

エネルギー変換・貯蔵物質部門 の国際戦略

筑波大学数理物質系 数理物質融合科学センター
環境エネルギー材料研究拠点・エネルギー変換貯蔵物質部門

西堀 英治



持続可能な社会の構築に向け、高効率なエネルギー変換や物質変換およびエネルギー貯蔵、さらには再生可能エネルギーの高効率利用を可能にする革新的物質・素材・材料を開発する。

物質変換材料研究部門
部門長(PI): 中村潤児教授
ナノカーボンの化学機能の解明と触媒材料への応用

エネルギー変換・貯蔵部門
部門長(PI): 守友浩教授
物性物理学の視点からエネルギー物質を深く掘り下げ、高効率エネルギー変換物質と高容量エネルギー貯蔵物質を創製

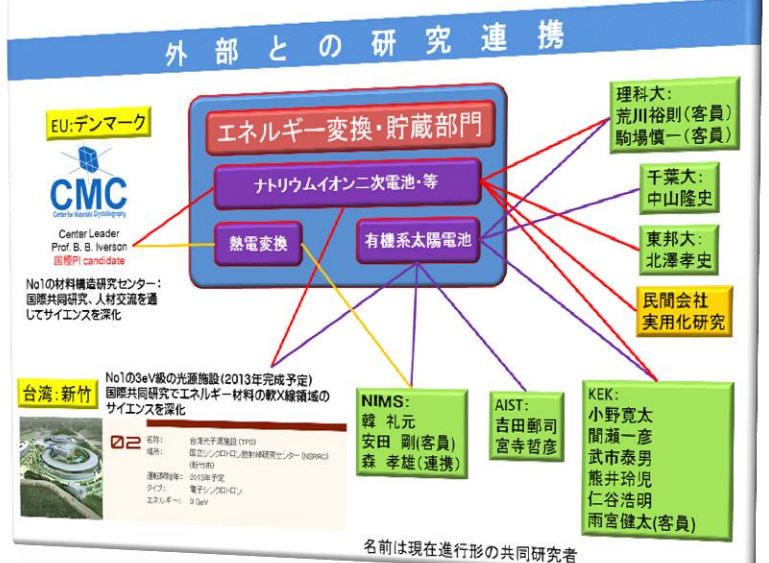
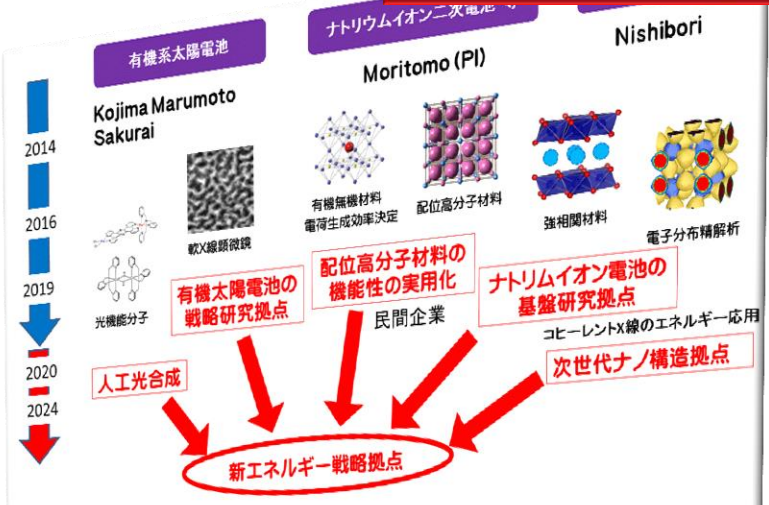
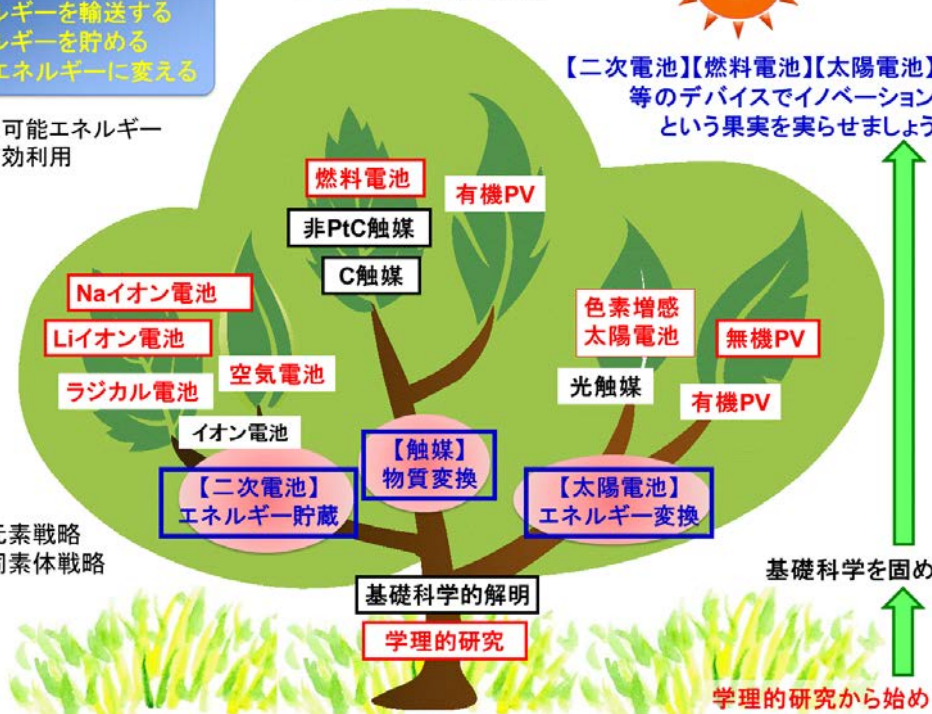
エネルギーを生み出す
エネルギーを輸送する
エネルギーを貯める
別のエネルギーに変える

再生可能エネルギーの有効利用

新電池と新物質が作る
エネルギー系統樹

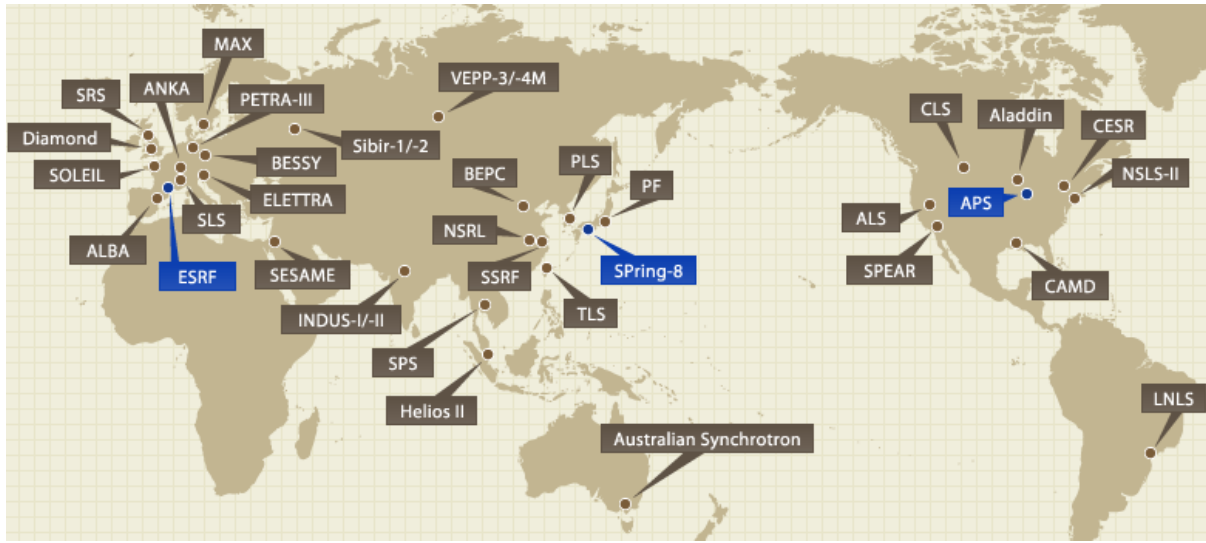


【二次電池】【燃料電池】【太陽電池】等のデバイスでイノベーションという果実を实らせましょう



環境エネルギー材料を放射
光・量子ビームで観る

世界の放射光施設の状況



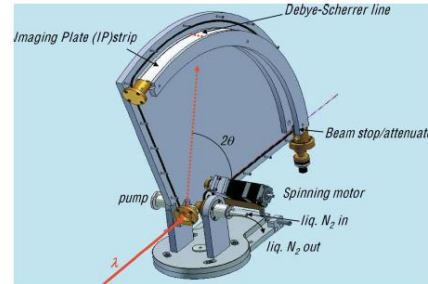
The 3rd Generation SR at DESY: **PETRA III**.



ヨーロッパの光源

世界の3台大型施設

SPring-8:
BL02B1 パートナーユーザー代表者
 (仏、英、日のメンバー含む)
RIKEN SPring-8 Center 客員研究員



MAX-IV
 Denmark Beamline計画

APS: ChemMatCARS



ESRF: The Swiss-Norwegian Beamline



放射光を利用した物質科学研究

1. 機能性材料の構造評価と物質開発

- 鉛フリーBi誘電体の開発と構造評価
- 強相関VO₂サーモクロミックガラス用ナノロッドの構造評価

2. 分子性材料の構造決定

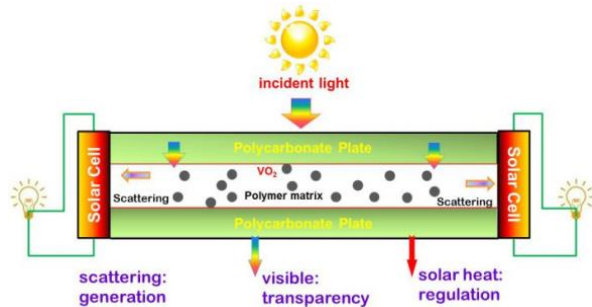
- 放射光単結晶および粉末回折による構造決定

3. 電子密度解析

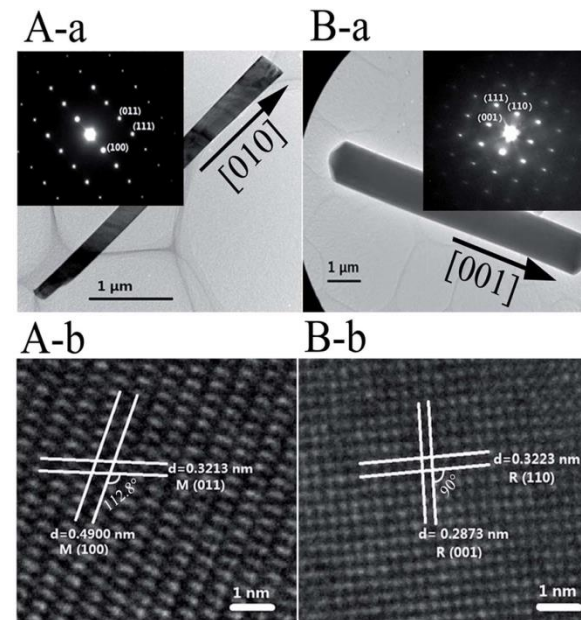
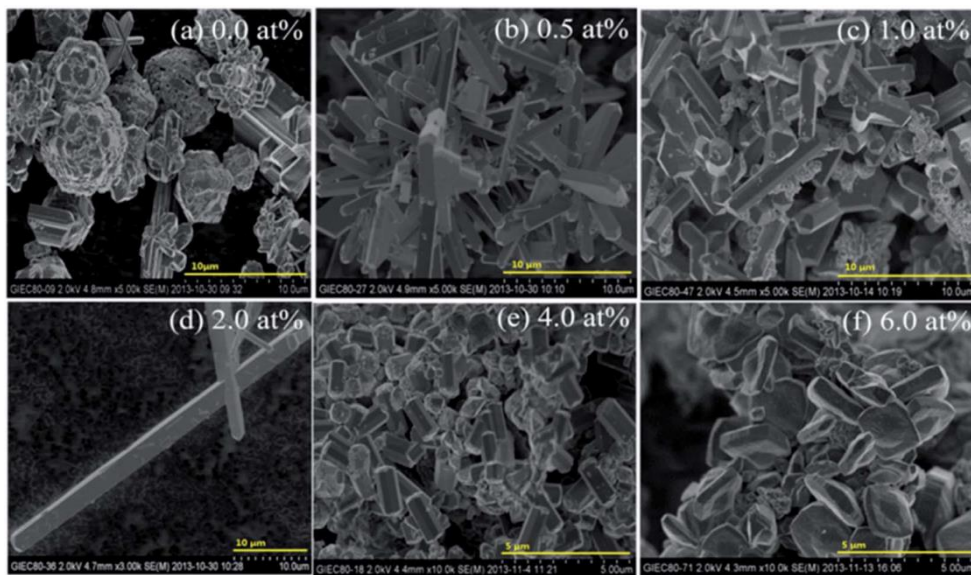
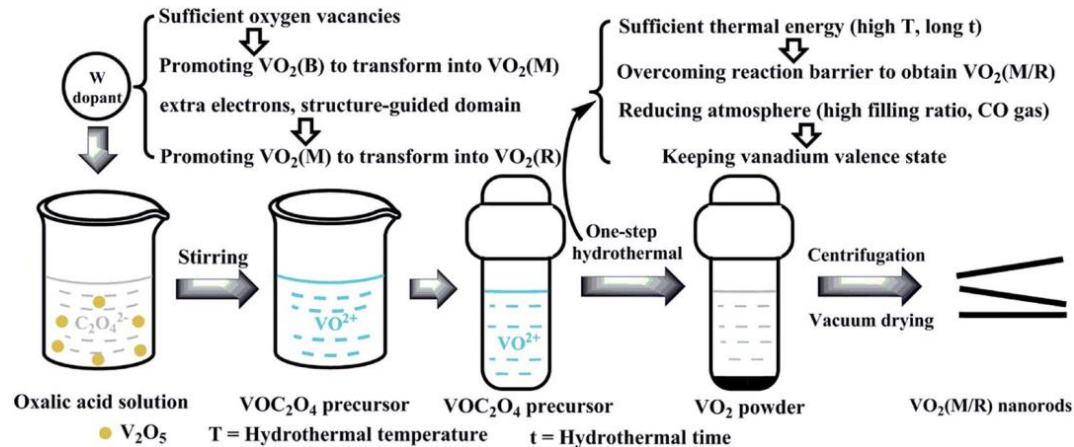
- Hirshfeld atom法による水素位置の精密決定
- α -ボロンの粉末電子密度解析におけるデータ分解能の影響

中国科学院广州能源研究所
苗瞢研究员(教授)

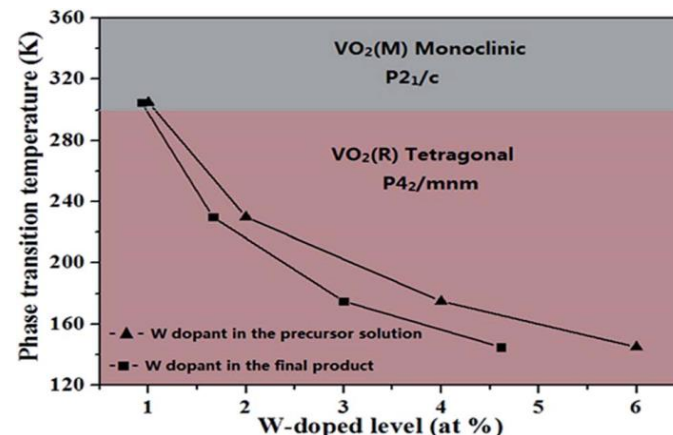
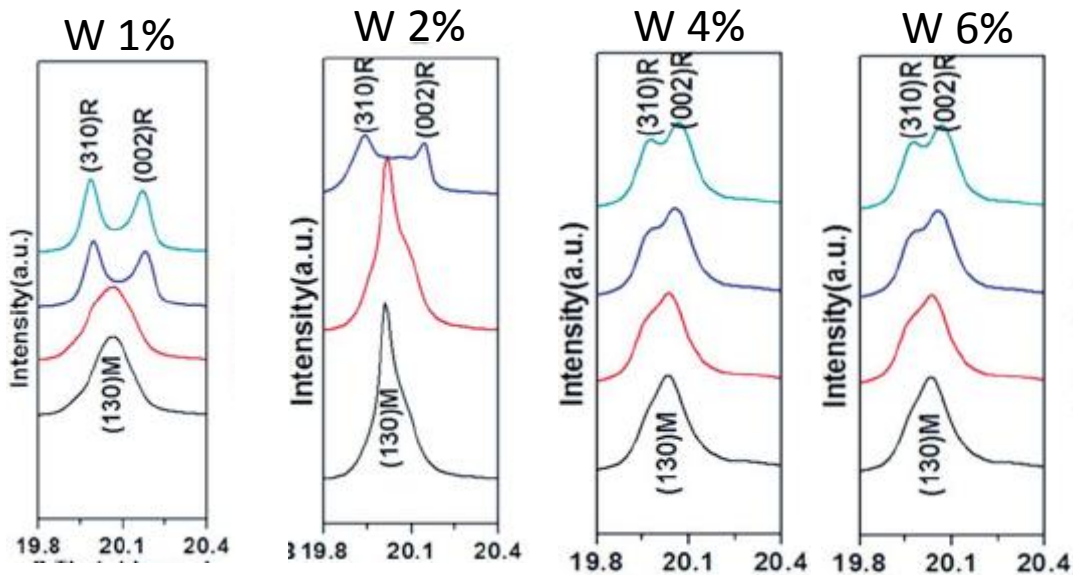
Thermochromic glass for energy saving.
Using size & dopant controlled nanoparticle



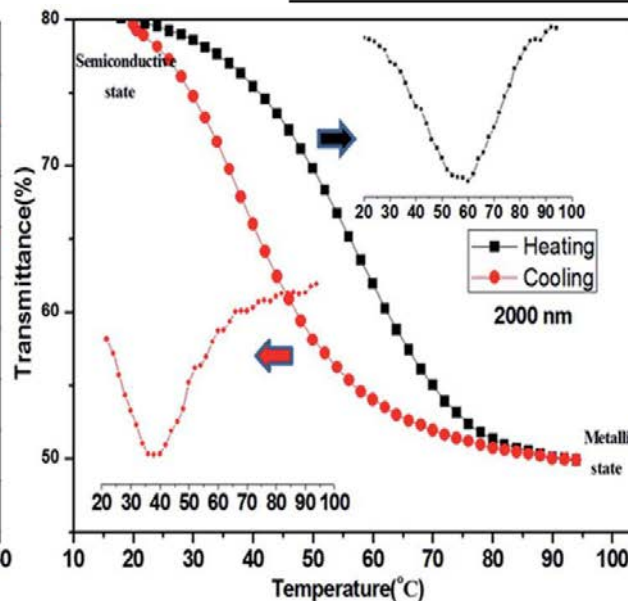
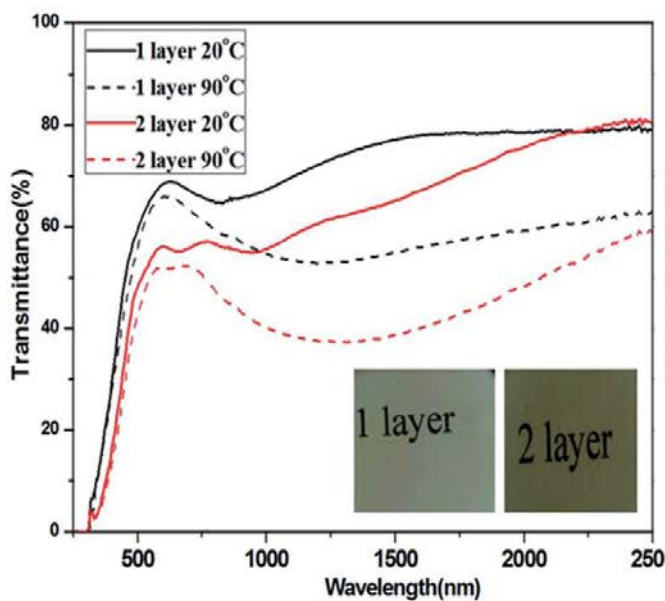
One-step hydrothermal synthesis



Doping efficiency and thermochromic properties of $V_{1-x}W_xO_2(M/R)$

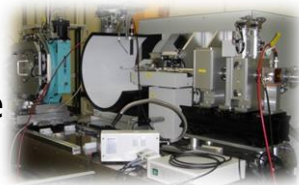
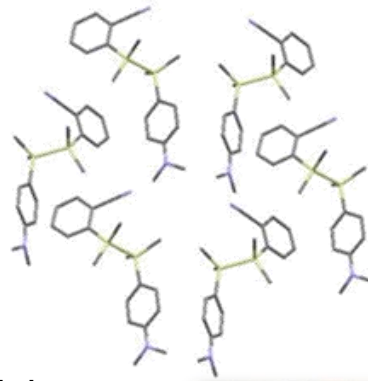
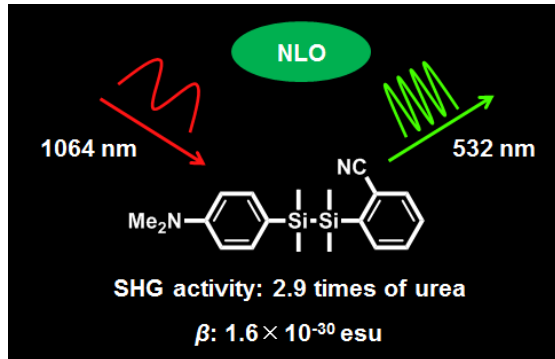
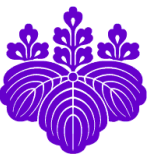


W dopant in the precursor solution	W dopant in the final product	phase transition temperature	doping efficiency
1.0 at%	0.93 at%	300-310 K	
2.0 at%	1.66 at%	220-240 K	103 K/at% W
4.0 at%	3.00 at%	170-180 K	41 K/at% W
6.0 at%	4.61 at%	140-150 K	19 K/at% W



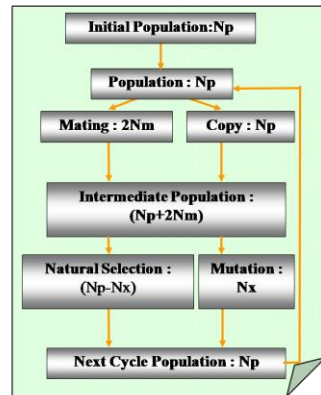


分子性材料の構造決定



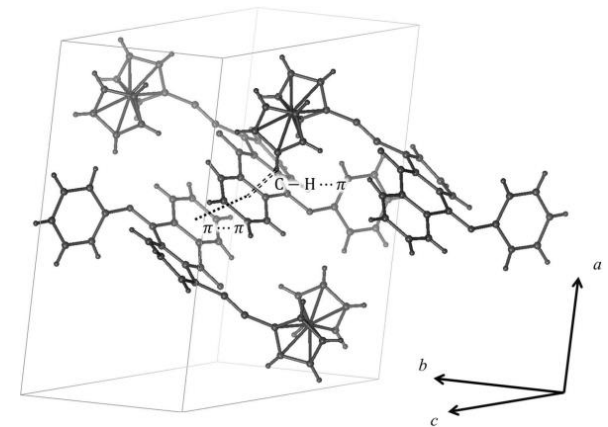
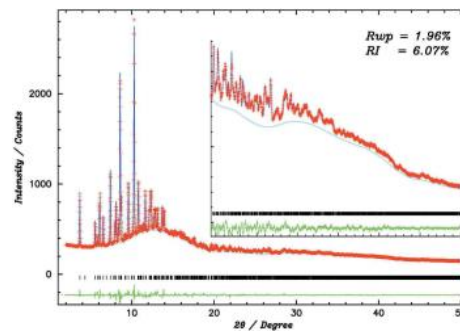
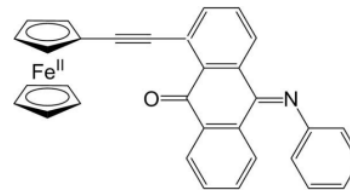
Powder samples show SHG activity.
The powder contains crystal polymorph.
One of the polymorphism has a structure with polar space group by SR-SXRD.

J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 1024-1027



Blend cross over (BLX- α)
Minimum generation gap (MGG)
Partial minimization etc.

M. Sakata and E. Nishibori, JP2005-350770,
M. Sakata and E. Nishibori, PCT/JP2006/324614

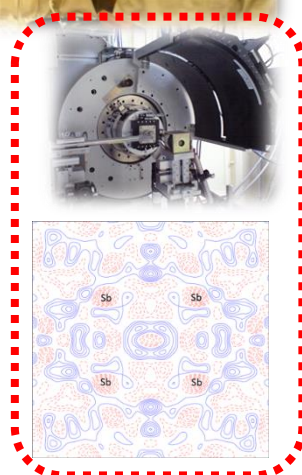
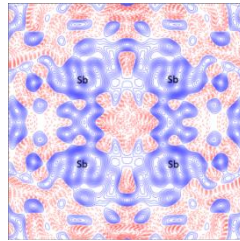
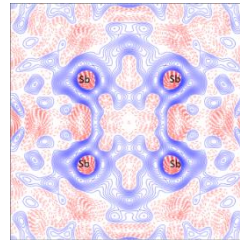
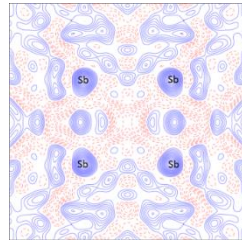
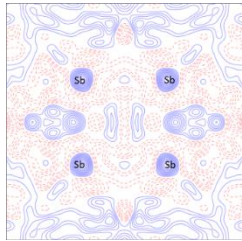
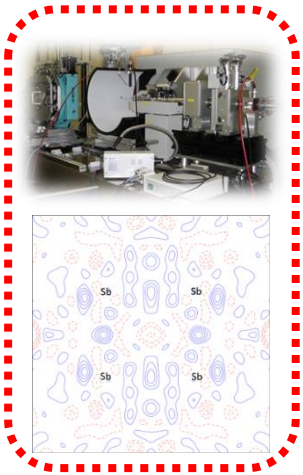


Acta Cryst. E. 2014

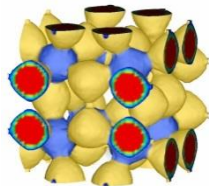
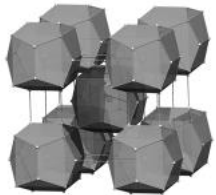
Charge Density Study.

Observed Intensity, $I(\mathbf{k})$,
of X-ray Diffraction

$$I(\mathbf{k}) \propto |F(\mathbf{k})|^2 = \left| \int_{\text{Unit Cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2$$



Acta Cryst. A. 2013.



SPring-8 Partner User Project 2014~

"Application of synchrotron radiation in materials crystallography"

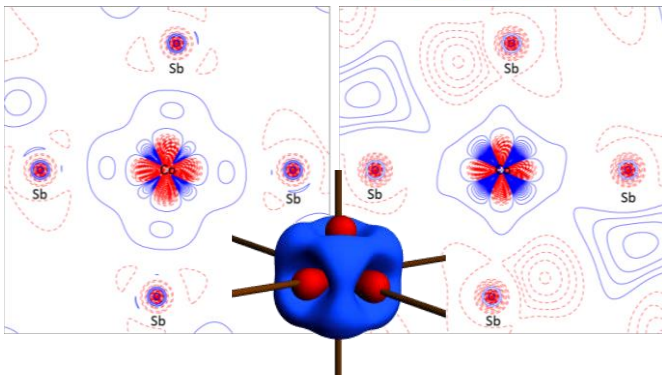
Leader: Prof. B. Iversen, CMC, Denmark.

Member: Prof. C. Lecomte, CRM2, France

Dr. C. Wilson, Diamond, UK.

Prof. Y. Kuroiwa, Hiroshiam Univ, JP.

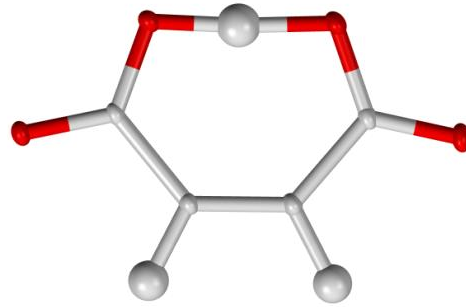
Prof. E. Nishibori, Univ. Tsukuba, JP.



Hydrogen bond in the hydrogen maleate.



Dr. S. Grabowsky
Asist. Prof. UWA,(AUS) -2014
Asoc. Prof. U. Berlin (DE) 2014-

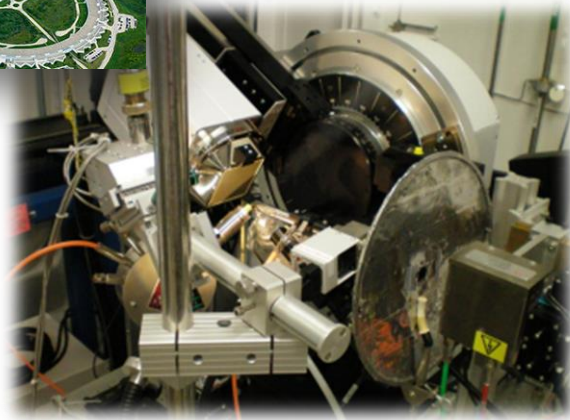


High resolution Neutron Data at 12K



Determination of Hydrogen position.

Electron Distribution of the Hydrogen Bond.



He tried SR SXR several times at APS and other facilities.

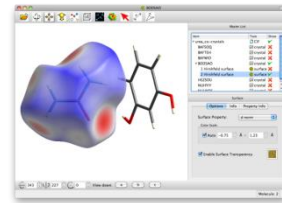
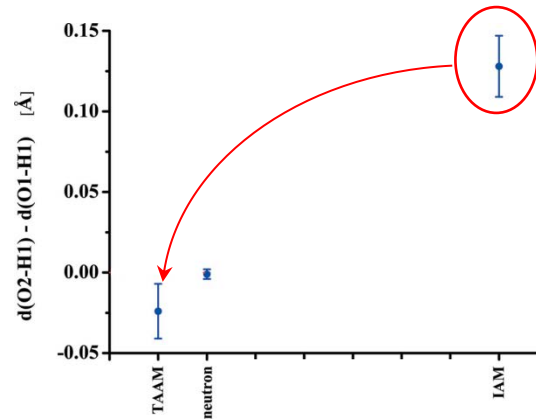
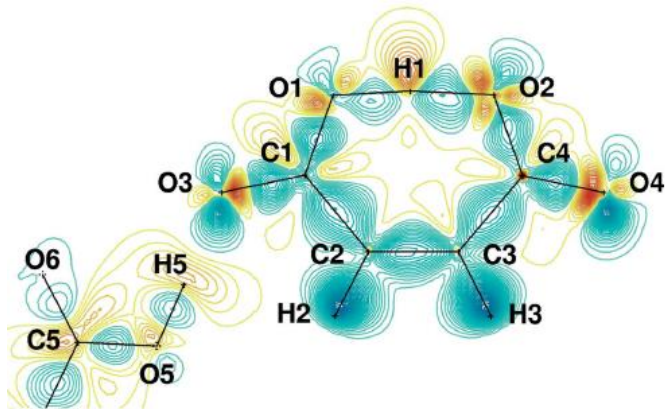


Impossible to reveal the hydrogen bond.

He would like to know performance of SXR at SPring-8 for his material.

Hydrogen bond in the hydrogen maleate.

Deformation Density & H-O distance by multipole refinement.



2013 Gregori Aminoff 賞
(スウェーデン王立科学アカデミー)

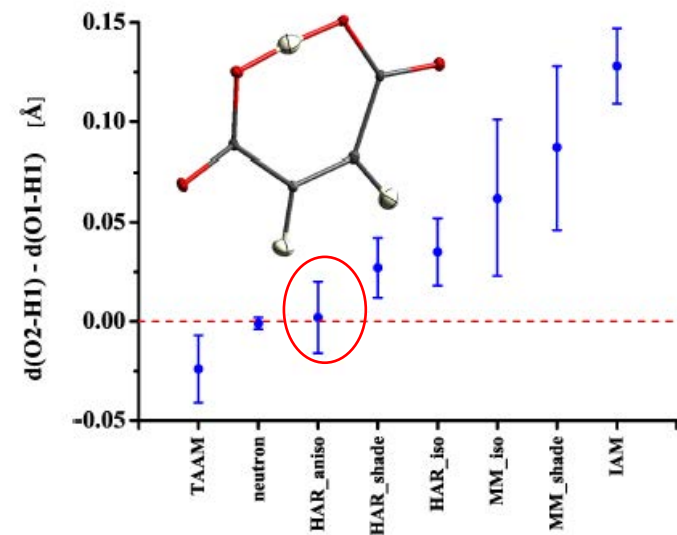
$$\rho_{atom}(\mathbf{r}) = P_c \rho_{core}(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l+3} R_l(\kappa' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

Hirshfeld atom refinement

Combination of quantum chemistry and XRD

$$\rho_A(\mathbf{r}) = w_A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{\sum_B^{\text{molecule}} \rho_B^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)}$$

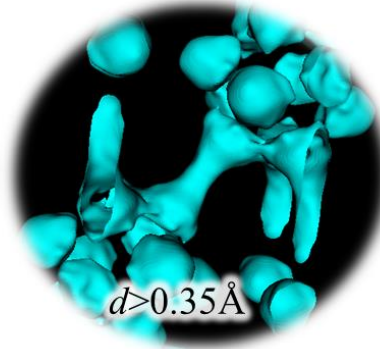
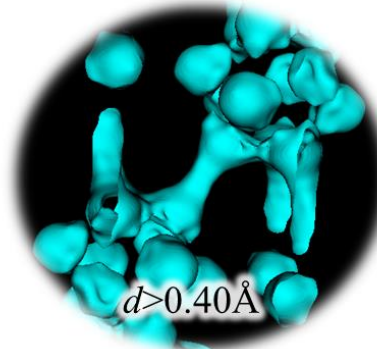
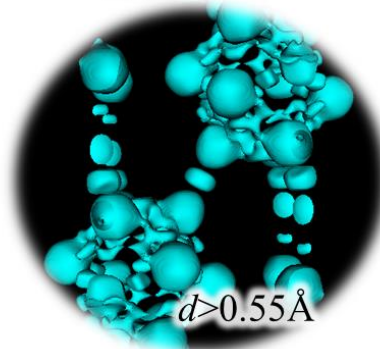
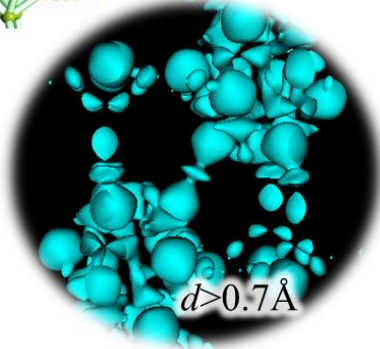
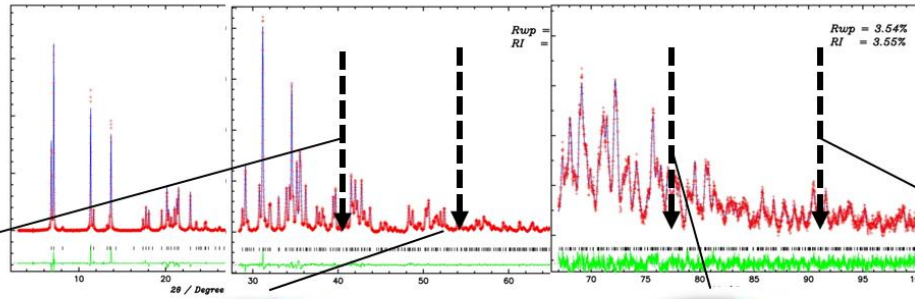
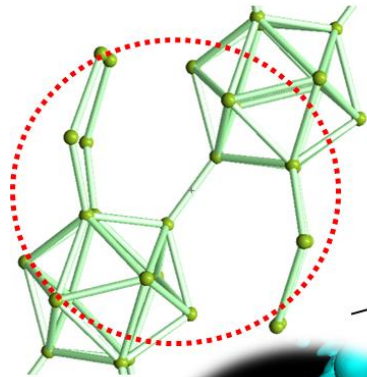
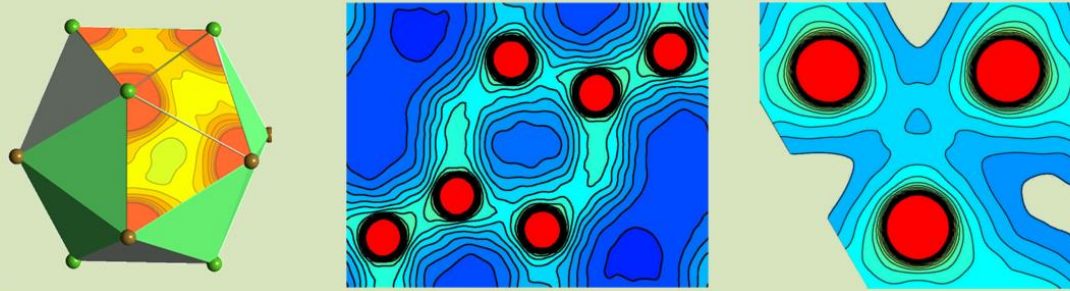
$$F_{\text{calc}}(\mathbf{k}) = \left| \sum_{(\mathbf{S}, \mathbf{t})}^{\text{symops}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}) \sum_A^{\text{atoms}} n_A^{-1} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_A) \bar{f}_A(\mathbf{S}^T \mathbf{k}) \right|$$



Bonding Nature of α -rhombohedral Boron

- Strong Inter-cluster 2c bond.
- Weak Inter-cluster 3c bond.
- Metallic Intra-cluster bond.

High-Resolution Charge Density using full data.



Resolution Dependence

放射光を利用した物質科学研究

1. 機能性材料の構造評価と物質開発

- 鉛フリーBi誘電体の開発と構造評価
- 強相関VO₂サーモクロミックガラス用ナノロッドの構造評価

2. 分子性材料の構造決定

- 放射光単結晶および粉末回折による構造決定

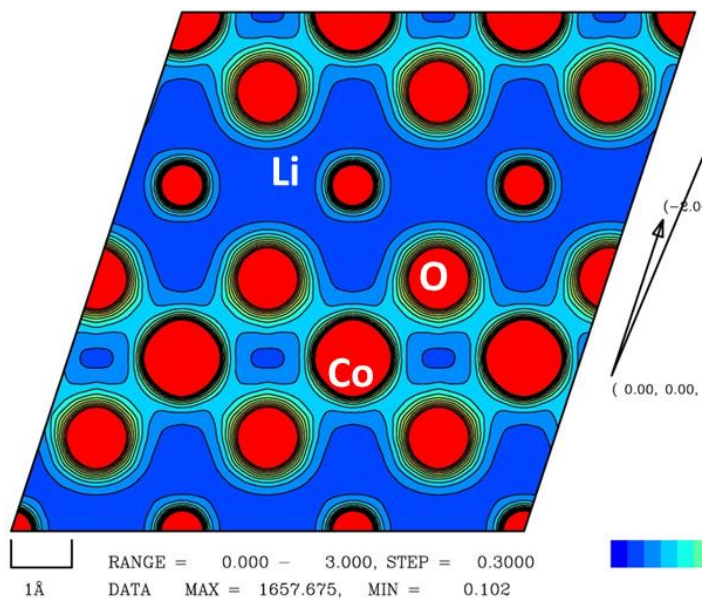
3. 電子密度解析

- Hirshfeld atom法による水素位置の精密決定
- α -ボロンの粉末電子密度解析におけるデータ分解能の影響

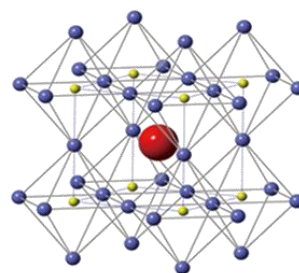
CiRfSE教員との共同研究



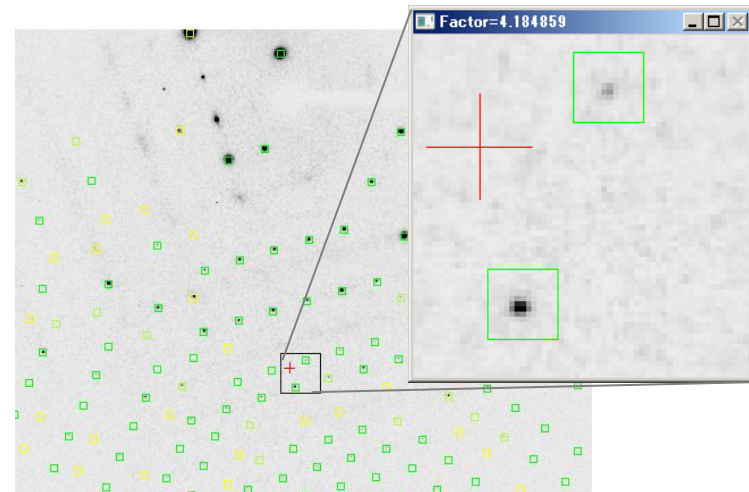
二次電池材料の電子密度解析



CH₃NH₃PbI₃太陽電池材料の精密構造解析

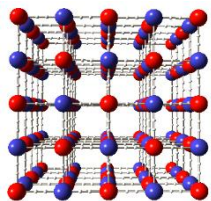


Reported SPG
: I4/mcm

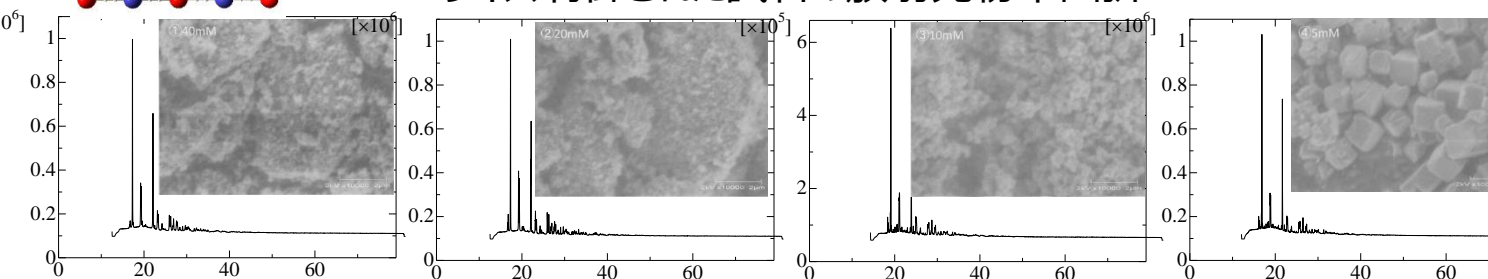


Many weak peaks impossible to express I4/mcm.

プルシアンブルー類自体のマルチスケール原子配列決定法の開発



サイズ制御された試料の放射光粉末回折



放射光小角散乱

