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 前期課程 8 名）

卒研生　　なし

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．2016 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.（学位論文 3；学会発表 2，6；特許出願 2；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に研究を進めている．本年度は 2 重トレリス格子を有する ϵ-$Cu_xV_2O_5$ などを対象とした.（学会発表 3，7；継続）

(3) 2 次電池正極活物質系

$Cu_xV_4O_{11}$ 系（α 相；$2 \leq x \leq 2.33$）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研究室オリジナルの物質系で，リチウム 2 次電池正極活物質であり熱電変換材料である．本年度は，本系からソフト化学的手法により Cu を部分的に脱離した相（β 相；$1.2 \leq x < 2$）の超格子構造と物性機構を確立するとともに，β-$Cu_xV_4O_{11}$ が，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} の高容量正極活物質であることを実証した．並行して，高容量性を示すリチウム 2 次電池正極活物質 $Li_xV_3O_8$ 系および $Li_xV_2O_5$ 系の研究も進めている.（論文 2；特許出願 1；継続）

(4) 固体電解質系

機能性物質系の一つである 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（前述）およびポリアニオン系（後述）を対象とした高容量正極活物質の開発を進めている．一方で，可燃性の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} Ω^{-1} 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.

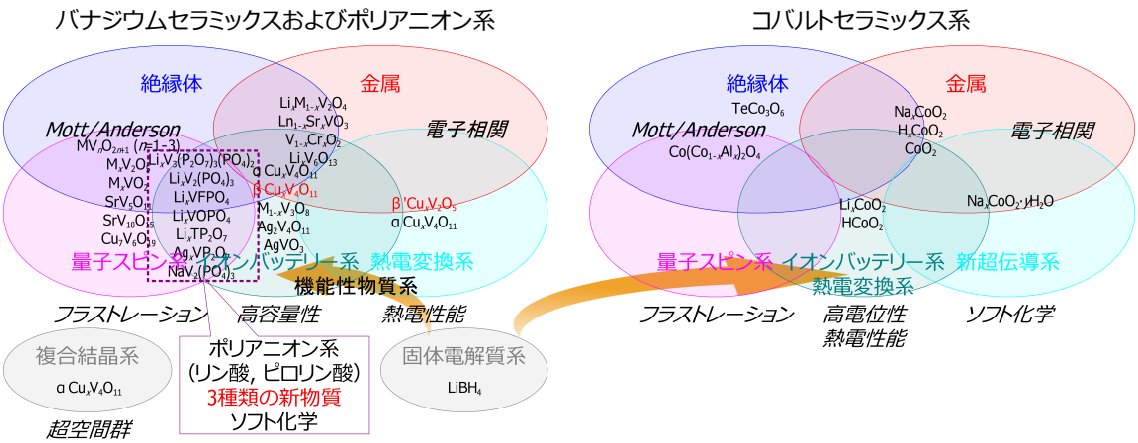

図 1: 2016 年度，本グループが研究対象としたバナジウムセラミックス系，ポリアニオン系ならびにコバルトセラミックス系の物質群.

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.（産学連携；継続）

【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大変興味深い．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.

本研究室で発明された次世代 2 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，電位 3 V 以上の領域において $C \approx 170$ A h kg^{-1} を与える．この値は，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.

(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 の拡散径路，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，$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ の充放電特性改良のため，昨年度に引き続き，P–S および P–Si 置換系の作製を行い一定の成果を得た.

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

タボライト型 $LiVOPO_4$ には 3 斜晶 α 相と直方晶 β 相が存在し，それぞれ高温，低温合成で得られる．α 相は高温で 1 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 1 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．充放電容量は約 20 A h kg^{-1} である．一方，β 相においては，全温度領域で 1 次元反強

磁性鎖磁性を示し，150 A h kg^{-1} の充放電容量を持つ．現在，β 相の微視的研究を進めている．

$LiVFPO_4$ は，V–F–V の超交換相互作用を介した 1 次元反強磁性鎖磁性を示し，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 ^{7}Li 核 NMR に基づく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 軸型磁気異方性による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．（論文 1；学会発表 1，4，5；継続）

(3) $Li_xV_2(PO_4)_3$（$0 < x \leq 3$）

バナジウムポリアニオン系で最大の電気容量を持つ $Li_xV_2(PO_4)_3$ に対して P–S および P–Si 置換系の作製を行っている．（継続）

(4) 新型 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 $Na_xV_2(PO_4)_3$ は，V–O–P–O–V 経路の超交換相互作用を考えるとき，3 次元的に強く結合した蜂巣格子を持つ．約 9 K での帯磁率の極大が，蜂巣格子間で結合した V^{3+} のスピン 1 重項 2 量体に基づいて説明でき，また反強磁性状態（$T_N = 4$ K）周辺のスピンダイナミクスが $LiVFPO_4$ の場合と類似の機構で理解できた．

本年度は，ナトリウム 2 次電池への応用も念頭に入れて新物質 $Na_7V_3(P_2O_7)_4$，$Na_3V(PO_4)_2$ などを作製し，それらの評価を行った．（学位論文 1，2，4；学会発表 8；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_xCoO_2 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_xCoO_2（$0.5 < x \leq 1$）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）

【4】その他の遷移金属化合物系

(1) ペロブスカイト格子 $SrTiO_3$ および関連系 $BaTiO_3$，Sr_2TiO_4

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セラミックス $SrTiO_{3-\delta/2}$ 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 $BaTiO_{3-\delta/2}$ およびペロブスカイト関連格子 Sr_2TiO_4 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) 三角格子 Li_xNiO_2

幾何学的フラストレーション効果，2 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. 小野田雅重, 機能性バナジウムポリアニオン系の結晶構造と電子状態
第 19 回超イオン導電体物性研究会講演集 (2016) pp. 67-70.

2. Masashige Onoda and Asato Tamura, Superlattice structures, electronic properties, and spin dynamics of the partially Cu-extracted phase for the composite crystal system $Cu_xV_4O_{11}$
Journal of the Physical Society of Japan **86** (2), 024801 [11pp] (2017).

〈学位論文〉

1. 相川俊, 新型バナジウムポリアニオン $Na_7V_3(P_2O_7)_4$ の合成と評価
数理物質科学研究科修士（理学）論文, 2017 年 3 月

遷移金属ポリアニオン系は次世代 2 次電池正極材料の一つであり，また新しい量子スピン系にもなり得る物質群である．本研究では，新しいポリアニオン系として $Na_7V_3(P_2O_7)_4$ の合成を行った．リートベルド解析を通じて，本物質が目的の物質であることを明らかにするとともに，Na イオンの拡散経路を確立することを目標に，電気抵抗率，帯磁率測定，ならびに ^{23}Na MAS-NMR を行った．電気的・磁気的性質から，本物質の 3d 電子が強く局在していることがわかり，2 次電池の高電位性との関連を明らかにした．MAS-NMR スペクトルの解析から，Na イオンの不完全な先鋭化が示唆され，これを根拠に本物質の拡散経路を明らかにした．

2. 川原井優太, 新型バナジウムポリアニオン $Na_3V(PO_4)_2$ の合成と評価
数理物質科学研究科修士（理学）論文, 2017 年 3 月

新しいポリアニオン系としてグラセライト型構造をとる $Na_3Fe(PO_4)_2$ が報告されたことを受け，多電子反応型ポリアニオン系の構築を目指して $Na_3V(PO_4)_2$ の合成を試みた．リートベルド解析を通じて，本物質がグラセライト型構造をとることを明らかにし，その充放電特性，ソフト化学法による Na 脱離性および磁性を解析した．ソフト化学的には $NaV(PO_4)_2$ 相を確認できたが，電気化学的には $Na_{2.4}V(PO_4)_2$ までの充放電に留まった．一方，本系は V–O–P–O–V の超交換相互作用経路を介した $S = 1$ の三角格子系であり，8 K 近傍で反強磁性状態に転移することを明らかにした．

3. 佐藤拓磨, バナジウムブロンズ β'-$Cu_xV_2O_5$ の物性と応用
数理物質科学研究科修士（理学）論文, 2017 年 3 月

β あるいは β' 相バナジウムブロンズ $M_xV_2O_5$（M = Li, Na, Cu…）において，本研究で対象とする β'-$Cu_xV_2O_5$ は化学式当り 0.24〜0.65 個の Cu イオンをドープできる性質があり，組成に応じた多彩な物性を示す．本研究では，特に熱電変換系の可能性を試験するために，固相反応法を用いて種々の Cu 濃度を持つ単結晶および多結晶試料を作成し，輸送現象（電気抵抗率，熱電能，熱伝導度）と磁性（帯磁率，電子スピン共鳴）を詳細に解析した．その結果，本系の金属－非金属相境界近傍である $x \simeq 0.4$ の組成において，室温の無次元熱電性能因子 zT が 10^{-2} を超えることが明らかになった．

4. 平尾亮磨, バナジウムポリアニオン $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ の Na 脱離相の合成と評価
数理物質科学研究科修士（理学）論文, 2017 年 3 月

本研究は，新型ポリアニオン系の一つである $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ の Na 脱離相をソフト化学的に合成し，その磁気的性質および Na イオンの拡散経路を解明することを目的とした．Na 脱離に伴う帯磁率のキュリー定数の減少を，V^{3+}–V^{4+} あるいは V^{3+}–V^{5+} の混合原子価状態を考えることで定性的に説明した．母物質および Na 脱離相の ^{23}Na MAS-NMR スペクトルは，結晶学的に異なる 3 種の Na 席を考慮することで理解できた．また 3 種の NMR スペクトルの相対強度比が Na 脱離量に依存しないことから，すべての Na 席で Na イオンが一様に脱離することが示唆された．

〈学会発表など〉

1. 小野田雅重, 機能性バナジウムポリアニオン系の結晶構造と電子状態
第 19 回超イオン導電体物性研究会 204, 山形テルサ, 山形県山形市, 2016 年 6 月 10 日

2. 佐藤拓磨, 小野田雅重, ジグザグ鎖–梯子格子系 β'-$Cu_xV_2O_5$ の磁性と伝導
日本物理学会 2016 年秋季大会 13aPS27, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市, 2016 年 9 月 13 日

3. 大竹尚人, 小野田雅重, 2 重トレリス層系 ϵ-$Cu_xV_2O_5$ の相転移
   日本物理学会 2016 年秋季大会 13aPS28, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市, 2016 年 9 月 13 日
4. 小野田雅重, 石橋剛彦, 金沢浩紀, 機能性バナジウムポリアニオン系の磁気秩序
   日本物理学会 2016 年秋季大会 13aPS29, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市, 2016 年 9 月 13 日
5. 石橋剛彦, 佐藤拓磨, ° 小野田雅重, タボライト型 Li_xVFPO_4 系の結晶構造とスピンダイナミクス IV
   日本物理学会 2016 年秋季大会 13aPS30, 金沢大学角間キャンパス, 石川県金沢市, 2016 年 9 月 13 日
6. 佐藤拓磨, 小野田雅重, バナジウムブロンズ β'-$Cu_xV_2O_5$ の物性と応用
   日本物理学会第 72 回年次大会 17pK-PS1, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府豊中市, 2017 年 3 月 17 日
7. 大竹尚人, 小野田雅重, 2 重トレリス層系 ϵ-$Cu_xV_2O_5$ の相転移 II
   日本物理学会第 72 回年次大会 17pK-PS2, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府豊中市, 2017 年 3 月 17 日
8. 小野田雅重, 相川俊, 川原井優太, 平尾亮磨, 福沢直也, 新型機能性バナジウムポリアニオン系の結晶構造と磁性
   日本物理学会第 72 回年次大会 17pK-PS3, 大阪大学豊中キャンパス, 大阪府豊中市, 2017 年 3 月 17 日

〈高校生・中学生対象授業，講演など〉

1. 小野田雅重, 次世代 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, 2016 年 4 月 23 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 28 年度受験生のための筑波大学説明会, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2016 年 8 月 11 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–2017 年 3 月

〈特許公開・出願〉

1. 小野田雅重, リチウムイオン電池, リチウムイオン電池用の正極部材およびリチウムイオン電池用の正極活物質の製造方法, 特願 2016-252804
2. 小野田雅重, 熱電変換材料, 特願 2017-051258