

H₄ の回転？ — 電解二酸化マンガンの取り込まれたプロトンの挙動 —

「H₄」としたのは誤植ではありません。CH₄でもNH₄⁺でもなく、その中心原子がないものを考えて下さい。化学種としてはとうてい認知されないこのような実体が低温では電解二酸化マンガンの中に存在していて、しかもそれが自由に回転しているという報告があります (F. Fillaux *et al.*, *Chem. Phys.*, 164, 311-319 (1992))。その根拠となった中性子散乱の実験結果を解釈するには、四面体型のH₄を考え、それが図1に示すような6個の最隣接酸素原子によって形成される八面体の中にある。しかも、それが自由に回転しているとしなければならない。そういうわけです。もし事実なら、低温での熱容量に大きな寄与が見られるはずである。われわれはそう考えました。

二酸化マンガンは電池の電極として非常に重要な物質です。現在乾電池に用いられているものは、電解によって生成されたγ型です。図2

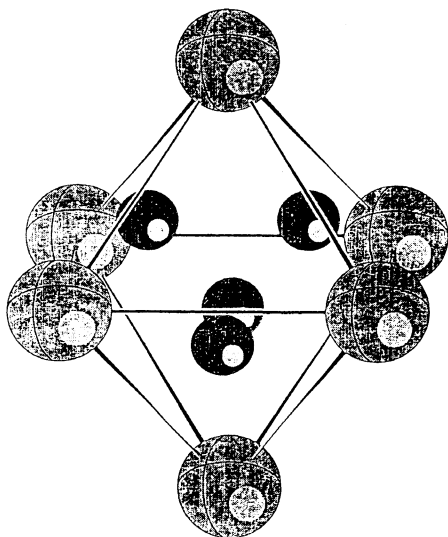


Fig.1 Schematic representation of an H₄ entity associated with a Mn⁴⁺ vacancy and its octahedron of nearest oxygen atoms.

にγ型の構造を示します。二酸化マンガンは、酸素がつくる八面体の内部に四価のマンガニオンが入り込んだ構造をしています。γ型においてはこの八面体が一重に連なったドメイン (図2のπ_P: pyrolusite) と二重に連なったドメイン (図2のπ_R: ramsdellite) の二種類のドメインがあります。加熱すると一重のドメインが増加し、最終的には一重のドメインのみを持つβ型となります。実際の二酸化マンガ人には結晶格子の中に水素が取り込まれて、これが電池の放電特性に大きく寄与することが分かっています。

このような二酸化マンガンの中に取り込まれた水素には三つのタイプがあると言われています。まずMn⁴⁺が抜けた空孔にその電荷を相殺するようにプロトンが4つ取り込まれているもの。二番目として、プロトンがMn³⁺と結びついているもの。もう一つは、ごく少量の水素が酸素と共有結合をしているものです。共有結合している水素は少々加熱処理をした程度では取り除くことができません。ここで、第一のタイプのプロトンが低温ではH₄を形成するというわけです。このプロトンは、加熱処理することによって比較的簡単に一様に取り除くことができるので、処理を違えて異なる濃度のプロトンを含む試料を作成することにしました。

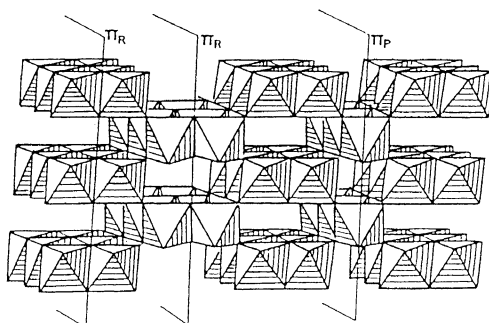


Fig.2 Schematic view of γ-MnO₂. π_R, ramsdellite planes; π_P, pyrolusite planes.

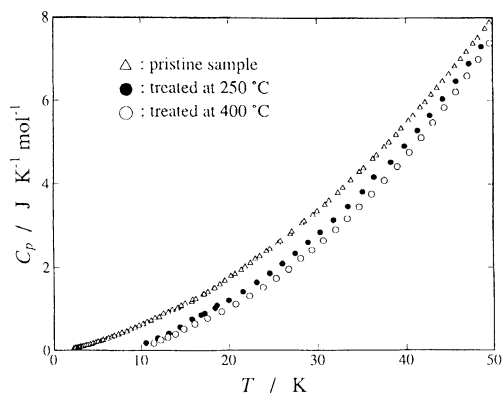


Fig.3 Heat capacities of electrodeposited manganese dioxide with different concentrations of protons. Δ , pristine sample; $\bullet$, treated at 250 °C for 19h; $\circ$, treated at 400 °C for 6h.

熱容量測定の結果を示します。試料は、(1) 処理を施さなかったもの、(2) 250 °Cで19時間加熱を施したもの、(3) 400 °Cで6時間加熱を施したものの三種類を用いました。サンプルの組成を決めるために元素分析および熱重量分析を行いました。結果として得られたサンプルの組成は、(1) $\text{MnO}_{2.18}\text{H}_{0.52}$ (2) $\text{MnO}_{2.05}\text{H}_{0.25}$ (3) $\text{MnO}_{2.02}\text{H}_{0.13}$ です。図3は低温部分の熱容量です。熱処理が違えば熱容量が大きく違うこと、とくに熱処理を施さないサンプル(1)は低温で大きな寄与が残っていることが分かります。その主な原因は水素によるものなので、熱容量に対する寄与についても、仮にこれが全部水素によるものとして未処理と250 °C(高濃度)、250 °Cと400 °C(低濃度)の差から、取れたプロトン(1 molあたりとした熱容量を算出してみました。

この過剰熱容量を説明するために、中性子実験で提案された H_2 の自由回転モデルについて計算してみました。図4の破線は計算結果を示しています。低濃度のほうの結果はこの計算値に近く、つまり自由回転モデルと大雑把ですが傾向はあっています。しかし、高濃度のものは

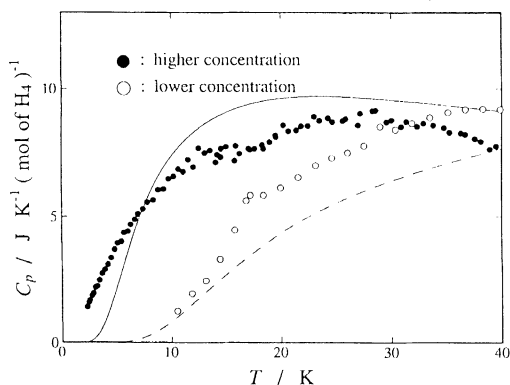


Fig.4 Heat capacities of H_2 entities. $\bullet$, higher concentration; $\circ$, lower concentration; ---, free rotation model; —, rotational tunneling model.

このモデルでは説明できません。そこで、濃度が高くなると回転が自由ではなくて、ある程度束縛されトンネル回転しているような状況を考えました。このような自由回転に近いトンネル回転をしている系として、アルカリハライド格子に取り込まれたアンモニウムイオンがあります。状況はずいぶん違うのですが仮に H_2 が同様の場を感じているとして、熱容量を計算してみました(図4の実線)。これから、濃度が高くなると二酸化マンガン内の水素は自由回転できなくなって、おそらくトンネル回転しているであろうということが分かります。

乾電池という、あまりにも身近なものに、このような実体と現象が潜んでいるというのは大変楽しいことです。今後の展開として、軽水素の代わりに重水素を含んだものについての研究が望まれます。どなたか、重水で電解した二酸化マンガンを提供してくれませんか？

(川島宗也)

参考文献

川島宗也, 稲葉章, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会(東京), 4B08(1994).