

層状化合物が 重金属を選択的に吸収した！

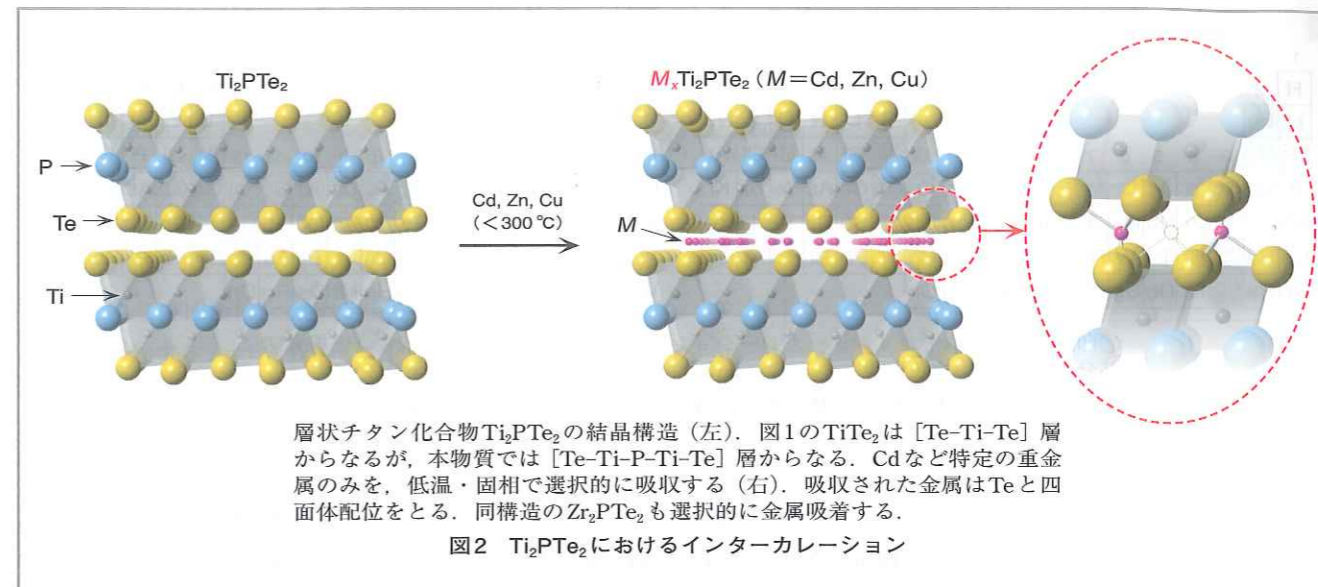
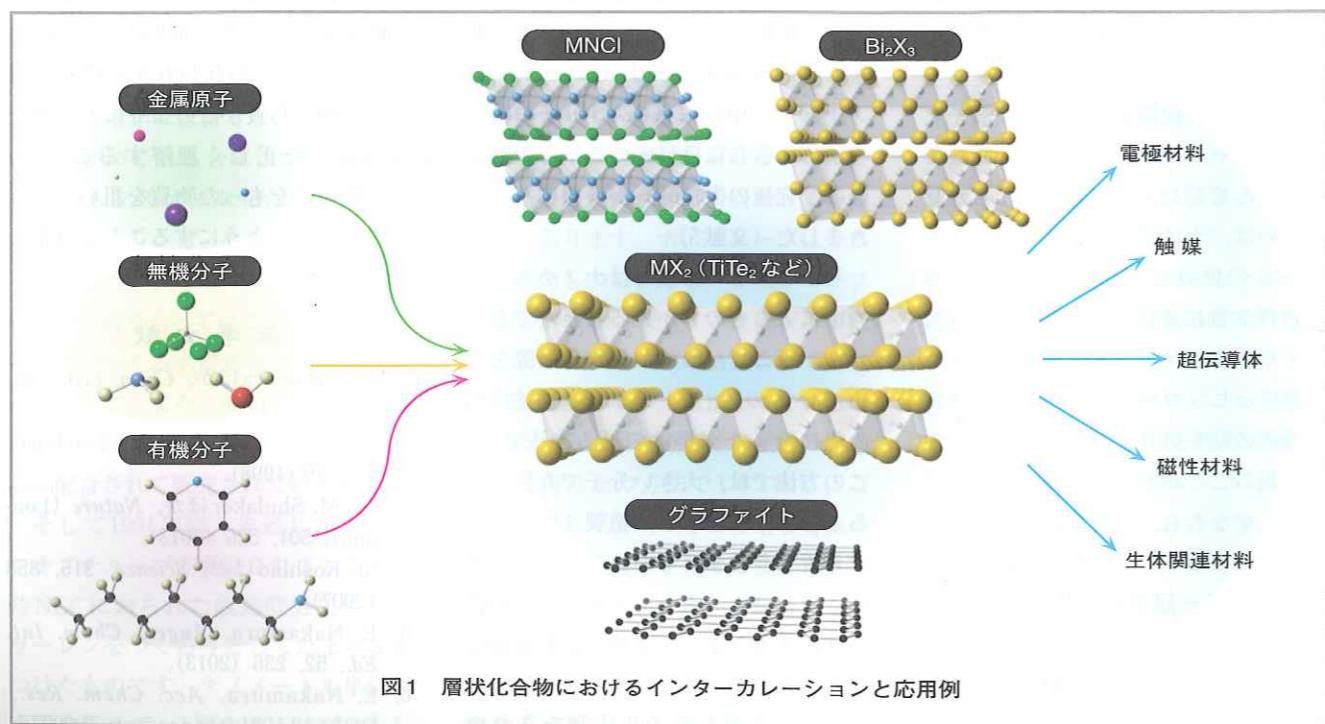
矢島 健・小口 多美夫・陰山 洋

層状化合物は、金属原子や有機分子などさまざまな物質を層間に取込ませることが可能であることから、超伝導材料、電極材料などとしての研究が盛んに行われている。挿入可能な物質の多様性は、裏を返せば元素選択性の乏しさともいえるが、最近になって特異な配位環境と電子状態をもつ層状チタン化合物が、カドミウムなどの重金属のみを選択的に取込む能力があることが発見された。

層状化合物とインターカレーション

結晶構造中に大きな空隙がある物質は金属原子を空隙中に吸収すること（インターカレーション）が可能である。たとえば、ゼオライトは各種金属原子を吸収する材料としてよく知られている。グラファイトやMX₂、MPX₃、Bi₂X₃、MnCl (M: 遷移金属, X: カルコゲン (S, Se, Te)) のような組成式で表される層状化合物（図1）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さまざまな種を取込むことができる（文献1~2）。たとえば、リチウムイオン電池に用いる電極材料は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、現在でもさまざまな方面で研究が展開



されている（文献3~4）。

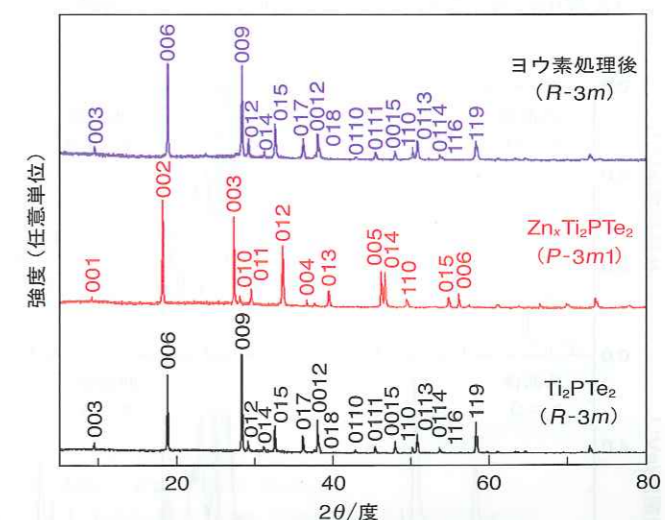
一方で、近年大きな注目を集めているのが、2種以上のアニオン種を含む複合アニオン化合物であり、超伝導、光触媒、蓄電池など各科学分野において、通常の酸化物やフッ化物、窒化物では決して現れない革新的機能が創発すると報告されている（文献5）。われわれが着目した層状チタン化合物Ti₂PTE₂は、図2に示すようにTiが2種のアニオン（PとTe）により配位された特異な局所構造をもっている。われわれの当初の目的はインターカレーションによる超伝導の発現であった。結果的にその目論見は外れたが、その過程で四配位を好む重金属のみを選択的に吸収する興味深い性質を見いだした。ここでは、同物質が示す金属吸収の高い元素選択性とその起源について紹介したい（文献6）。

Ti₂PTE₂に対する インターカレーション反応と元素選択性

先に述べたように、図1に示した物質をはじめとする一般の層状化合物では、層間の弱い（ファンデルワールス型）相互作用のため、さまざまな金属が吸収される。今回の研究で着目したTi₂PTE₂もアニオンの二重（Te-Te）層をもつことから（図2）、超伝導体の候補物質になるであろうと考え、当時（2011年）四回生の越湖将貴君の研究テーマとした。まずは、インターカレント（空隙に挿入される金属原子）として定番のアルカリ金属、アルカリ土類金属を試したが、いずれも反応は進行しなかった。次に、遷移金属や典型金属の挿入を試みたが、3カ月たってもいっように成功する気配はない。通常ならば別のテーマ（物質）に

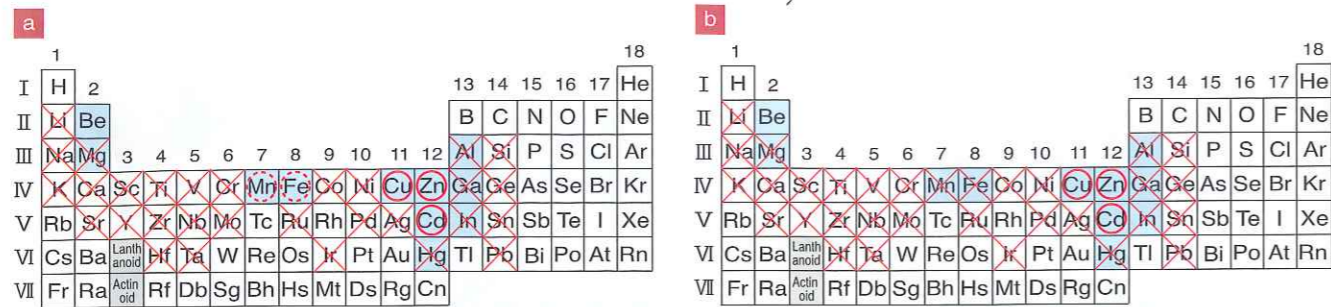
移る頃合いであるが、粘り強い性格の越湖君は諦めずに研究を続けた。結局、半年たっても超伝導の兆候すら得られず（今でも得られていない）、プロジェクトとしては完全に失敗であった。

しかし、数々の失敗の果てに気づいたことは、Ti₂PTE₂は層状構造をもつにもかかわらず、いくつかの重金属のみを選択的に吸収できるという驚くべき事実である。例として、Ti₂PTE₂粉末とZn粉末（40 mol%）の混合体を300℃、48時間で真空雰囲気（空気中でも結果は同様）にて反応させた試料のX線回折パターンを図3に示す。詳細は省略するが、積層様式の変化を伴う構造相転移が起きているこ



反応前（黒、Ti₂PTE₂）と反応後（赤、Zn_{0.4}Ti₂PTE₂）は一見似ているが、積層様式が異なるため指数（hkl）が異なることに注意されたい。Zn_{0.4}Ti₂PTE₂を室温でヨウ素処理した試料（青）はもとのパターンに戻る。

図3 Ti₂PTE₂におけるZn挿入前後の粉末X線回折パターン



○印、×印はそれぞれインターカレーションに成功、失敗した元素を表す（破線丸印は部分的に成功）。水色は現存する二元系化合物でTeと四面体配位する元素を表す。

図4 (a) Ti_2PTe_2 と (b) Zr_2PTe_2 に対するインターカレーションの結果

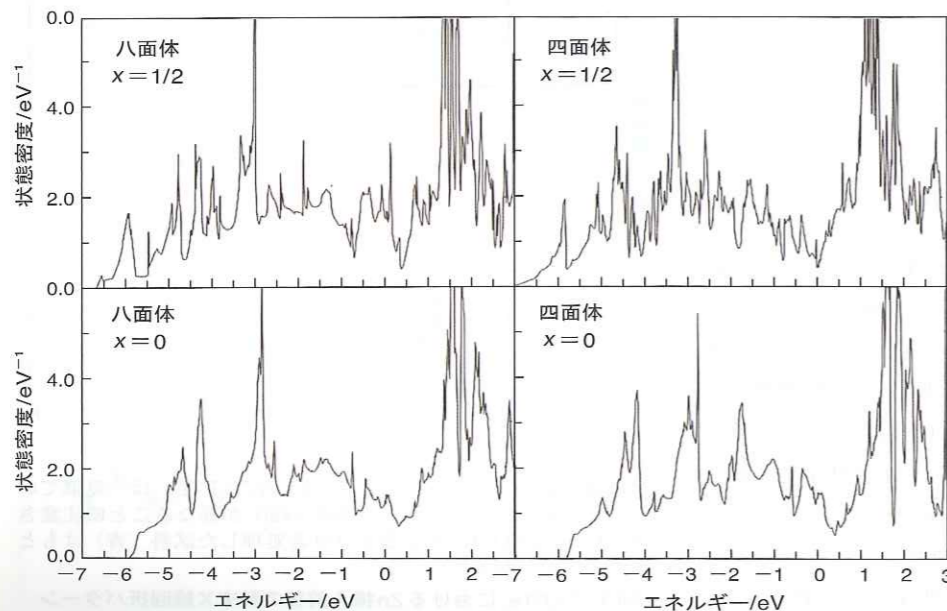
とがこの図から見てとれる。また、エネルギー分散型X線分析 (EDX分析) や放射光X線・中性子回折などから、組成は $Zn_{0.36(5)}Ti_2PTe_2$ と結論した。CuやCdでも同様の条件で反応は進行する一方、Fe、Mnではより過酷な条件でくわすかに反応した。そのほかの金属とはいっさい反応しない。その後、 Ti_2PTe_2 と同構造の Zr_2PTe_2 に対して実験を行い、やはり同様の傾向を見いだした。図4にインターカレーション反応の結果を周期表上にまとめた。なお挿入された金属原子は、室温においてヨウ素/アセトニトリル溶液で酸化処理することによって容易に取除くことができる (図3)。

高い元素選択性の起源

Ti_2PTe_2 および Zr_2PTe_2 において選択的な金属吸収が起こった理由は何であろうか。その要因の一つは局所構造に

あると思われる。挿入される金属Mは、八面体サイトと四面体サイトのいずれか、あるいは両方を占めることが期待されるが、 $Zn_xTi_2PTe_2$ の構造解析は、四面体空隙のみをZnが占有することを示していた。二元系テルル化合物M-Teにおいて四面体配位をとることができる元素を、図4中に水色で示した。今回、挿入されたCu、Zn、Cdはいずれもテルルと四面体配位を好むことが、元素選択性を導いたと考えられる。

しかし、単に局所構造だけでは、類似の結晶構造をもつ $TiTe_2$ (図1) において元素選択性がないことを説明できない (文献7~9)。結論からいうと、 Ti_2PTe_2 と $TiTe_2$ では電子構造が決定的に異なる。 $TiTe_2$ の形式価数は $(Ti^{4+})(Te^{2-})_2$ と表されることからわかるように、ホールと電子の数が釣り合った半金属的であり、また、層間の結合が緩いため電子状態は二次元的である。これとは対照的に、



Znを仮想的に八面体空隙に挿入した場合 (左) および四面体空隙に挿入した場合 (右) の状態密度。エネルギー0はフェルミ準位を示す。Znが四面体空隙を占めるとき、 $x=1/2$ のとき状態密度の谷 (擬ギャップ) にフェルミエネルギーがかかっている。

図5 理論計算から得られた $Zn_xTi_2PTe_2$ の状態密度

Ti_2PTe_2 は $(Ti^{4+})_2(P^{3-})(Te^{2-})_2(e^-)$ と表され、式量当たり一つの余剰電子をもつ。この余剰電子に由来して金属的かつ比較的三次元的の高い電子状態をもっていると考えられる。

DFT (密度汎関数法) 計算を行ったところ、 Ti_2PTe_2 の状態密度 (DOS) はフェルミ準位 E_F よりもやや高エネルギー側に擬ギャップ (低いDOS) をもつことがわかった (図5)。ここで四面体サイトにZnを挿入すると擬ギャップに E_F が到達する $x=1/2$ 程度までは金属原子の挿入によって系が安定化した (図5右)。この事実は、Znの最大挿入量は $x=1/2$ 程度が上限であるという実験事実と整合性がとれている。一方、八面体サイトに入ると仮定すると電子構造の不安定化を示唆するピークが E_F 付近に現れる (図5左) が、これは四面体配位を好む金属しか挿入されないという実験結果に符合する。

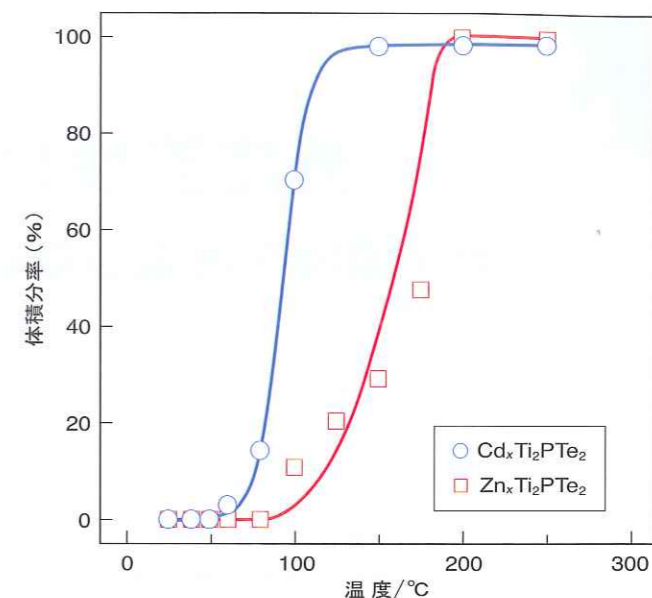
固体中の重金属イオン拡散

今回の研究の意義は、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で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、 Ti_2PTe_2 では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。図6に示すように、Znは100℃、Cdは約80℃の低温 (かつ固相) で金属吸収が始まる。 Zr_2PTe_2 も同様であるが、吸収開始温度は異なる (たとえば、Cdは150℃)。一般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珍しく、その拡散機構は学術的に興味深い。また、イオン伝導という観点からも興味深い系であり、今後、固体燃料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。

おわりに

われわれの身のまわりでは、電子デバイスや顔料をはじめとするさまざまな場面で金属元素が使用されている。なかには金、プラチナといった貴金属元素や有害金属元素も使用されており、これらの回収は、資源の有効活用や環境保全という点で欠かせない。これらの金属の回収には対象とする元素の種類や濃度、共存金属元素の種類などに応じて、実にさまざまな回収方法が利用されている。例とし

* 本研究は、科学技術振興機構・最先端研究開発支援プログラム、戦略的創造研究推進事業、基盤研究A (JP16H02267)、新学術領域研究 (JP16H06439, JP16H06440, JP16H06441) のサポートを受けた。



金属粉末M (M=Zn, Cd) と Ti_2PTe_2 を混合し、各温度で48時間焼成した試料に含まれる $M_xTi_2PTe_2$ の体積分率 (100%は完全に反応、0%は未反応を表す)。

図6 $M_xTi_2PTe_2$ の体積分率の反応温度依存性

て、水酸化物や硫化物など難溶性塩の生成を用いた凝集沈殿法、溶解度の差を利用した溶媒抽出法、電気的に析出させる電解析法、ゼオライトや活性炭素を利用したイオン交換法などがあげられる。これらはおもに水溶液中で反応させる「溶液型」の除去であるが、ここで紹介した Ti_2PTe_2 は粉末どうしを混合し焼成するだけでインターカレーションが進行し、金属の選択的回収が可能である。また、混合物や合金から選択的に金属を吸収することにも成功している (たとえば、合金 $Cu_{0.75}Pb_{0.25}$, $Cu_{0.80}Sn_{0.20}$ からCu吸収)。つまり、 Ti_2PTe_2 は従来型の物質とは大きく異なり固体-固体間の「非溶液型」の回収が可能であるという点で、新たな金属回収の可能性を提示したといえる。

参考文献

1. S. M. Whittingham 著, 『Intercalation Chemistry』, Elsevier, (2012).
2. M. W. Werner ほか, *Progress in intercalation research*, 17 (2012).
3. S. M. Whittingham, *Science*, 192, 1126 (1976).
4. S. Yamanaka ほか, *Nature*, 392, 580 (1998).
5. <http://www.mixed-anion.jp/>
6. T. Yajima ほか, *Nat. Commun.*, 7, 13809 (2016).
7. N. V. Baranov ほか, *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 506002 (2009).
8. S. N. Patel, A. A. Balchin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 382 (1985).
9. E. Morosan ほか, *Nat. Phys.*, 2, 544 (2006).