

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550207

研究課題名(和文)バナジウムポリアニオン系二次電池正極材料の開発

研究課題名(英文)Development of the Vanadium Polyanion Insertion Electrode System

研究代表者

小野田 雅重 (ONODA, Masashige)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：30177282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリアニオン系として、新しく開発した $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{P}_4)_2$ をはじめ、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{P}_4)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{VFPO}_4$ および $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$ などの結晶構造、電子状態、電気化学特性ならびにスピンドYNAMICSを追究し、多角的に二次電池正極性能を検討するとともに新物質開発を行った。

セラミックス系として、従来型正極 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ のLi低濃度組成において、電気二重層キャパシタへの応用を示唆した。Liイオン正極であり熱電素材でもある複合結晶 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の相関効果を検討し、オーバック機構に基づくスピンドYNAMICSの解析からCuの高速振動を明らかにするとともに、固体二次電池への応用を指摘した。

研究成果の概要(英文)：For the various vanadium-polyanion systems such as  $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{P}_4)_2$  developed newly, the NASICON-related type  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{P}_4)_3$ , the tavolite-type  $\text{Li}_x\text{VFPO}_4$  and  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$ , and so on that may be designed to serve as high-performance energy storage, the crystal structures, electronic and electrochemical properties, and spin dynamics are explored in detail. The charge-discharge characteristics of the lithium ion batteries with the use of these systems as a positive electrode are discussed from the multilateral viewpoints. Several new kinds of the vanadium polyanion system are also isolated.

For the ceramic systems of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ , and so on, the electronic and dynamical properties are studied, and the applications to the electric double-layer capacitor and solid-state battery are postulated, respectively.

研究分野：物性実験

キーワード：電池 新型高容量二次電池正極材料

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料やバイオマスの燃焼からのガス放出による地球温暖化を解決するために、環境にやさしいエネルギー源の開発が活発に行われている。さらに東日本大震災による原子力発電所の事故は、その研究開発を加速させている。リチウムイオン二次電池 (LIB) が、有力な代替エネルギー源の一つであることは明らかであるが、種々の応用にあたっては、現行の最高性能 (出力ポテンシャル  $\approx 4$  V, エネルギー密度  $P \approx 250$  W h kg<sup>-1</sup>) を上回る物質開発が必要不可欠である。

LIB 関連の物質系に関して、我々は、これまでにバナジウム (V) などを含む系として、低次元構造型  $A_xV_2O_5$  ( $A = Li, Na, \dots$ ),  $A_{1+x}V_3O_8$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $Ag_2V_4O_{11}$ ,  $Cu_xV_4O_{11}$ , 三角格子型  $A_xTO_2$  ( $T = V, Co, Ni$ ) などの研究を進め、詳細な構造物性および電子の相関・量子性を解明するとともに、幾つかの新物質 ( $Cu_xV_4O_{11}$ ,  $H_xCoO_2$ ,  $CoO_2$  など) を発明してきた。これらの物質系の電池性能の一般的な特徴として、V セラミックス系は高容量性を持つものの出力ポテンシャルが低いのに対して、その他のセラミックス系は逆の関係を与えることが挙げられる。

V 酸化物系における出力ポテンシャルの問題は、結晶構造中に  $XO_4$  四面体 ( $X = P, As, \dots$ ) を導入することによって解決されることが知られている。これは、 $X-O$  間の強い共有結合により、V のイオン性が増加し、反結合性軌道のエネルギー準位が低下して、 $Li^+/Li$  酸化還元エネルギー準位と V のそれとの差が大きくなるためである。さらに  $XO_4$  四面体の導入により、Li の脱離・挿入に対する結晶構造の歪が抑制される特長がある。一方で、V のイオン性が高くなったことにより、V 価電子のホッピング性が低下するので、系の電子伝導性は低下する。このように、 $XO_4$  の導入により遷移金属のイオン性が高くなった物質系は「ポリアニオン系」と呼ばれている。

V イオンは 5 価 ( $3d^0$ ) から 2 価 ( $3d^3$ ) までの状態をとることが可能なので、二次電池正極材料として安定的な「多電子反応」が期待できる。V ポリアニオン系において 1 電子反応を超えた物質は、NASICON 関連型  $Li_xV_2(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) のみであったが、2010 年度、我々は新しい型の二次電池正極  $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系 ( $3 \leq x \leq 9$ ) を発明した。

### 2. 研究の目的

$Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系における化学量論組成  $x=9$  の結晶構造を図 1 に示す。充放電性能は、少量の酸素欠損の導入により、 $V^{3+}-V^{5+}$  の 2 電子反応が安定化し、容量  $C \approx 170$  A h kg<sup>-1</sup> および  $P \approx 670$  W h kg<sup>-1</sup> を与える。これらの性能は、次世代 LIB 正極材料として注目されている NASICON 関連型およびタボライト型の性能に匹敵しており、さらに P および O イオンが部分欠損した系では、見かけ上、170 A h kg<sup>-1</sup> を超える容量を示す。この結果は、エネルギー

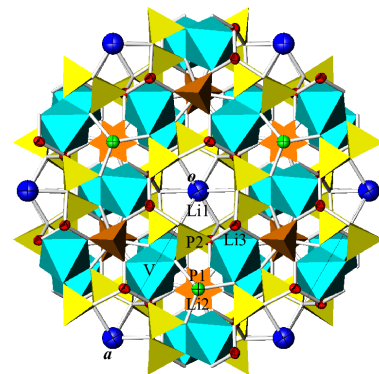


図 1.  $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  の 293 K における結晶構造.  $ab$  面投影図. 八面体は  $VO_6$ , 四面体は  $PO_4$  あるいは  $P_2O_7$ .

変換効率の問題を差し引いても特筆すべきもので、今後の研究が非常に重要である。

$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  では  $V^{3+}$  イオンのみが存在するので、基本的に 2 電子反応が可能である。しかし実験では、エネルギー変換効率が組成に依存しないと考える限り、O 無欠陥組成で理想的な反応を達成させることは困難で、少量の O 欠損を与えることが必要に見える。

充放電性能を微視的な見地から解明する上で重要な Li イオンのダイナミクスに関しては、 $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  における 3 種の Li 席中で、振動が容易でないと考えられる Li3 に関して解析した結果、Li3 の回転振動は約 30 K まで温度の減少に伴って早くなり、より低温では Debye-Stokes-Einstein 則から期待される温度変化よりも緩やかに遅くなる、という特異な性質を示すことがわかった。

本研究では、 $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系および関連物質系に関して、結晶構造の精密決定と微視的な見地からの電子状態の解明を行うとともに、充放電性能の高度化と新規物質系の開発を目的とする。 $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系の充放電性能の向上と安定化には、少量の O 欠損が有効であることを示唆したが、この他にも数種の方法が考えられる。さらに、NASICON 関連型、タボライト型構造などを基本として、酸素欠損の導入あるいは種々の元素置換を試み、新しい物質系の開発を行う。

### 3. 研究の方法

$Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系の結晶構造の精密決定、電子状態の解明ならびに充放電性能の高度化を行う。

- (1) O 欠損が導入された試料の合成 (フラックス法, 固相反応法, ソフト化学法, 電気化学法)
- (2) 結晶構造の精密解析 (X 線四軸回折)
- (3) 電気伝導性 (電気抵抗率, 熱電能, ホール効果, 熱伝導度測定)
- (4) 磁氣的性質 (SQUID 磁束計)
- (5) 電気化学測定 (簡易型電池セル)

上記(1)~(5)の中で特に注目すべき評価が得られた試料に対して、NMR および ESR を

手法として、微視的見地から電子状態およびダイナミクスを解明する。

(6) NMR, ESR による微視的見地からの電子状態の解析

25 年度以降は、O 欠損以外の方法による  $V^{2+}$  イオン導入試料の合成を試みて、その物性と充放電特性の評価を行う。

(7) 酸  $Li^+ - A^+$ , V-T 置換系などの合成

(8) 元素置換系に対して、24 年度(2)~(6)と同様の実験を試みる。

$Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系に加えて、以下の LIB 正極に関する研究を実施する。

(9) ナシコン関連型  $Li_xV_2(PO_4)_3$  とタボライト型  $Li_xVFPO_4$  に関する 24 年度(1)~(6)と同様の実験

(10) 25 年度(7)と同様の実験：NASICON 関連型とタボライト型構造を骨格とした新規物質系の創出

#### 4. 研究成果

(1)  $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  系

単結晶への O 欠損導入は、結晶の相変化を導くことが明らかになった。一方、多結晶への導入は出発組成を制御することで達成できた。その結果、 $Li_xV_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  の初期充電特性の 2 電子反応を確認し、また初期放電過程は平坦電位 1.6 V を持ち、電気化学的に  $Li_{12}V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  の組成程度まで Li を挿入できることがわかった。すなわち、本系は  $x = 12 (V^{2+}) \leftrightarrow x = 9 (V^{3+}) \leftrightarrow x = 6 (V^{4+}) \leftrightarrow x = 3 (V^{5+})$  間の 3 電子反応に近い電気化学反応を示す。 $x = 10$  に近い  $V^{3+}$  の結晶場は母物質と同様に中間的であり、V 原子の高いイオン性が維持されることがわかった。また単結晶および多結晶の電気伝導からもそれを確認するとともに、さらに図 2 の通り、Li の拡散径路を決定することに成功した。

(2)  $Li_3V_2(PO_4)_3$  系

$Li_3V_2(PO_4)_3$  には単斜晶相と三方晶相が存在する。前者が固相反応法で得られるのに対して、NASICON 型  $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$  と類似の構造を持つ後者は、同型  $Na_3V_2(PO_4)_3$  とのイオン交換反応を通してのみ得られる。ここで述べ

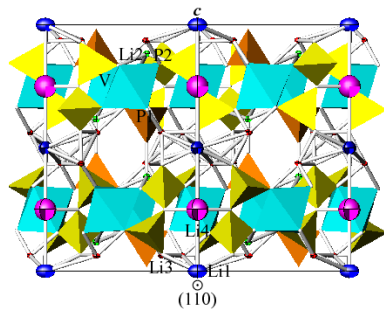


図 2  $Li_{10}V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$  の 295 K における結晶構造。a+b 軸投影図。本組成において Li4 席が確認され、拡散経路が決定された。

る系は前者であり、Li の脱離に伴い、 $V^{3+} (3d^2) - V^{4.5+} (3d^{0.5})$  の準 2 電子反応を示すことから高容量正極活物質に属する。充放電特性には、 $x \approx 2.5, 2, 1$  で明瞭なステップが現れる。

単斜晶  $Li_3V_2(PO_4)_3$  は、三方晶相と同様に超イオン伝導性を示す  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  と類似の構造を持つ。 $x = 2.5, 2$  の組成で  $V^{3+}$  と  $V^{4+}$  の価数秩序が示唆されてきたが、実際には単斜晶-立方晶相転移が  $2.5 \leq x \leq 2.7$  の領域で起こり、価数秩序は現れないことが明らかになった。図 3 は  $Li_{2.22}V_2(PO_4)_3$  の結晶構造である。これは  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  の超イオン伝導相の構造と類似している。Li1 は四面体配位をとり 0.84 の占有率であるのに対して、Li2 はピラミッド配位を持ち 0.27 の占有率である。Li1-Li2 間の最近接、次近接距離が 2.23 Å と 3.02 Å であるため、最近接席での同時占有はクーロン斥力により不安定となる。この乱雑性を伴う Li2 席は、Li をさらに脱離することにより消失する。このことから、Li2-Li2 ネットワークが本組成領域の Li 拡散経路に相当すると考えられる。前述の  $x \approx 2.5, 2$  における充放電のステップは、それぞれ単斜晶-立方晶相転移と Li の乱雑席の消失に関連づけられる。

(3)  $Li_xVOPO_4$  系

$LiVOPO_4$  には三斜晶相と立方晶相があり、それぞれ高温、低温合成で得られる。本系は前出の系と異なり、母物質が  $V^{4+}$  イオンを持つので、Li の脱離により  $V^{4+} (3d^1) - V^{5+} (3d^0)$  の 1 電子反応を示すのみであるが、分子量が相対的に小さいため高容量正極活物質に位置づけられる。結晶系の違いにより充放電容量が大きく異なる。三斜晶相では、2 種類の歪んだ  $VO_6$  八面体が存在し、それらは  $PO_4$  四面体に架橋されるとともに、酸素を共有して 1 次元鎖を形成する。この鎖は V-O-V の交替結合を持つ。V-O-V 結合により、その超交換相互作用は V-O-P-O-V 経路よりも大きい。また充電時の電位は前出の系ほど高くはならない。

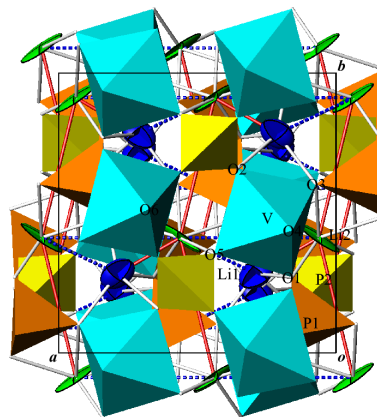


図 3  $Li_{2.22}V_2(PO_4)_3$  の 295 K における結晶構造。ab 面投影図。Li1 と Li2 の占有確率は、それぞれ 0.84(3), 0.27(3)。Li1-Li2 を結ぶ実線と破線は最近接、次近接距離。Li2-Li2 を結ぶ実線は Li の拡散経路。



図4の通り,  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$ の帯磁率は, 約20 Kで低次元量子スピン系特有の極大現象を示し, 10 K以下でスピン1重項状態に転移する.  $T_{c1} \approx 15$  Kより高温側の帯磁率は1次元反強磁性鎖モデルに基づいて説明できるが, これはV-V間距離とV-O-V角に依存する超交換相互作用が一様であるためである. 一方, 低温のスピン1重項状態は交替鎖の効果に帰着でき, エネルギーギャップの大きさは12 Kと求められる. この相転移は長距離秩序温度  $T_{c2} \approx 10$  Kの一種のスピンパイエルズ転移とみなすことができ,  $T_{c1} \sim T_{c2}$ の領域においてスピン2量体のゆらぎが存在する. また, 本系の  $T_{c1}$  以上でのスピンドイナミクスは, 1次元反強磁性鎖における双極子相互作用存在下での場の理論の結果と対応する.

#### (4) $\text{Li}_x\text{VF}(\text{O})\text{PO}_4$ 系

$\text{LiVOPO}_4$ と類似の構造をとる  $\text{LiVFPO}_4$ は, (1), (2)の系と同様に, 母物質の組成で  $\text{V}^{3+}$ イオンを持つ高容量正極活物質である. ここではV-F-Vの超交換相互作用経路を介した1次元反強磁性鎖磁性を示し, 約10 Kで反強磁性状態に転移する. V-F間の共有結合性が弱いため, 中間的結晶場が有効であり高電位特性を持つ. 母物質の電子状態およびスピンドイナミクスは, 図5の通り, 1次元鎖を持つ  $\text{V}^{3+}$ の基底1重項状態で理解できる. さらに本系ではF-O混合系を作成することで, 充放電電位を制御できることがわかった.

以上の他, 充放電特性の改良を目的として,  $\text{Li}_{9-z}\text{Ag}_z\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  ( $0 < z \leq 1$ ),  $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$  ( $0.7 \leq x \leq 1$ ), NASICON型  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  などに関して, 結晶構造, 磁性, 電気伝導性, 電気化学特性の相関関係を検討した.

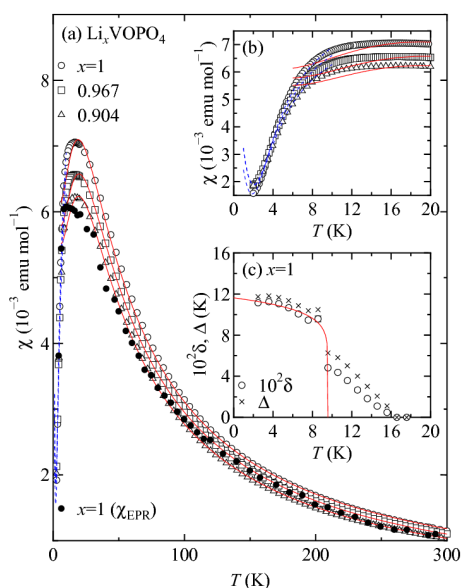


図4  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$ の(a, b)帯磁率, (c)交替鎖パラメータとエネルギーギャップ. (a, b)の実線と点線は, それぞれ1次元反強磁性鎖 ( $T > T_{c1}$ ) 及び1次元交替鎖 ( $T < 6$  K)に基づく, 不純物スピンの寄与を含めた計算値, (c)の実線は  $\delta \propto (1-T/T_{c2})^{0.1}$ .

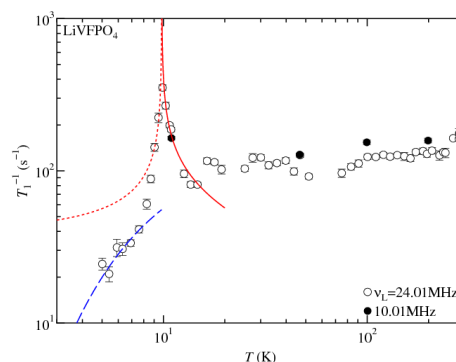


図5  $\text{LiVFPO}_4$ の $^7\text{Li}$ スピン格子緩和率. 実線と点線はスピンゆらぎの臨界発散を, 破線は  $\text{V}^{3+}$ 基底1重項による活性化型温度変化を表す.

#### (5) セラミックス系

従来型LIB正極  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 系におけるLi低濃度組成において, 電気二重層キャパシタへの応用を示唆した. また, LIB正極であり熱電変換素材である多機能性複合結晶  $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ 系の電子相関効果を微視的見地から検討し, オーバック機構に基づくスピンドイナミクスの解析からCuイオンの高速振動を明らかにするとともに, 固体二次電池への応用を指摘した.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ①. M. Onoda, T. Ishibashi, Phase transition and spin dynamics of the  $\text{LiVFPO}_4$  insertion electrode with the  $S = 1$  linear chain and the development of F-O mixed system, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (4), 044802 [5pp] (2015) 査読有.  
DOI: 10.7566/JPSJ.84.044802
- ②. M. Onoda, T. Sakamoto, Crystal structure and orbital-singlet state of  $\text{Ag}_x\text{VP}_2\text{O}_7$ , J. Solid State Chem. **220**, 132-136 (2014) 査読有.  
DOI: 10.1016/j.jssc.2014.08.014
- ③. M. Onoda, M. Inagaki, H. Saito, Crystal structures and electronic properties for the over-lithiated and Li-Ag substituted phases of  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  insertion electrode system, J. Solid State Chem. **219**, 220-227 (2014) 査読有.  
DOI: 10.1016/j.jssc.2014.07.040
- ④. 小野田雅重, 機能性バナジウム酸化物およびポリアニオン系の結晶構造, 電子状態ならびにスピンドイナミクス, 日本結晶学会誌 **56** (2), 78-84 (2014) 査読有.  
DOI: 10.5940/jcrsj.56.78
- ⑤. M. Onoda, S. 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, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (7), 074801 [7pp] (2013) 査読有.  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.074801
- ⑥. M. Onoda, S. Ikeda, Crystal structure and

spin-singlet state of the  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$  insertion electrode system with alternating-bond chain, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (5), 053801 [5pp] (2013) 査読有.

DOI: 10.7566/JPSJ.82.053801

- ⑦. M. Onoda, M. Kohno, K. Sekine, Correlated metallic states with intermediately oscillated Cu chains in the multifunctional composite crystal system  $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (1), 014802 [8pp] (2013) 査読有.  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.014802
- ⑧. M. Onoda, H. 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, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (9), 094801 [9pp] (2012) 査読有.  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.094801

[学会発表] (計 31 件)

- ①. 小野田雅重, 金沢浩紀, ナシコン型  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の結晶構造とスピンドイナミクス, 日本物理学会第 70 回年次大会 21aPS85, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区).
- ②. 齋藤裕亮, 小野田雅重,  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$  の Li-Ag 置換系の結晶構造と磁性, 日本物理学会第 70 回年次大会 21aPS84, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区).
- ③. 石橋剛彦, 小野田雅重, タボライト型  $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  系の結晶構造とスピンドイナミクス, 日本物理学会第 70 回年次大会 21aPS83, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区).
- ④. 小野田雅重, 物性物理: 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—, AP サイエンス学習会, 2014 年 10 月 19 日, 茗溪学園高等学校 (茨城県つくば市).
- ⑤. 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—, 若い世代のための出前講義, 2014 年 9 月 24 日, 宮古高等学校 (岩手県宮古市).
- ⑥. 小野田雅重, 坂本拓磨, 新型ピロリン酸バナジウム銀系の結晶構造と軌道—重項状態, 日本物理学会 2014 年秋季大会 7aPS99, 2014 年 9 月 7 日, 中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市).
- ⑦. 石橋剛彦, 小野田雅重, タボライト型  $\text{Li}_x\text{VFPO}_4$  系の結晶構造と磁性VI, 日本物理学会 2014 年秋季大会 7aPS98, 2014 年 9 月 7 日, 中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市).
- ⑧. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学, 平成 26 年度受験生のための筑波大学説明会, 2014 年 8 月 23 日, 筑波大学 (茨城県つくば市).
- ⑨. 小野田雅重, ナシコン型  $\text{M}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  系の結晶構造とスピンドイナミクス, 第 17 回超イオン導電体物性研究会 102, 2014 年

7 月 18 日, 日本大学生産工学部 (千葉県習志野市).

- ⑩. 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, 2014 年 4 月 19 日, 筑波大学 (茨城県つくば市).
- ⑪. 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, 2014 年 3 月 27 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).
- ⑫. 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, 2014 年 3 月 27 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).
- ⑬. 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, ならびにスピンドイナミクス, 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, 2014 年 2 月 27 日, きやりあん (東京都品川区).
- ⑭. 小野田雅重, 物性実験研究と物質科学, 先端科学講座, 2013 年 11 月 14 日, 竹園高等学校 (茨城県つくば市).
- ⑮. 小野田雅重, 物性物理: 物質科学—物理学の基礎から学際領域研究まで—, AP サイエンス学習会, 2013 年 11 月 3 日, 茗溪学園高等学校 (茨城県つくば市).
- ⑯. 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, 2013 年 9 月 27 日, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市).
- ⑰. 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 高ドーパ相の結晶構造と磁性, 日本物理学会 2013 年秋季大会 26aKM12, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市).
- ⑱. 小野田雅重, 齋藤佑弥, 渋谷龍太, 三角格子型二次電池正極活物質  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系の電子状態とスピンドイナミクス, 日本物理学会 2013 年秋季大会 25aKF1, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市).
- ⑲. 鈴木皓司, 小野田雅重, 三角格子型二次電池正極活物質  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  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, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市).
- ⑳. 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, 2013 年 8 月 25 日, 筑波大学 (茨城県つくば市).
- ㉑. 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, 2013 年 8 月 6 日, 筑波大学 (茨城県つ

くば市)。

- ⑳. 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YNAMIXS, 第16回超イオン導電体物性研究会 109, 2013年7月11日, 日立シビックセンター(茨城県日立市)。
- ㉑. 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, 2013年6月25日, つくば国際会議場大会議室(茨城県つくば市)。
- ㉒. 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, 2013年5月10日, 筑波大学(茨城県つくば市)。
- ㉓. 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 26pXW6, 2013年3月26日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)。
- ㉔. 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 26pXW5, 2013年3月26日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)。
- ㉕. 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 20pCD14, 2012年9月20日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)。
- ㉖. 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 20pCD13, 2012年9月20日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)。
- ㉗. 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 20pCD12, 2012年9月20日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)。
- ㉘. 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 20pCD11, 2012年9月20日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)。
- ㉙. 小野田雅重, 次世代二次電池正極材料の開発, 科学技術週間事業ー環境・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21日, 筑波大学(茨城県つくば市)。

[図書] (計1件)

- ①. 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, 131-143.

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

- ①. 名称: 組成物, リチウムイオン二次電池用電極, リチウムイオン二次電池及び組成物の製造方法  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2014-249869  
出願年月日: 2014年12月10日  
国内外の別: 国内
- ②. 名称: キャパシタ用電極とその製造方法, 及びキャパシタ  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2014-012836  
出願年月日: 2014年1月27日  
国内外の別: 国内
- ③. 名称: 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  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2013-019820  
出願年月日: 2013年2月4日  
国内外の別: 国内
- ④. 名称: 正極活物質および二次電池  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2013-013263  
出願年月日: 2013年1月28日  
国内外の別: 国内
- ⑤. 名称: 正極活物質および二次電池  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2013-003204  
出願年月日: 2013年1月11日  
国内外の別: 国内
- ⑥. 名称: 固体電解質および二次電池  
発明者: 小野田雅重  
権利者: 国立大学法人筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2012-201897  
出願年月日: 2012年9月13日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.px.tsukuba.ac.jp/~onoda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野田 雅重 (ONODA, Masashige)  
筑波大学・数理物質系・准教授  
研究者番号: 30177282