

令和元年6月14日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02267

研究課題名(和文) 層状無機化合物における金属の選択的インターカレーションの化学

研究課題名(英文) Selective Intercalation Chemistry of Layered Inorganic Compounds

研究代表者

陰山 洋 (Hiroshi, Kageyama)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：40302640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、層状物質 $Ti_2PTe_2$ においてCdなど四面体配位を好む金属のみ選択的、かつ低温、固相で挿入されるという新奇現象の発見をうけ、Zr置換した $Zr_2PTe_2$ について同様の実験を行なったところ、 $Ti_2PTe_2$ とほぼ同様の傾向、すなわち、Zn, Cu, Cdのみの選択的金属が明らかになった。つまり、異常なインターカレーション現象は同構造をもつ物質に一般的になりたつことが明らかになった。これらの性質の鍵になるのはTi, ZrがP3個、Te3個によって配位されたこと(複合アニオン配位)が明らかになった。この知見を利用して、酸化物における低温アニオン交換反応の促進にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機層状化合物は、様々なイオン、分子の脱挿入が可能なことから莫大な研究があるが、層状構造ゆえ元素選択性がないというのが常識であった。しかし、本研究により、世界に先駆けて元素選択性のある金属吸収を100度程度の低温かつ固相で起こすことに成功し、さらに適当な物質を選ぶことによって、吸収したい(させたくない)金属を選別できることを実験的、かつ理論的に示すことに成功した。この技術は、環境問題、あるいは資源問題を解決する新しい方法論を提供するものであり、複合アニオン化合物ならではの新しい機能である。関連論文がネイチャーコミュニケーションに出版され、テレビで報道されるなど社会的な注目も集めた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have discovered a novel phenomenon in which only the metal that selects tetrahedral coordination such as Cd is selected for the layered substance  $Ti_2PTe_2$  selectively and at low temperature in the solid phase, and a similar experiment is performed for the Zr-substituted  $Zr_2PTe_2$ . The same tendency as  $Ti_2PTe_2$ , that is, selective metals of only Zn, Cu and Cd were revealed. In general, anomalous intercalation phenomenon becomes common to substances with the same structure, and the key to these properties is that Ti and Zr is coordinated by P3 and Te3 anions (mixed-anion coordination) was revealed. We also succeeded in promoting the low temperature anion exchange reaction in oxides using this finding.

研究分野：無機固体化学

キーワード：機能材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

グラファイトや LDH を始めとする無機層状化合物は、様々なイオン、分子の脱挿入が可能なことから莫大な数の研究がある。しかしながら、層状構造ゆえ元素選択性に乏しいというのが常識であり、電池材料や超伝導などの研究が中心であった。しかし、代表者らは本研究に先立ち、層状テルル化物  $Ti_2PTe_2$  において超伝導探索実験を行っていたところ、Cd など四面体配位を好む金属のみが「選択的」かつ「低温」「固相」で挿入されるという新奇現象を発見した。この偶然の発見が本申請のきっかけになっている。

### 2. 研究の目的

層状テルル化物  $Ti_2PTe_2$  において、Cd など四面体配位を好む金属のみが「選択的」「低温」「固相」で脱挿入されるという偶然の現象の発見を受けて、本研究では、実験と理論の両面からこの特異な挿入反応の起源・機構を解明するとともに、組成、構造、キャリア数などにより選択性の向上と制御を試み、これにより層状化合物の選択的インターカレーション化学の基礎学理を構築し、将来の新しい元素分離へと繋がる基盤技術を創出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、「合成(陰山) - 構造(山本) - 理論(小口) - イオニクス(松井) - 分析(伊藤)」を有機的に機能させて研究を進めた。実験と理論の両面から、層状無機化合物の特異な挿入反応の起源・機構を解明、元素選択性の制御とそれを可能にする新規物質の合成、固相による混合金属分離法の開発を行った。

### 4. 研究成果

Ti サイトを Zr に置換した  $Zr_2PTe_2$  について同様の実験を行なったところ  $Ti_2PTe_2$  とほぼ同様の傾向、すなわち、Zn, Cu, Cd のみが選択的な金属吸収されることが明らかになった。 $Ti_2PTe_2$  では、Fe, Mn が非常に過酷な条件下では若干反応することがわかっていたが、 $Zr_2PTe_2$  ではそのような反応は起こらなかった。この結果より、異常なインターカレーション現象は同構造をもつ物質に一般的になりつつことが明らかになった。また、Zr, Ti では反応温度が大きく異なることも明らかになった。この性質は適当な物質を選ぶことによって、吸収したい(させたくない)金属を選別できることを意味しており、実際の応用にとっては重要な知見である。これらの性質の鍵になるのは Ti, Zr が P 3 個、Te 3 個によって配位されているということ(複合アニオン配位)ではないかと考えている。ここで得られた知見を利用して、酸化物における低温アニオン交換反応を促進することに成功した。つまり、アニオン欠陥を意図的に導入することで反応速度および置換量を倍以上に増大させた。さらに、この知見を活かしてさらなる物質開発を行ったところ、新規層状物質  $A_2NiO_2Ag_2Se_2$  などを得ることに成功した。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計 14 件)

Takeshi Yajima, Masaki Koshiko, Yaoqing Zhang, Tamio Oguchi, Wen Yu, Daichi Kato, Yoji Kobayashi, Yuki Oriyasa, Takafumi Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto, Mark A. Green, and Hiroshi Kageyama, "Selective and Low Temperature Transition Metal Intercalation in the Layered Tellurides", *Nat. Commun.*, 査読有, 7 巻, 2016, 13809/1-8  
DOI: 10.1038/ncomms13809

Taito Murakami, Takafumi Yamamoto, Cedric Tassel, Hiroshi Takatsu, Clemens Ritter, Yoshitami Ajiro, and Hiroshi Kageyama, "HfMnSb<sub>2</sub>: Metal Ordered NiAs-type Pnictide with a Conical Spin Order", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 55 巻, 2016, 9877-9880  
DOI: 10.1002/anie.201602066

Tsukasa Futagoishi, Tomoko Aharen, Tatsuhisa Kato, Azusa Kato, Toshiyuki Ihara, Tomofumi Tada, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Hiroshi Kageyama, Yoshihiko Kanemitsu, and Yasujiro Murata, "A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 55 巻, 2017, 4261-4265  
DOI: 10.1002/anie.201701212

Fumitaka Takeiri, Kohei Aidzu, Takeshi Yajima, Toshiaki Matsui, Takafumi Yamamoto, Yoji Kobayashi, James Hester, and Hiroshi Kageyama, "Promoted Hydride/Oxide Exchange in SrTiO<sub>3</sub> by Introduction of Anion Vacancy via Aliovalent Cation Substitution", *Inorganic Chemistry*, 査読有, 56 巻, 2017, 13035-13040  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01845

Takateru Kawakami, Takafumi Yamamoto, Kanami Yata, Minoru Ishii, Yoshika, Murakawa, Nobukatsu Kazama, Yoshitaka Watanabe, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Naoki Ishimatsu, Hiroki Takahashi, Taku Okada, Takehiko Yagi, and Hiroshi Kageyama, "Effect of Fe-site Substitution on Pressure-induced Spin Transition in SrFeO<sub>2</sub>", *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, 86 巻, 2017, 124716/1-6

DOI:10.7566/JPSJ.86.124716

K. Nawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura, T. Oguchi, and M. Weinert, "Scaled effective on-site Coulomb interaction in the DFT+U method for correlated materials", Physical Review B, 査読有, 97 巻, 2018, 035117/1-7

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.035117

H. Momida, G. Bihlmayer, S. Blugel, K. Segawa, Y. Ando, and T. Oguchi, "Topological interface states in the natural heterostructure (PbSe)<sub>5</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>6</sub> with Bi<sub>2</sub>Pb defects", Physical Review B, 査読有, 97 巻, 2018, 035113/1-6

DOI:10.1103/PhysRevB.97.035113

H. Momida and T. Oguchi, "Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials: A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods", Applied Physics Express, 査読有, 11 巻, 2018, 41201

DOI: 10.7567/APEX.11.041201

Higashi Y., Itoh S.\*, Hashiguchi M., Watanabe K., Sakata S., Hirata T. and Sakaguchi I., "Hydrogen diffusion in the apatite-water system: fluorapatite parallel to the c-axis", Geochemical journal, 査読有, 51 巻, 2017, 115-122

DOI:10.2343/geochemj.2.0460

矢島 健, 小口 多美夫, 陰山 洋, 層状化合物が重金属を選択的に吸収した!、現代化学、査読無、556 巻、2017、46-49

Matsumoto Yuki, Yamamoto Takafumi, Nakano Kousuke, Takatsu Hiroshi, Murakami Taito, Hongo Kenta, Maezono Ryo, Ogino Hiraku, Song Dongjoon, Brown Craig M., Tassel Cedric, Kageyama Hiroshi, "High-Pressure Synthesis of A<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A=Sr, Ba) with a High-Spin Ni<sup>2+</sup> in Square-Planar Coordination", Angewandte Chemie International Edition, 査読有, 58 巻, 2018, 756-759

DOI: 10.1002/anie.201810161

Funada Kohei, Yamakage Ai, Yamashina Naoya, Kageyama Hiroshi, "Spin-Orbit-Coupling-Induced Type-I/type-II Dirac Nodal-Line Metal in Nonsymmorphic CaSb<sub>2</sub>", Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 88 巻, 2019, 044711-044711

DOI: 10.7566/JPSJ.88.044711

Kotaka Hiroki, Momida Hiroyoshi, Kitajou Ayuko, Okada Shigeto, Oguchi Tamio, "First Principles Study of Na Ion Battery Performance and Reaction Mechanism of Tin Sulfide as Negative Electrode", The Chemical Record, 査読有, 19 巻, 2019, 811-816

DOI: 10.1002/tcr.201800167

Umetsu R.Y., Fujiwara H., Nagai K., Nakatani Y., Kawada M., Sekiyama A., Kuroda F., Fujii H., Oguchi T., Harada Y., Miyawaki J., Suga S., "Half-metallicity of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>VAl revealed by resonant inelastic soft x-ray scattering in a magnetic field", Physical Review B, 査読有, 99 巻, 2019, 134414/1-10

DOI: 10.1103/PhysRevB.99.134414

[学会発表](計7件)

Anion Diffusion in Mixed-anionic Perovskite Systems

Hiroshi Kageyama

Nonstoichiometric Compounds VI

Santa Fe, USA

September 7, 2016

Synthesis, Reactivity and Properties of Transition-Metal Oxyhydrides and Oxynitrides

Hiroshi Kageyama

Gordon Conference on Solid State Chemistry

New London, USA

July 21, 2016

How to Use Neutron Sources to Explore Mixed-Anion Compounds

Hiroshi Kageyama

Gordon Research Conference on Neutron Scattering

Hongkong, China

August 10, 2017

Mixed is Different を目指して

陰山 洋

金属材料研究所共同利用・共同研究ワークショップ「物性物理分野における協働展開」

東北大学

November 25, 2017

複合アニオン材料の合成と新しい機能

陰山 洋  
京都アカデミアフォーラム  
丸の内  
December 18, 2017  
New Opportunities in Chemistry and Physics from Mixed-anion Compounds  
Hiroshi Kageyama  
QIES 2018  
Tenerife, Spain  
June 18, 2018  
Hydride Anions in Oxides  
Hiroshi Kageyama  
The 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials - ICEAN-2018  
Newcastles, Australia  
November 1, 2018

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：山本 隆文  
ローマ字氏名：Takafumi Yamamoto  
所属研究機関名：京都大学  
部局名：工学研究科  
職名：助教  
研究者番号(8桁)：80650639

研究分担者氏名：伊藤 正一  
ローマ字氏名：Shoichi Ito  
所属研究機関名：京都大学  
部局名：理学研究科  
職名：准教授

研究者番号 (8桁): 60397023

研究分担者氏名: 小口 多美夫

ローマ字氏名: Tamio Oguchi

所属研究機関名: 大阪大学

部局名: 産業科学研究所

職名: 教授

研究者番号 (8桁): 90253054

研究分担者氏名: 松井 敏明

ローマ字氏名: Toshiaki Matsui

所属研究機関名: 京都大学

部局名: 工学研究科

職名: 准教授

研究者番号 (8桁): 90378802

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。