

新規共有結合性2次元電子物質:ホウ化水素(BH)シー

P4

トの発見と多種新機能の実証

New two-dimensional materials: Hydrogen boride (BH) sheets

近藤剛弘 : takahiro@ims.tsukuba.ac.jp

筑波大学 数理物質系 物質工学域

1. ホウ化水素シートの合成

グラフェンに代表される2次元物質は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示すほか、広い表面積を持っているため電子材料だけではなく触媒や電池などを含む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。このような中、我々は2017年に、二ホウ化マグネシウム(MgB₂)に含まれるマグネシウムの正イオンを水素の正イオン(プロトン)と交換することにより、これまでに無い水素とホウ素のみで構成される新しい2次元物質が、室温・大気圧下という温和な条件で生成することを見出した。この物質は負に帯電したホウ素の2次元シート骨格とプロトンとにより構成され、H:B = 1:1の組成比であることがわかったため、我々はこの物質をホウ化水素(Hydrogen boride, HB)と名付けた[1]。

我々が見出したHBシートの生成手順を図1に模式的に示す[1]。大気圧の窒素雰囲気中で、MgB₂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得ることができる。MgB₂が全て図中に示したイオン交換反応式(MgB₂ + 2H⁺ → Mg²⁺ + 2HB)で変換した場合の収率を100%とすると、平均収率が60%程度で黄色の粉末状の主反応生成物として、HBシートが得られる。

2. ホウ化水素シートの多種新機能の実証

我々の研究により、HBシートは8.5wt%の水素原子を内包しており、150℃以上の加熱という方法だけではなく、紫外線照射によっても自身の分解生成物として内包水素のほぼすべてを水素分子として気相中に放出させられることが明らかとなり、簡便に室温・大気圧下で且つ意図したタイミングでのみ水素を放出できるという安全性と利便性を有していることがわかった[2]。現在水素の再貯蔵に関する研究を進めているが、放出特性だけでも水素を安全に簡便に運搬し放出させる特性に応用性があるため、2つの会社と別の観点での共同研究を進めており、さらに別の1つの会社とはさらに別の観点での共同研究に向けた協議を行っている。

また、HBシートは半金属性を有しており、HBシート内の水素はヒドリド(H⁻)ではなくプロトン(H⁺)の性質を持つことが、B1sコアレベルの状態、密度汎関数理論計算、およびHammett酸度関数により示された(HBシートの酸度関数は1.5以下および0.43以上)[1]。ホウ素が広いネットワークを形成しているために電気陰性度の差に反してホウ素が負に

帯電し、水素がプロトンのこともわかってきた。さらに、HBシートは還元剤として-0.28~-0.25 V vs SHEの酸化還元電位を持ち還元剤としての機能があることもわかった。このため、HBシートは水素貯蔵材料や電池への応用という理論計算で提案されている用途以外にもプロトン関連の化学反応に対して興味深い触媒性能を示す可能性が示唆された。そこでHBシートの酸/塩基触媒特性を明らかにするためエタノール改質反応に対する触媒活性を調べた。この結果、HBシートによりエタノール改質の脱水反応(C₂H₅OH → C₂H₄ + H₂O)が進行することがわかった。一般的に、触媒がエタノールの脱水反応を促進するならば、触媒は固体酸触媒であり、脱水酸化反応によりアセトアルデヒド(CH₃CHO)を生成する場合は塩基触媒であることが知られている。従ってHBシートは固体酸触媒であることが示された。またその触媒性能は市販のSynDol(Al₂O₃-MgO/SiO₂)触媒と同程度であることもわかった[3]。

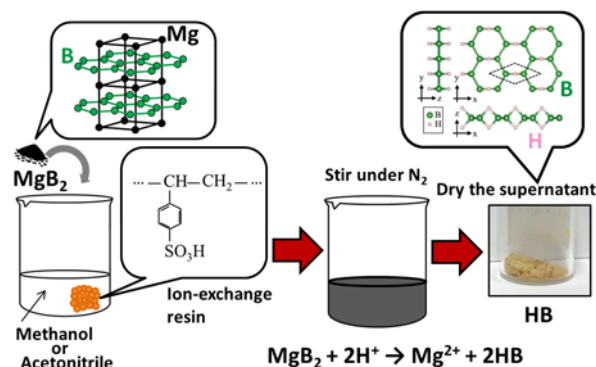


図1 ホウ化水素シートの合成の概念図[1]

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料研究拠点

【参考文献】

[1] H. Nishino, T. Fujita, N.T. Cuong, S. Tominaka, M. Miyauchi, S. Iimura, A. Hirata, N. Umezawa, S. Okada, E. Nishibori, A. Fujino, T. Fujimori, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo*: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13761 (2017).

[2] R. Kawamura, N.T. Cuong, T. Fujita, R. Ishibiki, T. Hirabayashi, A. Yamaguchi, I. Matsuda, S. Okada, T. Kondo*, and M. Miyauchi*: *Nat. Commun.* **10**, 4880 (2019).

[3] A. Fujino, S. Ito, T. Goto, R. Ishibiki, J.N. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo*: *ACS Omega*, **4**, 14100 (2019).