



Title	デインタカレーションによる新しい層状物質の合成
Author(s)	吉川, 信一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 39, p. 4-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5293
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

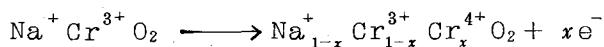
デインタカレーションによる新しい層状物質の合成

産研 吉川 信一 (吹田 3537)

インタカレーションという言葉は既にお馴染みの方も多いと思います。層状結晶の層間に種々の原子・分子・基を挿入し結合させることで、こうしてできた化合物をインタカレーション化合物又は層間化合物と呼びます。ある種の粘土鉱物や黒鉛へのインタカレーションに関しては30~40年前から化学的な記載がみられます。しかし最近になってインタカレーションによってホスト層状物質の伝導性が著しく影響されることが物性物理の研究対象になり、現在盛んに研究されています。また一度インタカレートされた物質が、比較的容易に再度外部に取り出すことのできる場合があります。そこでこの反応の可逆性と反応熱を利用して、層状結晶を二次電池の電極材料に応用する研究もはじまっています。

インタカレーションが無機固体中でおこり得るならば、逆に固体中からイオンなどを引き抜くデインタカレーションを利用して新しい層状物質を合成することはできないでしょうか。そこでインタカレーションが既によく調べられている遷移金属二カルコゲン化物の層間化合物と同じ結晶構造をもつ α -Na FeO_2 型のAMO $_2$ 化合物群について研究を始めました。デインタカレーションがもし完全に進めば、層状のFeO $_2$ やCrO $_2$ などの準安定な化合物が得られるはずです。

デインタカレーションをおこすためには遷移金属を酸化して価数を変化させて反応の駆動力を得る必要があります。NaCrO $_2$ を例にとって示しますと、



の式に従って酸化脱アルカリが進むはずです。まず臭素を酸化剤としてアセトニトリル中で酸化を行いました。もしこの時反応系に水が含まれますと、NaCrO $_2$ はHCrO $_2$ という化合物になってしまいますので、乾燥した溶媒を使うことが必要です。緑白色のNaCrO $_2$ は黒かっ色のNa $_{0.52}$ CrO $_2$ まで脱アルカリが進みます。ところが臭素より酸化力の弱いヨウ素を用いますと、茶色のNa $_{0.74}$ CrO $_2$ を経由して脱アルカリの起こることがわかりました。X線回析によってこれらの反応生成物を調べますと、{CrO $_2$ }層間隔は脱アルカリに伴って広がり、NaCrO $_2$ においては5.32 Åですが、Na $_{0.52}$ CrO $_2$ では5.68 Åに伸びています。ところが反応の前後で{CrO $_2$ }層の構造はほとんど変化せず、Cr $^{3+}$ イオンの一部分がよりイオン半径の小さなCr $^{4+}$ に酸化されたことを反映してわずかに0.08 Å程層内のCr-Cr距離は縮みます。ただこのデインタカレーションがある程度進行して{CrO $_2$ }層と層間のNa $^+$ 層との静電的な引力が弱くなっていますと、隣接する{CrO $_2$ }層はお互いに少しじり合ってきます。この結果、NaCrO $_2$ およびNa $_{0.74}$ CrO $_2$ では酸素は最密充填してABCABCの順序で積み重なっていたのが、Na $_{0.52}$ CrO $_2$ では少しパッキングが悪くなってABBCCAとなります。これに伴って層間におけるNa $^+$ イオンの酸素による配位状態も六配位八面体から三方プリズム配位に

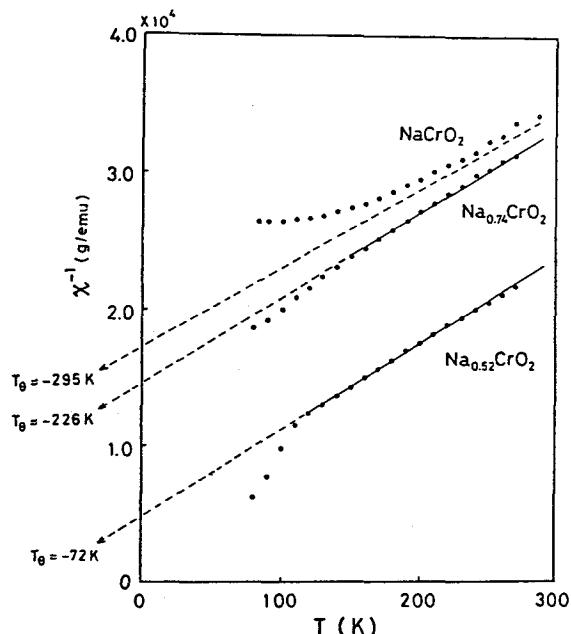


図1. $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$ の帯磁率

変わります。デインタカレーションの際ににおける Cr^{3+} の Cr^{4+} への価数変化は生成物の帯磁率の測定からも明らかです。測定結果を図1に示します。常磁性領域において有効磁気モーメントを求めますと、デインタレーションとともにモーメントは小さくなり、スピン数の減っていることがわかります。また図からわかるように、 NaCrO_2 は反強磁性体ですが、Na量が減るとともに強磁性的な相互作用が次第に強くなります。また室温における電気抵抗値は NaCrO_2 では $10^7 \Omega \text{ cm}$ ですが、デインタカレーションに伴って三価と四価の混合原子価状態ができますと、 $10^5 \Omega \text{ cm}$ 程度まで減少することがわかっています。

NaCrO_2 以外の AMO_2 化合物についても同様の反応はおこるのでしょうか。結論から申しますと、この化合物群のすべての物質について、反応条件がうまく設定されれば

デインタカレーションはおこると思います。しかし化合物ごとに反応速度が随分異なり、またどこまでデインタカレートするかもちがうようです。 NaCoO_2 および NaNiO_2 についてはヨウ素による酸化で直ちに反応が進行し、ほぼ半分量のNaが抜けるようです。しかし NaFeO_2 においては NaCrO_2 におけるよりもさらに脱ナトリウム反応の速度は遅いようです。臭素を使って酸化してやっとデインタカレーションがみとめられます。このような反応速度のちがいは、化合物界面において酸化剤に電子が取り去られる速さの差と関連づけられると思われます。従って反応速度は間接的に化合物中における電子の移動度に関係しており、化合物の電子伝導性と相関性があります。反応の速い NaCoO_2 は室温で $10^2 \Omega \text{ cm}$ 程度、 NaCrO_2 は $10^7 \Omega \text{ cm}$ 、さらに反応の遅い NaFeO_2 は $10^8 \Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗であり、化合物内部まで反応が進むには長時間を要すと思われます。またデインタカレーションの反応速度は、引き抜かれるNaイオンが層間ににおいてどれくらいの速さで拡散できるかに依存するはずです。現在、拡散定数の測定を計画中です。

どこまでデインタカレートできるかは、生成物において酸化剤との間で電子の授受が起こる準位が、酸化剤側の準位との比較においてエネルギー的にどちらが上にあるかによって決まると思われます。部分的に脱アルカリされた AMO_2 化合物の酸化還元電位を、酸化剤およびリチウムの酸化還元電位と比較して図2に示しました。 $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ までデインタカレートされた化合物はヨウ素の酸化還元電位より低い 3.4 V の開回路電位を示します。従って NaCoO_2 はヨウ素を酸化剤として用いて、容易に $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ までデインタカレートできたと考えられます。 $\text{Na}_{0.52}\text{CrO}_2$ は 3.9 V ですから臭素を用いて速やかに脱ナトリウムしました。ところが部分的にデインタカレートした LiCoO_2 および Li

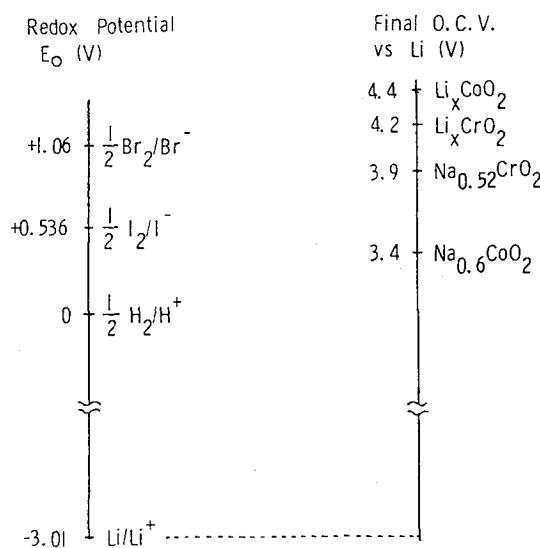


図2. AMO_2 化合物のデインタカレーション生成物の示す開回路電圧と酸化剤の標準酸化還元電位

CrO_2 は臭素よりも高い電位を示しますから、酸化脱リチウムの反応が、臭素を酸化剤とした化学的な方法では起こらなかつたのでしょうか。

酸化剤を使う化学的なデインタカレーションでは酸化電位を変化できない欠点があります。しかし均質な試料を多量に合成できます。電気化学的なデインタカレーションは単に酸化電位を変化させることが可能なだけでなく、電位や通電量を測定することによって反応がどのように進んでいるかに關して情報を得ることもできます。 $NaFeO_2$ をデインタカレートした物質はキュリ一点が約600Kの強磁性体であることも最近明らかになりました。酸化剤又は電気化学的な方法を使ったデインタカレーションが AMO_2 以外の物質群にも適用され、無機固体物質に新しい性質を賦与する合成技術として研究されていくことを願っています。

熱電対の種類等を規定しているJIS規格が、昨年改訂され(JIS C 1602 (1981)),種類と呼称が変更された。従来からの呼称との対応は次の通り。

種類	旧記号	構成材料	
		+端子側	-端子側
B	概当	ロジウム30%を含む白金ロジウム合金	ロジウム6%を含む白金ロジウム合金
R	なし	ロジウム13%を含む白金ロジウム合金	白金
S		ロジウム10%を含む白金ロジウム合金	白金
K	CA	クロメル	アルメル
E	CRC	クロメル	コンスタンタン
J	IC	鉄	コンスタンタン
T	CC	銅	コンスタンタン

温度-熱起電力の表も同規格に定めてある。必要な方は低温センターまで (吉田)