

層状化合物NaCrO₂の脱ナトリウム反応生成物の性質

(阪大産研) 吉川信一、宮崎准、小泉光恵

1. 序

インタカレーションと同様にその逆反応であるデインタカレーションによっても、原料粉体を混合して焼成する方法では合成の困難な新しい化合物の得られる可能性がある。既にLiVS₂やKCrSe₂などの層状構造をもつ三元系のカルコゲン化合物については、非水溶媒中でヨウ素を用いて酸化を行ない、脱アルカリした準安定物質VS₂やCrSe₂が得られている。そこで私共ではカルコゲン化合物よりもイオン性が強く、アルカリ金属イオンがホスト結晶格子にもっと強固につなぎとめられているNaCrO₂などのAMO₂型層状酸化物についてデインタカレーションの可能性を検討している。これらの酸化物は岩塩型結晶格子から導かれる図1に示すような層状の結晶構造をもつ。ホスト{MO₂}⁻層間の六配位八面体位置にA⁺が取り込まれている。

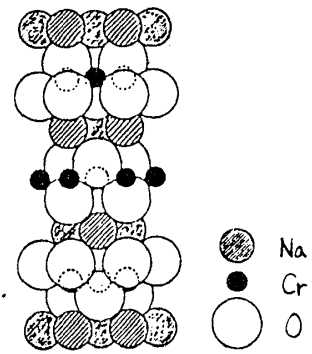


図1. NaCrO₂の結晶構造

2. NaCrO₂の脱ナトリウム生成物

出発物質のNaCrO₂はNa₂CO₃とCr₂O₃を1.1:1の割合で混合し、アルゴン雰囲気中で900℃、5時間焼成して得た。生成物をエチレングリコールとメタノールで洗浄して、余剰の炭酸ナトリウムを除いた。次に約300mgのNaCrO₂を0.1NのI₂又はBr₂-アセトニトリル溶液20mlに浸し、60℃で1日酸化・脱ナトリウムを試みた。生成物をアセトニトリルおよびメタノールで充分洗浄し、真空中100℃で1時間乾燥した。原子吸光法によってNaおよびCrの定量を行ない化学組成を決めた。また粉末X線回折、帯磁率測定および電気抵抗の測定などにより特性づけを行なった。

緑白色のNaCrO₂をヨウ素で酸化すると茶色のNa_{0.74}CrO₂(X相)が生成した。またヨウ素より酸化力の強い臭素で酸化した場合には黒か、色のNa_{0.52}CrO₂(Y相)が得られた。図2にはNaCrO₂、X相およびY相の粉末X線回折図形を示す。NaCrO₂は六方晶系R_{3m}でa=2.974Å、c=15.97Åである。得られたX相およびY相の回折図形はNaCrO₂のものとは対応づけられる単斜晶系で指数付けでき、格子定数はそれぞれa=5.084Å、b=2.939Å、c=16.45Å、β=91.78°およびa=5.016Å、b=2.891Å、c=17.04Å、β=90.79°であった。表1にはX相、Y相における層内でのCr-Cr距離および層間距離の値を、出発物質のNaCrO₂における値と比較して示した。Na⁺イオンが層間からぬけて化合物全体の電荷を中性に保つようにホスト層内のCr³⁺がその分だけイオン半径の小さなCr⁴⁺になるためか、層内のCr-Crの距離はNa⁺イオンが抜けることにより小さくなっている。またNa⁺イオンが一部分抜けること

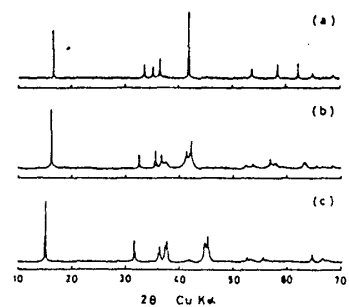


図2. (a) NaCrO₂、(b) Na_{0.74}CrO₂、(c) Na_{0.52}CrO₂の粉末X線回折図

により、CrO₂層と層間Naイオン層の間のクーロン引力が弱まってCrO₂層とNaのイオン層の結合がゆるむためか、層間距離はNa⁺イオンが抜けることにより伸びている。X相およびY相のX線回折図形は、生成物結晶の対称性の低下のため明らかにNaCrO₂のものに比べて複雑になっている。さらにCuKα線2θで40~50°付近に現われるNaCrO₂の104および015回折線に関連づけられる回折線に着目すると、X相では104関連の回折線が、Y相では015関連のものが強調されてみえる。この現象は層間化合物A_xZrS₂において、アルカリ金属がZrS₂層間の六配位八面体位置にある時には生成物はR3mの空間群に属しその104回折線が強く、三オブリズム位置にある時にはR3mで015回折線が強い強度で現われることと関連付けて説明できるであろう。

帯磁率の測定を77~550 Kの温度範囲で行ない、常磁性領域から求めた有効磁気モーメントを表2に示した。Naイオンがぬけて、Cr³⁺がその分だけCr⁴⁺になったとしてspin onlyで計算した値とよい一致を示しており、脱アルカリ反応に伴うCrの価数変化を示唆していると思われる。またNaCrO₂は反強磁性体であるが、Na量の減少とともに強磁性的な相互作用が次第に強くなり、常磁性キュリー温度が高まる傾向がある。しかしこれら化合物における磁気相互作用の詳細については今後の検討が必要である。243~473 Kの温度範囲において電気抵抗の測定を行なった。表3に示すように室温における比抵抗値は10⁷Ωcmであるが、化合物中のNa量が減少しCr⁴⁺が生成するとともに10⁵Ωcmまで低下することがわかった。

3. AMO₂型層状酸化物からの脱アルカリの可能性

NaCoO₂、LiCoO₂およびLiCrO₂についても脱アルカリ反応が起こるか否かを、NaCrO₂の場合と同様非水溶媒中で酸化して調べた。さらにこれらの化合物を電気化学的に酸化することも試み、両者の比較を行なった。電気化学的酸化はこれらの試料の錠剤を成形して試料極とし、1 NのLiClO₄中においてリチウムを対極として790 μA/cm²の定電流を流して行なった。

まずこれらの化合物をヨウ素を用いて酸化脱アルカリを行なった。NaCoO₂では直ちに反

	NaCrO ₂	Na _{0.74} CrO ₂	Na _{0.52} CrO ₂
Cr - Cr	2.97	2.94	2.89
(CrO ₂) _n	5.32	5.48	5.68

* Hexagonal ^dCr-Cr = ^ahex., ^d(CrO₂)_n = ^chex./3

Monoclinic ^dCr-Cr = ^bmonocll., ^d(CrO₂)_n = (^cmonocll./3)sinβ

表1. 層内におけるCr-Cr距離およびCrO₂層間距離 単位 (Å)

	NaCrO ₂	Na _{0.74} CrO ₂	Na _{0.52} CrO ₂
P _{exp.} (μs)	3.81	3.56	3.47
P _{calc.} (μs)	3.87	3.63	3.41
T _g (K)	-295	-226	-72

表2. Na_xCrO₂における磁気的性質

	NaCrO ₂	Na _{0.74} CrO ₂	Na _{0.52} CrO ₂
P _{300 K} (A·cm)	> 10 ⁷	1 × 10 ⁵	3 × 10 ⁵
E _g (eV)	0.8	0.3	0.4
Carrier type	n	n	n

表3. Na_xCrO₂における電気的性質

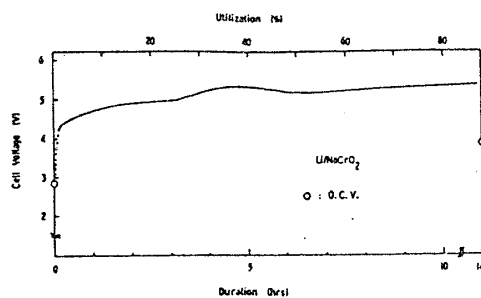


図3. Li/NaCrO₂電池における充電曲線

Cell	Initial O.C.V. (V)	Final O.C.V. (V)	Duration (hrs)	Basal Spacing (Expansion) (Å)
U/NaCrO ₂	2.9	3.9	15	5.88 (+0.34)
U/NaCrO ₂	2.8	3.4	12	5.54 (+0.32)
U/LiCrO ₂	2.4	4.2	42	4.82 (+0.05)
U/LiCrO ₂	3.0	4.4	44	4.80 (+0.11)

表4. Li/AMO₂電池の充電時における開回路電圧とAMO₂の層間隔

応が進行し、60℃で1日反応させたところ $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ の化学組成をもち $\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$ とよく似たX線回折図形を与える化合物が得られた。ところが LiCrO_2 および LiCoO_2 については、ヨウ素を用いて60℃で5日間反応を試みても、X線的には何ら変化がみられなかった。反応性のちがいが、これらの化合物がもつ酸化還元電位と関連づけて説明できるのではないかと考えた。そこでこれらの化合物のリチウム電池を組み、表3に示した反応時間一定電流で充電を行なって、電位変化を調べた。図3には Li/NaCrO_2 電池における充電曲線を示す。開回路電圧(O.C.V.)は充電開始前には2.8Vである。充電を始めると電位は4Vまで急激に上昇するが、その後は徐々に増す。図3の横軸には反応時間とともに、 $\text{NaCrO}_2 \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{Na}^+ + \text{e}^-$ の仮想的な反応が一電子反応で起こる、というとした場合の反応率を目盛った。反応率70%以上では5.3Vで変化がみられない。充電を15時間続けたのちO.C.V.は3.9Vであり、 NaCrO_2 は既に $\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$ と同じX線回折図形を与える化合物に変化していた。充電開始前のO.C.V.はいずれの化合物でも2.6V~3.0V程度であり顕著な差はみられない。ところが充電終了時において NaCoO_2 は $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ に変化しており、3.4VのO.C.V.を示した。このように NaCrO_2 と NaCoO_2 においてほぼ半分量脱アルカリした生成物が、それぞれ3.9Vおよび3.4Vの異なるO.C.V.において生成していたことは、臭素およびヨウ素の H/H^+ に対する酸化還元電位が+1.06V、+0.536Vであることと関連づけて説明できようである。なおリチウムの酸化還元電位は-3.01Vである。また LiCrO_2 では最終O.C.V.が4.2V、層間隔が4.77Åから4.82Åに膨張した化合物が得られていた。 LiCoO_2 では最終O.C.V.は4.4V、層間隔が4.67Åから4.80Åに膨張した化合物が得られた。 LiMO_2 をヨウ素で酸化してもこれらの脱アルカリ生成物の得られなかったことは、ヨウ素の酸化還元電位が脱リチウム反応を起こすには低すぎたためと考えられる。