

# IX-1. 磁性物性グループ

准教授 小野田 雅 重

大学院生 (8名)

## 研究概要

核磁気共鳴 (NMR), 電子スピン共鳴 (ESR), 結晶構造解析, 磁気・輸送・熱測定等の多角的手法に基づいた, 主に遷移金属化合物を対象とした機能性物質系 (二次電池, 熱電材料等), 相関電子系 (新型超伝導), 並びに量子スピン系 (幾何学的競合系) の研究.

この報告書では, 本グループによる「バナジウム酸化物系」, 「バナジウムポリアニオン系」, 並びに「コバルト酸化物系」の研究状況を簡潔に整理する. 2012年度, 本グループが対象とした物質群を図1に示す.

### 【1】バナジウム酸化物系

#### (1) 機能性物質系, 新物質系, 複合結晶系

機能性物質系として, 二次電池, 熱電変換等で代表されるエネルギー貯蔵・変換系を扱っている. 前者の実用的目標は充放電のサイクル特性向上と高容量化であり, 後者は熱電性能指数の向上である. 二次電池放電試料は, 一般に  $V^{3+}$  あるいは  $V^{4+}$  のみからなる高密度電子系に対応し, 量子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. しかしながら, これまで充放電過程における物質の基礎的性質を多角的に追究した例はほとんどなく, 多くの検討すべき課題が存在する.

2010年度より, ポリアニオン系正極材料を対象とした研究を開始した. 本研究室で発明された次世代二次電池正極材料  $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  の充放電性能は, 少量の酸素欠損導入により2電子反応が安定化し, 容量  $C \approx 170 \text{ A h kg}^{-1}$  およびエネルギー密度  $P \approx 670 \text{ W h kg}^{-1}$  を示す. これらの性能は, 従来の正極材料よりも遥かに高く, さらにリンおよび酸素イオンが部分欠損した系では, 見かけ上,  $C \approx 260 \text{ A h kg}^{-1}$  および  $P \approx 10^3 \text{ W h kg}^{-1}$  が得られる. 次世代正極材料に属するバナジウムポリアニオン系では, ナシコン型  $Li_xV_2(PO_4)_3$  およびその関連型, 並びにタボライト型  $LiVPO_4F$  等が挙げられるが, 上記の結果は, これらの性能をも凌いでおり, 今後の研究の展開が非常に重要である.

二次電池および熱電変換の機能性を備えた物質として, 本研究室で開発された  $Cu_xV_4O_{11}$  系が挙げられる. 本系は, 2種類のCu鎖と  $V_4O_{11}$  格子からなり, その中の1つのCu鎖と  $CuV_4O_{11}$  結晶の基本周期が異なる複合結晶である. 複合結晶はそれほど珍しい系ではないが, Cu, V両イオンが不対電子を持つことが特徴である. 今年度は, 本系の相関金属状態およびCuイオン振動に関する微視的解析を行った.

#### a) ポリアニオン系

- $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  ( $x < 9$ )

特開 2012-146630 に記載された  $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系の多電子反応は,  $V_3P_8O_{29}$  当り3モル以上のLi脱離挿入あるいは数%の酸素欠損導入に基づいている. これは,  $Li_9V_3^{3+}(P_2O_7)_3(PO_4)_2 \Leftrightarrow Li_6V_3^{4+}(P_2O_7)_3(PO_4)_2 \Leftrightarrow Li_3V_3^{5+}(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  間のLi脱離挿入に対応する. X線四軸回折の手法により,  $7.5 < x < 9$  の単相組成領域にお

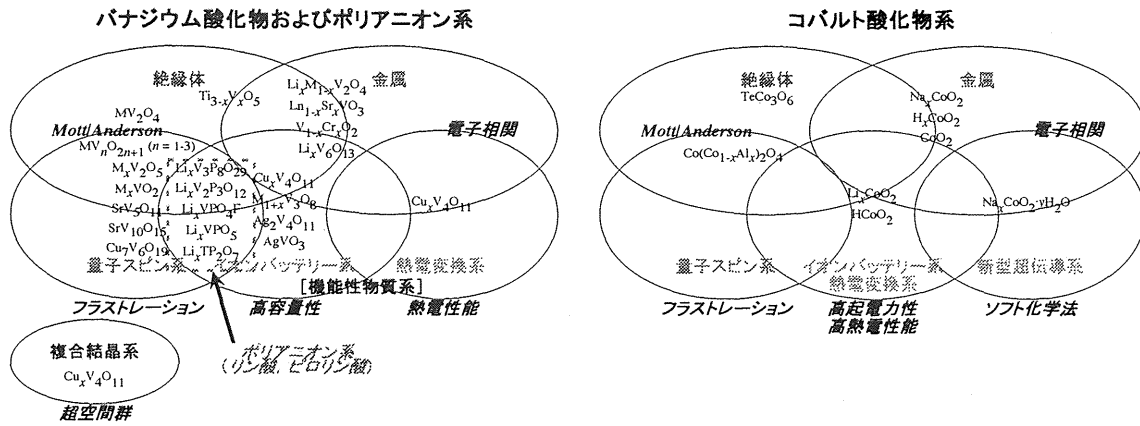


図 1: 2012 年度, 本グループが研究対象としたバナジウム酸化物およびポリアニオン系, 並びにコバルト酸化物系の物質群.

る精密構造を決定するとともに, Li の拡散径路を評価した. さらに V イオンの結晶場が中間的結晶場にあることを示し, V 原子のイオン性と充放電電位の関係を明らかにした. (学会発表 2, 6 ; 特開 1 ; 継続)

- $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ( $x > 9$ )

前記  $\text{Li}_6\text{V}_3^{4+}(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{V}_3^{5+}(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  の過程に関しては, エネルギー変換効率および充放電特性等に問題がある. これらを克服するには, 電位は減少するものの,  $\text{V}^{2+}$  イオンを含む組成の活物質を創製することが重要である. 従来の固相反応法あるいはフラックス法による活物質合成では,  $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  系の最大 Li 濃度は  $\text{V}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$  当たり 9 モルに限られたが, 今回, Li 濃度が 9 モルを超える系をソフト化学法により合成することに成功した. X 線四軸回折の手法により, その精密構造を決定するとともに, その組成領域で極めて再現性のよい充放電特性が得られることがわかった. (学位論文 2 ; 特願 5 ; 継続)
- $\text{Li}_{9-x}\text{Ag}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ( $0 < x \leq 1$ )

充放電特性 (理想的 Li 濃度領域 =  $\text{V}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$  当たり 9~3 モル) を改良することを目的として,  $\text{Li}_{9-x}\text{Ag}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  系等を創製した.  $\text{Li}_{9-x}\text{Ag}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  - Li 負極の場合, Ag イオンの一部が不可逆的に脱離した後,  $\text{Li}_{9-x}\text{Ag}_{x-\delta}\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 + \delta\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Li}_{9-x-y}\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2 + y\text{Li} + \delta\text{Ag}$  の反応を示した. (学会発表 6 ; 特願 4)
- $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$  ( $0.7 < x \leq 1$ )

Li イオン二次電池あるいは全固体型二次電池への応用を念頭に,  $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$  系を開発した.  $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$  - Li 負極の場合,  $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ag}_{x-\delta}\text{VP}_2\text{O}_7 + y\text{Li} + \delta\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_{x-\delta}\text{Li}_y\text{VP}_2\text{O}_7 + \delta\text{Ag}$  の化学反応が実現した. (特願 3)
- タボライト型  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

$x = 1$  の組成は, 格子定数と磁性から, 次の A 型と B 型に分類される. A 型は 11 K で低次元スピン系特有の帯磁率極大を持ち, 9.8 K で反強磁性転移を示す. スピン格子緩和率は, 3d スピンからの寄与が支配的である. B 型の帯磁率極大温度は A 型より低い.  $x = 1$  を除く  $0 \leq x \leq 2$  組成がソフト化学法により合成され, それらの評価が行

われるとともに、充放電特性との関係が検討された。(学位論文1;学会発表4;継続)

- ナシコンおよびナシコン関連型  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x \leq 3$ )  
単結晶合成および Li 脱離試料のソフト化学合成(多結晶)に成功し、それらの X 線粉末回折プロファイル解析、精密結晶構造解析、磁気物性評価、高分解能 NMR、並びに ESR を行った。また本系の結晶構造と充放電特性の相関を考察した。(論文1;学会発表3;継続)

## b) 複合結晶系

- $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$   
 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$  系は、その結晶構造および物性の特異性に基づいて、2006年に多機能性複合結晶として発表された当研究室オリジナルの物質系で、リチウムイオン二次電池正極活物質であり熱電変換材料である。今年度、本系の相関効果を微視的見地から解明した。さらに Orbach 過程に基づくスピンドYNAMIKS の解析から、Cu イオンの振動状態を評価したところ、Cu の高速イオン振動が明らかにされた。このことから、新しい機能性として全固体型電池用正極材料への応用が期待される。(論文2;特願2;継続)
- $(\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{V}_4\text{O}_{11}$   
 $x = 2.2$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}$  単結晶および多結晶に関する物性解析。(継続)

## (2) 金属 – 絶縁体転移系

Anderson 型金属 – 絶縁体転移を示す  $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$  系、多機能性物質の有力候補と考えられる複合結晶  $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$  系、擬一次元金属・二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$  系等が現在の研究対象である。(継続)

## (3) 量子スピン系

量子効果が強く現れる局在スピン系を量子スピン系とよぶ。フラストレーションのある系はその代表的系の一つで、最も活発に研究されている格子はスピネル格子と三角格子である。

### a) スピネル格子 $\text{MV}_2\text{O}_4$

- $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$   
高分解能 NMR による Anderson 型金属-絶縁体転移機構の微視的解析。(保留)
- $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$   
交換歪型 Jahn-Teller 秩序相、反強磁性秩序相(軌道秩序効果との競合)およびスピングラス相の組成依存性の検討。(保留)

### b) 三角格子 $\text{M}_x\text{VO}_2$

- $\text{Li}_x\text{VO}_2$   
常磁性相における擬3量体模型の構築およびスピン1重項3量体転移に関する構造解析。(保留)

- $\text{Na}_x\text{VO}_2$   
 $\text{NaVO}_2$  の超常磁性転移機構と  $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$  のスピン  $\frac{1}{2}$ -3 量体転移機構に関する NMR.  
 (保留)

### c) タボライト型 $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$

- $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$   
 スピンギャップ転移の機構解明. (論文印刷中; 学会発表 5; 継続)

## 【2】コバルト酸化物系

三角格子型  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  をはじめとするコバルト酸化物系は、特に二次電池の観点から精力的に研究されている。一方で、本系には、組成変化による金属-絶縁体転移現象や量子スピン効果等の問題がある。また類似の構造を持つ  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  における超伝導の発見は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  も含めた本系の基礎研究を活発化させている。

### (1) 機能性物質系

- $\text{Li}_x\text{CoO}_2$   
 これまでに  $0.5 < x \leq 1$  と  $x = 0$  の構造・物性研究を行ってきた。今回  $0 < x < 0.5$  における種々の組成をソフト化学的に合成することに成功し、評価を行っている。(継続)

### (2) 相関電子系

- $\text{CoO}_2$  (P3)  
 $\text{LiCoO}_2$  のソフト化学処理により得られる  $\text{CoO}_2$  の積層不整および弱相関金属性に関する微視的モデルの確立。本成果に基づく二次電池性能向上の検討。(継続)

## 【3】他の 3d 遷移金属化合物系

### (1) ペロブスカイト格子 $\text{SrTiO}_3$ , 六方晶 $\text{BaTiO}_3$

熱電変換材料の開発を念頭に、これまでにペロブスカイト型酸化物  $\text{SrTiO}_{3-\delta/2}$  系等の輸送機構を検討してきた。今回、 $\text{BaTiO}_3$  の最高安定相である六方晶型  $\text{BaTiO}_{3-\delta/2}$  の結晶構造と電子状態に関して、広い酸素濃度領域にわたって検討を行ったところ、本系は熱電変換材料には適さないが、一方で興味深い物性を示すことが明らかになった。(継続)

### (2) ペロブスカイト関連格子 $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$

$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  の酸素欠損系に関して、熱電素材の観点から研究を進めた。(継続)

### (3) 三角格子 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$

幾何学的フラストレーション効果、二次電池等の観点から  $\text{LiNiO}_2$  およびその Li 欠損系に注目している。ソフト化学的手法により得られた試料の伝導機構に関しては一定の理解が得られたが、本系の物性理解をさらに進めるため、試料の質を高める工夫を行っている。(継続)

## 〈論文〉

1. Masashige Onoda and Hajime Hirose, Crystal structures and 3d electron configurations for the  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  insertion electrode system with a semi-double-electron reaction  
Journal of the Physical Society of Japan **81**, 094801 (9pp) (2012).
2. Masashige Onoda, Masaki Kohno, and Kazuto Sekine, Correlated metallic states with intermediately oscillated Cu chains in the multifunctional composite crystal system  $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$   
Journal of the Physical Society of Japan **82**, 014802 (8pp) (2013).
3. 小野田雅重, 平成 23 年度知的財産活用プロジェクト: 次世代二次電池正極材料の開発  
平成 23 年度 ILC センター紀要, pp. 209–212 (2012).

## 〈学位論文〉

1. 石橋剛彦, タボライト型二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  系の磁性と NMR  
数理学物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2013 年 3 月  
本研究の対象物質  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  系はポリアニオン系正極材料に属し, 擬一次元的スピンネットワークを持つ. 本系の結晶構造と基礎物性の解明を目的として, 試料合成, X 線回折, 電気化学, 帯磁率, 並びに  $^7\text{Li}$ -NMR 測定を行った: 1)  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $x = 1$ ) は, 格子定数と磁性から, A 型と B 型に分類された. A 型は 11 K で低次元スピン系特有の帯磁率極大を持ち, 9.8 K で反強磁性転移を示した. スピン格子緩和率は, 3d スピンからの寄与が支配的であった. 2) B 型の帯磁率極大温度は A 型より低く, 反強磁性相互作用が抑制されていた. 3)  $0 \leq x \leq 2$  組成はソフト化学処理により合成され,  $0 \leq x \leq 0.7$  は  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_{0.67}\text{VPO}_4\text{F}$ ,  $\text{VPO}_4\text{F}$ , 並びに新型相の混相であった.  $\text{VPO}_4\text{F}$  が主相の組成と  $x = 0.67$  が主相の組成で強磁性的相互作用が見られた. 4)  $1 < x \leq 2$  は  $x = 1$  および 2 の混相であった.
2. 稲垣誠, 新型二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$  系の開発と磁性  
数理学物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2013 年 3 月  
 $\text{PO}_4$  四面体を含むリチウムイオン二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  系を開発し, その充放電特性と磁性, 並びにリンの欠損効果を追究した: 1) 本系は約 4 V の平坦電位と見かけ上  $260 \text{ A h kg}^{-1}$  の高い容量を示し, 20 回以上の充放電サイクル後も 80 % の容量を保つとともに, 大きな構造の変化は生じないことが明らかにされた. 2) 充電試料の組成分析から, 実際の容量は見かけの値より低下していることが示唆された. 3)  $g$  因子から,  $\text{V}^{3+}$  の結晶場は Russell–Saunders 結合を壊すほどには大きくないことがわかった. このことは, P 原子の電気陰性度が高く, 誘起効果によって M–O 間のイオン性が大きくなることに対応する. 4) P 濃度を連続的に変化させ作成した試料においても, V イオンが 3 価になるように酸素が欠損することが明らかにされた. 5)  $\text{V}^{2+}$  を含む  $x = 10$  組成の合成に成功した.

## 〈学会発表〉

1. 稲垣誠, 小野田雅重, 二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$  系の開発 II  
日本物理学会 2012 年秋季大会・横浜国立大学常盤台キャンパス・2012 年 9 月 20 日・20pCD11
2. 小野田雅重, 池田聡, 二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$  系における充電組成の結晶構造と電子状態  
日本物理学会 2012 年秋季大会・横浜国立大学常盤台キャンパス・2012 年 9 月 20 日・20pCD12
3. 小野田雅重, 廣瀬元, 二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  系の結晶構造と電子状態  
日本物理学会 2012 年秋季大会・横浜国立大学常盤台キャンパス・2012 年 9 月 20 日・20pCD13
4. 石橋剛彦, 小野田雅重, 二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  系の構造モデルと磁性 III  
日本物理学会 2012 年秋季大会・横浜国立大学常盤台キャンパス・2012 年 9 月 20 日・20pCD14
5. 小野田雅重, 池田聡, バナジウムポリアニオン系における低次元磁性 I  
日本物理学会第 68 回年次大会・広島大学東広島キャンパス・2013 年 3 月 26 日・26pXW5
6. 齋藤裕亮, 小野田雅重, バナジウムポリアニオン系における低次元磁性 II  
日本物理学会第 68 回年次大会・広島大学東広島キャンパス・2013 年 3 月 26 日・26pXW6

#### 〈高校生・中学生対象授業，講演等〉

1. 小野田雅重，次世代二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」・2012年4月
2. 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-  
附属駒場高等学校2年生筑波大学研究室訪問・2012年7月
3. 小野田雅重，物性実験研究と物質科学  
平成24年度受験生のための筑波大学説明会ポスター展示・2012年7月
4. 小野田雅重，物質科学-物理学の基礎から学際領域研究まで-  
茨城県立下妻第一高等学校2年生「出前講義」・2012年11月
5. 小野田雅重，ミクロな視点からの科学-ポテトチップスの味と電子スピン-  
附属駒場中学校3年生筑波大学研究室訪問・2013年2月

#### 〈産学連携等〉

1. 小野田雅重，知的財産活用プロジェクト，次世代二次電池正極材料  $\text{Li}_9\text{V}_3\text{P}_{8-\delta}\text{O}_{29-\delta'}$  の高度化および関連物質系の開発 (2012-2013)
2. 小野田雅重，研究基盤総合センター分析部門研究助成，次世代二次電池正極材料の開発 (2012-2013)

#### 〈特許公開・出願〉

1. 小野田雅重，正極活物質およびその製造方法並びにリチウムイオン二次電池，特開 2012-146630
2. 小野田雅重，固体電解質および二次電池，特願 2012-201897
3. 小野田雅重，正極活物質および二次電池，特願 2013-003204
4. 小野田雅重，正極活物質および二次電池，特願 2013-013263
5. 小野田雅重，負または正極活物質およびその製造方法並びにリチウムイオン二次電池，特願 2013-019820

#### 〈特記事項〉

1. 小野田雅重，遷移金属酸化物系の研究，Marquis Who's Who in the World 2013 (30th Pearl Anniversary Edition)，2012年11月