

ルチル型二酸化マンガンにおける水素の局所電子状態

Local electronic states of hydrogen in the rutile-type MnO_2

KEK 物構研¹, 総研大², TRIUMF³, 佐賀大院工⁴, 中大理工⁵

○岡部 博孝¹, 門野 良典^{1,2}, 平石 雅俊¹, 幸田 章宏^{1,2}, 竹下 聡史^{1,2},

小嶋 健児³, 山内一宏⁴, 佐藤 博彦⁵

KEK-IMSS¹, SOKENDAI², TRIUMF³, Saga Univ.⁴, Chuo Univ.⁵

○H. Okabe¹, R. Kadono^{1,2}, M. Hiraishi¹, A. Koda^{1,2}, S. Takeshtia^{1,2},

K. M. Kojima³, I. Yamauchi⁴, and H. Sato⁵

E-mail: hirotaka.okabe@kek.jp

二酸化マンガン (MnO_2) はバンドギャップ 0.17 eV 程度 of ナローギャップ半導体であり[1], 触媒や酸化剤として幅広く利用されている物質である. 特に乾電池の酸化剤 (正極活物質) としては有名であり, $\text{Mn}^{4+}(\text{O}^{2-})_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}(\text{O}^{2-})\text{OH}^-$ の電気化学反応に基づいて発電に寄与するとともに, 正極における水素ガスの発生を抑制している. 上記いずれの特性も水素 (プロトン) が深く関わっているため, MnO_2 中における水素の位置や電子状態を詳しく知ることは, これら用途においてさらなる高性能化に資すると考えられる.

我々は MnO_2 多形体の一つ, ルチル型二酸化マンガン ($\beta\text{-MnO}_2$) に着目し, ミュオンスピン回転緩和法 (μSR) を用いて $\beta\text{-MnO}_2$ 中の水素の局所電子状態を観察した. μSR では水素の軽い同位体とみなせるミュオンを測定対象に注入することにより, 対象中における水素の状態 (位置や電子状態) を原子レベルで調べることが可能である.

図 1 に μSR から決定された $\beta\text{-MnO}_2$ における水素の位置を示した. μSR 時間スペクトルの回転周波数の違いから, $\beta\text{-MnO}_2$ 中で水素は少なくとも 2 つの異なる状態をとることが判明した. 90 K 以下での長距離磁気秩序[2,3]を考慮することにより, 水素は $\beta\text{-MnO}_2$ 中で I. 格子間位置 (トラップフリー) および II. 水酸基または欠陥位置 (トラップ) を占めることが判明した. また, 外部磁場に対する応答から, これらはいずれもイオンの水素状態 (水素原子 H^0 ではない) をとることも分かった. 当日は, μSR 実験の結果と解析について詳しく説明し, 2 つの異なる水素の起源と電子状態について議論したい.

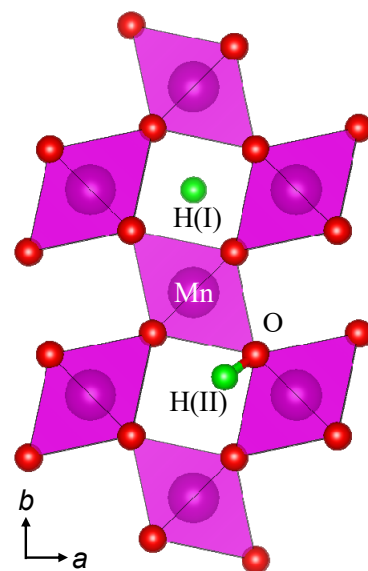


図 1. $\beta\text{-MnO}_2$ における 2 つの異なる水素 H(I), H(II) の状態.

[1] Y. Noda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 13294 (2016).

[2] H. Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 37 (2001).

[3] M. Reguluski *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 3444 (2004).