

特別寄稿 1

# 水素とホウ素で構成される新しい二次元物質 ポロファンの生成

筑波大学 数理物質系 物質工学域およびエネルギー物質科学研究センター  
(兼任) 東京工業大学 元素戦略センター 准教授 こんどう たかひろ  
近藤 剛弘



## 1. はじめに

炭素原子一層からなるグラフェンに代表されるような、原子一層から数層の非常に薄い厚さで構成される二次元物質と呼ばれる物質群は、通常の三次元物質に比べて表面積が大きく、機械的柔軟性があり、特異な電子状態を持っている場合が多く、新しい電子材料や触媒材料の候補として期待が高まっている。また、種類の異なる二次元物質を組み合わせると、さらなる新しい性質が発現することが見だされている<sup>1)</sup>。このため、二次元物質は様々な用途に応用できる大きな可能性を持った新しい物質であり、世界中で活発に研究が行われている。そんな中、ホウ素と水素のみで構成される二次元物質(ポロファン)について理論的な研究が行われ、グラフェンを凌駕する優れた電子材料特性や水素吸蔵特性を有するという予想が、2011年と2016年に報告された<sup>2,3)</sup>。ホウ素を含む二次元物質としては、2015年に、ホウ素のみで構成される二次元物質(ポロフェン)が、単結晶の銀の表面上への真空蒸着で生成できることが報告されてはいたが<sup>4,5)</sup>、ポロファンは理論予測のみにとどまっていた。

我々は、ポロフェンやポロファンを作成するための母材として二ホウ化マグネシウム(MgB<sub>2</sub>)という材料に着目して研究を行ってきた<sup>6,7,8)</sup>。MgB<sub>2</sub>は2001年に超伝導であることが見出されて以降<sup>9)</sup>、超伝導材料としての研究が盛んに行われている物質である。ホウ素はこの物質内において屈強なsp<sup>2</sup>混成軌道と呼ばれる共有結合をした平面構造を構築している。このホウ素のハニカム構造骨格が負の電荷を帯び、マグネシウムの正のイオンがホウ素骨格間に存在してイオン結合している物質がMgB<sub>2</sub>である。我々はこのMgB<sub>2</sub>のマグネシウムの正イオンを水素の正イオン(プロトン)と交換し、層状の三次元構造をバラバラなシート構造にすることで、これまでに誰も実現したことがなかったホウ化水素シート・ポロファンの生成に成功した<sup>7)</sup>。本稿では生成したホウ化水素シートについて詳しく述べる。

## 2. ホウ化水素シートの生成

本研究で行ったホウ化水素シートの生成手順を図1Aに模式的に示す。大気圧の窒素雰囲気中で、MgB<sub>2</sub>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(SEM)で観察すると、しわのあるシート状の構造が観測される(図1B)。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は存在していない。このことは図1Cに示したX線光電子分光(XPS)の測定結果からわかる。スタート物質であるMgB<sub>2</sub>(図1C上)とイオン交換後に得られたシート状物質(図1C下)のXPS測定結果を比較すると、イオン交換後にはMgが存在しないため、Mgに由来する光電子ピークが消失している。また、188 eV付近にあるホウ素(B)の光電子ピークは、Bが負に帯電していることを示すもので、イオン交換後もこのピークが支配的である。すなわち、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る。これは、正のMgイオンが、XPSでは観測できないプロトンとイオン交換していることを示唆している。なお、スタート物質に含まれる193.2 eVの光電子ピークは、MgB<sub>2</sub>表面に存在している酸化物(不純物)に由来しており、試料調製時に沈殿物となり分離される成分に由来するピークである。さらに、イオン交換後の試料に存在する水素の量を調べるために、真空中で試料を加熱し、この際に放出するガスを分析した結果(昇温脱離測定、TDS)、図1D上に示すように、200℃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。また、別々に作成した複数の試料に対して、放出される水素分子の総量と、加熱前の試料の重さから試料の組成比をそれぞれ算出したところ、どの試料も、比較的再現性良く、H:Bがおおよそ1:1であることがわかった(図1D下)。以上の結果から、MgB<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> → Mg<sup>2+</sup> + 2HB 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。

興味深いことに、1923年～1924年および1959年に発表された研究成果に、本研究と類似の物質が生成されていることを示す記述がある<sup>10,11)</sup>。水素とホウ素で構成されるガスが特定の条件下で、水素とホウ素の組成比がおおよそ1:1の黄色い固体物質になることが報告されている。しかしながら、水素の放出温度が200℃よりも低く、また後述する水素の結合状態が本研究とは異なるため、これらはホウ化水素シートとは別の物質であると考えられる。

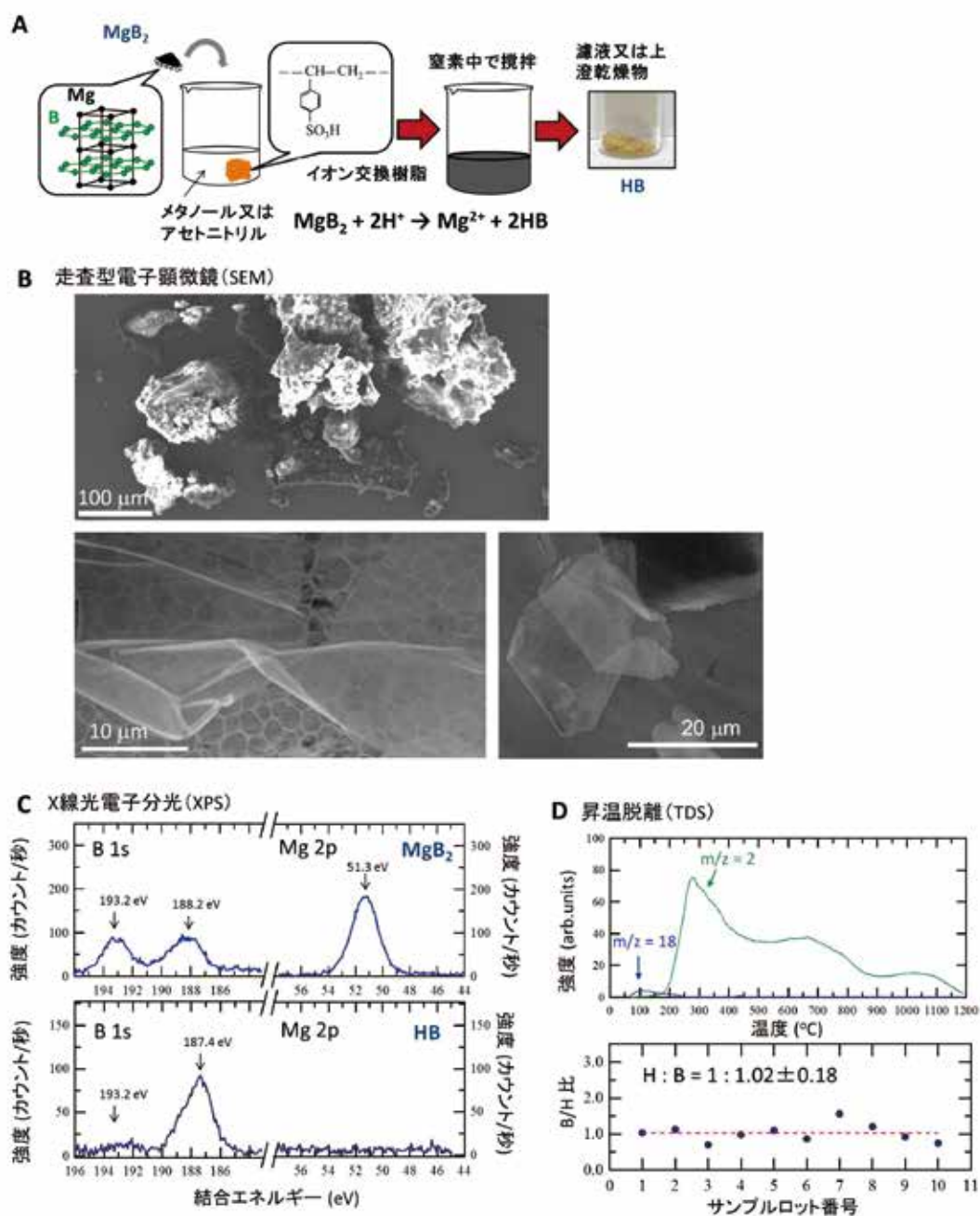


図1 ホウ化水素 (HB) シートに関する (A) 生成方法の模式図、(B) 走査型電子顕微鏡像、(C) X線光電子分光スペクトル、(D) 昇温脱離測定結果と算出した B/H 比

### 3. ホウ化水素シートの構造

ホウ化水素シートの構造をより詳細に調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 2A に示す。原子間力顕微鏡などを用いた更なる厳密な厚さ解析が必要ではあるが、TEM 像のシート断面のプロファイル (図 2B) からシートの厚さが高々数原子層程度であることがわかった。また、TEM 観察中に電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定を行った結果 (図 2C)、シートを構成している B に由来するピークが 190 – 200 eV 付近に 2 つに分かれて鋭く現れており、炭素 (C) や窒素 (N) や酸素 (O) に由来するピークは現れていないことから、このシートが確かに B で構成されていることがわかった。B の 2 つのピークは  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  と呼ばれるピークであり、これらの存在は、ホウ化水素シート中の B が、 $sp^2$  混成軌道と呼ばれる平面構造を構成する共有結合性の軌道で結合していることを意味する。これは図 1A に示した  $MgB_2$  中の B のハニカム構造の平面状の骨格構造が、イオン交換後のホウ化水素シートにおいても保たれて存在していることを示している。

また、ホウ化水素シートに対して電子線回折を行うと、規則構造に起因するような回折スポットは観測されず (図 2B)、また X 線回折では幅の広いピークだけが観測された (図 3B)。これらの結果はホウ化水素シートの構造に長距離秩序 (結晶構造のような離れた位置にある原子同子に見られる秩序) が無いことを示唆している。しかしながら、ホウ素と水素のように軽い原子で構成される物質の場合、電子線回折を測定する際の電子線の照射で試料の構造が壊れて、本来存在するはずの長距離秩序構造が観測できていない可能性があるほか、グラフェンシートのような柔軟性のある二次元結晶の場合には X 線回折でピークが現れない事例が知られていることなどから、これらの結果だけでは、長距離秩序が無いと結論づけることはできない。そこで、1 ナノメートルほどの電子線スポットにおいて 0.1 ピコアンペア程度の低強度の電子ビームを用い、微小領域の電子線回折の観察を試みた。この結果、わずかではあるが、局所的な結晶構造の回折に由来する信号が観測された (図 3A 右上)。これは試料全体で取得した電子線回折像 (図 3A 右下) では見られない信号であり、本研究で得られたホウ化水素シートは本質的に、局所的には短距離秩序を持つが、長距離秩序は持たない構造であることがわかった。

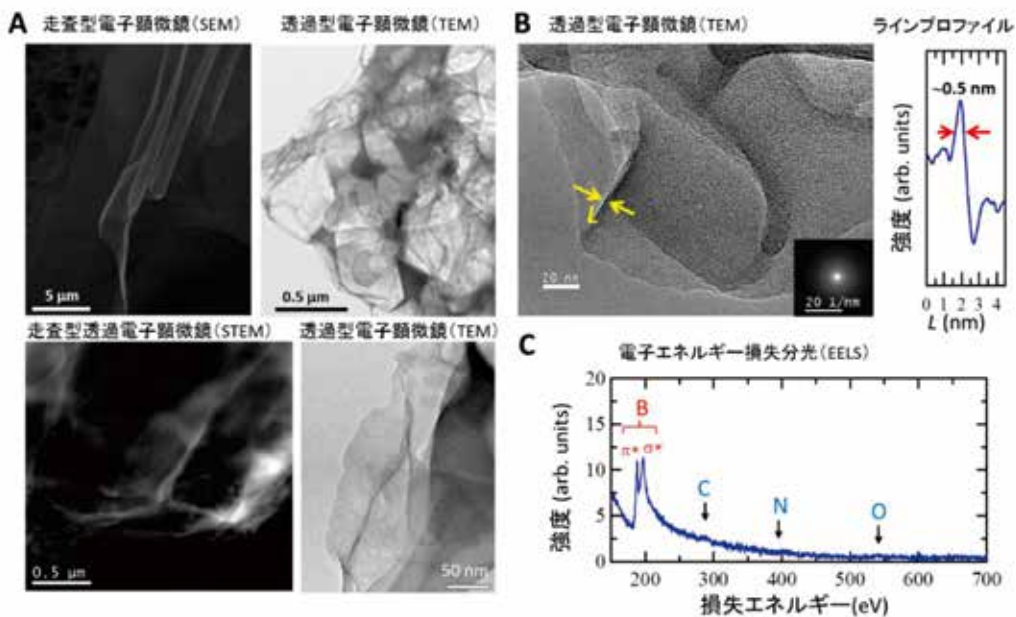


図 2 ホウ化水素 (HB) シートの (A) 走査型電子顕微鏡像、透過型電子顕微鏡像、および走査型透過電子顕微鏡像、(B) 透過電子顕微鏡像とラインプロファイル、(C) 電子エネルギー損失分光スペクトル

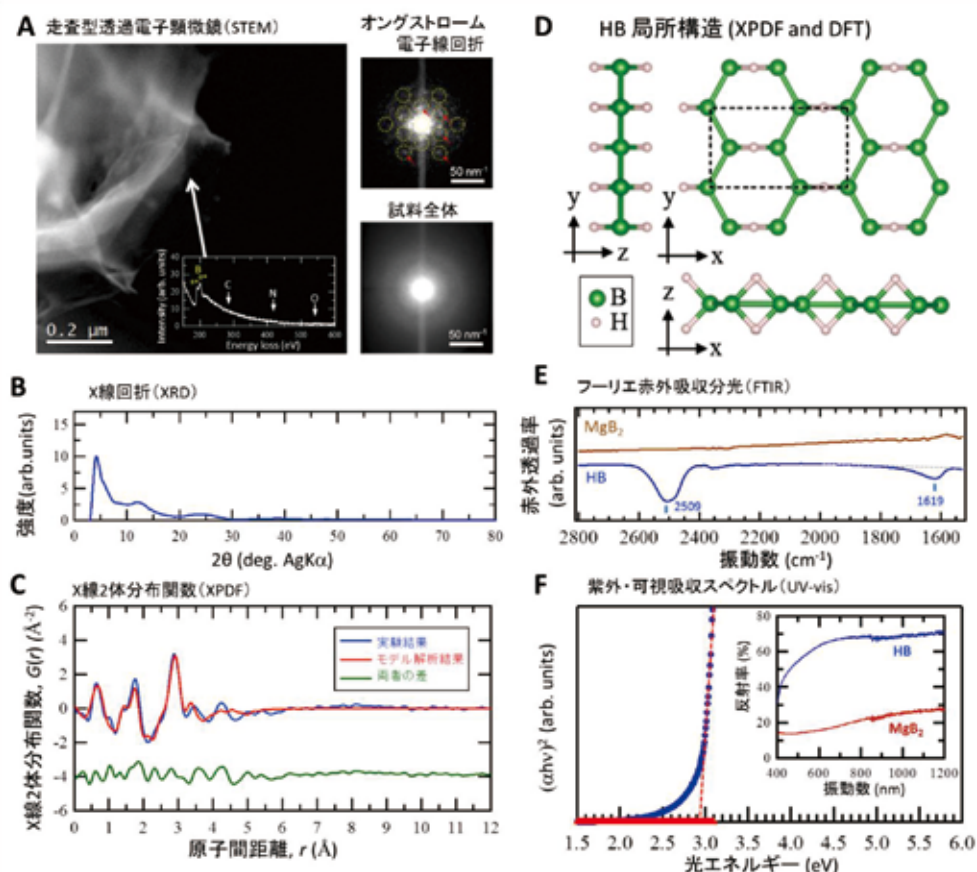
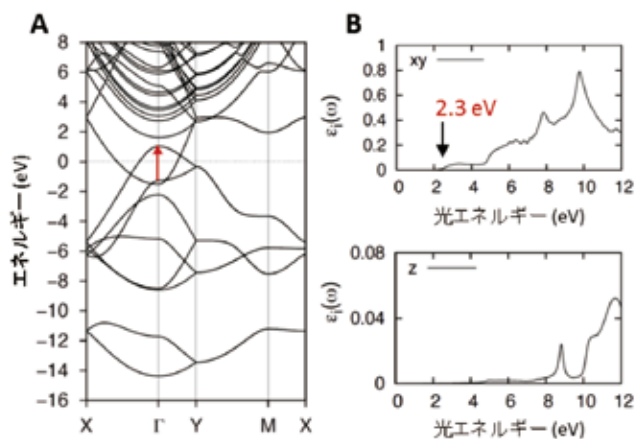


図3 ホウ化水素 (HB) シートの (A) 走査型透過電子顕微鏡像、電子線回折像、(B) X線回折、(C) X線2体分布関数、(D) 局所構造モデル、(E) フーリエ赤外吸収分光スペクトル、(F) 紫外・可視吸収スペクトル

#### 4. ホウ化水素シートの局所構造

次に、ホウ化水素シートがどのような局所構造で構成された短距離秩序を有しているのかを明らかにするために、X線回折結果(図3B)をフーリエ変換して得られるX線二体分布関数(XPDF)の解析を行った。実験的に得られたXPDF(図3C)と、モデル局所構造でシミュレートしたXPDF(図3D)を比較すると、両者はよく一致しており、ホウ化水素シートの局所構造が図3Dのような構造であることが示された。なお、理論予測で報告されている他の構造<sup>3)</sup>や、様々な種類のホウ素と水素のガス(ボラン)やサイズの小さい既存の水素化ホウ素分子構造でも比較を行ったが、いずれも実験結果を再現できず、図3Dの構造のみが、良い一致を示した。図3Dの構造はスタート物質のMgB<sub>2</sub>に含まれるハニカム構造のホウ素の骨格が残っており、イオン交換の観点で対応が取れており、また図2CのEELSが示しているBの平面構造の存在と対応している。また、この構造に存在するB-H-B結合部分の伸縮振動が、フーリエ赤外吸収分光(FTIR)(図3E)1619 cm<sup>-1</sup>に観測されており、密度汎関数法(DFT)(図4)により計算したこの構造におけるB-H-Bの振動吸収ピーク(図4C)1613 cm<sup>-1</sup>と良い一致を示している。さらに紫外・

可視吸収スペクトル(図3F)で見られた2.9 eVの光吸収やXPSで得られた結合エネルギーも、この構造に対するDFT計算の値と一致することがわかった。図3Dのモデル構造から予想される電子線回折スポットが図3Aの右上で観測された回折スポット位置と一致することも分かった。以上の結果から、本研究で得られたホウ化水素シートは局所構造として図3Dに示すような構造を有していることがわかった。



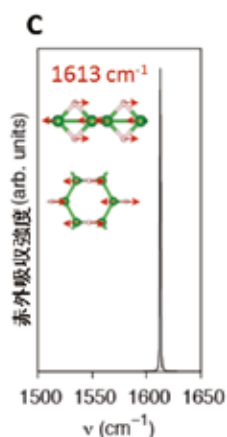


図4 密度汎関数法で計算した図3Dで示すホウ化水素(HB)シートモデル構造の(A)バンド図、(B)光吸収スペクトル、(C)赤外線吸収スペクトル

長距離秩序が無く、短距離秩序のみがある理由は、イオン交換反応が起こる際のイオン交換サイトのランダム性で説明できる。図3Dでは、Hの位置は規則正しく特定のBとBの間を橋掛けるように位置して結合しているが、実際にイオン交換が起こる際はMgB<sub>2</sub>の端や表面から一斉に反応が進行していると考えられるため、特定の方向のBとBの間にだけHが結合するのではなく、様々なB-B間に全体の電荷バランスが保たれるように結合する。一旦B-H-B結合が形成されると、その部分のB-B間距離が変化するので、Hの結合位置が不規則であれば試料には長距離秩序が無い状態となる。このため、本研究で得られたホウ化水素シートはBの骨格構造が保たれており、局所構造を有しながらも全体としては長距離秩序がない、特異な構造をしていると考えられる。

## 5. ホウ化水素シートの今後の展開

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 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、200℃から1200℃の幅広い温度範囲で水素分子を放出するため、理論予測されていた電子材料や水素貯蔵材料としての応用以外にも、固体燃料や固体酸触媒として応用できる可能性がある。実際我々は既に、固体酸触媒としての機能を実験により確認している<sup>12)</sup>。図3Dに示す構造の場合、理論最大表面積が4068 m<sup>2</sup>/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。

## 謝辞

本稿で紹介した研究は筑波大学 中村潤児教授、岡田晋教授、西堀英治教授、伊藤伸一博士、西野弘晃君、藤森智博君、藤野朝日君、東北大学 藤田武志准教授、平田秋彦准教授、NIMS Nguyen Thanh Cuong 博士、富中悟史博士、梅澤直人博士、東京工業大学 細野秀雄教授、宮内雅浩教授、飯村壮史助教とともに行った成果である。また、JST さきがけ「新物質科学と元素戦略」、JSPS 科研費 JP26107504, JP16H00895, および JP16H03823 の支援を受けて行われた。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の2015年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(JXTG Technical Review 編集事務局)

## — 参考文献 —

- 1) Geim, A. K., Grigorieva, I. V.; *Nature*, 499, 419 (2013)
- 2) Abtew, T. A., Shih, B., Dev, P., Crespi, V. H., Zhang, P.; *Phys. Rev. B*, 83, 094108 (2011)
- 3) Jiao, Y., Ma, F., Bell, J., Bilic, A., Du, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 128, 10448 (2016)
- 4) Mannix, A. J., Zhou, X.-F., et al.; *Science*, 350, 1513 (2015)
- 5) Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W., et al.; *Nat. Chem.*, 8, 563 (2016)
- 6) Nishino, H., Fujita, T., Yamamoto, A., et al.; *J. Phys. Chem. C*, 121, 10587 (2017)
- 7) Nishino, H., Fujita, T., Cuong, N. T., Tominaka, S., et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 13761 (2017)
- 8) Kondo, T., *Sci. Technol.; Adv. Mater.*, 18, 780 (2017)
- 9) Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J.; *Nature*, 410, 63 (2001)
- 10) Stock, A.; *Hydrides of boron and silicon*; Cornell University Press; H. Milford, Oxford University Press: New York; London, (1933)
- 11) Shapiro, I., Williams, R. E. J.; *Am. Chem. Soc.*, 81, 4787 (1959)
- 12) Fujino, A., et al.; to be submitted.