

層状複合アニオン化合物における 特異なインターカレーション機構の解明

Elucidating the Mechanism of Unique Intercalation in Layered Mixed Anion Compounds

研究代表者 東京大学 物性研究所 助教 矢島 健

Takeshi Yajima

The layered mixed anion compound $T_2\text{PTE}_2$ ($T = \text{Ti}, \text{Zr}$) has a unique intercalation ability; a high selectivity for the guest elements and a solid-solid reaction at a low temperature. To elucidate these mechanisms, exploring new materials related to $T_2\text{PTE}_2$, and the study of their intercalation ability were performed. A new layered mixed anion compound, Hf_2PTE_2 , was successfully synthesized which is isostructural of $T_2\text{PTE}_2$. Though Hf_2PTE_2 has high selectivity in the intercalation like $T_2\text{PTE}_2$, there were significant differences; successful intercalation of Mg and Mn that cannot intercalate into $T_2\text{PTE}_2$, and higher temperature for the intercalation than that in $T_2\text{PTE}_2$. These differences give a hint to clarify the mechanism of unique intercalation in $T_2\text{PTE}_2$.

要旨

層状複合アニオン化合物 $T_2\text{PTE}_2$ ($T = \text{Ti}, \text{Zr}$)は、インターカレーション時の高い元素選択性および、低温で固体-固体間の反応が進行するという特異な性質を有する。本研究ではこれらの機構を解明すべく、類縁新物質の探索およびインターカレーションを行った。その結果、新物質 Hf_2PTE_2 の合成に成功し、同物質が従来の $T_2\text{PTE}_2$ と同じ結晶構造を有することを明らかにした。 Hf_2PTE_2 は既存の $T_2\text{PTE}_2$ と同様にインターカレーション時に高い元素選択性を有したが、 $T_2\text{PTE}_2$ では挿入されなかった Mg や Mn の挿入や、金属原子の挿入に伴う構造変化の有無、金属原子の占有サイト、反応温度など様々な異なる点が見られた。

1. 緒言

結晶構造中に大きな空隙がある層状化合物は金属原子を空隙中に吸収すること、いわゆるインターカレーションが可能である。例えばグラファイトや MX_2 , MPX_3 , Bi_2X_3 , MnCl (M : 遷移金属, X : S, Se, Te) のような組成式で表される層状化合物は、層間の相互作用が弱いために小さな金属原子から大きな有機分子に至るまで様々な種を取り込むことができる^(1,2)。リチウムイオン電池に用いる電極材料はこれら層状化合物の最たる応用例であり、層間へのリチウムの挿入・脱離により充放電が行われる。また、層間への金属挿入に伴う電子ドーピングによって超伝導をはじめとする多彩な物性が誘起されることから、現在でも

様々な方面で研究が展開されている^(3,4)。

一方で、近年大きな注目を集めているのが、二種以上のアニオン種を結晶構造内に含む複合アニオン化合物であり、超伝導、光触媒、蓄電池など各科学分野において、通常の酸化物やフッ化物、窒化物では決して現れない革新的機能が創発することが報告されている⁽⁵⁻⁷⁾。層状化合物 $T_2\text{PTE}_2$ ($T = \text{Ti}, \text{Zr}$)は、図 1(a)に示すように Ti が二種のアニオン(P^{3-} と Te^{2-})により配位された特異な局所構造をもっている。一般の層状化合物では、層間の弱い相互作用のため様々な金属原子が層間に吸収されるが、我々は $T_2\text{PTE}_2$ が層状構造を有するにもかかわらず、四配位を好む重金属原子 (Cu, Zn, Cd)のみを選択的に層間に吸収する興味深い性質を見出してきた⁽⁸⁾。

これらの重金属原子の挿入反応は固体-固体間で進行し、たとえば Ti_2PTE_2 では Zn は 100°C , Cd は 80°C の低温で金属吸収が始まる。さらに、挿入された金属原子は、室温においてヨウ素/アセトニトリル溶液で酸化処理することによって容易に取り除くことが出来るため、汚染土壌などの環境中から重金属の選択的吸着・除去などへの応用が期待される。

$T_2\text{PTE}_2$ に対するインターカレーションで特筆すべき点は高い元素選択性だけではない。一般に、固相でのインターカレーション反応は金属原子の拡散が反応の障壁となるため高温条件が必要になることが多いが、 $T_2\text{PTE}_2$ では上述のように非常に低温で反応が進行する。リチウムイオン電池に利用されるように、リ

チウムなどの軽金属原子は比較的低温でも拡散するが、本系のように重金属原子がこのような低温で固体中を拡散できるのは非常に珍しい。

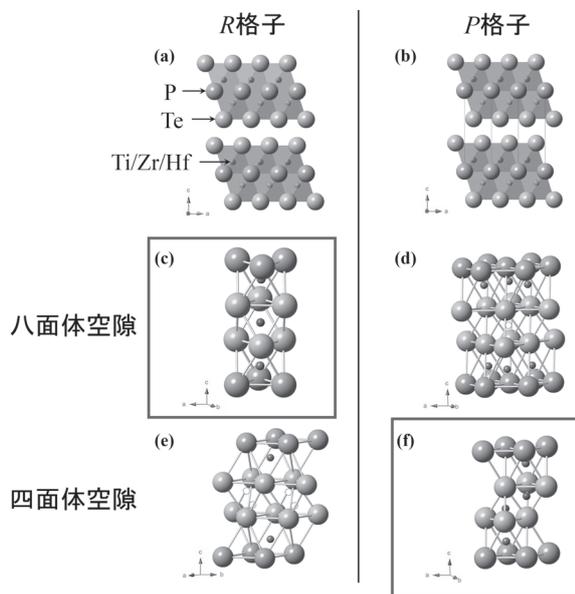


図1. $T_2P\text{Te}_2$ ($T = \text{Ti, Zr, Hf}$)の結晶構造.

(a) $T_2P\text{Te}_2$ ($T = \text{Ti, Zr, Hf}$)の結晶構造(R格子). なおc軸方向に3倍したものが単位格子である。(b) R格子とは積層パターンが異なるP格子. $M_nT_2P\text{Te}_2$ ($M = \text{Cu, Zn}$; $T = \text{Ti, Zr, Hf}$)で見られる. 金属原子Mは省略してあるが(f)に示した四面体空隙に挿入される.(c-f) R格子およびP格子における八面体空隙, 四面体空隙. 丸印は空隙位置を表す. ●は実際に金属原子が挿入され, ○は空隙位置であるが金属原子は挿入されない.

重金属元素は高価数をとりやすく, 電池材料の電荷担体として用いた場合, 高エネルギー密度となることが期待される. しかし高価数であるがために周囲のアニオンとの相互作用が強く, イオン伝導度はきわめて低くなる. 近年, 高エネルギー密度材料を目指し, このような多価イオン伝導体の研究が盛んに行われているが, 主にイオン性の高い化合物を対象として研究が行われている. 一方, $T_2P\text{Te}_2$ は構成元素からも分かるとおり共有結合性が強い層状化合物であり, 低温で重金属イオンを拡散可能な同物質のインターカレーション機構の解明は, 学術的な観点のみならず, 今後, 固体電池の低温動作化や効率化などにも新しい展開をもたらすことが期待される.

$T_2P\text{Te}_2$ の最大の特徴は, 結晶構造内に複数種のアニオンを含む複合アニオン化合物である点である. このような構造上の特徴と, それに由来する電子状

態が, $T_2P\text{Te}_2$ の特異的なインターカレーションを可能にしていると考えられるが, 詳細な機構は未解明である. そこで本研究では, $T_2P\text{Te}_2$ における特異なインターカレーション挙動の機構の解明を目指し, $T_2P\text{Te}_2$ 類縁新規層状複合アニオン化合物の探索およびインターカレーションについて調べた.

2. 実験方法

$T_2P\text{Te}_2$ 類縁新規層状複合アニオン化合物の探索は下記3パターンの組成に対して行った. ① $T_2P\text{Te}_2$ ($T = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ru, Ir, Pd, Ag}$), ② $T_2\text{AsTe}_2$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Mn, Hf, Nb, Ta, Mo, Ru}$), ③その他 ($\text{Ti}_2\text{STe}_2, \text{Ti}_2\text{SeTe}_2, \text{Ti}_2\text{PSe}_2, \text{Mo}_2\text{PSe}_2, \text{V}_2\text{GeTe}_2$). これらの合成はすべて固相反応法によって行った. 組成比どおりの金属単体原料をAr雰囲気グローブボックス中で秤量, 混合し, ペレット化したものを石英管に真空封入した. これを800°C~1100°Cで24~96時間焼成した. 試料評価にはX線回折(XRD)を用いた.

上記新物質探索において合成に成功した新物質 Hf_2PTe_2 に対しては, エネルギー分散型X線分光法(EDX)によって元素分析を行った. Hf_2PTe_2 に対するインターカレーション反応は, Mg, Ca, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Si, Ge, Snの各元素に対して行った. Ar雰囲気グローブボックス中で Hf_2PTe_2 および上記金属単体を1:1のモル比で秤量, 混合し, 石英管に真空封入したものを100°C~400°Cの温度で48時間焼成した.

結晶構造および挿入金属原子の占有位置を明らかにするため $\text{Hf}_2\text{PTe}_2, \text{Zn}_x\text{Hf}_2\text{PTe}_2, \text{Mn}_x\text{Hf}_2\text{PTe}_2$ に対しSPring-8 BL02B2において波長0.40130 Åで室温粉末XRD測定を行った. 得られたデータを元にJANA2006 Programを用いてRietveld法による粉末結晶構造解析を行った.

構造パラメータの類似性が高い Hf_2PTe_2 および Zr_2PTe_2 の電子状態を比較すべく, Wien2K programを使用した第一原理計算を行った. 計算には $40 \times 40 \times 40$ のk点を用い, マフィンティン球はZr: 2.5 Bohr, Hf: 2.5 Bohr, P: 2.22 Bohr, Te: 2.5 Bohrとした.

3. 結果

3.1. $T_2P\text{Te}_2$ 類縁新物質の探索

①~③で合成を試みた試料について, それぞれ

XRD 測定を行った結果、ほぼ全ての試料において $T\text{Te}_2$ や $T\text{Te}$ などの既知二元系化合物が生成し、目的とする複合アニオン化合物は得られなかった。しかし①のうち Hf_2PTe_2 を目的組成とした試料では、少量の HfTe_2 に加えて同定できない多数の未知ピークが XRD パターンに見られた。合成条件によって未知ピークの割合が変化するため、条件の最適化を行った結果、 850°C で 72 時間焼成した場合、未知ピークの割合が最大となることがわかった。 HfTe_2 を全く含まない試料を得ることは出来なかったが、EDX による元素分析を行った結果、 $\text{Hf}:\text{P}:\text{Te}=2:1:2$ の組成を持つ物質が大部分を占めていたことから、目的組成をもつ新物質 Hf_2PTe_2 が得られたと考えられる。

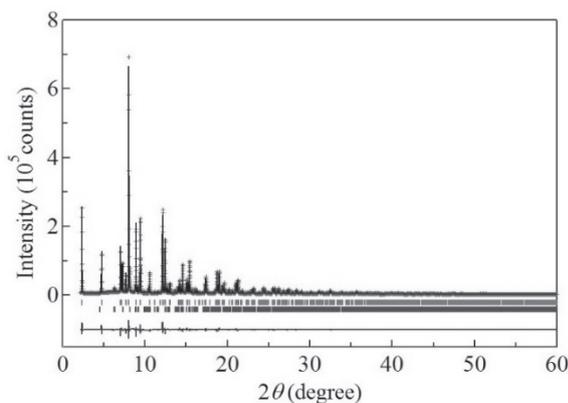


図2. Hf_2PTe_2 の放射光粉末 XRD パターン。

赤点: 実測データ, 黒線: フィッティングデータ, 青線: 残差, Tick は上から順に Hf_2PTe_2 , HfTe_2 のブラッグ反射位置を示す。

表 1. Hf_2PTe_2 の構造パラメータ。

	g	x	y	z	$100U_{\text{iso}}$
Hf	1	1/3	2/3	0.049110(14)	0.645(10)
P	1	0	0	0	0.523(15)
Te	1	2/3	1/3	0.11230(2)	0.28(7)

Hf_2PTe_2 由来の回折ピークは、三方晶系 Rhombohedral 格子 (R 格子) で指数付けすることができ、格子定数は $a=3.79640(2)\text{ \AA}$, $c=29.1541(2)\text{ \AA}$ であった。これらの値は既存の Ti_2PTe_2 [$a=3.6393(2)\text{ \AA}$, $c=28.4853(12)\text{ \AA}$] および Zr_2PTe_2 [$a=3.8142(3)\text{ \AA}$, $c=29.1813(18)\text{ \AA}$] と非常に近い値であることから、これらの層状複合アニオン化合物と同様の結晶構造を有していることが予想される。そこで放射光粉末 XRD を用いて Hf_2PTe_2 の結晶構造解析を行った。既知物質

Ti_2PTe_2 の構造をモデルとした Rietveld 解析の結果、図 2 のように XRD パターンはよくフィットされ、信頼度を示す R 因子は $R_{\text{wp}}=5.16\%$, $R_p=3.77\%$ と非常に良好な値を示した。このことから新物質 Hf_2PTe_2 が従来の Ti_2PTe_2 , Zr_2PTe_2 と同構造を有することが明らかとなった。構造パラメータは表 1 に示したとおりで、試料中の体積分率は Hf_2PTe_2 が $88.81(7)\%$, HfTe_2 が $11.19(8)\%$ であった。

3.2. Hf_2PTe_2 に対するインターカレーション

新物質 Hf_2PTe_2 の合成に成功したので、同物質に対するインターカレーション反応を試み、反応の元素選択性を調べた。なおこの実験には構造解析用の試料とは別バッチを用いており、 HfTe_2 の割合は構造解析に用いた試料よりも少ないものの、僅かに HfO_2 由来の回折ピークも XRD パターンに見られた。これは合成時に一部が石英管と反応してしまったためと考えられる。様々な金属のインターカレーションを試みた結果、ほとんどの元素については、反応前後で XRD パターンに変化が見られなかったが、 Cu , Zn , Cd , Mg , Mn は反応後に XRD パターンの変化が見られた。これらの元素のうち、 Cu , Zn , Cd は Ti_2PTe_2 に対しても挿入可能な元素である。一方 Mg , Mn については、 Hf_2PTe_2 に対してのみ挿入が見られた元素である。

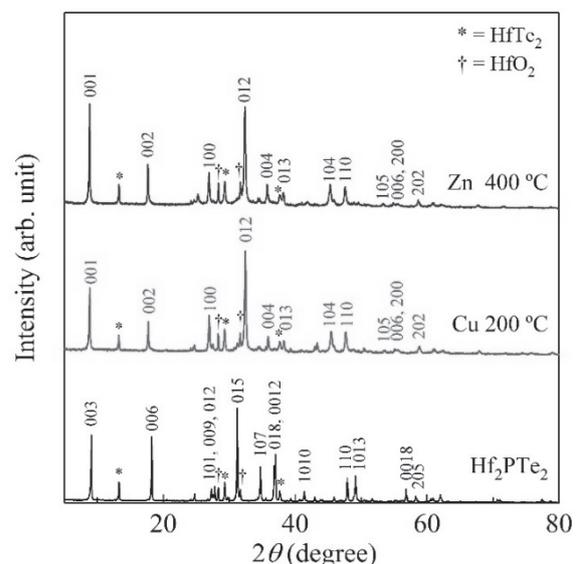


図3. Hf_2PTe_2 およびインターカレーション後の XRD。

インターカレーションによって積層パターンの変化が生じる。空間群が母体の $R\text{-}3m$ (R 格子) から $P\text{-}3m1$ (P 格子) へと変化し、 c 軸長が約 $1/3$ になった。

まず類縁物質 $T_2\text{PTe}_2$ と共通して挿入が可能な元素のうち、Cu および Zn の結果について述べる。図 3 に示したように、Cu, Zn では反応後の XRD パターンに変化が見られた。回折ピークは三方晶系で指数付けできたが、母体の R 格子ではなく Primitive 格子 (P 格子) へと変化していた。インターカレーションによる R 格子から P 格子への変化は $T_2\text{PTe}_2$ でも見られ、層間への金属原子挿入に伴い $T_2\text{PTe}_2$ 層の積層パターンが変化することに由来する[図 1(b)]。よって Hf_2PTe_2 でも金属原子が層間に挿入され、同様の積層パターン変化が生じたものと考えられる。

次に Cd, Mg, Mn の結果を示す。図 4 に示したように、これらの金属の場合、反応後の XRD パターンにはピークシフトが見られたが、 P 格子への変形は伴わず、 Hf_2PTe_2 と同様の R 格子で指数付けすることができた。これは Zn, Cu の場合とは異なり、積層パターンの変化を伴わずに、母体の Hf_2PTe_2 の結晶構造を保持したままインターカレーションが進行したことを意味する。

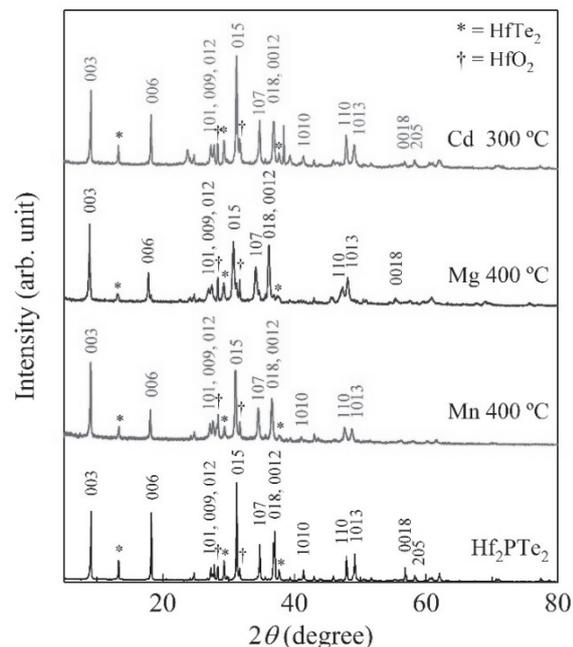


図 4. Hf_2PTe_2 およびインターカレーション後の XRD.

インターカレーションによって積層パターンは変化せず、空間群は母体と同じ $R-3m$ (R 格子) のままである。

3.3. インターカレーションの元素選択性

$T_2\text{PTe}_2$ および Hf_2PTe_2 のインターカレーションにおける元素選択性について図 5 にまとめた。 Hf_2PTe_2 に

おいて層間に挿入可能であった Cu, Zn, Cd, Mg, Mn のうち、Cu, Zn, Cd は $T_2\text{PTe}_2$ と共通するが、Mg, Mn は Hf_2PTe_2 でのみ挿入が可能である。テルル化合物中において四面体配位を好む元素を図 5 中に着色で示したが、 $T_2\text{PTe}_2$ で挿入された Cu, Zn, Cd はいずれも Te と四面体配位を好む元素である。このため四面体配位の安定性が元素選択性に密接に関連していることがこれまで指摘されていた。本研究で発見され、 $T_2\text{PTe}_2$ と同構造を有する Hf_2PTe_2 において、上述 3 元素に加えて同様に四面体配位を好む Mg, Mn が選択的に挿入されたことは、四面体配位の安定性が元素選択性と密接に関連することを示唆する。

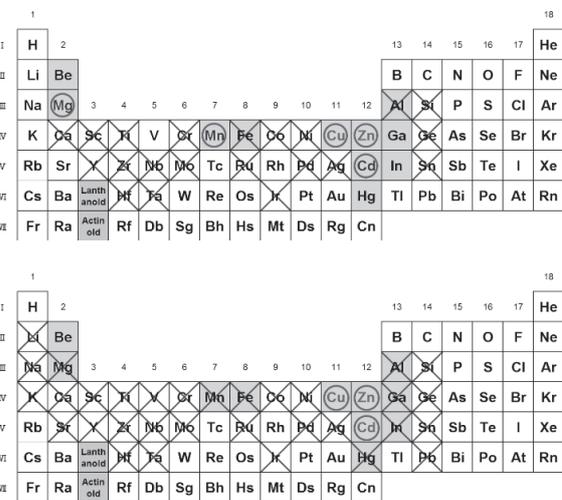


図 5. インターカレーションの元素選択性。

上段は本研究で発見された Hf_2PTe_2 の元素選択性。下段は $T_2\text{PTe}_2$ ($T = \text{Ti, Zr}$) が示す元素選択性。図中○印は挿入に成功した元素を示す。×印は挿入できなかった元素を示す。元素名の背景に着色がある元素は Te と四面体配位を好む元素を表す。

$T_2\text{PTe}_2$ では金属原子を取込む際に必ず R 格子から P 格子への変形、つまり積層パターンの変化を伴う。このため、 P 格子の電子状態や構造安定性が、金属原子の選択的挿入に必須の条件であると考えられていた。一方、 $T_2\text{PTe}_2$ と同構造を有する Hf_2PTe_2 では Cu, Zn と反応させた場合は、 $T_2\text{PTe}_2$ と同様に P 格子への構造変化を伴う。しかし Cd, Mg, Mn と反応させた場合、 R 格子を保持したまま金属原子の挿入が行われており、 R 格子から P 格子への格子変形は必ずしも必要ではないという重要な知見が得られた。

3.4. 挿入金属原子の配位環境

R 格子および P 格子はいずれも層間に八面体空隙

と四面体空隙の両方を有し、挿入される金属原子は八面体空隙と四面体空隙のいずれかを占めると考えられる[図1(c)-(f)]. $T_2\text{PTE}_2$ はいずれの挿入元素に対しても P 格子への変形を伴うが、構造解析から挿入金属原子は常に四面体空隙を占有することが分かっている。このことは、挿入可能な各元素が四面体配位を好む元素であるという事実とよく整合する。

Hf_2PTE_2 においても、 P 格子への変形を生じた Zn , Cu については $T_2\text{PTE}_2$ と同様に四面体空隙を占有しているものと予想されるが、 R 格子を保持した Cd , Mn , Mg については四面体、八面体空隙のいずれを占有するか興味を持たれる。そこで Hf_2PTE_2 において挿入された金属原子の原子位置を明らかにすべく、挿入反応後に P 格子となった $\text{Zn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$, R 格子を保持した $\text{Mn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ について結晶構造解析を行った。

まず Hf_2PTE_2 と Zn を 400°C で 96 時間反応させた $\text{Zn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ を用いて放射光 XRD パターンを測定した。回折ピークの大部分は $\text{Zn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ [P 格子, 格子定数: $a = 3.82530(8) \text{ \AA}$, $c = 10.0497(4) \text{ \AA}$] にアサインできたが、母体に含まれていた HfTe_2 , HfO_2 , および反応によって生じた ZnTe の回折ピークも見られた。そこでこれらの相も含めた 4 相で Rietveld 解析を行った。

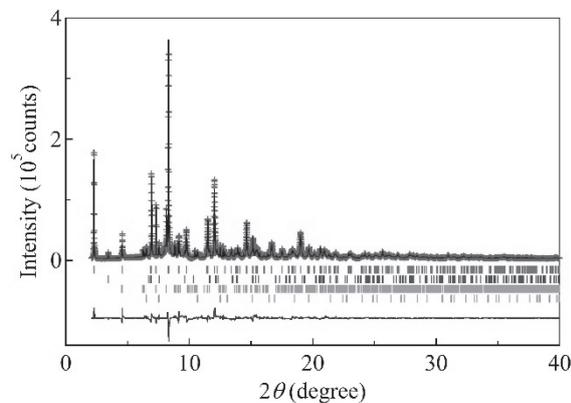


図6. $\text{Zn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ の放射光粉末 XRD パターン。

赤点: 実測データ, 黒線: フィッティングデータ, 青線: 残差, Tick は上から順に Hf_2PTE_2 , HfTe_2 , HfO_2 , ZnTe のブラッグ反射位置を示す。

表2. $\text{Zn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ の構造パラメータ。

	g	x	y	z	$100U_{\text{iso}}$
Hf	1	1/3	2/3	0.13424(18)	0.25(2)
P	1	0	0	0	1
Te	1	1/3	2/3	0.6751(2)	0.84(7)
Zn	0.110(6)	1/3	2/3	0.405(5)	1

既知の $M_xT_2\text{PTE}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, T = \text{Ti}, \text{Zr}$) と同様に、 Zn が四面体空隙を占有していると仮定した場合、および八面体空隙を占有している場合のそれぞれに対して Rietveld 解析を行った。その結果、前者は図6に示すように良好なフィッティングが得られ、主相である $\text{Zn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ に対する R 因子は、 $R_{\text{wp}} = 9.41\%$, $R_p = 6.57\%$ と比較的良好な値を示した。一方、後者は前者よりもフィッティングが悪く、かつ Zn の占有率が有意な値に収束しなかった。このことから Zn は $\text{Zn}_xT_2\text{PTE}_2$ の場合と同様に P 格子の四面体空隙を占有すると考えられる。構造解析の結果得られた構造パラメータを表2に示す。 Zn の占有率は $0.110(6)$ であったことから、サイトの多重度を考慮すると組成は $\text{Zn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ であることが分かった。

次に $\text{Mn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ の構造解析結果について述べる。 Mn の場合も Zn と同様に Hf_2PTE_2 と Mn を 400°C で 96 時間反応させた試料を用いて放射光 XRD パターンを測定した。回折ピークの大部分は $\text{Mn}_x\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ [R 格子, 格子定数: $a = 3.82190(6) \text{ \AA}$, $c = 29.4747(8) \text{ \AA}$] にアサインできたが、母体に含まれていた HfTe_2 , HfO_2 , および反応によって生じた MnTe の回折ピークも見られたため、上記4相による Rietveld 解析を行った。

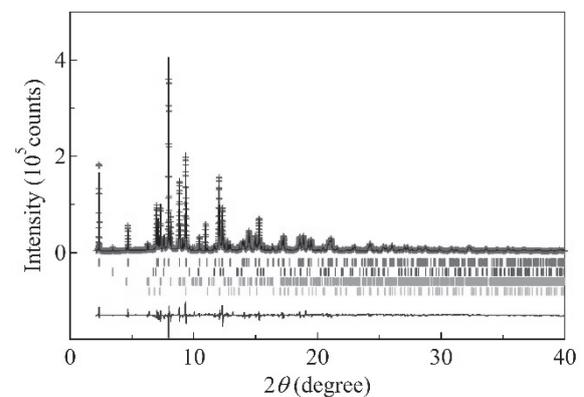


図7. $\text{Mn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ の放射光粉末 XRD パターン。

赤点: 実測データ, 黒線: フィッティングデータ, 青線: 残差, Tick は上から順に Hf_2PTE_2 , HfTe_2 , HfO_2 , MnTe のブラッグ反射位置を示す。

表3. $\text{Mn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTE}_2$ の構造パラメータ。

	g	x	y	z	$100U_{\text{iso}}$
Hf	1	1/3	2/3	0.04675(4)	0.252(18)
P	1	0	0	0	0.4(2)
Te	1	2/3	1/3	0.11007(7)	0.37(4)
Mn	0.217(9)	1/3	2/3	1/6	1

Mn はインターカレーション後も R 格子を保持したが、 R 格子も P 格子と同様に四面体、八面体の空隙を有する。そこで Zn の場合と同様に、Mn 原子が R 格子の四面体空隙を占有する場合、および八面体空隙を占有する場合を仮定してそれぞれ Rietveld 解析を行った。その結果、前者はフィッティングが悪く、かつ Mn の占有率が有意な値に収束しなかった。一方、後者は図 7 に示すように比較的良好なフィッティングが得られ、主相である $Mn_xHf_2PTe_2$ に対する R 因子は、 $R_{wp} = 15.30\%$ 、 $R_p = 7.07\%$ とまずまずの値を示した。このことから Mn は四面体配位を好むにもかかわらず、 R 格子中の八面体空隙を占有していると考えられる。構造解析の結果得られた構造パラメータを表 3 に示す。Mn の占有率は 0.217(9)であったことから、サイトの多重度を考慮すると組成は Zn の場合と同様に $Mn_{0.22}Hf_2PTe_2$ であることが分かった。

R 格子、 P 格子にはそれぞれ四面体、八面体空隙が層間に存在する。既存の T_2PTe_2 や本研究で得られた Hf_2PTe_2 の結果を総合して考えると、 P 格子の場合、八面体空隙を占有した例はなく、四面体空隙が八面体空隙よりも金属原子の占有位置として安定であることがわかる。

一方 R 格子の場合、 T_2PTe_2 は挿入例がないものの、 Hf_2PTe_2 では八面体サイトを占有した。 R 格子における金属原子占有位置の安定性を評価するために、Mn が四面体空隙のみ、八面体空隙のみを占有した場合のいずれが安定であるか、第一原理計算によって調べたところ、八面体空隙を占有する方がエネルギー的に安定であることが分かった。なお計算コストの都合上、組成を $Mn_{1.0}Hf_2PTe_2$ として計算を行ったが、挿入量が少ない $Mn_xHf_2PTe_2$ でも同様であると考えられる。以上のように R 格子の場合、挿入金属原子が四面体空隙の場合よりも八面体空隙を占有する場合の方が安定であることが分かった。

上述の R 格子における八面体空隙の安定性は類縁化合物でも見られる。 T_2PTe_2 や Hf_2PTe_2 のようなインターカレーションに対する元素選択性はないが、 T_2PTe_2 や Hf_2PTe_2 と同構造 (R 格子) を有する類縁化合物 Ta_2CS_2 では、四面体配位を好む Fe、八面体配位を好む Co いずれを層間に挿入した場合も、 Hf_2PTe_2 と同様に R 格子を保持したまま層間の八面体サイトを挿入金属原子が占有する⁹⁾。

3.5. インターカレーションの温度依存性

T_2PTe_2 は高い元素選択性の他に、非常に低温かつ固相で反応が進行する点がユニークである。Zn の場合を例にとると、 $T=Ti$ の場合、 100°C で挿入反応が始まり、 200°C で反応は十分に進行し飽和する⁸⁾。 $T=Zr$ の場合も同様であるが、取込みの開始温度が 150°C 、飽和する温度は 250°C と異なる⁸⁾。そこで Hf_2PTe_2 においてもインターカレーションの反応温度依存性を調べた。

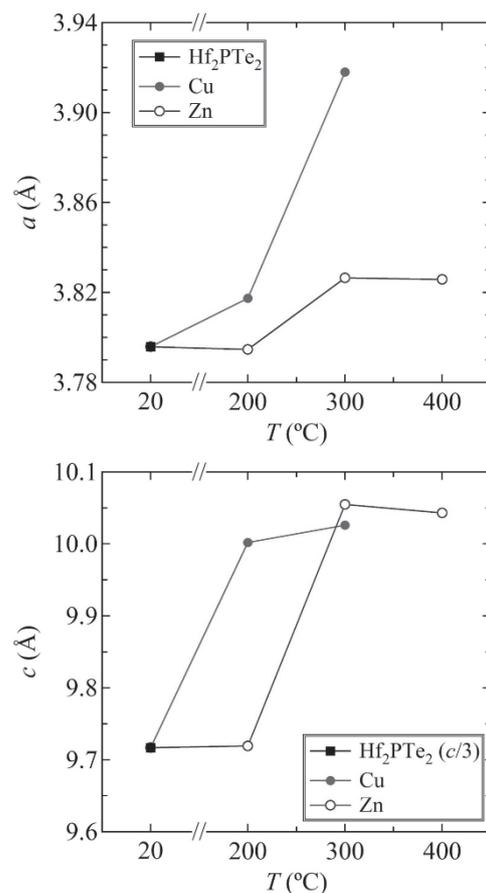


図 8. Cu, Zn における a 軸長(上), c 軸長(下)の反応温度依存性。層間に金属原子が挿入されると a 軸, c 軸ともに伸長する。この傾向は T_2PTe_2 ($T=Ti, Zr$) と同様である。

図 8 に示すように Hf_2PTe_2 では、Cu の場合は 200°C 、Zn の場合は 300°C から格子定数の変化が見られ、これらの温度からインターカレーション反応が進行することが分かった。 c 軸長は Cu, Zn いずれの場合も反応温度の上昇によって飽和する傾向を示した。このことはいずれも反応が十分に進行し、挿入可能な最大量まで層間に金属原子が取り込まれたことを意味する。Zn の場合、 400°C で反応させた際に $Zn_{0.22}Hf_2PTe_2$

が得られると構造解析の結果(3.4 参照)から分かっている。300°C以上では格子定数の増大が飽和していることから、400°Cで反応させて得られる $\text{Zn}_{0.22}\text{Hf}_2\text{PTe}_2$ が概ね挿入可能な最大量のZnを層間に取り込んだ組成と考えられる。なお、構造解析等から Ti_2PTe_2 , Zr_2PTe_2 の場合は $\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{PTe}_2$, $\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_2\text{PTe}_2$ が得られることが分かっており、 Ti_2PTe_2 , Zr_2PTe_2 へのZnの挿入量上限は Hf_2PTe_2 よりも大幅に多い⁽⁸⁾。

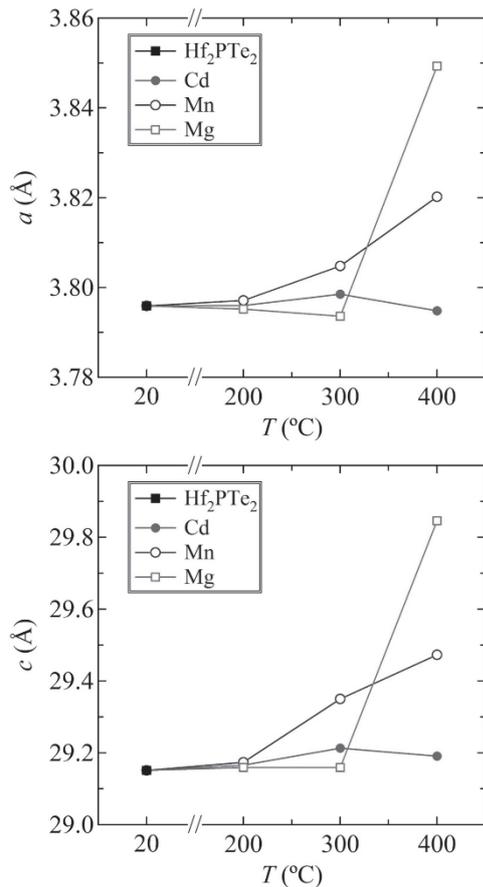


図9. Cd, Mg, Mn における a 軸長, c 軸長(下)の反応温度依存性。層間に金属原子が挿入されると a 軸, c 軸ともに伸長する。Zn, Cu の場合と比べると、今回の実験で得られた最大の a 軸長は $\text{Cu} > \text{Mg} > \text{Mn} = \text{Zn} > \text{Cd}$ となり、Cd の挿入量が少ないことが示唆される。

次に Cd, Mn, Mg の場合についてもインターカレーションの反応温度依存性を調べた。格子定数は図 9 に示したように、Cd および Mn では 300°C, Mg は 400°C から a 軸, c 軸双方の伸長が見られた。よってこれらの温度がインターカレーション反応の開始する温度と考えられる。反応温度の上昇によって c 軸長は単調に増加しており、この傾向は飽和傾向を示す Cu, Zn の場合と対照的である。このことは Cu, Zn の層間への取り込まれやすさ、あるいは R 格子に比べて積

層パターンの変化した P 格子の方が高いイオン拡散性を有していることを示唆している。

Hf_2PTe_2 に挿入された Cd, Mg, Mn がそれぞれ 2 価イオンであると仮定した場合、イオン半径は、0.95 Å, 0.72 Å, 0.67 Å である。挿入量が同等であれば、 c 軸長の伸長はイオン半径に概ね比例するはずである。しかし 400°C の場合で比較すると、 c 軸長は $\text{Mg} > \text{Mn} > \text{Cd}$ であることから、イオン半径差を考慮すると挿入量は $\text{Mg} > \text{Mn} \gg \text{Cd}$ となり、Cd の挿入量は少ないと考えられる。 T_2PTe_2 と異なり、 Hf_2PTe_2 では Cd 挿入に伴う R 格子から P 格子への構造変化が生じなかった。これは T_2PTe_2 と比べ、 Hf_2PTe_2 における Cd 挿入量がきわめて少ないことと関係しているのかもしれない。

3.6. Hf_2PTe_2 と Zr_2PTe_2 の比較

Hf は Ti, Zr と同族元素であり、とくに Zr とはイオン半径もきわめて近い。実際に Hf_2PTe_2 の格子定数は Zr_2PTe_2 とほぼ同じである。また構造解析の結果から見積もられる層間の空隙サイズなども同様であるため、構造の観点からは Zr_2PTe_2 と Hf_2PTe_2 は非常によく似ている。しかし両者で見られる元素選択性や反応温度は異なっており、構造からその違いを説明することは困難である。そこで両者の電子状態に着目した。Zr が $4d$ 元素であるのに対し、Hf は $5d$ 元素であるため Hf の方が d 軌道のエネルギー準位が浅く、さらに軌道も広がっている。これらの違いが全体の電子構造に違いをもたらし、インターカレーションの元素選択性や反応温度に影響を与えている可能性があると考え、両者の電子状態について、第一原理計算を行った。

図 10(a)は両者の電子状態密度 (DOS) を比較したものである。構造の類似性から予測されるように DOS の形状は両者ともによく似ているが、 Zr_2PTe_2 と比べ Hf_2PTe_2 の方は、 $E > 0$ eV の領域はより高エネルギー側に、 $E < 0$ eV の領域は低エネルギー側にシフトしている。図 10(b)に示すように、 Hf_2PTe_2 において $E > 0$ eV には主に Hf が、 $E < 0$ eV には主に Te が寄与している。よって Hf_2PTe_2 で見られた DOS のシフトは、Zr-Te よりも Hf-Te の混成が強いことに起因する Te 由来軌道の安定化、および Hf 由来軌道の不安定化によると考えられる。 Zr_2PTe_2 および Hf_2PTe_2 において層間空隙は Te 原子に囲まれている。そのため、この Te 由

来の軌道が安定化され、より深い準位を形成することが両者のインターカレーションにおける異なる挙動に関わっているのではないかと考えられる。

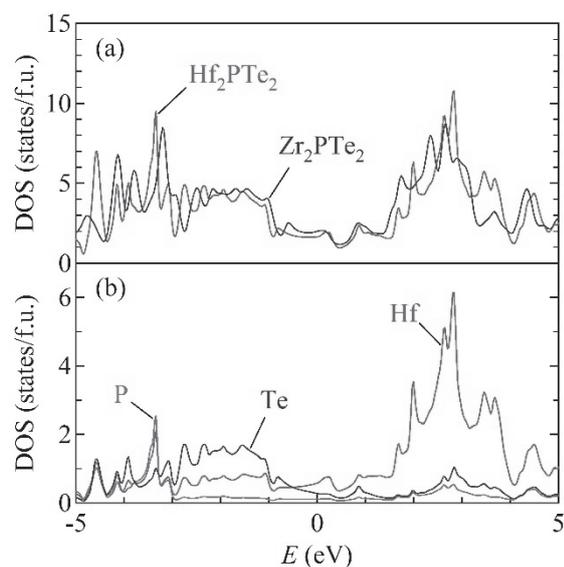


図 10. Hf_2PTe_2 および Zr_2PTe_2 の電子状態密度(DOS).

(a) Total DOS. Hf, Zr いずれの場合も $E = 0.5$ eV 付近に擬ギャップが存在し、リジッドバンドを仮定すると、金属原子挿入による電子ドープによって安定化されることがわかる。(b) Hf_2PTe_2 における元素ごとの DOS. 各元素の形状から、いずれの領域においても Hf, P, Te がよく混成していることが分かるが、 -5 eV $< E < -3$ eV は P が、 -3 eV $< E < 0$ eV は Te が、 0 eV $< E < 5$ eV は Hf が大きく寄与している。

4. 結論

本研究では層状複合アニオン化合物の物質探索およびインターカレーションを行った。その結果、新物質 Hf_2PTe_2 の合成に成功し、同物質が従来の $T_2\text{PTe}_2$ ($T = \text{Ti}, \text{Zr}$) と同じ結晶構造を有することを明らかにした。 Hf_2PTe_2 に対するインターカレーションについて調べたところ、同物質は $T_2\text{PTe}_2$ と同様に高い元素選択性を有し、Cu, Zn, Cd, Mg, Mn のみを層間に挿入することが可能であることを見出した。

既知物質 $T_2\text{PTe}_2$ と比較すると、次に述べるような様々な相違点が見出された。① Mg や Mn も挿入可能である、② R 格子を保持したままでも金属原子の挿入が可能である、③ 反応温度はやや高くなる。

これらの結果から、必ずしも R 格子から P 格子への積層変化は必要としないこと、 R 格子の場合は八面体空隙を金属原子が占有することなどが新たに分かった。今後これらの知見を元に、 $T_2\text{PTe}_2$, Hf_2PTe_2 およ

び類縁化合物についてさらに研究を進めることで、 $T_2\text{PTe}_2$ および Hf_2PTe_2 が示す特異なインターカレーション機構の解明が期待される。

5. 参考文献

- (1) S. M. Whittingham, *Intercalation Chemistry*. Elsevier (2012).
- (2) W. Müller-Warmuth & R. Schöllhorn, *Progress in intercalation research* (Vol. 17). Springer Science & Business Media (2012).
- (3) M. S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, Vol. 192, No. 4244 (1976) 1126-1127.
- (4) S. Yamanaka, K. I. Hotehama & H. Kawaji, Superconductivity at 25.5 K in electron-doped layered hafnium nitride. *Nature*, Vol. 392, No. 6676 (1998) 580-582.
- (5) T. Yajima, Titanium Pnictide Oxide Superconductors. *Condensed Matter*, Vol. 2, No. 1 (2017) 4.
- (6) H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli & K. R. Poeppelmeier, Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nature communications*, Vol. 9, No. 1 (2018) 772.
- (7) H. Kageyama, T. Yajima, Y. Tsujimoto, T. Yamamoto, C. Tassel & Y. Kobayashi, Exploring Structures and Properties through Anion Chemistry, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 92, No. 8 (2019) 1349-1357.
- (8) T. Yajima, M. Koshiko, Y. Zhang, T. Oguchi, W. Yu, D. Kato, Y. Kobayashi, Y. Orikasa, T. Yamamoto, Y. Uchimoto, M. A. Green & H. Kageyama, Selective and low temperature transition metal intercalation in layered tellurides. *Nature communications*, Vol. 7, (2016) 13809.
- (9) H. Boller & R. Sobczak, Einlagerungsphasen vom Typ $\text{Me}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$. *Monatshefte für Chemie*, Vol. 102 (1971) 1226-1233.