

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	小杉 佳久
論文題目	遷移金属酸化物熱効果材料の合成と評価		
(論文内容の要旨)			
<p>熱効果は外場で誘起する熱変化現象であり、近年注目されている熱機能特性の一つである。本研究では、電荷-スピン-格子が関連した電荷相転移を示す遷移金属酸化物を高圧法により合成し、熱効果の測定および評価を行った。</p>			
<p>1. $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$の室温直上における電荷相転移での巨大潜熱と圧力熱効果</p> <p>高温高圧法により酸化雰囲気条件下で、異常高原子価イオン$\text{Fe}^{3.75+}$を含むAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物$\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$の単相試料を合成した。得られた試料は室温直上において$3\text{Cu}^{2+}+4\text{Fe}^{3.75+}\rightarrow 3\text{Cu}^{3+}+4\text{Fe}^{3+}$で表わされるサイト間電荷移動相転移を生じ、この相転移で巨大潜熱が観測された。この潜熱は氷の融解熱の約半分に相当する大きさであり、無機固体材料が室温付近で示す潜熱としてはこれまでの報告されているものの最高値に匹敵する。中性子回折の解析を行った結果から、この電荷移動相転移ではFe^{3+}の磁気モーメントが急激に反強磁性秩序を形成していることが明らかにした。電荷相転移によってもたらされる一次相転移的な磁気エントロピー変化が巨大潜熱に寄与したと考えられる。さらに圧力下での示差熱分析を行ったところ、圧力による相転移誘起が観測され、巨大圧力熱効果を示した。以上の結果から、異常高原子価イオンによる電荷移動相転移を生じる遷移金属酸化物が、新規の熱効果材料の候補物質となることを見出した。</p>			
<p>2. $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$の電荷不均化転移における巨大マルチ熱効果</p> <p>高温高圧下でAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物$\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$を合成し、190 Kでの$2\text{Cr}^{3.75+}\rightarrow \text{Cr}^{3.5+}+\text{Cr}^{4+}$と表わされる電荷不均化転移において大きな潜熱を生じること、さらには$\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$と同様の圧力熱効果が起こることを明らかにした。一方、磁化測定から電荷不均化と同時に一次のフェリ磁性転移も起こり、このフェリ磁性状態への磁場誘起により磁気熱効果を示すことも実証した。測定された潜熱および熱効果でのエントロピー変化は主として磁気エントロピーの変化から生じている。さらに、電荷不均化転移温度が磁場と圧力を同時に印加することでも変化することから、この物質の潜熱を複数の外場制御が可能なマルチ熱効果として利用できることを見出した。$\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$の電荷相転移においては、電荷-スピン-格子の自由度が強く関連しており、相転移に伴う大きな磁気エントロピー変化を複数の外場により誘起できることを明らかにした。以上の結果から、電荷-スピン-格子が強く関連した電荷相転移においてマルチ熱効果が実現することを示した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電荷相転移を示す遷移金属酸化物に着目し、その熱物性を測定するとともに熱量効果を実験的に明らかにしたものである。具体的にはAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ を合成し、両物質が示す特異な電荷相転移と熱特性の関係について調べた結果、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ での巨大圧力熱量効果と $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ でのマルチ熱量効果を見出している。遷移金属酸化物の電荷相転移で起こる熱量効果を実証した初めての結果である。

異常高原子価 $\text{Fe}^{3.75+}$ イオンを含む $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の電荷移動相転移が巨大な潜熱を伴うことを明らかにした。その熱量は室温近傍における無機固体材料の示す潜熱としては最大値に匹敵する大きな値であり、その起源として電荷相転移でのFeの磁気モーメントが反強磁性秩序を示す際の磁気エントロピー変化が寄与していることを議論している。さらにこの巨大潜熱に伴う電荷移動相転移が圧力で誘起できることを明らかにし、巨大圧力熱量効果が起こることを実証した。一連の結果は異常高原子価イオンによる電荷相転移を示す物質での巨大熱量効果を初めて報告するものである。

類似構造をもつ $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ では $\text{Cr}^{3.75+}$ イオンの電荷不均化により構造相転移とフェリ磁性転移が起こるが、この相転移に伴う潜熱により $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と同様の圧力熱量効果のみならず磁気熱量効果も生じることを明らかにした。さらに電荷不均化相転移温度が圧力と磁場の同時印加で制御可能であることを実験的に明らかにし、相転移での潜熱がマルチ熱量効果として機能することも実証している。 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ でのマルチ熱量効果も $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と同様に磁気エントロピーの変化が重要な役割を果たしており、スピンの自由度が電荷や格子の自由度と結合することで複数の外場での応答を可能としていることを議論している。

以上のように本研究では、遷移金属酸化物の電荷相転移において巨大な熱量効果が生じることを実験的に明らかにしたものである。特に、異常高原子価イオンを含んだ酸化物では、電荷-スピン-格子が強く相関しており、その結果、電荷相転移において巨大な潜熱と熱量効果が生じることを見出した。さらに、複数の外場に応答するマルチ熱量効果では熱物性を多角的に制御することが可能となり、冷却などを含む熱制御技術の発展にも繋がる重要な成果である。本研究で得られた化学的知見は、今後の新規熱量効果材料の設計指針を与えるものでもある。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。