# バナジウムセラミックスおよびポリアニオン系正極の開発

筑波大学 数理物質系物理学域 小野田雅重

# Development of Positive Electrode-Active Materials in Vanadium Ceramics and Polyanion Systems

#### Masashige Onoda

Division of Physics, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

バナジウムセラミックスおよびポリアニオンを対象としたエネルギー貯蔵・変換系の研究の一環として、容量 270 A h kg<sup>1</sup>を超えるリチウムイオン 2 次電池正極活物質、超格子型バナジウムセラミックス  $\beta$ -Cu<sub>x</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (1.2  $\leq$  x < 2)を開発した.また、バナジウムブロンズ  $\beta$ '-Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.24  $\leq$  x  $\leq$  0.65)の非金属 – 金属相境界近傍において、室温で無次元熱電変換性能指数 10<sup>-2</sup>を超える組成 (x = 0.4)を見出した.次世代 2 次電池正極活物質の一つとして開発したバナジウムポリアニオン Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>において、新たな量子スピン系の物理が展開された.交換相互作用が有限であるにも関わらず長距離磁気秩序を示さない特異な電子状態およびスピンダイナミクスを、単一イオン軸対称異方性を持つ XXZ モデルに基づいて解明した.さらに同モデルに基づいて,整数スピン系および半整数スピン系の磁気的性質間に本質的相違が存在することを実験・理論両面から指摘した.

As part of investigations of energy storage and conversion systems for vanadium ceramics and polyanions, the positive electrode-active ceramic  $\beta$ -Cu<sub>x</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (1.2  $\leq x < 2$ ) with superlattice structures that exhibits an electric capacity more than 270 A h kg<sup>-1</sup> for Li ion batteries is developed. At around the nonmetal-metal phase boundary of vanadium bronze  $\beta$ '-Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.24  $\leq x \leq 0.65$ ), a composition with a dimensionless thermoelectric power factor of 10<sup>-2</sup> at room temperature is determined to be *x* = 0.4. For the vanadium polyanion Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) <sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>) <sub>2</sub> that is one of next-generation positive electrode-active materials, basic properties of quantum-spin physics are newly studied. Electronic properties and spin dynamics without a long-range magnetic order irrespective a finite exchange couping constant are understood on the basis of the *XXZ* model with the single-ion uniaxial anisotropy. Essential difference between magnetic properties of integer and half-integer spin systems is also pointed out from experimental and theoretical viewpoints.

#### 1. はじめに<sup>1)</sup>

水力,風力,太陽光などの再生可能エネルギーは,枯渇,温室ガス排出,放射性廃棄物 などの問題とは無縁の一次エネルギー源であり,これらのエネルギーによって成り立つ社 会の構築は,人類の最重要課題の一つといえる.このエネルギーは地域的偏在,時間的変 動などの問題を含むため,その安定利用にあたってはエネルギー貯蔵系として発電エネル ギーの安定利用に繋がる「2次電池の高性能化」およびエネルギー変換系として排熱利用発 電に繋がる「熱電変換材料の高性能化」が必要不可欠である. バナジウムセラミックス  $Cu_xV_4O_{11}$  ( $x \approx 2.16$ ) は、図1の通り、 $CuV_4O_{11}$  格子(部 分構造1)と Cu 鎖(部分構造2)からなる複 合結晶である。部分構造1上の Cu1 鎖は 単斜晶 b 軸方向に強い位置変調を持ち、8 面体配位あるいは2種類の4面体配位をと るのに対して、部分構造2上の Cu2 鎖は c 軸方向に強い位置変調を伴う。本系は相 関金属性と Cu イオンの高速運動の特徴を 持ち、応用的には Li 高容量2次電池およ び熱電変換性能を示す。

バナジウムセラミックスは高容量性を持 つものの出力電位が低いのに対して. XO44 面体(X = P, Sなど)から構成される バナジウムポリアニオンは逆の関係を与え る. バナジウムイオンは5価(3d<sup>0</sup>)から2 価(3d<sup>3</sup>)までの状態をとり得るので、正極 として安定な多電子反応が期待できる特長 を持つ. 母物質の初充電時に1電子反応を 超えた物質は単斜晶  $Li_x V_2(PO_4)_3$ 系 ( $x \leq 3$ ) のみであったが、私たちは多電子反応型と して  $Li_x V_3 (P_2 O_7)_3 (PO_4)_2$ 系 (3  $\leq x \leq 10$ ) を2010年に開発した(図2).また最近. 充放電電位制御可能な LiVF<sub>1</sub>-<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0< *δ*≤1)の開発に成功した. それらの他.3 方晶型  $Li_{r}V_{2}(PO_{4})_{3}$ , 直方晶·3 斜晶型 Li<sub>x</sub>VOPO<sub>4</sub>, あるいは電気伝導性の増加を 狙った新型の銀含有ポリアニオンなどがあ る.

磁気特性, NMR, ESR などの結果から,



図1 Cu<sub>2.16</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>の複合結晶構造.単斜晶 *ac* 面投 影図. CuV<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (Cu1席)と Cu 鎖(Cu2席)の 部分構造からなる.



図2 Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の結晶構造.3方晶*ab* 面投影図.8面体はVO<sub>6</sub>,4面体はPO<sub>4</sub>ある いはP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を表す.

 $V^{3+}(3d^2)$ イオンを有するバナジウムポリアニオンにおける充放電電位の増加は、PO<sub>4</sub>4 面体の強い共有結合性による V イオンの結晶場効果の減少と関係づけられることがわかった.すなわち、ポリアニオン系の磁気物性は、いわゆる「inductive 効果」を間接的に反映する.また V – O – P – O – V, V – O (F) – V 経路の超交換相互作用が有限な物質は、 カゴメ格子、1 次元格子などで表されることから、量子スピン系の新しい題材となることが明らかになった.

本研究では、複合結晶構造をとる「バナジウムセラミックス」、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にアルカリ金属な どをドープすることで電気伝導性が生じる「バナジウムブロンズ」ならびにバナジウムと多 価アニオンの連結により独特な空隙構造をとる「バナジウムポリアニオン」を主対象とし、 結晶構造の精密決定、電気・磁気・熱・電気化学的性質などの巨視的物性および NMR・ ESR の微視的物性を通した多角的・包括的なアプローチによりそれらの物性を解明する. 2節のバナジウムセラミックスでは、これまでの成果を基盤とした新しい2次電池正極活 物質の開発などを試みる.3節のバナジウムブロンズでは、組成変化による金属 – 絶縁体 転移機構を検討するとともに、機能性材料としての可能性を探る.4節のバナジウムポリ アニオンでは、3d電子の強い局在性が重要であり、それが2次電池の充放電電位および 磁気的性質と密接に関連づけられる.ここでは、その特性に基づいて新しい量子スピン系 の物理が展開される.すなわち、バナジウムポリアニオンは、基礎科学的にも応用科学的 にも非常に興味深い系である.

## 2. バナジウムセラミックス系<sup>2)</sup>

本研究は、複合結晶型構造を持つ  $Cu_xV_4O_{11}$ 系(a相: 2 < x ≤ 2.33)から, ソフト化学的手法により Cu を部分的に 脱離した相( $\beta$ 相; 1.2  $\leq x < 2$ )を対象 とする. β相は, Morcrette らによって その存在が指摘されたが、これまで結晶 構造も電子状態も明らかにされていな い. a-Cu<sub>x</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> は複数の C 面心単斜晶 b 軸定数を持つ複合結晶であるのに対し て. β相では複合結晶に対応するような 不整合反射は存在せず3斜晶系になる. x = 1.40の結晶構造を図3に示す(格子) 定数:a = 7.124(2)Å, b = 7.811(2)Å, c= 14.484(5) Å,  $a = 73.72(3)^{\circ}$ ,  $\beta =$ 84.99(2)°, y=77.43(2)°). 脱離した Cuは, *a*-Cu<sub>2.16</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>における部分構 造2のCu2鎖から一部脱離したもので あり, 同時に部分構造1のCuV<sub>4</sub>O<sub>11</sub>に おける Cu1 鎖の大きな位置変調が抑制 されることが明らかになった.本構造 は、a相の部分構造1のbおよびc軸が 2倍になった超格子構造とみなすことが できる. 脱離した Cu は, a 相における 部分構造2のCu2鎖から一部脱離した ものであり、部分構造2のCuイオンの 秩序化が実現する.同時に部分構造1の Cu1 鎖の大きな位置変調が抑制される. β相においても、a相と同様に、Cuお よび V イオンは、Cu<sup>2+</sup>とCu<sup>+</sup>、V<sup>4+</sup>と V<sup>5+</sup>の混合原子価状態をとる. 電気伝導 は電子相関により非金属的であり、高温 側でバンド伝導的. 低温で変長ホッピン



図3 Cu<sub>1.40</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>の3斜晶 *a* 軸に沿って投影した超 格子構造. 多面体は V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>ユニットを表す.



図4 正極活物質 Cu<sub>1.24</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>を用いた Li2 次電池の 充放電特性.

グ的である. 図4に示す通り, Cu<sub>1.24</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub>を正極活物質としたLiイオン2次電池は,容量270Ahkg<sup>-1</sup>,平 坦電位2.6Vの特性を持つことが明らかになった.

 $\beta$ 相における ESR は、 $Cu^{2+}O_68$  面体 鎖からの寄与であり、帯磁率の温度依存 成分に対応する. ESR 緩和は、 $CuO_68$ 面体鎖の双極子相互作用を考えること で理解できる.一方、混合原子価状態に ある V イオンは、 $V_4O_{11}$ ユニット間ある いは  $VO_68$  面体の 1 次元反強磁性交替鎖 上でスピン 1 重項状態を形成することが 示唆された.

# 3. バナジウムブロンズ系<sup>3)</sup>

 $\beta'-Cu_xV_2O_5 \lesssim (0.24 \le x < 0.66) は,$ V1O<sub>6</sub>8面体,V2O<sub>6</sub>8面体,V3O<sub>5</sub>ピラ ミッドの連結によるV1 – V1,V1 – V2,V3 – V3ジグザグ鎖およびV2 – V2梯子からなり,CuはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>骨格のト ンネル内に位置する(図5).本研究によ り,結晶構造,非金属 – 金属転移機構, 熱電変換などについて以下のことが明 らかになった.

- 1) Cu は非調和型振動を伴って鏡映面 上に位置し, Cu 濃度の増加ととも に非調和性が減少する.
- 2) 組成変化による非金属 金属転移 は、ポーラロン的ホッピング状態(x ≤ 0.45)から、弱い金属状態(x=0.50) を経て、Wilson 比 1.3、Kadowaki-



図 5 非調和型 Cu 振動を有する β'-Cu<sub>0.587</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結 晶構造の ac 面投影図(空間群 C2/m).



図 6 β'-Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の 300 K における (a) 熱伝導度と電 子熱伝導度, (b) 熱電性能指数ならびに (c) 無 次元熱電性能指数の組成依存性.

Woods 比  $1.5\mu\Omega$  cm mol<sup>2</sup> K<sup>2</sup> J<sup>-2</sup> の相関金属 (x = 0.60) への転移と捉えられる.

3) 非金属 – 金属転移近傍の非金属相において,300 Kの熱電性能因子および無次元熱電性能因子が、それぞれ P≈1×10<sup>-6</sup> W cm<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>, ZT≈1×10<sup>-2</sup> である(図 6).このZT 値は、p型熱電酸化物 NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の大きさに匹敵する

# 4. バナジウムポリアニオン系を舞台とする新しい量子スピン系4-6)

次世代2次電池用正極活物質系の一つであるバナジウムポリアニオン  $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ において、これまでに無置換組成および充放電(リチウム脱離・挿入)組成に対して、結晶 構造の精密決定と電子状態の解析を行ってきた、無置換組成である  $V^{3+}$  イオン(S = 1)の d



 図7 Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の(a) 還元スピン帯 磁率および(b) 指数のT-T<sub>W</sub>依存性. 破 線と点線は y<sub>1</sub> = 1, 0.56 を示し,実線と1 点鎖線はXXZ モデルに基づくスピン帯磁 率の平均値および x 軸方向成分を表す.



図8 Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の<sup>7</sup>Liスピン格子緩和
率の温度依存性.実線と破線は、それぞれ
磁気、フォノン緩和に基づく計算値を表す.

電子の局在性は高く, XXZ モデルの分子場近似に基づき,軸対称異方性のエネルギーギャップおよび歪んだカゴメ格子を形成する V-O-P-O-V 経路の超交換相互作用は, それぞれ  $D \approx 17$  K,  $zJ \approx 4.6$  K(z:最近接スピン対の数)である.超交換相互作用が有限であるにもかかわらず, zJ < D/2であるために強磁性秩序は生じない.すなわち,帯磁率から導かれるワイス温度  $T_{\rm W} \approx 3.1$  K は仮想的強磁性転移点である.スピン帯磁率の漸近形を  $\chi_{\rm s} \propto (T - T_{\rm W})^{-\gamma 1}$ とおいた場合の指数の  $T - T_{\rm W}$  依存性を図 7 に示す.

図8に示すスピン格子緩和率  $T_1^{-1}$ の機構は,低温で磁気緩和,高温で2フォノンラマン過程を介したフォノン緩和に基づく.低温の  $T_1^{-1}$ の急激な増加は,XXZ モデルの xy面強磁性に対する  $T_w$  近傍の温度変化の漸近形  $T_1^{-1} \propto (T - T_w)^{-\gamma_3}$  が反強磁性の場合と同等であり,スピン帯磁率の指数  $\gamma_1$ との間に  $\gamma_3 = \gamma_1/2$ の関係が成立することで理解できる.

Li<sub>9</sub>V<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の充電状態である Li 脱離相では V<sup>3+</sup> と V<sup>4+</sup>(3d<sup>1</sup>; S = 1/2)の混合 原子価状態となり、この相では強磁性秩序が現れる.この注目すべき特徴的現象は、軸対 称異方性を持つ XXZ モデルにおける整数スピン系および半整数スピン系の磁気的性質の 本質的相違に帰着されることが理論的に解明された.

## 5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり,高田慧氏,田村麻人氏,佐藤拓磨氏の協力が不可欠であった.本研究は,平成28年度日本板硝子材料工学助成会,JSPS 科研費 18K04690 等の助成 を受けたものである.ここに謝意を表する.

## 6. 参考文献

- 1) 小野田雅重, 日本結晶学会誌, 56, 78 (2014) およびそこでの引用文献.
- 2) M. Onoda and A. Tamura, J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 024801 (2017).
- 3) M. Onoda and T. Sato, J. Phys. Soc. Jpn., 86, 124801 (2017).
- 4) 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, 次世代電池用 電極材料の高エネルギー密度, 高出力化(技術情報協会, 東京, 2017) p. 112.

- 5) M. Onoda and S. Takada, J. Phys. Soc. Jpn., 88, 034709 (2019).
- 6) M. Onoda and S. Takada, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.