

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



令和 元年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03823

研究課題名（和文）ホウ素を基盤とした新規2次元化合物の創成

研究課題名（英文）Creation of new two-dimensional materials composed with boron

研究代表者

近藤 剛弘（Kondo, Takahiro）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70373305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまずMgB₂と水の反応メカニズムを調べた。MgB₂のマグネシウムイオンがプロトンとイオン交換した後に加水分解がおき、この過程でホウ素を骨格とするシート物質が形成することがわかった。次に、MgB₂のマグネシウムイオンをプロトンとイオン交換すると同時に、他の反応を抑制することで、水素とホウ素のみで構成される新しいホウ素を基盤とした二次元物質の形成を試みた。室温・大気圧下という温和な条件下でシート物質の形成に成功した。得られたシート物質は負に帯電したホウ素の二次元シート骨格とプロトンのみにより構成され、H：B＝1：1の組成比であることがわかったため「ホウ化水素シート」と名付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホウ化水素シートはプロトンを持しており、150～1200 の幅広い温度範囲で水素分子を放出するため、電子材料、水素吸蔵材料、固体燃料、固体酸触媒としての応用が期待できる。今後、既存材料との組み合わせにより資源・エネルギー・環境に関する様々な問題を解決する新材料としての利用が期待されるほか、他の二ホウ化金属やホウ化水素シートをスタート物質として用いることで、別の新しい二次元物質の生成も期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first investigated the reaction mechanism between MgB₂ and water. It was found that ion exchange of magnesium cations of MgB₂ with protons occurred followed by the hydrolysis reaction, where a sheet material composed by boron was formed during the process. Next, we attempted to form a new boron-based two-dimensional material consisting only of hydrogen and boron by ion-exchanging the magnesium cations of MgB₂ with protons and simultaneously suppressing other reactions. The sheet material was successfully formed under mild conditions of room temperature and atmospheric pressure. The sheet material obtained was composed of only a negatively charged boron with two-dimensional sheet structure and protons, and it was found that the stoichiometric ratio was H: B = 1: 1, so it was named "hydrogen boride sheet".

研究分野：ナノ材料

キーワード：二次元物質 硼素 ホウ化水素 ボロファン ボロフェン 水素貯蔵材料 水素吸蔵材料

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

1. 研究開始当初の背景

グラフェンや遷移金属カルコゲナイドなどの2次元の結晶性を持つ物質はシート状の柔軟な構造を有しており、2次元電子系に由来する特異な物性を発現する場合が多いほか、広い表面積を持っているため触媒や電池などの様々な分野で利用されており、新しい材料として注目されている。このような2次元シート物質を調製する安価で簡便な方法として液体中で3次元の層状物質を剥離させる方法が知られている。我々はごく最近、このような液中での新しい剥離方法及び2次元物質創成法として二ホウ化マグネシウム(MgB_2)から金属イオンをキレート錯体として取り除くと、化学的に非常に活性なホウ素の2次元シートが得られることを見出した。このような経緯から、本研究ではホウ素を基盤とした新規の2次元化合物材料の創成と評価を目指す基礎科学的な研究を行う着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の第1の目的はホウ素シートの化学反応性の起源と反応メカニズムを解析し明らかにすることである。第2の目的は、この高い化学反応性を緻密に制御し、ホウ素を基盤とした様々な新規の2次元化合物材料の創成と評価を行うことである。これによりホウ素を基盤とした新しい2次元化合物材料の研究領域を築く。

3. 研究の方法

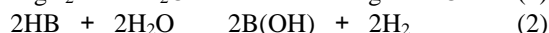
市販の MgB_2 を用い試料に様々な処理を施した後、下記の手法で反応過程の解析や生成物の分析を行った。試料の処理については結果と共に記載する。

- ・【結晶構造】X線回折(高分解能解析は研究協力者の西堀英治教授とSPring-8で行った。)
- ・【物質の形態】走査型2次電子顕微鏡(SEM)と透過電子顕微鏡(TEM)
- ・【物質の電子状態・組成・結合状態】X線光電子分光, 赤外吸収分光, ラマン散乱分光
- ・【組成・結合距離の原子レベル解析】球面収差補正をしたTEMによる電子線エネルギー損失分光, エネルギー分散型X線分析(研究協力者の藤田武志准教授と共に行った。)
- ・【光応答特性と電子状態(バンドギャップ)】可視・紫外分光法(UV-VIS)と蛍光発光測定
- ・【第一原理計算】: 研究協力者の岡田晋教授と共に行った。

4. 研究成果

(1) MgB_2 と水の反応によるホウ素で構成されるシートの形成メカニズムの解明 [発表論文 7]

MgB_2 と水を混ぜた際の反応メカニズムについて、混合後のpH変化や水素ガス発生量の変化、得られる上澄み乾燥物、沈殿物の重さに基づいた定量的な検討、X線回折、赤外分光、X線光電子分光、透過電子顕微鏡などによる解析を行った。これらの結果を統合的に考察した結果、 MgB_2 と水の主要な反応は次の2つの反応であることがわかった。



混合後に静置した場合はTEMやX線回折により層間距離が7.1 Å程度の周期性を示す層状物質が上澄み液中に得られるのに対して、超音波をかけながら混合した場合には劈開が進み層状の周期性を示すXRDピークが消失することもわかった。

これらの結果は、反応を(1)の時点で反応を収束させればHとBのみで形成されるシート状の物質が得られる可能性を示すものであるが、(1)(2)のどちらも水との反応で起きている為、逐次的な反応を途中で止めるのは容易ではない。そこで、水を用いず、マグネシウムイオンとプロトンとを交換する反応を起こせば、これまでにないHとBのみで形成されるホウ素を基盤とした新規の2次元化合物材料が形成できるのではないかと考え、イオン交換に取り組んだ。

(2) イオン交換によるホウ化水素シートの生成 [発表論文 6]

本研究で行ったホウ化水素シートの生成手順を図1に模式的に示す。大気圧の窒素雰囲気中で、 MgB_2 とイオン交換樹脂を室温のメタノールまたはアセトニトリル中で混ぜたのち、沈殿物を取り除いて乾燥させると、平均収率42.3%で黄色い粉末状のホウ化水素シートが得られることがわかった。この粉末を走査型電子顕微鏡で観察すると、しわのあるシート状の構造が観測された。スタート物質に含まれるマグネシウム(Mg)はイオン交換の過程でイオン交換樹脂に回収されているため、このシート状物質中にMg

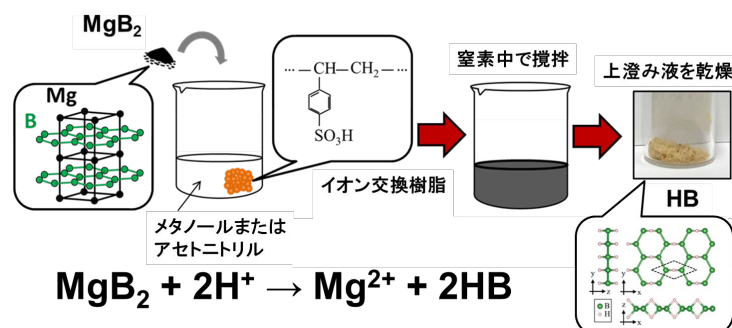


図1 ホウ化水素(HB)シート生成方法の模式図

は存在していない。このことは X 線光電子分光 (XPS) の測定結果から明確に示された。また、XPS 測定より、イオン交換後の粉末試料では正の Mg イオンが存在していないにもかかわらず、B が負に帯電したままになっていることがわかった。さらに昇温脱離測定により、150 から 1200 までの幅広い範囲で水素分子が多量に放出されることがわかった。放出水素量と試料の重さから試料の組成比を算出したところ、H:B がおよそ 1:1 であることもわかり、 $\text{MgB}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{HB}$ という反応式で示されるイオン交換反応により、H:B が 1:1 の組成比であるホウ化水素シートが形成することが明らかとなった。ここで大事なことは、本物質が正の電荷を帯びた水素 (プロトン) と負の電荷を帯びたホウ素で構成される「ホウ化水素」である点にある。これまでジボランに代表されるような、水素とホウ素で構成される「水素化ホウ素」は複数種類報告があるが、ホウ化水素という物質は我々が知る限り本研究での報告が初めてである。

本研究で生成したホウ化水素シートを構成するホウ素と水素はどちらも軽い元素であり、水素の貯蔵理論値が 8.5 wt% となるため、水素貯蔵材料として期待が持てる。また、プロトンを保持しており、幅広い温度範囲で水素分子を放出するため、電子材料、水素吸蔵材料、固体燃料、固体酸触媒として応用できる可能性がある。また、理論最大表面積が 4068 m^2/g となるため、触媒金属微粒子を高分散で高効率に担持する担体としても大変期待が持てる。今後、既存材料との組み合わせにより資源・エネルギー・環境に関する様々な問題を解決する新しい材料として有望であるほか、他の二ホウ化金属や得られたホウ化水素シートをスタート物質として用いて別のイオン交換を行うことにより、別の新しい二次元物質群の生成も期待される。

本研究は最近トロント大学の Geoffrey Ozin 教授らによる触媒新材料の発見における人類の創造性に関する概説記事 (Chem 4 (2018) 1183.) において唯一の参考文献として取り上げられ、機械学習などでも困難な非常に創造的な発見として紹介されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- 1) I. Tateishi, N. T. Cuong, C.A.S. Moura, M. Cameau, R. Ishibiki, A. Fujino, S. Okada, A. Yamamoto, M. Araki, S. Ito, S. Yamamoto, M. Niibe, T. Tokushima, D.E. Weibel, T. Kondo, M. Ogata, and I. Matsuda, Semi-metallicity of free-standing hydrogenated monolayer boron from MgB_2 , *Phys. Rev. Materials*, 3 (2019) 024004 (8 pages). (査読有) <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.024004>
- 2) Chi-Cheng Lee, Baojie Feng, Marie D'angelo, Ryu Yukawa, Ro-Ya Liu, Takahiro Kondo, Hiroshi Kumigashira, Iwao Matsuda, and Taisuke Ozaki, Peculiar bonding associated with atomic doping and hidden honeycombs in borophene, *Phys. Rev. B*, 97 (2018) 075430 (5 pages). (査読有) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075430>
- 3) 近藤剛弘, 水素とホウ素で構成される新しい二次元物質ボロファンの生成, *JXTG Technical Review*, 60 (2018) 49-53.
- 4) 近藤剛弘, 新しいシート状物質「ホウ化水素シート (ボロファン)」, *クリーンエネルギー*, 27 (2018) 7-13.
- 5) Takahiro Kondo* (*corresponding author), Recent progress in boron nanomaterials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 780-804. (査読有) <http://dx.doi.org/10.1080/14686996.2017.1379856>
- 6) Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo* (*corresponding author), Formation and characterization of hydrogen boride sheets derived from MgB_2 by cation exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 13761-13769. (査読有) <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.7b06153>
- 7) Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Akiyasu Yamamoto, Tomohiro Fujimori, Asahi Fujino, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo* (*corresponding author), Formation Mechanism of Boron-Based Nanosheet through the Reaction of MgB_2 with Water, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 10587-10593. (査読有) <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02348>

〔学会発表〕(計 26 件)

- 1) 石引涼太, 松田巖, 藤野朝日, 伊藤伸一, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの熱的安定性, 第 13 回 日本ホウ素ホウ化物研究会, 長岡科学技術大学, 2019.2.23.
- 2) I. Tateishi, N. T. Cuong, C.A.S. Moura, M. Cameau, R. Ishibiki, A. Fujino, S. Okada, A. Yamamoto, M. Araki, S. Ito, S. Yamamoto, M. Niibe, T. Tokushima, D.E. Weibel, T. Kondo, M. Ogata and I. Matsuda: Semi-metallicity of free-standing hydrogenated monolayer boron from MgB_2 , 第 13 回 日本ホウ素ホウ化物研究会, 長岡科学技術大学, 2019.2.23.
- 3) 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製, 表面界面スペクトロスコーピー 2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30.
- 4) 藤野朝日, 伊藤伸一, 西野弘晃, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの触媒特性解明, 表面界面スペクトロスコーピー 2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30.
- 5) R. Ishibiki, A. Fujino, T. Goto, H. Nishino, S. Ito, N.T. Cuong, M. Miyauchi, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo: Thermal Stability and Chemical Stability of Hydrogen Boride Sheets, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), Sapporo Park Hotel,

- Sapporo, Japan, 2018.11.16.
- 6) A. Fujino, H. Nisino, R. Ishibiki, S. Ito, T. Fujitani J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo : Hydrogen Boride Sheets Showing Catalytic Activity As Solid Acid Catalyst, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), Sapporo Park Hotel, Sapporo, Japan, 2018.11.15.
 - 7) 近藤剛弘, ホウ素を含む新規二次元物質群の創出と機能評価, 量子物理学・ナノサイエンス第57回特別セミナー, 東京工業大学 大岡山キャンパス 本館2階 284A 物理学系輪講室, 2018.11.7. (招待講演)
 - 8) T. Kondo : Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB_2 by Cation Exchange, Materials Science & Technology 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18), Greater Columbus Convention Center (USA) 2018.10.15. (Invited talk)
 - 9) 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : ホウ化水素シート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.27.
 - 10) 藤野朝日, 石引涼太, 西野弘晃, 伊藤伸一, 藤谷忠博, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : ホウ化水素シートの触媒特性, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.26.
 - 11) 近藤剛弘, ボロファンシートの生成と機能, 第16回 Pring-8 ユーザー協同体 顕微ナノ材料科学研究会, 第13回 日本表面科学会 放射光表面科学研究部会, 第2回 日本表面科学会 プローブ顕微鏡研究部会, 合同シンポジウム, 東京大学柏キャンパス物性研究所, 2018.3.27. (招待講演)
 - 12) Takahiro Kondo : **Hydrogen boride sheets derived from MgB_2 by cation exchange**, 2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives), University of Tsukuba (Tsukuba), 2018.3.8. (Invited talk)
 - 13) 西野弘晃, 藤田武志, Nguyen Thanh Cuong, 富中悟史, 宮内雅浩, 飯村壮史, 平田秋彦, 梅澤直人, 岡田晋, 西堀英治, 藤野朝日, 藤森智博, 伊藤伸一, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : ホウ化水素シートの生成と機能, 第12回 日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2017) 国士館大学 世田谷キャンパス メープルセンチュリーホール(MCH) 1階 大講義室, 2018.2.24.
 - 14) 近藤剛弘, ホウ化水素(ボロファン)シートの生成と機能, 第63回 GREEN オープンセミナー, 物質・材料研究機構 並木地区 WPI-MANA 棟 1F Auditorium, 2018.2.23. (招待講演)
 - 15) 近藤剛弘, 新しいシート状物質: ホウ化水素シート「ボロファン」~優れた水素吸蔵性能を有する新材料~, nanotech2018 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 東京ビックサイト, 2018.2.14-16.
 - 16) 近藤剛弘, 白金代替窒素ドーパ炭素触媒と新規ホウ素触媒, 2017年度触媒学会北海道支部札幌講演会「~固体表面反応場の新しい描像~」, 北海道大学創成科学研究棟, 2017.12.4. (招待講演)
 - 17) Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB_2 by Cation Exchange, 2017 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, USA, 2017.11.27.
 - 18) Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB_2 by Cation Exchange, 5th Ito International Research Center Conference "Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction", Ito international Research Center (IIRC), Hongo, Tokyo, 2017.11.21.
 - 19) 藤野朝日, 伊藤伸一, 西野弘晃, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : エタノールの脱水反応に対する水素化ホウ素シートの触媒特性, 第120回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛), 2017.9.14.
 - 20) Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Akiyasu Yamamoto, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Boron-Based Sheets Derived From MgB_2 , The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10), Mielparque-Yokohama, Yokohama, Japan, 2017.8.2.
 - 21) Asahi Fujino, Hiroaki Nishino, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Catalytic property of boron hydride sheets, The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10), Mielparque-Yokohama, Yokohama, Japan, 2017.8.2.
 - 22) 西野弘晃, 藤田武志, Nguyen Thanh Cuong, 宮内雅浩, 飯村壮史, 梅澤直人, 岡田晋, 西堀英治, 藤森智博, 藤野朝日, 伊藤伸一, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : イオン交換法による水素化ホウ素シートの大量生成, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 2017.3.17.
 - 23) 藤野朝日, 伊藤伸一, 西野弘晃, 藤森智博, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 : 水素化ホウ素シ

- ートの触媒特性の解明, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 2017.3.17.
- 24) 藤森智博, 藤田武志, 西野弘晃, 藤野朝日, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: 窒素で機能化された新規二次元ホウ素シートの生成, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 2017.3.17.
- 25) H. Nishino, T. Fujimori, A. Fujino, T. Fujita, N. Umezawa, S. Okada, E. Nishibori, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono and T. Kondo, Room Temperature Synthesis of Two-Dimensional Boron Sheets, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto (Japan), 2016.11.9.
- 26) Takahiro Kondo: Fundamental Properties and Applications of Two-Dimensional Materials, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto (Japan), 2016.11.10 (招待講演).

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 4 件)
- (1) 名称: 還元材料、複合体、還元方法
発明者: 近藤剛弘, 藤野朝日, 石引涼太, 後藤大河, 宮内雅浩, 河村玲哉, 平林透, 伊藤伸一
権利者: 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学
種類: 特許
番号: 特願 2019-42011 号
出願年: 2019 年
国内外の別: 国内
- (2) 名称: 二酸化炭素貯蔵ならびに放出材料
発明者: 近藤剛弘, 藤野朝日, 石引涼太, 後藤大河, 伊藤伸一
権利者: 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学
種類: 特許
番号: 特願 2018-204785 号
出願年: 2018 年
国内外の別: 国内
- (3) 名称: 水素貯蔵ならびに放出材料
発明者: 宮内雅浩, 河村玲哉, 近藤剛弘
権利者: 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学
種類: 特許
番号: 特願 2018-118560 号
出願年: 2018 年
国内外の別: 国内
- (4) 名称: 二次元ホウ化水素含有シート、二次元ホウ素化合物含有シートの製造方法
発明者: 近藤剛弘, 中村潤児, 西野弘晃, 藤野朝日, 藤森智博, 細野秀雄, 宮内雅浩
権利者: 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学
種類: 特許
番号: 特願 2018-546383 号、PCT/JP2017/037709、
US Patent application No. 16/342178、EURO/PCT 17862010.0
出願年: 2017 年
国内外の別: 国内、及び国外 (米国、EU)

〔その他〕

プレスリリース: <https://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201709261400.html>
TSUKUBA FUTURE#85 <http://www.tsukuba.ac.jp/notes/085/index.html>

6. 研究組織

研究協力者氏名: 藤田 武志、岡田 晋、西堀 英治、中村 潤児

ローマ字氏名: Takeshi Fujita, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Junji Nakamura,

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。