

IX-1. 磁性物性グループ

准教授 小野田 雅重

大学院生 8名 (数理物質科学研究科後期課程1名, 前期課程7名)

卒研究生 4名

遷移金属化合物における機能性物質系 (二次電池, 熱電変換など), 相関電子系 (新型超伝導) ならびに量子スピン系 (幾何学的競合系) 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「バナジウムポリアニオン系」, 「バナジウム酸化物系」, 「コバルト酸化物系」などの研究状況を簡潔に整理する. 2013年度, 本グループが対象とした物質群を図1に示す¹.

【1】バナジウムポリアニオン系

二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開始した. 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る. 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. 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.

本研究室で発明された次世代二次電池正極材料 $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の初充電は2電子反応を示し, 容量 $C \approx 170 \text{ A h kg}^{-1}$ を与える. 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, 単斜晶 $Li_xV_2(PO_4)_3$, タボライト型 $LiVFPO_4$ などが挙げられるが, 上記の結果は, これらの性能に匹敵しており, 今後の研究が重要である. 以下では物質ごとに節を分けて紹介する.

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

$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の充電過程は, 基本的に $V_3P_8O_{29}$ 当り3モル以上のLi脱離に基づく. 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2電子反応に対応する. $Li_9V_3^{3+}(P_2O_7)_3(PO_4)_2 \Leftrightarrow Li_{12}V_3^{2+}(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の放電過程も含め, X線四軸回折の手法により精密構造を決定するとともに, Liの拡散径路を評価した. Vイオンの結晶場が中間的結晶場にあることを示し, Li脱離相における強磁性状態およびV原子のイオン性と充放電電位の関係を明らかにした. (論文2-5; 学会発表1-3, 6, 8; 継続)

(2) $Li_{9-x}Ag_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ ($0 < x \leq 1$)

$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の充放電特性改良のため, $Li_{9-x}Ag_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ 系などを創製し, その電氣的・磁氣的性質と充放電過程の詳細を検討した. (継続)

¹機能性バナジウム酸化物およびポリアニオン系に関する最近の研究成果は, 日本結晶学会誌 56 (2) (2014) に掲載される予定である.

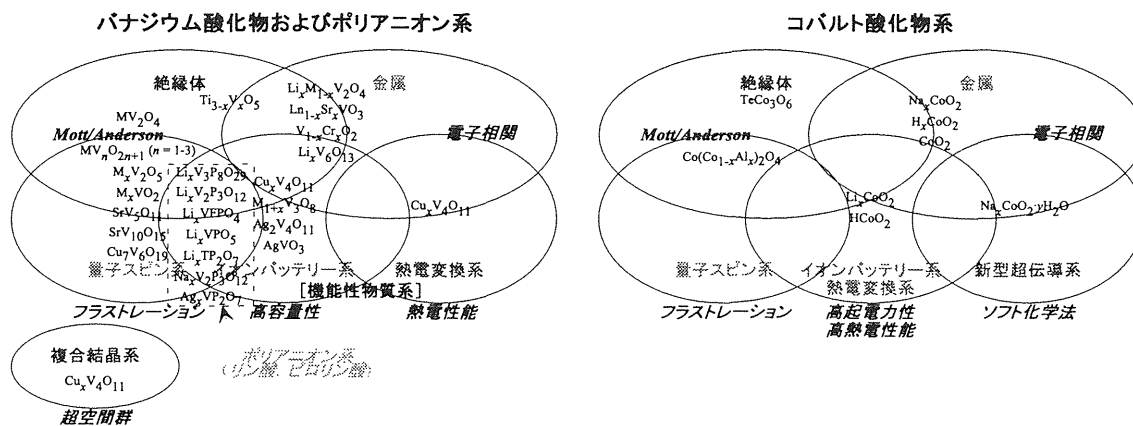


図 1: 2013 年度, 本グループが研究対象としたバナジウム酸化物系, ポリアニオン系ならびにコバルト酸化物系の物質群.

(3) $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$ ($0.7 \leq x \leq 1$)

Li イオン二次電池あるいは全固体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. V イオンの結晶場が中間的結晶場にあり, 基底状態が軌道一重項をとることを指摘した. (学位論文 2)

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

三斜晶 Li_xVOPO_4 は高温で一次元磁性を示し, 10 K で一種のスピンパイエルス状態に転移する. また一次元常磁性状態とスピンパイエルス状態の間にスピン 2 量体のゆらぎが存在する. 一方, Li_xVFPO_4 の $x = 1$ 組成は, 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. また若干の格子定数の相違により, 帯磁率極大温度が変化する. 本年度は, Li_xVFPO_4 の充放電組成の単相化と物性解析を進めた. (論文 1; 学会発表 7-9; 継続)

(5) ナシコン型 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および関連系

超イオン導電体 (NA Superior Ionic CONductor) $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ と類似の結晶構造をもつ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成, 電気的・磁氣的性質の評価ならびに NMR による微視的解析を行った. またイオン交換法により $\text{Ag}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ を合成し, それらの磁氣的性質を評価した. (学位論文 1; 学会発表 10; 継続)

【2】バナジウム酸化物系

(1) 機能性物質系

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 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した当研究室オリジナルの物質系で, リチウム二次電池正極活物質であり熱電変換材料である. 最近, 微視的見地から解明した Cu の高速イオン振動に基づき, 新しい機能性として全固体電池用正極材料あるいは固体電解質への応用を指摘した. 現在, その基

礎となる実験を進めている。また $(\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x = 2.2$) の元素置換系 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}$) 単結晶および多結晶に関する物性解析を進めた。(論文3; 学会2, 8; 継続)

(2) 金属 - 絶縁体転移系

スピネル格子型 $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$, 複合結晶型 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ などにおける Anderson 型あるいは電子相関型金属 - 絶縁体転移機構の解明。(継続)

(3) 量子スピン系

幾何学的競合系として、主としてスピネル格子と三角格子を対象に研究を進めている: スピネル格子型 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_4$ では、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; 三角格子型 Li_xVO_2 では、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; 三角格子型 Na_xVO_2 では、 $x = 1$ の超常磁性転移機構と $x \approx 0.7$ のスピン $\frac{1}{2}$ -3量体転移機構に関する NMR。(保留)

【3】コバルト酸化物系

三角格子型 Li_xCoO_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などの問題がある。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、 Na_xCoO_2 も含めた本系の基礎研究を活発化させた。

これまでに Li_xCoO_2 ($0.5 < x \leq 1$) と $x = 0$ の構造・物性研究を行ってきたが、本年度は $0 < x < 0.5$ における種々の組成をソフト化学的に合成し、評価を行った。(学位論文3; 学会発表4, 5; 継続)

また LiCoO_2 のソフト化学処理により得られる CoO_2 の積層不整および弱相関金属性に基づく電気二重層キャパシタへの応用を考案した。(特願1; 継続)

【4】その他の遷移金属化合物系

(1) ペロブスカイト格子 SrTiO_3 , 六方晶 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 $\text{SrTiO}_{3-\delta/2}$ 系などの輸送機構を検討してきた。現在は、 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ている。(保留)

(2) ペロブスカイト関連格子 Sr_2TiO_4

Sr_2TiO_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。(保留)

(3) 三角格子 Li_xNiO_2

幾何学的フラストレーション効果、二次電池などの観点から 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。(保留)

〈 論 文 〉

1. Masashige Onoda and Satoshi Ikeda, Crystal structure and spin-singlet state of the Li_xVOPO_4 insertion electrode system with alternating-bond chain
Journal of the Physical Society of Japan **82**, 053801 (5pp) (2013).
2. Masashige Onoda and Satoshi Ikeda, Crystal structures and long-range spin orders for the delithiated phase of $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ insertion electrode system
Journal of the Physical Society of Japan **82**, 074801 (8pp) (2013).
3. 小野田雅重, バナジウム酸化物およびポリアニオン系を対象とした次世代二次電池正極活物質の結晶構造, 電子状態, 並びにスピンドイナミクス
第 16 回超イオン導電体物性研究会講演集 (2013) pp. 35–42.
4. 小野田雅重, 平成 24 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 $\text{Li}_9\text{V}_3\text{P}_{8-\delta}\text{O}_{29-\delta'}$ の高度化および関連物質系の開発
平成 24 年度 ILC センター紀要, pp. 141–144 (2013).
5. 小野田雅重, リン酸ピロリン酸バナジウムリチウム正極活物質の開発
リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術 (サイエンス&テクノロジー, 東京, 2014)
第 3 章, 第 6 節, pp. 131–143.

〈 学位論文 〉

1. 金沢浩紀, ナシコン型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の物性及び関連系の創生
数理物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2014 年 3 月
 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ はナシコン型構造をとり, 六方晶的には, V イオンの ab 面内ネットワークは $\text{V}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{V}$ 経路を介した蜂の巣格子で表される. X 線回折, 帯磁率・電気抵抗率測定ならびに ^{23}Na 核の NMR を通してその物性を追究するとともに, 電気伝導性の向上を念頭に $\text{Na}-\text{Ag}$ 置換系を作成した. $\text{Na}_{3-x}\text{Ag}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 系において以下の性質を明らかにした: (1) 帯磁率が x にほとんど依存せず, 約 9 K で低次元反強磁性スピン系特有の極大を示す; (2) V^{3+} の結晶場が中間的であるため, キュリー定数が自由イオン値より約 2 割小さい; (3) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は約 4 K で反強磁性転移を示す; (4) $\text{Na}-\text{Ag}$ 置換により, 電気抵抗率が一桁以上減少する.
2. 坂本拓磨, ピロリン酸バナジウム銀系の創生
数理物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2014 年 3 月
バナジウムポリアニオン系における電気伝導性の改善および新規リチウム二次電池あるいは全固体電池への応用を念頭に物質探索を行った結果, $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$ 系の創生に成功した. 帯磁率は低温で飽和傾向を示し, 20 K 以上の領域でキュリー則に従った. ここでキュリー定数は, 自由イオン値より約 2 割減少した. これはバナジウムポリアニオン系の特徴の一つである中間的結晶場を適用することにより理解できた. また電気抵抗率は, ピロリン酸バナジウム塩系の代表物質である LiVP_2O_7 よりも著しく減少することがわかった.
3. 鈴木皓司, 三角格子型 Li_xCoO_2 における Li 低濃度相の磁性と伝導
数理物質科学研究科修士 (理学) 論文, 2014 年 3 月
三角格子型 ATO_2 系 (A: アルカリ金属, T: 遷移金属) は, 基本構造を保持したまま A イオンの脱離・挿入が可能であり, T イオンは 3 価と 4 価の状態をとる. そのため A 濃度に応じて価数分布が変化し, 物性が変化する. Li_xCoO_2 系は二次電池正極活物質として実用化されており, $0.5 \leq x \leq 1$ における正極性能向上あるいは基礎物性の研究が行われてきた. 一方で, $0 < x < 0.5$ の物性は明らかにされていない点が多い. 本研究では, Li_xCoO_2 ($0 < x < 0.5$) 系を合成し, 電気抵抗率, 熱電能, 帯磁率, ESR ならびに MAS-NMR 測定を行った. この領域における電子状態は弱相関金属的であり, $x \approx 0.4$ で現れる 170 K の磁気異常は, 電子状態密度の変形を伴う転移であることがわかった.

〈 学会発表など 〉

1. 小野田雅重, リチウムイオン二次電池用高性能正極材料の開発
つくば国際戦略総合特区 産学官マッチング・デイ 2013, つくば国際会議場大会議室 101,
つくば市, 2013 年 6 月 25 日

2. 小野田雅重, バナジウム酸化物およびポリアニオン系を対象とした次世代二次電池正極活物質の結晶構造, 電子状態, 並びにスピンドYNAMIKS
第16回超イオン導電体物性研究会 109, 日立シビックセンター, 日立市, 2013年7月11日
3. 小野田雅重, リチウムイオン二次電池用高性能正極材料の開発
インフォーマルミーティング, 2013年8月2日
4. 小野田雅重, 齊藤佑弥, 渋谷龍太, 三角格子型二次電池正極活物質 Li_xCoO_2 系の電子状態とスピンドYNAMIKS
日本物理学会 2013年秋季大会 25aKF1, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島市, 2013年9月25日
5. 鈴木皓司, 小野田雅重, 三角格子型二次電池正極活物質 Li_xCoO_2 系における Li 低濃度相の電子状態
日本物理学会 2013年秋季大会 25pPSB40, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島市, 2013年9月25日
6. 齋藤裕亮, 稲垣誠, 小野田雅重, 新型二次電池正極活物質 $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ 系の Li 高ドーブ相の結晶構造と磁性
日本物理学会 2013年秋季大会 26aKM12, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島市, 2013年9月26日
7. 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 IV
日本物理学会 2013年秋季大会 27pKM10, 徳島大学常三島キャンパス, 徳島市, 2013年9月2日
8. 小野田雅重, バナジウムポリアニオン正極系の結晶構造, 電子状態, ならびにスピンドYNAMIKS
実用化に向けた高容量・高エネルギー密度リチウムイオン電池正極材の開発技術動向 第2部, きゃりあん5階第2講習室, 東京都品川区大井町, 2014年2月27日
9. 石橋剛彦, 小野田雅重, タボライト型 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 系の結晶構造と磁性 V
日本物理学会第69回年次大会 27aPS56, 東海大学湘南キャンパス, 平塚市, 2014年3月27日
10. 小野田雅重, 金沢浩紀, ナトリウム含有バナジウムポリアニオン系の結晶構造と電子状態
日本物理学会第69回年次大会 27aPS57, 東海大学湘南キャンパス, 平塚市, 2014年3月27日

〈高校生・中学生対象授業, 講演など〉

1. 小野田雅重, 物質科学ー物理学の基礎から学際領域研究までー
筑波大学附属高等学校研究室体験, 筑波大学, 2013年5月10日
2. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学
物理チャレンジ2013 フィジックス・ライブ, 筑波大学, 2013年8月6日
3. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学
平成25年度受験生のための筑波大学説明会, 筑波大学, 2013年8月25日
4. 小野田雅重, 物性物理: 物質科学ー物理学の基礎から学際領域研究までー
APサイエンス学習会, 茗溪学園高等学校, 2013年11月3日
5. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学
先端科学講座, 茨城県立竹園高等学校, 2013年11月14日

〈産学連携など〉

1. 小野田雅重, 知的財産活用プロジェクト, バナジウムポリアニオン系における二次電池用電極活物質の開発 (2013-2014)

〈特許公開・出願〉

1. 小野田雅重, キャパシタ用電極とその製造方法, 及びキャパシタ, 特願 2014-12836

〈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 2014 (31th Edition), 2013 年 11 月