

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04690

研究課題名(和文) 機能性バナジウムセラミックス系の開発

研究課題名(英文) Developments of Functional Vanadium Ceramics System

研究代表者

小野田 雅重 (ONODA, Masashige)

筑波大学・数理工質系・准教授

研究者番号：30177282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：バナジウムセラミックスに関し以下の分野で成果を得た。
【熱電系】MxV205の熱電能の起源と熱電性能向上指針。【電池系】複合結晶・超格子型CuxV4011等の元素置換系の充放電特性。【相関系】(a) Li_xV₃(P₂O₇)₃(P₀₄)₂系の物性と1イオン異方性を持つXXZモデルのxy面磁性の理論。(b) 重い電子的振舞いを示すLiV₂O₄のインコヒーレント金属相における混合原子価イオンモデルと金属電子系の高温度帯磁率の理論。本物質がMott絶縁体近傍に位置する点と5 K以上のコヒーレント相におけるPlanckianモデルの有効性。【量子スピン系】相LiV₂O₅の1次元磁性に関する鎖間相互作用。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、バナジウムセラミックスの(1)熱電系、(2)電池系、(3)相関系、(4)量子スピン系に関する。(1)と(2)の機能性は、枯渇、温室ガス排出、放射性廃棄物の問題とは無縁の1次エネルギー源である水力、風力、太陽光等の再生可能エネルギーによって成り立つ社会を構築する上で必要不可欠なデバイスの開発に直結する。それらの性質は物質の結晶構造と電子状態に依存し、その根源を理解するためには、磁気電気的性質を統一的立場から解明することが重要である。高性能な熱電系および電池系は相関系あるいは量子スピン系の特徴を持つことが期待され、それらの分野の学術的発展にも大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：I obtained achievements in the following fields regarding vanadium ceramics. [Thermoelectric system] Origin of thermoelectric power of MxV₂O₅ and guidelines for improving thermoelectric performance. [Battery system] Charge/discharge characteristics of element substitution systems for composite crystal/superlattice type CuxV₄O₁₁. [Correlation system] (a) Physical properties of the Li_xV₃(P₂O₇)₃(P₀₄)₂ system and the theory of xy-plane magnetism of the XXZ model with single-ion anisotropy. (b) Mixed-valence ion model in the incoherent metallic phase of LiV₂O₄ exhibiting heavy electron behavior, and theory of high-temperature magnetic susceptibility of metal-electron systems. Evidence that this material is located near the Mott insulator and effectiveness of the Planckian model in the coherent phase above 5 K. [Quantum spin system] Interchain interactions related to one-dimensional magnetism of -phase LiV₂O₅.

研究分野：機能性セラミックス

キーワード：機能性セラミックス 熱電変換 2次電池 相関電子系 重い電子系 量子スピン系

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バナジウムセラミックスのエネルギー変換・貯蔵系として以下の発見があった。

(1) n 型熱電変換系として、室温において無次元熱電性能指数 $ZT \approx 10^{-2}$ を持つ β' 相ブロンズ $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.24 \leq x \leq 0.65$ における $x \approx 0.4$) を見出した。

(2) リチウム 2 次電池系として、出力電位 2 V 以上において容量 $Q \approx 300 \text{ A h kg}^{-1}$ を示す超格子型セラミックス β 相 $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($1.2 \leq x \leq 2$ における $x \approx 1.2$) を開発した。

2. 研究の目的

β' - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の熱電性能および β - $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の電気容量はいずれもバナジウムセラミックスにおいて最高性能の部類に属するが、応用・実用化を実現するにはさらなる基礎研究と高性能化が必要である。次世代エネルギー変換・貯蔵系として有望なバナジウムセラミックスを対象に、熱電変換系では熱伝導度減少による熱電性能の向上、リチウム 2 次電池系では超格子構造の安定化による充放電特性の向上を目指す。並行して、関連電子系(重い電子系を含む)および量子スピン系における物質開発と基礎理論構築を進める。

3. 研究の方法

(1) 熱電系： β' - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の熱電性能の構成要素である電気抵抗率、熱電能、熱伝導度の起源を明らかにする。トンネル内に位置する非調和型熱振動を有する Cu イオンに対して、Cu - Li, Cu - Ag 等の部分置換(イオンの大きさと重さによる構造変調)を行い、単結晶構造解析および電気抵抗率、熱電能、熱伝導度の測定を通して最良の熱電変換系を構築する。

(2) 電池系：複合結晶型 α 相の Cu イオンの部分脱離により得られる Cu イオン秩序を伴う超格子相 β - $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ は非金属であり、電気伝導機構は基本的にポーラロンホッピングで理解できる。 α , β 相ともに、Cu も V イオンも混合原子価状態にあるが、電気伝導を担う d 電子は V^{4+} 上の電子である。 β 相の 2 次電池性能の高性能化にあたって、結晶構造の安定化を目標に V - Nb, Mo, W 部分置換を行い、単結晶構造解析および電気抵抗率、充放電特性の測定を行う。これにより充放電過程のサイクル特性の向上を実証する。また酸素 - フッ素の部分置換あるいは酸素部分欠損により、V - O 間の共有結合性を低下させることで充放電電位の高電位化を試みる。

(3) 相関係：(a) 2011 年に開発した 2 次電池正極活物質 $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の NMR スピンダイナミクスおよび Li 脱離(充電)相における磁気秩序発生に関する理論を構築する。(b) 重い電子的性質を示し、また充放電特性を有する LiV_2O_4 スピネルに関し、局在電子の見地から磁性理論を構築するとともに、本物質が Mott 絶縁体近傍に位置することを絶縁体相側から実証する。また低温まで温度に比例する電気抵抗率に対し提案されている Planckian モデルの妥当性を単結晶の電気抵抗率および熱電能の実験結果に基づいて検討する。

(4) 量子スピン系：2 次電池正極活物質の一つである γ 相 LiV_2O_5 の 1 次元的帯磁率に関し、ESR により決定される g 値に基づき、鎖間相互作用を考慮に入れた解析を行う。

4. 研究成果(図 2 ~ 図 5 の詳細な説明に関しては後記の発表論文を参照のこと)

(1) 熱電系：これまでのバナジウムブロンズ $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}, \dots; 0 < x < 1$) の非金属組成における伝導機構は、禁止ギャップに伸びる狭いポーラロンバンドおよびドナーイオンの乱雑ポテンシャルによるギャップ内の変調ホッピングバンドに基づいて説明されてきた β' - $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の金属 - 非金属相境界近傍で得られた大きな熱電性能の起源を定量的に解明するために Cu - Li, Cu - Ag 等の元素置換系の研究を行った。それらの室温付近の熱電能の温度依存性はドナーイオンの種類にほとんど依らず相対的に小さく、また電子濃度依存性は、 $\text{V}2$ 席上に分子軌道が形成され、電子間 Coulomb 相互作用により単一 V 席での電子の 2 重占有が禁止された条件下での高温極限における理論的振舞いに対応することが明らかになった(図 1)。すなわち、 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ において最良の熱電性能を達成するための条件として、熱電能の大きさは電子相関からの寄与のみを考慮すればよいことになる。本系ではドナーイオンの種類に応じて種々の物性が測定されてきたが、電子の 2 重占有が禁止された条件下での高温極限に限れば結

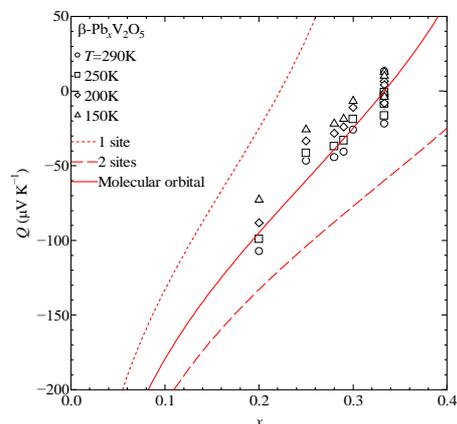


図 1. β - $\text{Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の種々の温度における熱電能 Q の組成依存性と計算曲線。

種々の物性が測定されてきたが、電子の 2 重占有が禁止された条件下での高温極限に限れば結

晶学的に異なる 3 種の V 席上の電子分布はドナーイオンの種類に依らず共通であることを示唆している。一方、電気抵抗率と熱伝導度に関しては、ドナーイオンの非調和型熱振動の有無および乱雑ポテンシャル効果を考慮に入れる必要がある。

(2) 電池系： $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の V - Nb, Mo, W 部分置換系単相試料に対し充放電特性を測定したが、特性が大きく改善することはなかった。親物質 V_2O_5 に対しても同種の部分置換による試験を行ったが、充放電特性が改善することはなかった。次に典型的バナジウムセラミックス正極活物質の一つである $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ に対して V - F 部分置換を行い、V - O 間の共有結合性低下による充放電電位の高電位化を試験したが、顕著な変化は見られなかった。一方、 $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ の試料合成方法は極めて煩雑であるため、簡便な作成方法を数種類試したが、単相試料を得ることはできなかった。

(3) 相関系 (重い電子系を含む): (a) 2 次電池正極活物質 $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ のスピンドYNAMICS (図 2) および Li 脱離 (充電) 相 (スピン $1 \cdot \text{V}^{3+}$ イオンおよびスピン $1/2 \cdot \text{V}^{4+}$ イオンの混合系) における磁気秩序発生の起源を追究し、1 イオン軸対称異方性 D を持つ XXZ ハイゼンベルグモデルにおける xy 面磁性の理論を構築した。すなわち $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ を舞台に、量子スピンの新しい基本理論を実験・理論両面から構築することに成功した。(b) コヒーレント ($T \leq T^* \sim 20 \text{ K}$) - インコヒーレント金属相 ($T > T^*$) クロスオーバーを示し、また 2 K 以下において Kadowaki - Woods 則が成立する重い電子系 LiV_2O_4 スピネルに関し、先ずインコヒーレント金属相においてスピン - 軌道相互作用を考慮に入れ、スピン $1 \cdot \text{V}^{3+}$ イオンおよびスピン $1/2 \cdot \text{V}^{4+}$ イオンの混合系の磁性を平均場近似で検討し「混合原子価イオンモデル」を構築することで、超交換相互作用の大きさを評価した。局在電子的アプローチははじめての試みで、本モデルにより非常に大きな V イオンのスピン格子緩和率を定量的に説明することができた。また Hubbard モデルに基づき金属電子系の高温帯磁率に関する一般的理論を構築し、高温領域で起こる Curie 型帯磁率に関し新たな特徴を見出した (図 3)。この結果は、上記モデルを遍歴電子的見地からサポートすると思われる。次に LiV_2O_4 の Li 挿入 (放電) 相 $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_4$ (ソフト化学合成法に基づく) および MV_2O_4 ($M = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) の金属 - 絶縁体転移近傍における磁氣的交換結合の増強された V - V イオン間距離依存性を明らかにすることで、 $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_4$ が確かに Mott 絶縁体相近傍に位置することを実証した (図 4)。さらに LiV_2O_4 単結晶の $5 \text{ K} \sim T^*$ の電気抵抗率 ρ が $2T^*$ 以上の振る舞いと同様に温度に線形であり、それらが Planckian 散逸モデルで説明されることがわかった。またコヒーレント金属相における熱電能から、抵抗率の緩和時間が Fermi 準位上の状態密度に依存しないことを明らかにした (図 5)。この結果は上記の Planckian モデルと konsistent であり、Kadowaki - Woods 則が成立する際の緩和時間の状態密度依存性とは対照的である。今後、 LiV_2O_4 の重い電子の起源を解明する際の試金石となるだろう。

(4) 量子スピン系： $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ は 1 次元磁性を示すことが知られていたが、純良試料に対する帯磁率および ESR の結果に基づき、実際には鎖間相互作用が非常に大きい擬 1 次元的フラストレーション系であることが明らかになった。

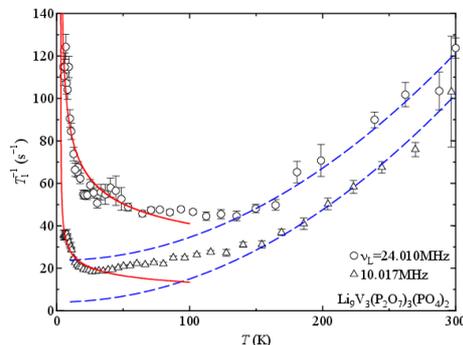


図 2. $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の ^7Li -NMR スピン格子緩和率。

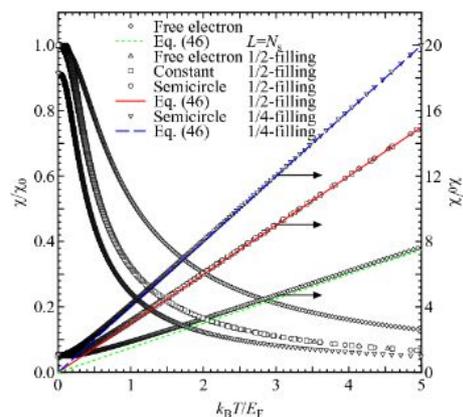


図 3. 金属電子系における 1/2, 1/4 充満の状態密度に関する帯磁率と自由電子モデルの結果との比較。

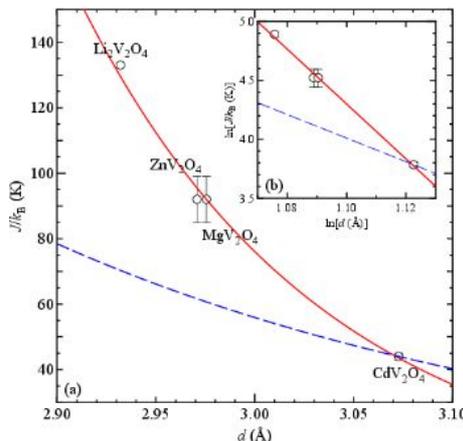


図 4. (a, b) $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_4$ と MV_2O_4 の超交換相互作用の V - V 間距離変化。

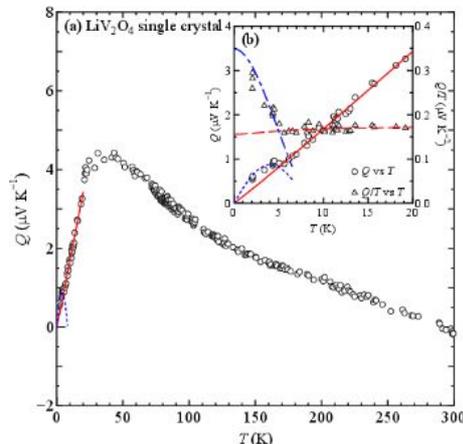


図 5. (a) LiV_2O_4 単結晶の熱電能 Q , (b) T^* 以下における Q と Q/T 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 92
2. 論文標題 T-Linear Resistivity and Thermoelectric Power in Heavy-Fermion Spinel LiV ₂ O ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124706-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.92.124706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 643
2. 論文標題 High-Temperature Magnetic Susceptibility in Metal-Electron Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 414177-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2022.414177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onoda Masashige, Iba Satoru	4. 巻 91
2. 論文標題 Enhanced V-V Bond Length Dependence of Magnetic Exchange Coupling in Frustrated Spinels Li ₂ V ₂ O ₄ and M ₂ V ₂ O ₄ near the Mott Transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 023702-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.023702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Effective-Field Approach to Long-Range Order of Spin-1 and Spin-1/2 Mixed System in XXZ Model with Single-Ion Uniaxial Anisotropy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074002-1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Onoda Masashige	4. 巻 90
2. 論文標題 Mixed-Valence Ion Model for Incoherent Metallic State in Heavy-Fermion Spinel LiV ₂ O ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034701-1~9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.034701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 88
2. 論文標題 Essential Difference between Magnetic Properties of Integer and Half-Integer Spin Systems in XXZ Model with Single-Ion Uniaxial Anisotropy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064003-1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.064003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Effective-Field Approach to Magnetic Properties of Spin-1 System in XXZ Model with Single-Ion Uniaxial Anisotropy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034002-1~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小野田雅重	4. 巻 1
2. 論文標題 高容量2次電池正極活物質Li ₉ V ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (P ₄) ₂ のスピンドYNAMICS	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 第21回超イオン導電体物性研究会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 23~26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Onoda Masashige, Takada Satoshi	4. 巻 88
2. 論文標題 Suppression of Ferromagnetic Order by Uniaxial Anisotropy and Its Influence on Nuclear Magnetic Relaxation for Li9V3(P207)3(P04)2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034709-1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.034709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 小野田 雅重, 相川 俊, 川原井 優太, 平尾 亮磨
2. 発表標題 新型機能性バナジウムポリアニオン系の1イオン異方性と磁気秩序
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野田 雅重, 平尾 亮磨
2. 発表標題 新型機能性バナジウムポリアニオン系の1イオン異方性と磁気秩序II
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野田雅重
2. 発表標題 高容量2次電池正極活物質Li9V3(P207)3(P04)2のスピンドYNAMICS
3. 学会等名 第21回超イオン導電体物性研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野田雅重, 高田慧
2. 発表標題 Li9V3(P207)3(P04)2のスピんゆらぎと強磁性秩序
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野田雅重
2. 発表標題 固体電解質Li(BH4)1-xIxの結晶構造とイオンダイナミクス
3. 学会等名 第5回電池材料解析ワークショップ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野田雅重, 高田慧
2. 発表標題 Li9V3(P207)3(P04)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
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小野田雅重	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 522
3. 書名 電気化学・インピーダンス測定の実験手法と事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

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

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------