

層状化合物 NaCrO_2 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、原料粉末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 LiVS_2 や KCrSe_2 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 VS_2 や CrSe_2 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がりとめられている NaCrO_2 などの AMO_2 型層状化合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 $\{\text{MO}_2\}^-$ 層間の六配位八面体位置に A^+ が取り込まれている。

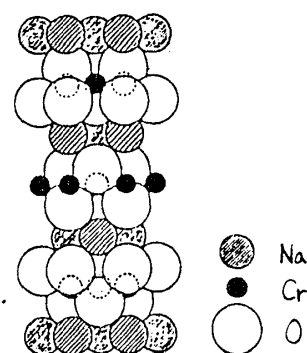


図1. NaCrO_2 の結晶構造

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 $\{\text{MO}_2\}^-$ 層間の六配位八面体位置に A^+ が取り込まれている。

2. NaCrO_2 の脱ナトリウム生成物

出発物質の NaCrO_2 は Na_2CO_3 と Cr_2O_3 を1:1の割合で混合し、アルゴン雰囲気中で 900°C 、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 NaCrO_2 を0.1Nの I_2 又は Br_2 -アセトニトリル溶液20mlに浸し、 60°C 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°C 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 NaCrO_2 をヨウ素で酸化すると茶色の $\text{Na}_{0.74}\text{CrO}_2$ (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 $\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$ (Y相)が得られた。図2には NaCrO_2 、X相およびY相の粉末X線回折図形を示す。 NaCrO_2 は六方晶系 $R\bar{3}m$ で $a=2.974\text{\AA}$ 、 $c=15.97\text{\AA}$ である。得られたX相およびY相の回折図形は NaCrO_2 のものと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 $a=5.084\text{\AA}$ 、 $b=2.939\text{\AA}$ 、 $c=16.45\text{\AA}$ 、 $\beta=91.78^\circ$ および $a=5.016\text{\AA}$ 、 $b=2.891\text{\AA}$ 、 $c=17.04\text{\AA}$ 、 $\beta=90.79^\circ$ 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 NaCrO_2 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 Cr^{3+} がその分だけイオン半径の小さな Cr^{4+} 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

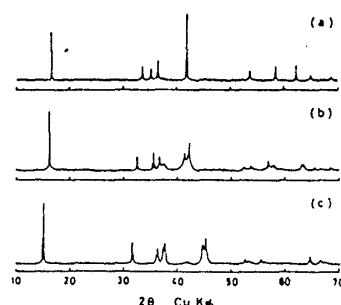


図2. (a) NaCrO_2 、(b) $\text{Na}_{0.74}\text{CrO}_2$ (c) $\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$ の粉末X線回折図

により、 CrO_2 層と層間 Na イオン層の間のクーロン引力が弱まって CrO_2 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って伸びている。 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 NaCrO_2 のものに比べて複雑になっている。さらに $\text{CuK}\alpha$ 線 2θ が $40 \sim 50^\circ$ 付近に現われる NaCrO_2 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 AxZrS_2 において、アルカリ金属が ZrS_2 層間の六配位八面体位置にある時には生成物は $\text{R}\bar{3}\text{m}$ の空間群に属しその104回折線が強く、三オプリーブム位置にある時には $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 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とであろう。

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、 Cr^{3+} がその分だけ Cr^{4+} 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 NaCrO_2 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 $10^7 \Omega \text{cm}$ であるが、化合物中の Na 量が減少し Cr^{4+} が生成するとともに $10^5 \Omega \text{cm}$ まで低下することがわかった。

3. AMO_2 型層状酸化物からの脱アルカリの可能性

NaCoO_2 、 LiCoO_2 および LiCrO_2 についても脱アルカリ反応が起こるかを、 NaCrO_2 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。電気化学的な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 LiClO_4 中においてリチウムを対極として790 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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。 NaCoO_2 では直ちに反

	NaCrO_2	$\text{Na}_{0.74}\text{CrO}_2$	$\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$
$\text{Cr}-\text{Cr}$	2.97	2.94	2.89
$(\text{CrO}_2)_n$	5.32	5.48	5.68

$\text{Hexagonal } d_{\text{Cr}-\text{Cr}} = a_{\text{hex}}, d_{(\text{CrO}_2)_n} = c_{\text{hex}}/3$
 $\text{Monoclinic } d_{\text{Cr}-\text{Cr}} = a_{\text{monoclinic}}, d_{(\text{CrO}_2)_n} = (c_{\text{monoclinic}}/3) \sin \beta$

表1. 層内における $\text{Cr}-\text{Cr}$ 距離および CrO_2 層間距離
単位 ($\text{\AA}$)

	NaCrO_2	$\text{Na}_{0.74}\text{CrO}_2$	$\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$
$P_{\text{exp.}} (\mu_B)$	3.81	3.56	3.47
$P_{\text{calc.}} (\mu_B)$	3.87	3.63	3.41
T_C (K)	-295	-226	-72

表2. Na_xCrO_2 における磁気的性質

	NaCrO_2	$\text{Na}_{0.74}\text{CrO}_2$	$\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$
$P_{300\text{K}} (\text{A}\cdot\text{cm})$	$> 10^7$	1×10^5	3×10^5
E_g (eV)	0.8	0.3	0.4
Carrier type	n	n	n

表3. Na_xCrO_2 における電気的性質

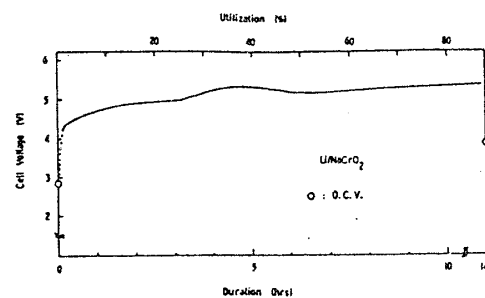


図3. Li/NaCrO_2 電池における充電曲線

Cell	Initial O.C.V. (V)	Final O.C.V. (V)	Duration (hrs)	Basal Spacing (Expansion) ($\text{\AA}$)
LiNaCrO_2	2.9	3.9	15	5.68 (+0.34)
LiNaCrO_2	2.9	3.4	12	5.54 (+0.32)
LiLiCrO_2	2.4	4.2	42	4.82 (+0.05)
LiLiCrO_2	3.0	4.4	44	4.80 (+0.13)

表4. Li/AMO_2 電池の充電時における開回路電圧と AMO_2 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あって 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そうである。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。