

平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

調査研究報告書(公開版)

【研究題目】 モバイル発電器の科学基盤の構築と高効率化

【整理番号】 TK18-024

【代表機関】 筑波大学

【調査研究代表者（氏名）】 守友 浩

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

AIST; 山本 淳
NIMS; 三石和貴
KEK; 小野寛太
東大; 渡邊邊聡

【TIA 外連携機関】

【報告書作成者】 守友 浩 【報告書作成年月日】 2019 年 3 月 24 日

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

TIA 組織間の連携を深めるために下記のかげはし研究会を主催した。

1. 平成30年度第一回かけはし研究会、平成30年11月26日、筑波大学自然 B 棟 B118 大教室、発表者(発表順)、竹内恒博(豊田工大)、柳原英人(筑波大)、守友 浩(筑波大)、西堀英治(筑波大)、百武篤也(筑波大)、福住勇矢(筑波大)、参加者 30 名程度
2. 平成30年度第二回かけはし研究会、平成30年12月10日、筑波大学自然 B 棟 B602 セミナー室、発表者(発表順)、下位幸弘(AIST)、安田 剛(NIMS)、守友 浩(筑波大)、参加者 10 名程度
3. 平成30年度第三回かけはし研究会、平成30年12月17日、筑波大学自然 B 棟 B118 大教室、発表者(発表順)、内田健一(NIMS)、藤井武則(東大)、柴田恭幸(群馬高専)、櫻井岳暁(筑波大)、丹羽秀治(筑波大)、参加者 20 名程度

TIA 組織間の連携推進の概要を示す。

1. AIST の山本グループは、半導体熱電変換デバイスの実証フェーズの研究を行っている。TIA かけはし調査研究を通じて、山本氏が“電気化学を活用した熱電変換素子”のデモを報告している論文を見出した。筑波大学の守友グループはその論文の追試に成功している。今後、筑波大と AIST の共同研究体制で、電気化学を活用した熱電変換素子の基礎及び応用研究を展開する。さらに、『三次電池』の有望材料である高分子に関しては、AIST の下位グループ(第一原理計算)との共同研究体制を築いた。
2. NISM の三石グループは、電子顕微鏡等を利用したナノ構造評価を行っている。『三次電池』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。さらに、『三次電池』の有望材料である高分子に関しては、NIMS の安田グループ(高分子デバイス)との共同研究体制を築いた。
3. KEK の小野グループは、X 線分光により物質の電子状態や局所構造の評価を行っている。『熱発電セル』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。筑波大の守友グループの丹羽は、各種 X 線分光を駆使して二次電池材料の電子状態の研究を行っている。

4. 東大の渡邊グループは、第一原理計算やデータ科学手法で半導体熱電変換材料の物性予測およびそのための電気特性・フォノン物性の検討を行っている。計算科学・データ科学のアプローチを『三次電池』材料の探索・設計に取り込むことを検討した。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

実験等により得られた主要な知見を列挙する。

1. 『三次電池』のデモに成功
平成30年度は、マンガンプルシャンブルー類似体とコバルトプルシャンブルー類似体を組み合わせることにより、2.3%(カルノー効率の 27%)の熱効率を得ている。[Energy Technology, 6 (2018) 1 – 7]
2. 相転移の活用による『三次電池』の性能向上
相転移を活用することにより『三次電池』の性能が飛躍的に向上することを見出した。[守友 浩、柴田 恭幸、特願 2018-234227「熱発電素子」筑波大学、群馬高専、2018/12/14]
3. 二次電池材料の電子構造
X線吸収分光を活用して、酸化還元における二次電池材料の電子状態の変化を明らかにした。[J. Power Sources, 384 (2018) 156 – 159]
4. プルシャンブルー類似体の起電力の温度係数の起源
遷移金属の 3d 電子の配置エントロピーが、プルシャンブルー類似体の起電力の温度係数の決定要因の一つであることを明らかにした。[Dalton Trans. DOI: 10.1039/c8dt04338h]

かけはし研究内容の情報発信（口頭発表、抜粋）

1. Y. Moritomo, Thermal power generation with use of battery-type cell, 2018 ECS Meeting @ Seattle, 2018/5/14
2. 守友 浩、「温度変化を電気エネルギーに変換する技術」、時代を刷新する会@参議院議員会館、2018/9/4
3. 守屋 利昭、丹羽 秀治、守友 浩、「 $\text{O}_3\text{-NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2(x \leq 0.05)$ の Fe-M 結合長の x 依存性」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18
4. 丹羽 秀治、東山 和幸、天羽 薫、小林 航、守友 浩、「軟 X 線吸収分光と第一原理計算による Na_xCoO_2 の酸素 p 軌道ホール観察」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18
5. 福住 勇矢、日沼 洋陽、守友 浩、「 LiFePO_4 における酸化還元電位の温度係数」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
6. 柴田 恭幸、福住 勇矢、守友 浩、「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」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
7. 岩泉 滉樹、藤原 祐介、福住 勇矢、守友 浩、「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」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
8. 守友 浩、「熱発電セルと材料の要求仕様」、第二回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/12/10
9. 守友 浩、「エントロピーの視点からの熱発電セルの物質探索」、第一回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/11/26
10. 福住勇矢、「 Na_xCoO_2 の起電力の温度係数の x 依存性」、第一回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/11/26
11. 丹羽秀治、「軟 X 線吸収分光法による Na_xCoO_2 の酸素正孔観察」、第三回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/12/27
12. 守友 浩、「三次電池によるエネルギーハーベスト」TREMS シンポジウム@筑波大、2019/1/12

13. 守友 浩、「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」, 第36回無機材料に関する最近の研究発表会@ 住友会館、2019/1/28
14. 守友 浩、菅野友嗣、福住勇矢、安田剛「高分子材料の電気化学特性」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
15. 岩泉滉樹、菅野友嗣、安田剛、下位幸弘、小林航、守友 浩「高分子材料の酸化還元ポテンシャルの温度係数」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
16. 福住勇矢、日沼洋陽、守友 浩「 $P2-Na_xCoO_2$ における酸化還元電位の温度係数の X 依存性」2018 年第66回応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
17. 柴田 恭幸、高原 泉、福住勇矢、守友 浩「 $P2-Na_xCoO_2$ における酸化還元電位の温度係数の X 依存性」2018 年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
18. Takushi Kodani, Yukari Katsura, Masaya Kumagai, Yuki Ando, Yoji Imai, Sakiko, Gunji, Kaoru Kimura, "Development of high-performance thermoelectric materials guided by large-scale experimental data", The 37th Annual International and 16th European Conference on thermoelectrics, CAEN (Normandy), FRANCE, July 1-5, 2018.
19. Yukari Katsura, Masaya Kumagai, Takushi Kodani, Riku Sato, Yuki Ando, Sakiko Gunji, Yoji Imai, Kaoru Kimura, Koji Tsuda, "Materials Informatics of Thermoelectric Materials using Big Literature Data", TMS Annual Meeting 2019, San Antonio, Texas, USA, March 10-14, 2019.
20. K. Mitsuishi, "Measurement of Local Lattice Constant Change by Nanoscale Diffraction Mapping for Material Interfaces", The 3rd International Symposium on "Recent Trends in the Elucidation and Function Discovery of Next Generation Functional Materials of Surface / Interface Properties", 18 June 2018, Osaka Japan.
21. 2. A. Ishizuka, K. Mitsuishi, K. Ishizuka, "Boundary-artifact-free observation of magnetic materials using the transport of intensity equation" Microscopy & Microanalysis 2018 Meeting 3-9 August 2018, Baltimore USA.
22. 3. A. Ishizuka, K. Mitsuishi, K. Ishizuka, "Boundary-artifact-free phase retrieval with the transport-of-intensity equation from the images obtained with an aperture", The 19th International Microscopy Congress 9-14 September 2018 Sydney Australia.

かけはし研究内容の情報発信（原著論文、抜粋）

1. Yuya Fukuzumi, Yoyo Hinuma, and Yutaka Moritomo, "Temperature coefficient of redox potential of $LiFePO_4$ ", AIP Adv., **8**, 065021 (2018).
2. Hideharu Niwa, Kazuyuki Higashiyama,, Kaoru Amahaa, Watar. Kobayashi, and Yutaka Moritomo, Electronic states in oxidized Na_xCoO_2 as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation", J. Power Sources, 384 (2018) 156 – 159.
3. Hiroki Iwaizumi, a Yusuke Fujiwara, a Yuya Fukuzumia and Yutaka Moritomo, "The effect of 3d-electron configuration entropy on the temperature coefficient of redox potential in $Co_{1-z}Mn_z$ Prussian blue analogues", Dalton Trans. DOI: 10.1039/c8dt04338h
4. Zechao Wang, Amir H. Tavabi, Lei Jin, Jan Ruzs, Dmitry Tyutyunnikov, Hanbo Jiang, Yutaka Moritomo, Joachim Mayer, Rafal E. Dunin-Borkowski, Rong Yu, Jing Zhu and Xiaoyan Zhong, Atomic

- scale imaging of magnetic circular dichroism by achromatic electron microscopy, *Nature Mater.* **17** (2018) 221–225
5. Yuya Fukuzumi, Yoyo Hinuma, and Yutaka Moritomo, “Thermal coefficient of redox potential of alkali metal”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 055001 (2018).
 6. Yuya Fukuzumi, Kaoru Amaha, Wataru Kobayashi, Hideharu Niwa, and Yutaka Moritomo, “Prussian blue analogues as promising thermal power generation materials”, *Energy Technology*, **6** (2018) 1 – 7.
 7. Takayuki Shibata, Yuya Fukuzumi, Wataru Kobayashi, and Yutaka Moritomo, “Thermal efficiency of a thermocell made of Prussian blue analogues”, *Sci. Reps. Appl. Phys. Express.* **8** (2018) 14784.
 8. Yutaka Iwasaki, Koichi Kitahara and Kaoru Kimura, "Anomalous Effects of Cu-doping on Structural and Thermoelectric Properties of the Al-Ir Cubic Quasicrystalline Approximant", *Journal of Alloys and Compounds* **763**, 78 (2018).
 9. Farhan Mudasar, Yukari Katsura, Koichi Kitahara, Kaoru Kimura, "Enhanced thermoelectric figure of merit by composite effects and low thermal conductivity in distronium silicide (Sr₂Si)", *Journal of Alloys and Compounds* **782**, 1031(2019).
 10. A. Kumar, K. Mitsuishi, et. al., “Comparative Analysis of Defects in Mg-Implanted and Mg-Doped GaN Layers on Freestanding GaN Substrates” *Nanoscale Res. Lett.* **13** (2018) 403.
 11. A. Ohtake, T. Mano, K. Mitsuishi, Y. Sakuma, “Strain Relaxation in GaSb/GaAs(111)A Heteroepitaxy Using Thin InAs Interlayers” *ACS OMEGA* **3** (2018) 15592-15597.
 12. A. Ishizuka, K. Mitsuishi, K. Ishizuka, “Direct observation of curvature of the wave surface in transmission electron microscope using transport intensity equation”, *Ultramicroscopy* **194** (2018) 7-14.
 13. Y. Irokawa, K. Mitsuishi, T. Nabatame, K. Kimoto, Y. Koide, “Investigation of intermediate layers in oxides/GaN(0001) by electron microscopy” *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 118003
 14. Y. Irokawa, K. Mitsuishi et. al., “Electron microscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy studies of native oxides on GaN(0001)”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) 098003.
 15. N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi, J. Kawamura, “Lithium diffusion coefficient in LiMn₂O₄ thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method” *Solid State Ionics*, **320** (2018) 266-271.
 16. R. Bekarevich, K. Mitsuishi, et. al., “Two-dimensional Gaussian fitting for precise measurement of lattice constant deviation from a selected-area diffraction map” *MICROSCOPY*, **67** Suppl.1 (2018) i142–i149.
 17. Y. Inaguma et. al., “Effect of lithium isotopes on the phase transition in NASICON-type lithium ion conductor LiZr₂(PO₄)₃” *Solid State Ionics* **321** (2018) 29-33.
 18. J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Takada, “Porous amorphous silicon film anodes for highcapacity and stable all-solid-state lithium batteries” *Communications Chemistry* **1:24** (2018) 1-9.

【今後の活動予定】

エネルギー・ハーベストは、エコなスマート社会にの基盤技術として重要な研究分野である。我々は、エネルギー・ハーベスト技術の一つとして、二次電池様の素子構造を持ち外界の熱エネルギーで自ら充電する『三次電池』を提案している。平成30年度は、マンガンプルシャンブルー類似体とコバルトプルシャンブルー類似体を組み合わせることにより、2.3% (カルノー効率の27%) の熱効率を得ている。しかしながら、社会実装を実現するには、熱効率のさらなる向上が不可欠である。そのためには、計算科学やナノプローブ実験を駆使して、“起電力の温度係数 (α

=dV/dT) の大きな材料を探索・設計する” 必要がある。高分子材料に関する、NIMS の安田氏（高分子デバイス）と AIST の下位氏（第一原理計算）との共同研究は、次年度以降も精力的に進める。他方、“電気化学を活用した熱電変換素子” は、もう一つの魅力的なエネルギー・ハーベスト技術である。AIST の山本グループとの共同研究体制で、基礎及び応用研究を展開する。

以上