

IX-1. 磁性物性グループ

准教授 小野田 雅重

大学院生 1名 (数理物質科学研究科 前期課程 1名)

研究生 1名

遷移金属化合物における相関電子系 (新型超伝導, 金属-非金属転移など), 量子スピン系 (低次元系, 幾何学的競合系など) ならびに機能性物質系 (2次電池, 固体電解質, 熱電変換など) を対象とした, 結晶構造と巨視的・微視的物性の包括的理解.

この報告書では, 本グループによる「バナジウムセラミックス系」「バナジウムポリアニオン系」などの研究状況を簡潔に整理する. 本グループが現在対象する図1に示す物質群の中で, 2018年度は特に量子スピン系および機能性物質系の基礎研究を進めた.

【1】バナジウムセラミックス系

(1) 金属-絶縁体転移系および熱電変換系

バナジウムブロンズ $M_xV_2O_5$ に関し, 特に金属-非金属転移機構および熱電変換系の見地から研究を進めている. またスピネル型 LiV_2O_4 の重い電子系に関し, ソフト化学的手法により作成した Li 脱離・挿入相の微視的研究を計画している (継続)

(2) 量子スピン系

幾何学的競合系として, スピネル格子, 三角格子, トレリス格子などを対象としている. 本年度はトレリス格子を有する $\delta-Li_xV_2O_5$, $\epsilon-Li_xV_2O_5$ を対象として微視的研究を行った. (継続)

(3) 2次電池正極活物質系

研究室オリジナルの複合結晶 $\alpha-Cu_xV_4O_{11}$ ($2 \leq x \leq 2.33$) および α 相からソフト化学的手法により Cu を部分的に脱離した超格子型 $\beta-Cu_xV_2O_5$ ($1.2 \leq x < 2$) を主な対象としている. 特に β 相は, 2 V 以上の領域において, バナジウムセラミックス系で最大の $C \approx 300$ A h kg⁻¹ を有しており, 現在さらなる高性能化を検討している (継続)

(4) 固体電解質系

2次イオン電池の性能向上に関しては, バナジウムセラミックスおよびポリアニオン系を対象とした開発研究を進めている. 一方で, 有機溶媒系電解質に代わりうる固体電解質への期待が高まっており, 室温で $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導率を持つ酸化物, 硫化物などの無機リチウム高速イオン伝導材料や代表的錯体水素化物 $LiBH_4$ などが候補として挙げられている.

現在, リチウム2次電池の固体電解質として, 低い粒界抵抗, 高い電気化学的安定性, 金属電極に対する低い分極性などの利点を持つ $LiBH_4$ および関連系を対象とした研究を進めている (学会発表3; 産学連携; 継続)

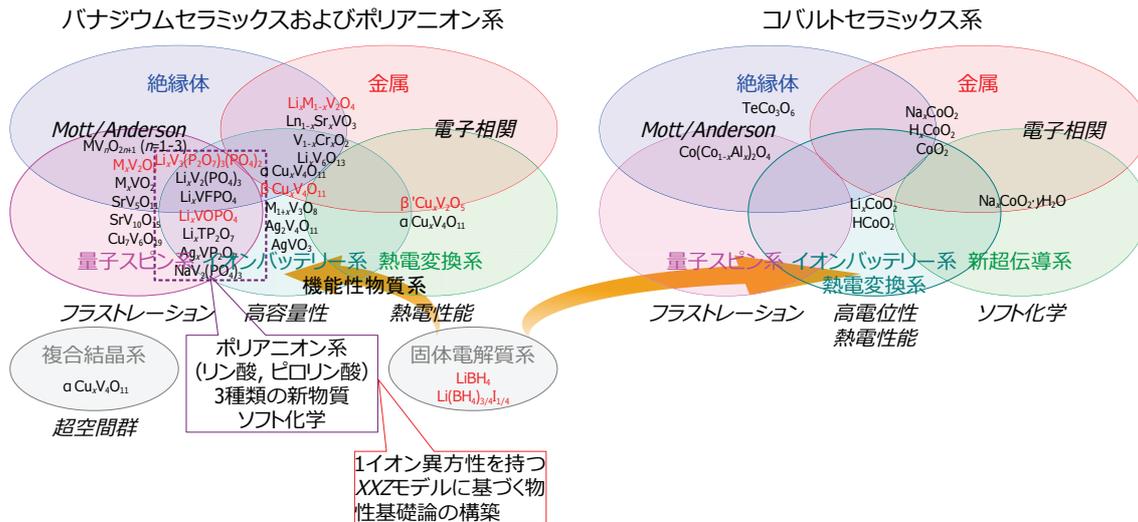


図 1: 本グループが研究対象としているバナジウムセラミックス系, ポリアニオン系ならびにコバルトセラミックス系の物質群. 本年度は, 特に量子スピンスピン系および機能性物質系に焦点を絞った.

【2】バナジウムポリアニオン系

2次電池正極性能を示す物質系として, 2010年度よりポリアニオン系を対象とした研究を進めている(産学連携研究を含む). 実用的目標は高容量化と充放電のサイクル特性向上である. 充放電組成は一般の固相反応では得がたいので, その結晶構造および物性を多角的に追究した例はほとんどない. また過放電試料は, 一般に V^{2+} あるいは V^{3+} のみからなる高密度電子系に対応し, 量子スピンスピン系あるいは相関電子系における物質探索の観点からも興味深い.

本研究室で発明された $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の初充電は2電子反応を示し, 電位3V以上の領域において $C \approx 170 \text{ A h kg}^{-1}$ を与える. この値は, 既に実用化が検討されている単斜晶 $Li_xV_2(PO_4)_3$ あるいはタボライト型 $LiVFPO_4$ の容量に匹敵する.

本年度は, バナジウムポリアニオン系の物性を量子スピンスピンの視点から検討した.

(1) $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ ($3 \leq x < 12$)

$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の充放電過程は, それぞれ $V_3P_8O_{29}$ 当り3モル以上のLi脱離および3モル程度のLi挿入に対応する. これまでに母物質および充電・放電組成の精密構造, Liの拡散経路, Vイオンの中間的結晶場, ならびにLi脱離相における磁気秩序を明らかにしてきた. 本年度は, $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ のスピン・イオンダイナミクスを量子スピンスピンの視点から詳細に解明するとともに, 1イオン異方性を持つ XXZ モデルにおける整数スピンスピン系および半整数スピンスピンの磁気的性質を検討した(論文1, 2; 学会発表1, 2, 4; 継続)

(2) タボライト型 Li_xVFPO_4 ($0 \leq x \leq 2$), Li_xVOPO_4 ($\alpha: 0.9 < x \leq 1, \beta: 0 \leq x \leq 2$)

タボライト型 $LiVOPO_4$ には3斜晶 α 相と直方晶 β 相があり, それぞれ高温, 低温合成で得られる. α 相は高温で1次元反強磁性的磁性を示し, 10Kで一種のスピンパイエルズ状

態に転移する．15～10 K の温度領域でスピン 2 量体のゆらぎが存在する．充放電容量は約 20 A h kg⁻¹ である．一方，β相は 1 次元反強磁性的磁性を示すのみで磁気秩序を持たない．充放電容量は 150 A h kg⁻¹ である．現在，β相の微視的研究を進めている（保留）

LiVFPO₄ は，V-F-V の超交換相互作用を介した 1 次元反強磁性的磁性を示し，V-O-P-O-V の鎖間相互作用により $T_N = 10$ K で反強磁性状態に転移する． T_N 近傍のスピンダイナミクスは，反強磁性的スピンゆらぎの臨界発散から，1 イオン異方性によるエネルギーギャップを介した指数関数的振る舞いへのクロスオーバーとして特徴づけられる．現在， $x \neq 1$ に対する磁気秩序およびスピンダイナミクスを検討している（保留）

(3) Na 含有ポリアニオン系

Na 含有ポリアニオン系の代表的物質である NASICON 型 Na_xV₂(PO₄)₃ は，3 次元的に強く結合した蜂巢格子を持つ．これまでの研究で，約 9 K における帯磁率極大が蜂巢格子間で結合した V³⁺ のスピン 1 重項 2 量体により説明され，さらに反強磁性状態 ($T_N = 4$ K) 周囲のスピンダイナミクスが，LiVFPO₄ の場合と類似の機構で定量的に理解された．現在，ナトリウム 2 次電池への応用も念頭に入れて新しく Na₇V₃(P₂O₇)₄，Na₃V(PO₄)₂ などを作製し，それらの評価を行っている．また，(1) で構築した 1 イオン異方性を持つ *XXZ* モデルに基づく基礎論を用いて，これまでの実験結果の解析を進めていく予定である（継続）

【3】コバルトセラミックス系

2 次電池正極の代表である三角格子型 Li_xCoO₂ 系には，組成変化による金属-絶縁体転移現象や量子スピン効果などの問題がある．

これまでに Li_xCoO₂ ($0.5 < x \leq 1$) および $x = 0$ の構造・物性研究を行ってきた．現在，全濃度域における物性解析を進めている（継続）

〈 論 文 〉

1. 小野田雅重, 高容量 2 次電池正極活物質 Li₉V₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ のスピンダイナミクス 第 21 回超イオン導電体物性研究会講演集 (2018) pp. 23-26.
2. Masashige Onoda and Satoshi Takada, Suppression of ferromagnetic order by uniaxial anisotropy and its influence on nuclear magnetic relaxation for Li₉V₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ Journal of the Physical Society of Japan **88** (3), 034709 [6pp] (2019).
3. 小野田雅重, 定常電流と電気抵抗について 電気化学・インピーダンス測定の実験データ解析手法と事例集 (技術情報協会, 東京, 2018) pp. 13-19.

〈 学位論文 〉

なし

〈 学会発表など 〉

1. 小野田雅重, 高容量 2 次電池正極活物質 Li₉V₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ のスピンダイナミクス 第 21 回超イオン導電体物性研究会 1B-2, いばらき量子ビーム研究センター, 茨城県東海村, 2018 年 6 月 1 日
2. 小野田雅重, 高田慧, Li₉V₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ のスピンゆらぎと強磁性秩序 日本物理学会 2018 年秋季大会 9pB206-1, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都府京田辺市, 2018 年 9 月 9 日

3. 小野田雅重, 固体電解質 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ の結晶構造とイオンダイナミクス
第5回電池材料解析ワークショップ, 物質・材料研究機構並木地区 NanoGREEN 棟, 茨城県つくば市, 2018年11月8日
4. 小野田雅重, 高田慧, $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の磁気秩序不在下における帯磁率の増減と核磁気緩和への影響
日本物理学会第74回年次大会 15pS303-6, 九州大学伊都キャンパス, 福岡県福岡市, 2019年3月15日

〈高校生・中学生対象授業, 講演など〉

1. 小野田雅重, 高容量リチウム2次電池正極材料の開発
科学技術週間事業-環境・エネルギーのための科学と技術: 体験実験とポスター展, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2018年4月21日
2. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学 - 物理学の基礎から学際領域研究まで -
平成30年度筑波大学説明会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2018年8月11日
3. 小野田雅重, スピン科学 - 物理学の基礎から学際領域研究まで -
高校生の科学体験支援事業デモンストレーション, 古河中等教育学校, 茨城県古河市, 2018年12月13日

〈産学連携など〉

1. 小野田雅重, LiBH_4 系のイオンダイナミクスに関する研究, 2016年4月-2019年3月

〈特許公開・出願〉

なし