

# 層状化合物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $x < 1$ ) の合成とその性質

大阪大学産業科学研究所

宮崎 進, 吉川 信一, 小泉 光恵

§ 1. 序論 一連の  $\text{AMO}_2$  化合物 ( $A$ : アルカリ金属,  $M$ : 遷移金属) のうち,  $x\text{-NaFeO}_2$  型の層状構造をもつ物質群について, ホスト  $\text{MO}_2$  層の構造を保, たまに層間から  $\text{Na}$  を抜くデインタレーション反応を調べている.  $\text{NaMO}_2$  のうち最も電子伝導性が高く, デインタレーションに伴ってさらに電子伝導性が高まると同時に層間の相互作用が弱まって, その物性に二次元性が現われると期待される  $\text{NaCoO}_2$  についてデインタレーションを試み, 生成物の性質を調べたので報告する.

§ 2. 実験方法  $\text{Co}_3\text{O}_4$  をやや過剰量の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と混合し, 大気中にて  $500^\circ\text{C}$  で2日間加熱して  $\text{NaCoO}_2$  を得た.  $0.3\text{g}$  の  $\text{NaCoO}_2$  をテフロン容器中にて, ヨウ素および臭素のアセトニトリル溶液を用いて酸化脱アルカリを試みた. 処理後, アセトニトリルで洗浄し, 真空乾燥して生成物を得た. 粉末X線回折, 原子吸光法により, 結晶学的データおよび化学組成を求めた. 帯磁率および電子伝導度を室温から窒素温度までの温度域において測定した. 電子伝導度は二端針法により, 極性を反転させて必ず平均値を求める方法による便宜的な値である. また  $\text{Na} | 1\text{M NaClO}_4\text{-プロピレンカーボネート} | \text{Na}_x\text{CoO}_2$  電池を作り, 発生する開回路電圧を求めるとともに,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の組成値  $x$  に対する  $\text{Na}$  イオン移動度の室温における変化を求めた.

§ 3. 実験結果 黒っぽい深青色の  $\text{NaCoO}_2$  粉末は, 酸化脱アルカリされるとやや青みを増す.  $\text{NaCoO}_2$  は六方晶で  $a = 2.880\text{ \AA}$ ,  $c = 15.58\text{ \AA}$  である. 酸化剤としてヨウ素を用いると, 生成物は  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  の化学組成をもちX線回折図形は単斜晶系で指数付けで  $a = 4.879\text{ \AA}$ ,  $b = 2.829\text{ \AA}$ ,  $c = 16.53\text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.58^\circ$  であった. また臭素を使うと  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  を得てデインタレートされ, 単斜晶系で  $a = 4.878\text{ \AA}$ ,  $b = 2.816\text{ \AA}$ ,  $c = 16.68\text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.82^\circ$  であった. 回折線の相対強度から考えて, 層間の  $\text{Na}$  イ

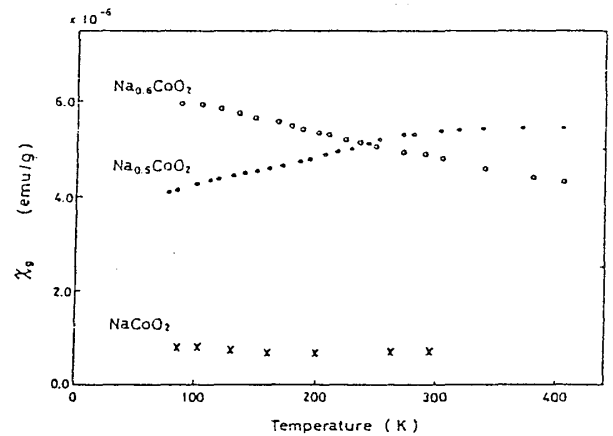


図1.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の帯磁率

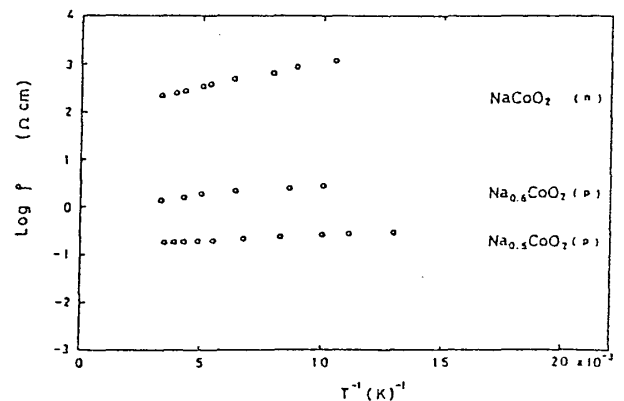


図2.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の電気抵抗

オンは $\text{NaCoO}_2$ 中では6ヶの酸素イオンによって八面体型配位されているが、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中では三方棱型に配位状態が変わるものと思われる。

$\text{NaCoO}_2$ 中において $\text{Co}^{3+}$ は $3d^6$ の低スピン状態をとり、その帯磁率は図1に示すように $\chi_g = 8 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$ のほぼ一定値を示す。室温における比抵抗値は、 $2.2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギー $0.02 \text{ eV}$ の半導体である。デインタレーションに伴って $\text{Co}^{4+}$ が生成するため、 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ の帯磁率はキューリー・ワイス則に従い $T_0 = -550 \text{ K}$ 、有効磁子数 $1.94 \mu_B$ の反強磁性体である。なおスピンの寄与だけを考慮して計算した磁子数は $1/\mu_B$ である。 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ の比抵抗値は $\text{NaCoO}_2$ のそれよりも小さく、室温で $1 \Omega \text{ cm}$ 程度の値である。また活性化エネルギーは $0.01 \text{ eV}$ 程度の半導体的な温度変化を示した。 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は図1に示すように $270 \text{ K}$ 以上の高温域では明らかに温度変化する常磁性を示す。ところが $270 \text{ K}$ 以下では磁化が減少する異常な挙動がみられる。類似した挙動は $\text{NaVS}_2$ などの二次元金属において見られ、電荷密度波の生成に伴って格子が歪み、V原子間でクラスターを生成することと関連付けて説明されている。ところが $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の比抵抗値は室温において $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 程度であり、 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ の抵抗値より小さい値ではあるが金属としては大きい。また温度上昇とともに明らかに増加しており、活性化エネルギーは $0.01 \text{ eV}$ 以下である。

$\text{Na} | 1 \text{ M NaClO}_4 - \text{プロピレンカーボネート} | \text{Na}_x\text{CoO}_2$ 電池を作製して発生する開回路電圧およびNaイオンの拡散係数を求めた結果を図3に示す。層間の $\text{Na}^+$ 量の減少とともに電位は図3のような曲線を描きだす。Naが層間で酸素によって八面体配位されるO3相は $x > 0.63$ の範囲で、また三方棱型に配位されるP3相は、 $0.5 < x < 0.8$ で観測される。ヨウ素および臭素の非水溶媒中における酸化還元電位と比較すると、上記のようにデインタレーション生成物のヨウ素を用いた場合には $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 、臭素を用いると $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ であることが理解される。さらに電池セルに定電流パルスをかけて生じる $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ におけるNaイオンの片寄りや、緩和する過程を観測する方法で、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 中におけるNaの拡散係数を求めた。

O3相のみがみられる $x > 0.8$ の領域では $\tilde{D} = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、P3相のみの $0.5 < x < 0.65$ の領域では $\tilde{D} = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。この両相における拡散係数の差異は、デインタレーションに伴って $\text{CoO}_2$ 層間隔が広がることから考えられるように、NaイオンがO3相中においてP3相中よりも強く酸素イオンによって配位されるためと説明できる。

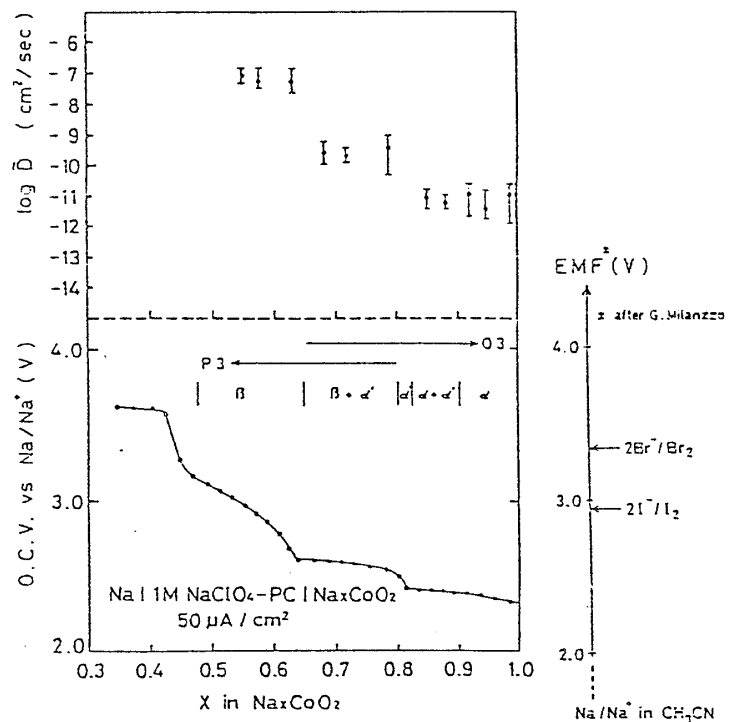


図3.  $\text{Na} | 1 \text{ M NaClO}_4 - \text{プロピレンカーボネート} | \text{Na}_x\text{CoO}_2$ 電池における開回路電圧および $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 中におけるNaの拡散係数