumi Yuya、Moritomo Yutaka	4.巻 4
2.論文標題 Improved Thermal Cyclability of Tertiary Battery Made of Prussian Blue Analogues	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 ChemistrySelect	6 . 最初と最後の頁 8558 ~ 8563
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201902340	査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
Г. жил	1. "
1 . 著者名 Iwaizumi Hiroki、Fujiwara Yusuke、Fukuzumi Yuya、Moritomo Yutaka	4.巻 48
2 . 論文標題 The effect of 3d-electron configuration entropy on the temperature coefficient of redox	5 . 発行年 2019年
potential in Co1-zMnz Prussian blue analogues	e ====================================
potential in Co1-zMnz Prussian blue analogues  3 . 雑誌名 Dalton Transactions	6 . 最初と最後の頁 1964~1968
potential in Co1-zMnz Prussian blue analogues 3.雑誌名 Dalton Transactions	1964 ~ 1968
potential in Co1-zMnz Prussian blue analogues 3.雑誌名	

	1 <del>2</del>
1.著者名	4.巻
Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka	· ·
2.論文標題	5 . 発行年
	2018年
Temperature coefficient of redox potential of LixFePO4	ZU10年
	6.最初と最後の頁
う、程誌石 AIP Advances	
ATE AUVAITUES	065021 ~ 065021
曷載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	   査読の有無
句取論文のDOT (デンタルオフシェクト部別士) 10.1063/1.5040392	
10.1003/1.3040392	有
t − プンアクセス	国際共著
	<b>当</b> 际六名
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
	4 <del>**</del>
1.著者名	4 . 巻
Fukuzumi Yuya、Amaha Kaoru、Kobayashi Wataru、Niwa Hideharu、Mortitomo Yutaka	6
AA 144 CT	5 7V./= br
2.論文標題	5.発行年
Prussian Blue Analogues as Promising Thermal Power Generation Materials	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Energy Technology	1865 ~ 1870
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/ente.201700952	有
ープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
. 著者名	4.巻
Shibata Takayuki, Fukuzumi Yuya, Moritomo Yutaka	8
	5.発行年
Thermal efficiency of a thermocell made of Prussian blue analogues	2018年
mornial officious of a thermooff made of fragoral blue analogues	2010-
· . 雑誌名	6.最初と最後の頁
	14784
SCIENTING REPORTS	
Scientific Reports	14764
эстептить керогтя	14/04
『 『最大のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w	査読の有無 有
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w Tープンアクセス	査読の有無
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w	査読の有無 有
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w トープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	査読の有無 有 国際共著
載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-wブンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) . 著者名	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻
副載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w エープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	査読の有無 有 国際共著
副載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w エープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87
載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)   10.1038/s41598-018-33091-w   コープンアクセス   オープンアクセスとしている(また、その予定である)   . 著者名   Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka   . 論文標題	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年
載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  ープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87
調載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  . 論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2.論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年
調載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  . 論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  . 雑誌名	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年
調載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  . 論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
調載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2. 論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  3. 雑誌名	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2.論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  3.雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 055001~055001
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2.論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  3.雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 055001~055001
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2.論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  3.雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 055001~055001
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33091-w  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Fukuzumi Yuya、Hinuma Yoyo、Moritomo Yutaka  2.論文標題 Thermal Coefficient of Redox Potential of Alkali Metals  3.雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.055001	査読の有無 国際共著 -  4 . 巻 87  5 . 発行年 2018年  6 . 最初と最後の頁 055001 ~ 055001  査読の有無 有
	査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 87 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 055001~055001

1.著者名	4 . 巻
Niwa Hideharu、Higashiyama Kazuyuki、Amaha Kaoru、Kobayashi Wataru、Moritomo Yutaka	384
2 . 論文標題	5 . 発行年
Electronic states in oxidized Na CoO2 as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled wit	
	11 2016#
ab initio calculation	6 Php   P// 6 T
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Power Sources	156 ~ 159
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u>   査読の有無
10.1016/j.jpowsour.2018.02.075	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
	기 <b>4 . 공</b>   7
Magunsson Rgonvaldur Lindal, Kobayashi Wataru, Takachi Masamitsu, Moritomo Yutaka	1
2.論文標題	5 . 発行年
Temperature effect on redox voltage in LixCo[Fe(CN)6]y	2017年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
AIP Advances	045002 ~ 045002
曷載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u> 査読の有無
10.1063/1.4979888	有
10.1003/1.49/3000	·FI
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1 . 著者名	4 . 巻
Akama Shota、Kobayashi Wataru、Niwa Hideharu、Uchiyama Tomoki、Moritomo Yutaka	10
Alama Giota, Rosayaoni matara, Mila Madolara, Solinyama Tomori, morritomo Fatara,	1
2 . 論文標題	5.発行年
Local distortion around the guest ion in perovskite oxides	2017年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Applied Physics Express	051101 ~ 051101
Applied Physics Expless	051101~051101
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u>│</u> │ 査読の有無
10.7567/APEX.10.051101	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
Niwa Hideharu, Kobayashi Wataru, Shibata Takayuki, Nitani Hiroaki, Moritomo Yutaka	7
2.論文標題	5 . 発行年
Invariant nature of substituted element in metal-hexacyanoferrate	2017年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Scientific Reports	13225
50.55 napol 10	10220
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	<u>│</u> │ 査読の有無
司事が開来のDDOT(サブラルオフラエット BBのカリ) 10.1038/s41598-017-13719-z	
	有 有
10.1030/341330-017-13713-2	
tープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著

オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.017101	査読の有無有
3.雑誌名 Applied Physics Express	6.最初と最後の頁 017101~017101
2. 論文標題 Thermal power generation during heat cycle near room temperature	5 . 発行年 2017年
1 . 著者名 Shibata Takayuki、Fukuzumi Yuya、Kobayashi Wataru、Moritomo Yutaka	4.巻
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-017-0010-4	査読の有無有
3.雑誌名 Nature Materials	6.最初と最後の頁 221~225
2.論文標題 Atomic scale imaging of magnetic circular dichroism by achromatic electron microscopy	5 . 発行年 2018年
1. 著者名 Wang Zechao、Tavabi Amir H.、Jin Lei、Rusz Jin、Tyutyunnikov Dmitry、Jiang Hanbo、Moritomo Yutaka、Mayer Joachim、Dunin-Borkowski Rafal E.、Yu Rong、Zhu Jing、Zhong Xiaoyan	4. 巻 17
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
10.1038/s41598-018-22279-9 オープンアクセス	有 国際共著
Scientific Reports  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	3988 査読の有無
2.論文標題 Thermal Expansion in Layered Na x MO2  3.雑誌名	5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
1. 著者名 Kobayashi Wataru、Yanagita Ayumu、Akaba Takahiro、Shimono Takahiro、Tanabe Daiki、Moritomo Yutaka	4 . 巻
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-16808-1 オープンアクセス	査読の有無有
3.雑誌名 Scientific Reports	6.最初と最後の頁 16579
2.論文標題 Strong localization of oxidized Co3+ state in cobalt-hexacyanoferrate	5.発行年 2017年
1 . 著者名 Niwa Hideharu、Takachi Masamitsu、Okamoto Jun、Wu Wen-Bin、Chu Yen-Yi、Singh Amol、Huang Di- Jing、Moritomo Yutaka	4 . 巻 7

〔学会発表〕 計29件(うち招待講演 7件 / うち国際学会 9件)
1 . 発表者名 守友 浩
2 . 発表標題 Tertiary battery for thermal energy harvesting
3. 学会等名 F&R energy , Houston, UAS (国際学会)
4 . 発表年 2020年
2020
1 . 発表者名 丹羽秀治,東山和幸,天羽薫,小林航 石井賢司,守友浩
2. 改主価格
2 . 発表標題 ナトリウムイオン電池正極用層状酸化物の高エネルギー分解能蛍光収量XANES測定
3 . 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム,
4 . 発表年 2020年
1 . 発表者名 守友 浩
2.発表標題
熱エネルギーを刈り取る三次電池
3.学会等名
3.字云寺名 第三回プレ戦略研究会(招待講演)
4.発表年 2019年
1.発表者名 守友 浩
7 A A
2 . 発表標題 Tertiary battery as energy-harvesting device, Joint symposium for nano energy material
Jactory do onorgy harrosting dorroo, dorne dymposium for hand onorgy material
3 . 学会等名 Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany(招待講演)(国際学会)
4.発表年 2019年

1 . 発表者名 丹羽秀治,東山和幸,天羽薫,小林航,石井賢司,守友浩
2.発表標題 ナトリウムイオン電池正極用活物質の高エネルギー分解能XANES測定
3.学会等名
第2 回日本表面真空学会若手部会研究会・放射光学会若手有志研究会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 Y. Moritomo
2. 発表標題 Thermal power generation with use of battery-type cell
3.学会等名
2018 ECS Meeting (国際学会) 4 . 発表年
2018年
1.発表者名 Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritom
2 . 発表標題
Electrochemical Thermoelectric Coefficient of Prussian Blue Analogues
3. 学会等名
2018 ECS Meeting (国際学会)         4 . 発表年
2018年
1 . 発表者名 守友 浩
2.発表標題
温度変化を電気エネルギーに変換する技術
3. 学会等名
時代を刷新する会(招待講演) 4.発表年
2018年

1.発表者名 守屋 利昭、丹羽 秀治、守友 浩
2 . 発表標題 3-NaCo1-xFexO2(x 0.05)のFe-M結合長のx依存性
3 . 学会等名 2018年応用物理学会秋季講演会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 丹羽 秀治、東山 和幸、天羽 薫、小林 航、守友 浩
2.発表標題 軟X線吸収分光と第一原理計算によるNaxCoO2の酸素p軌道ホール観察
3 . 学会等名 2018年応用物理学会秋季講演会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 福住 勇矢、日沼 洋陽、守友 浩
2 . 発表標題 LiFeP04における酸化還元電位の温度係数
3.学会等名 2018年応用物理学会秋季講演会
4.発表年 2018年
1.発表者名 柴田 恭幸、福住 勇矢、守友 浩
2 . 発表標題 プルシャンブルー類似体を用いた二次電池構造型熱発電セルの熱効率
3.学会等名 2018年応用物理学会秋季講演会
4.発表年 2018年

1.発表者名 岩泉 滉樹、藤原 祐介、福住 勇矢、守友 浩
2 . 発表標題 Co-Mn プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数
3.学会等名
2018年応用物理学会秋季講演会
4 . 発表年
2018年
1.発表者名 守友 浩
2.発表標題
配位分子を用いた二次電池材料とエネルギーハーベストへの展開
3.学会等名
第36回無機材料に関する最近の研究発表会(招待講演)
4.発表年
2019年
1.発表者名 守友 浩、菅野友嗣、福住勇矢、安田剛
2.発表標題
高分子材料の電気化学特性
3.学会等名
2018年応用物理学会春季講演会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 岩泉滉樹、菅野友嗣、安田剛、下位幸弘、小林航、守友 浩
2 . 発表標題 高分子材料の酸化還元ポテンシャルの温度係数
3.学会等名 2018年応用物理学会春季講演会
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名
福住勇矢、日沼洋陽、守友 浩
2.発表標題
P2-NaxCoO2における酸化還元電位の温度係数のX依存性
3.学会等名
2018年応用物理学会春季講演会
TOTO TROUBLE S ALL S MERCA
4.発表年
2019年
1. 発表者名
守友 浩
2.発表標題
電気エネルギーを活用したエネルギーハーベスト
3. 学会等名
EHC総会(招待講演)
4.発表年
4 · 光农中 2019年
20194
1.発表者名
Y. Moritomo
2
2. 発表標題
Prussian blue analogues as battery material for energy science
3.学会等名
EuroChem2017(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年
2017年
1.発表者名
- 1. 光衣有名 - 柴田 恭幸、福住 勇矢、小林 航、守友 浩
不出 亦十、惟正 另入、小竹 则、 以久 石
2.発表標題
プルシャンブルー類似体を用いた二次電池構造型熱発電セルの作製とその評価
3.学会等名
第65回応用物理学会春季学術講演会
AND THE PROPERTY OF THE PROPER
4.発表年
2018年

1.発表者名 福住勇矢,小林航,丹羽秀治,守友浩
2 . 発表標題 プルシャンプル 類似体の電気化学熱電係数
3.学会等名 日本物理学会第37回年次大会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo
2.発表標題
Size Dependent Ion Diffusion in Na2Ti307 and Na2Ti6013
3.学会等名
8th Lithium Battery Discussions (LiBD2017) (国際学会)
4.発表年
2017年
1
1.発表者名 W. Kobayashi, R. L. Magnusson, Y. Okazaki, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo
2 . 発表標題 Electrochemical thermoelectric effects in several intercalation compounds
3 . 学会等名 8th Lithium Battery Discussions (LiBD2017)(国際学会)
4.発表年 2017年
1.発表者名
W. Kobayashi, S. Iouno, K. Amaha, S. Akama, and Y. Moritomo
2.発表標題
Pressure effect on battery voltage in layered NaMO2
2
3 . 学会等名 8th Lithium Battery Discussions (LiBD2017)(国際学会)
4 . 発表年 2017年

4 W+±47
1 . 発表者名 H. Niwa, M. Takachi, J. Okamoto, WB. Wu, DJ. Huang, Y. Moritomo
2 . 発表標題 Local electronic states of Co-Fe Prussian blue analogues for Na-ion battery cathodes investigated by Co L-edge RIXS
2 24000
3 . 学会等名 Oth International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2017)(国際学会)
4 . 発表年
2017年
1 . 発表者名 小林 航、R. L. Magnusson、岡崎慶彦、福住勇矢、守友 浩
2.発表標題
インターカレーション化合物における電気化学熱電効果
3 . 学会等名 第15回環境研究シンポジウム(招待講演)
4.発表年
2017年
1.発表者名 樋口祥馬、東山和幸、守友 浩
2.発表標題
2 : 光化標度 Cs吸着Pd(110)1×2再構成表面の第一原理計算
3.学会等名
日本物理学会第37回年次大会
4 . 発表年 2017年
1.発表者名 柴田恭幸、福住勇矢、小林航、守友 浩
2.発表標題 プルシャンブルー類似体を用いた二次電池型熱セルにおける熱発電
2
3.学会等名 日本物理学会第37回年次大会
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 小林航、福住勇矢、丹羽秀治、守友 浩			
2.発表標題 プルシャンブルー類似体を電気化学熱電係数			
3 . 学会等名 日本物理学会第37回年次大会			
4 . 発表年 2017年			
〔図書〕 計3件			
1.著者名 守友 浩		4.発行: 2019年	
2. 出版社 アドコム・メディア		5.総ペ· 535-540	ージ数
3.書名 環境熱で充電される「三次電池」 (0 plus E 7・8月号、特集 loT普及のためには必須技術、ハーベスティング(環境発電))	エネルギー		
1 . 著者名 守友 浩(P201-P206を担当)		4.発行: 2019年	
2. 出版社 技術情報協会		5.総ペ· 552	ージ数
3.書名 電気化学・インピーダンス測定のデータ解析手法と事例集			
1 . 著者名 守友 浩(P34 -P37を担当)		4 . 発行: 2018年	
2. 出版社 OHM 37 (2018)		5.総ペ· 	ージ数
3.書名 二次電池を転用した未利用熱エネルギーの電力変換			
_〔出願〕 計1件			
産業財産権の名称	発明者		権利者
熱発電素子	守友 浩、	柴田恭幸	同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-234227	出願年 2018年		国内・外国の別 国内

# 〔取得〕 計0件

〔その他〕	
-------	--

守友研究室
http://www.u.tsukuba.ac.jp/~moritomo.yutaka.gf/index
守友研究室
http://www.u.tsukuba.ac.jp/~moritomo.yutaka.gf/index

6.研究組織

6	. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	丹羽 秀治	筑波大学・数理物質系・助教	
連携研究者			
	(50704566)	(12102)	
	小林 航	筑波大学・数理物質系・助教	
連携研究者	(Kobayashi Wataru)		
	(70434313)	(12102)	

# 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

	共同研究相手国	相手方研究機関			
台湾		台湾放射光施設			