

## 遷移金属水酸化酸化物におけるトポクティックな

### 水素脱離反応とそれを利用した物性制御の試み

(中大理工<sup>1</sup>, (株)リガク<sup>2</sup>) 水野 宏樹<sup>1</sup>, 佐藤 博彦<sup>1</sup>, 谷口 やよい<sup>2</sup>

#### 【序論】

InOOH 型水酸化酸化物 AOOH(A=Sc,V,Cr,Mn,Fe,Rh,In...)は、A 原子の周囲に酸素原子が 6 配位した  $AO_6$  を構造単位とし、それらの八面体間にトンネル状の隙間がある歪んだルチル型構造 (図 1-a) を持つ。水素が存在しない歪みのないルチル型構造(図 1-b)は隙間の断面が正方形であるが、水酸化酸化物では隙間に水素原子が入りこむことによって O-H-O の水素結合が発生し歪みを伴う。一部の AOOH 化合物では、大気中・酸素雰囲気中での加熱により水素が脱離し、結晶の骨格構造を保ったまま図 1-a の状態から図 1-b の状態へとトポクティックに変化することが知られている。さらに、結晶構造だけでなく電気伝導性や磁性などの物性にも影響を及ぼすことが期待でき非常に興味深い。本研究では主に水酸化酸化マンガン( $MnOOH$ )と水酸化酸化ロジウム( $RhOOH$ )の水素脱離反応に着目し、反応のメカニズムおよびそれに伴う構造や磁性の変化を系統的に調べた。

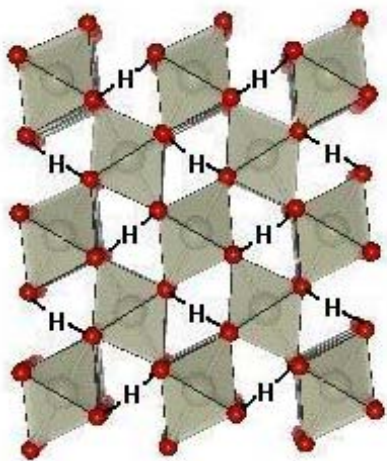


図 1-a

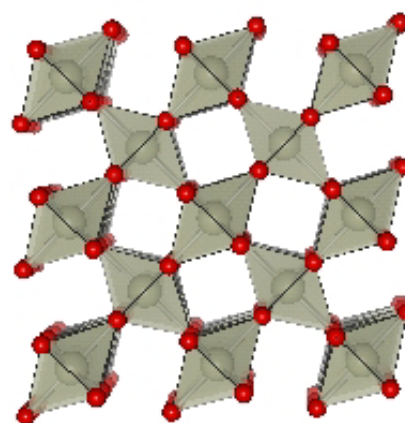


図 1-b

#### 【実験】

$MnOOH$  は市販の試料をそのまま使い、 $RhOOH$  は酸化ロジウム( $Rh_2O_3$ )を水熱反応させることにより得た。構造は粉末 X 線回折装置により解析した。温度上昇に伴う重量や構造の変化は、TG/DTA および (株)リガクの粉末 X 線-DSC 同時測定装置により調べた。磁化率は SQUID 磁束計により測定した。

## 【結果と考察】

### (a)MnOOH

MnOOH を大気中、1 /min の昇温速度で加熱した際の連続的な XRD-DSC 同時測定データを図2に示す。約200 までは26.0°付近にMnOOHの鋭いピークが存在するが、温度を上げるにつれ徐々に消失し、28.5°付近に新たなピークが現れていく様子が観測される。構造解析の結果、加熱後の粉末は酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)で、本研究の目的である水素脱離反応が起きていることがわかった。一方、10 /min の速度で加熱するとMn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>という単斜晶系の全く別の構造を持つ物質に変化する。また、窒素雰囲気中では昇温速度にかかわらずMn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>に変化することがわかった。以上のことから、トポタクティックな水素脱離反応にはO<sub>2</sub>ガスの存在が不可欠であり、反応時間は結晶内部の水素が表面に拡散する過程が支配していることが明らかになった。

### (b)RhOOH

大気中で加熱すると約300 で水素の脱離が起き、昇温速度にかかわらずルチル型構造の酸化ロジウム(RhO<sub>2</sub>)に変化する。ところが真空中では構造変化は起こらず、RhOOH のままであった。このことからマンガンの結果と同様に、トポタクティックな水素脱離反応を観測するためにはO<sub>2</sub>ガスの存在が不可欠であることが言える。

RhOOH と RhO<sub>2</sub> の磁化率の温度依存性を比較すると、高温部分で RhOOH がほぼ非磁性であるのに対して RhO<sub>2</sub> では明らかなパウリ常磁性項が現れている。これは RhO<sub>2</sub> ではスピンの局在せず、金属的な電子状態が実現しているものと思われる。この結果はトポタクティックな水素脱離反応が物性を制御する手段として有効であることを示している。

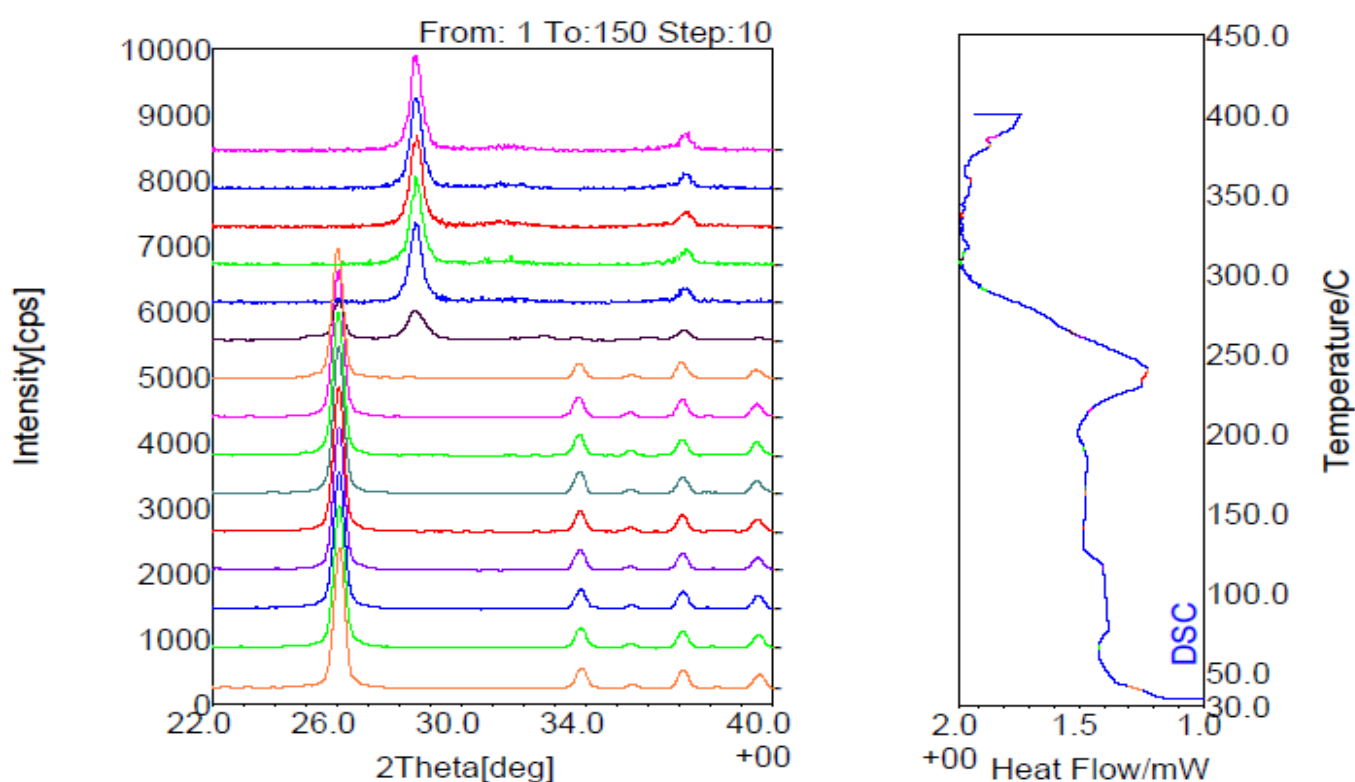


図2