

ミュオンスピン緩和を用いたC12A7中の水素状態測定

小嶋健児, 宮崎正範, 平石雅俊, 山内一宏, 幸田章宏, 門野良典 (KEK物構研、解析評価)
松石 聡, 細野秀雄 (東工大、材料創製)

概要

かご状物質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)は毒性元素を含まず、クラーク数が大きく安価な元素だけで構成されたセメントで、電子ドーピング可能なため透明電極の候補として注目されている。他にも、高い還元力、低い電子仕事関数といった特長があり、最近ではRuを担持させることによりアンモニア合成触媒として使えることも分かり、元素戦略的電子材料の有力な候補となっている[1]。

この物質のアンモニア合成触媒としての機能で重要な役割を果たしているのが、C12A7のカゴ状構造で、分解・吸着した水素をカゴ中にトラップすることによりRu触媒表面を水素覆毒から守っている。我々は、C12A7中の水素状態、特に荷電状態(正イオン H^+ 、中性 H^0 、負イオン H^-)に関する情報を得るためミュオンスピン緩和(μSR)法測定を行った。

μSR

正イオン水素状態 $\text{Mu}^+ (= \text{H}^+)$

$$\mathcal{H}_0 = -g\mu_{\text{H}} \mathbf{S}_{\text{H}} \cdot \mathbf{H}$$

中性水素状態 $\text{Mu}^0 (= \text{H}^0)$

$$\mathcal{H}_0 = A\mathbf{S}_{\text{H}} \cdot \mathbf{S}_{\text{e}} - g\mu_{\text{H}} \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_{\text{H}} + g\mu_{\text{e}} \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_{\text{e}}$$

負イオン水素状態 $\text{Mu}^- (= \text{H}^-)$

$$\mathcal{H}_0 = A\mathbf{S}_{\text{H}} \cdot (\mathbf{S}_{\text{H}} + \mathbf{S}_{\text{e}}) - g\mu_{\text{H}} \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_{\text{H}} + g\mu_{\text{e}} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{S}_{\text{H}} + \mathbf{S}_{\text{e}})$$

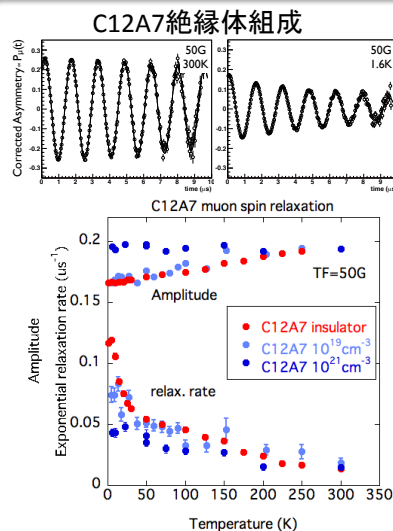
muon gyromagnetic ratio
 $\mu_{\text{H}} = 13.554 \text{ kHz/G}$

low-field or large A limit:
 $\text{Mu}^0: 1.39 \text{ MHz/G} \sim 100\times \text{ for } \text{Mu}^+$

$\rightarrow 13.554 \text{ kHz/G}$

ミュオンは水素の軽い同位体で、そのスピン偏極の時間発展の分かるミュオンスピン緩和(μSR)法は、電子と正ミュオンの間の超微細構造結合から、中性水素状態と正または負のイオン状態とは定性的に(約100倍)異なるラーマー回転周波数を与える。

C12A7の μSR 測定



我々は、J-PARCのミュオン施設MUSEを用いて、比較的低磁場下(20~50G)でのミュオンスピン回転周波数から、この物質中の水素状態が中性($\text{H}^0: \mu^+ - \text{e}^-$ 束縛系)ではなく、水素正イオン状態 H^+ または負イオン状態 H^- であることを示した。信号強度のドーピング依存性は負イオン状態 H^- であることを示唆している[2]。また、カナダTRIUMFミュオン施設で測定した高磁場下(6T)での周波数シフトは、負のシフト(-10~-5ppm: ゼロドーピング)から正のシフト(+5~10ppm: 10²¹cm⁻³電子ドーピング)に移行することを見いだした。この結果は水素ドーピングしたC12A7の水素NMRの周波数シフトと同等で[3]、正ミュオンが水素状態を観測していることを示している。

