

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 陳 棋

論 文 題 目

Electrochemical Modulation of Spin State and Magnetism for Geometrically Frustrated Magnetic Materials

(電気化学的イオンドープがもたらすスピン・フラストレーション格子のスピン状態と磁性の変調)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 阿波賀 邦夫

委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター教授 博士(工学) 菱川 明栄

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

教授 博士(工学) 柳井 毅

委 員 名古屋大学大学院理学研究科 准教授 博士(工学) 北浦 良

## 論文審査の結果の要旨

Li 電池における固体電気化学反応では、放電時には負極の Li が正極活物質を還元し、充電時にはこの正極活物質は酸化されて元に戻る。この充放電過程では、Li<sup>+</sup>イオンが正極活物質内へ侵入/脱離を繰り返すことにより、正極活物質の酸化還元状態を可逆に変化させることができる。多くの場合、Li<sup>+</sup>イオンの系内侵入によって正極活物質の結晶構造は大きく変化するが、層状物質やナノポーラス物質などの場合、その構造トポロジーを保ったまま、レドックス状態を可逆に変化させることができる。これは、その構造トポロジーに由来する様々な物性を連続的に引き出すことができることを意味している。そこで論文提出者は、この固体電気化学的手法を 2 種類のスピン・フラストレーション系に適用し、連続レドックス変化がそれぞれの磁気特性に及ぼす効果を調べた。

論文提出者は、3 次元スピン・フラストレーション格子として知られているパイロクロア格子をもつスピネル物質  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  について、その固体電気化学制御を行った。その結果、この物質を Li 電池の正極活物質とした酸化還元反応によって、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.07 \leq x \leq 0.97$ ) のように広い範囲で酸化還元状態を連続的に制御できることを確認した。そのうえで、Li<sup>+</sup>イオンドーパ量  $x$  の値が異なる 11 種類の試料を作製し、粉末 X 線解析によって、これらが同一の結合トポロジーを保つことを確認した。さらにこれらについて、極低温までの詳細な磁気測定を行うとともに、 $x = 0.07, 0.50, 0.97$  の試料については熱測定を実施して磁気特性との相関を調べた。その結果、 $x$  の値が小さい低 Li<sup>+</sup>ドーパ試料では  $T_N = 30$  K で反強磁性の長距離秩序が現れる一方、高ドーパ試料は単距離秩序形成とスピングラス転移 ( $T_f = 38$  K) が現れることを見出した。この違いは、スピン・フラストレーションの度合いによって説明できるという解釈を提出した。さらに結晶構造の反転対称性が欠落とする考えられる  $x = 0.50$  などの中間試料において、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用に起因すると考えられるノンコリニアなスピン配置をもつ弱強磁性相 ( $T_m = 16$  K) を発見した。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  の研究は古いですが、固体電気化学の手法を用いることによって Li<sup>+</sup>イオンドーパ量を連続変化させて  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  の磁気相図を完成し、さらに新しい磁気秩序相を見出した。

論文提出者は、2 次元スピン・フラストレーション格子であるカゴメ格子をもつ有機金属構造体 (MOF)  $\text{Cu} \cdot \text{THQ}$  (THQ = tetrahydroxy-1,4-benzoquinon) を合成し、同様な手法で Li<sup>+</sup>イオンの連続ドーパを試み、ここでもカゴメ格子の構造を保ったまま、 $\text{Li}_x \cdot \text{Cu} \cdot \text{THQ}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) のように広範囲で Li<sup>+</sup>イオンドーパ量を変化させることに成功した。この過程を EPR ならびに静磁化率測定によって追跡したところ、量子スピン液体状態を基底状態とする  $\text{Cu} \cdot \text{THQ}$  から、Cu<sup>2+</sup>スピンの還元消失と有機配位子上のラジカルスピン生成が順次生じることが明らかとなった。

固体電気化学と磁気物性を結びつける論文提出者の研究は独創性が高く、博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。