

研究室紹介

筑波大学 数理物質系 物質工学域 ナノ物質化学研究室

近藤 剛弘

筑波大学、数理物質系 物質工学域

〒305- 8573 茨城県つくば市天王台1-1-1

1. はじめに

温室効果ガスの排出量と吸収量が均衡したカーボンニュートラル社会の実現のためには、化石燃料の利用率の低減だけでなく、太陽光発電や風力発電などで生成した再生可能エネルギーを効率よく利用しなければならない。さらに、再生可能エネルギーを利用して水を電気分解（水電解）することで得られる水素（グリーン水素）の活用も重要である。ここで課題となっている項目の多くは、触媒などの材料の開発で解決できる可能性が高い。一例として、水素の利活用において材料に求められている課題の一部を図1.に示す。我々の研究室では、新物質、新材料、新技術、新概念の開拓を遂行し、このような社会課題の解決に貢献することを目的としている。



図1. 水素の利活用における課題と材料開発

2. ホウ素含有二次元物質

ホウ素を構成元素に含む二次元物質は様々な安定構造（多形）を示すことが知られており、ホウ素のみの二次元物質（ボロフェン）、水素化物（ボロファン）、硫化ホウ素、酸化ホウ素、リン化ホウ素などは全て多形を示すことが理論計算で報告されている^{1,2)}。多様な構造を示すことは応用に向けて扱いにくいという見方ができる一方で、新物性発見の可能性が高い魅力的な材料という見方もできる。我々はこれらのうち、ボロファン的一种であるホウ化水素

ナノシート^{3, 4)}と、硫化ホウ素ナノシート⁵⁾（図2.）を世界で初めて創出させることに成功し、その特性を調べてきた。2024年度の近藤研究室メンバー写真を図3.に示す。6月と7月からそれぞれ大木理助教と辻流輝助教が加わり力強い体制となった。

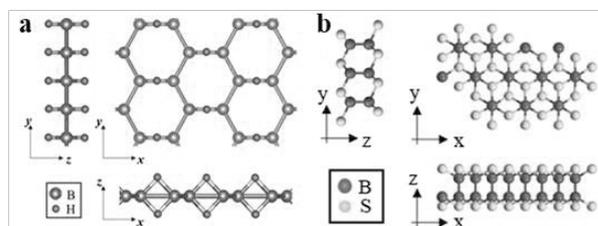


図2. ホウ化水素シート (a) と硫化ホウ素シート (b)



図3. 2024年度近藤研究室メンバー

3. ホウ化水素ナノシート

室温大気圧下で二ホウ化マグネシウムのマグネシウムイオンをプロトンとイオン交換すると、ホウ素と水素が1:1の比で構成されるホウ化水素ナノシートが生成する³⁾。ホウ化水素はホウ素が負に、水素が正に帯電しているため我々はこの物質を水素化ホ

ウ素 (BH) ではなくホウ化水素 (HB) と命名した^{3,4)}。NIMS 富中悟史博士との共同研究によるX線二体分布関数解析と第一原理計算とX線光電子分光の測定結果より図2(a)に示す局所構造を持つことが示された³⁾。その後、ホウ化水素ナノシートは特異な還元剤機能^{6,7)}、紫外線照射で水素放出する機能^{8,9)}、微弱電位印加で水素放出する機能¹⁰⁾、高感度センサーの性質¹¹⁾、優れた固体酸触媒機能^{12,13)}、水に安定なこと^{14,15)}、水素が少し抜けた状態で二酸化炭素を吸着させC-Cカップリング反応を実現すること¹⁶⁾、色素で修飾することで、可視光照射で水素放出するようになること¹⁷⁾、半金属であること¹⁸⁾などが、我々と、東工大 宮内雅浩教授や大阪大濱田幾太郎准教授をはじめとした共同研究グループとの実験による解析を中心とした結果から明らかとなっている。

最近、ホウ化水素ナノシートを用いるとハイエントロピー合金ナノクラスターを簡便に形成できること¹⁹⁾や、商用白金触媒を凌駕する優れた酸素還元反応活性と耐久性を示す触媒合成材料として有効であること¹⁹⁾や、酸素生成反応に対する有効性²⁰⁾が、我々とは異なる中国の複数の実験グループから報告されている。理論計算ではNaやLiやKイオン電池の優れたアノード極材料となること²¹⁻²³⁾、Liデコレートで高性能水素貯蔵材料となること²⁴⁾、電流リミッターとなること²⁵⁾、アミノ酸識別のセンサーとなることなどが予想されている²⁶⁾。さらに、5-7員環ホウ素ネットワークの水素化でトポロジカルノーダルライン物質が形成できるという理論予測²⁷⁾やその実験的実証^{28,29)}、大面積シート作成³⁰⁾、新しいボトムアップホウ化水素合成経路の理論的提案³¹⁾が、東大物性研松田巖教授をはじめとした我々との共同研究グループより報告されている。今後様々な用途での利用が期待される。

4. 硫化ホウ素ナノシートと菱面体硫化ホウ素

硫化ホウ素ナノシートの結晶構造を図2(b)に示す。理論研究では超伝導³²⁾や、高い熱電性能³³⁾や高い水素貯蔵特性³⁴⁾を持つ可能性があるとして予測されている材料である。我々はこの物質を、NIMS谷口尚博士、宮川仁博士との共同研究で、高圧合成法で合成したホウ素と硫黄が1:1の原子数比で構成される層状物

質である菱面体硫化ホウ素を剥離することで生成することに成功し、この層数の違いでバンドギャップが異なることを見出した⁵⁾。また、最近、この母物質である菱面体硫化ホウ素はp型半導体であり^{35,36)}、光触媒として機能すること³⁷⁾が東北大菅原克明准教授や東工大宮内雅浩教授らとの共同研究で明らかとなっている。さらに、我々はグラフェンと菱面体硫化ホウ素を混合することで市販のRuO₂触媒を上回る世界最高活性レベルの電極触媒（アルカリ水電解における酸素生成反応を担う触媒）であること³⁸⁾を見出し、後者については高い耐久性も実現し³⁹⁾、筑波大大谷実教授、萩原聡助教との共同研究により理論計算で活性点構造の候補も見出した⁴⁰⁾。

参考文献

1. T. Kondo: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 780-804 (2017).
2. T. Kondo, I. Matsuda: “2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene”, Springer, Cham, 89-119 (2021).
3. H. Nishino, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13761-13769 (2017).
4. T. Kondo: *Chem. Lett.* **52**, 611-621 (2023).
5. H. Kusaka, et al.: *J. Mater. Chem. A*, **9**, 24631-24640 (2021).
6. S. Ito, et al.: *Chem. Lett.*, **49**, 789-793 (2020).
7. N. Noguchi, et al.: *Molecules*, **27**, 8261 (2022).
8. R. Kawamura, et al.: *Nat. Commun.*, **10**, 4880 (2019).
9. M. Hikichi, et al.: *Adv. Mater. Interfaces* **10**, 2300414 (2023).
10. S. Kawamura, et al.: *Small* **20**, 2310239 (2024).
11. S. Tominaka, et al.: *Chem*, **6**, 406 (2020).
12. A. Fujino, et al.: *ACS Omega*, **4**, 14100 (2019).
13. A. Fujino, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 7724 (2021).
14. K. I. M. Rojas, et al.: *Commun Mater.*, **2**, 81 (2021).
15. S. Ito, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 15531-15538 (2023).
16. T. Goto, et al.: *Commun. Chem.* **5**, 118 (2022).
17. C. Shimada, et al.: *ACS Appl. Mater. Int.*, **16**, 35225-35231 (2024).
18. I. Tateishi, et al.: *Phys. Rev. Materials* **3**, 024004 (2019).
19. X. Zheng, et al.: *Nat. Commun.*, **14**, 7414 (2023).
20. A. Saad, et al.: *Appl. Catal B*, **298**, 120529 (2021).
21. M. Makaremi, et al.: *Mate. Ene.*, **8**, 22 (2018).
22. V. Shukla, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 22008 (2018).

23. P. Xiang, et al.: *ACS Appl. Mater. Int.*, **11**, 8115 (2019).
24. L. Chen, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 30304 (2018).
25. Y. An, et al.: *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 064031 (2019).
26. R. L. Kumawat, et al.: *J. Phys. Chem. C*, **124**, 27194 (2020).
27. N. T. Cuong, et al.: *Phys. Rev. B*, **101**, 195412 (2020).
28. M. Niibe, et al.: *Phys. Rev. Materials*, **5**, 084007 (2021).
29. X. Zhang, et al.: *J. Phys. Chem. C* **126**, 12802-12808 (2022).
30. K. Yamaguchi, et al.: *Phys. Rev. Materials* , **8**, 074005 (2024).
31. J. O-Enrich, et al.: *ChemPhysChem*, **21**, 2460 (2020).
32. D. Fan, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 013103 (2020).
33. P. Mishra, et al.: *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 2363 (2020).
34. P. Mishra, et al.: *Appl. Phys.*, **127**, 184305 (2020).
35. N. Watanabe, et al.: *Molecules* **28**, 1896 (2023).
36. K. Sugawara, et al.: *Nano Letters* **23**, 1673-1679 (2023).
37. K. Miyazaki, et al.: *Sci. Rep.* **13**, 19540 (2023).
38. L. Li, et al.: *Chem. Eng. J.* **471**, 144489 (2023).
39. L. Li, et al.: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **24**, 2277681 (2023).
40. S. Hagiwara, et al.: *ACS Appl. Mater. Int.* **15** , 50174–50184 (2023).

執筆者紹介

近藤 剛弘 (KONDO Takahiro)

筑波大学 数理物質系 物質工学域 教授

https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kondo_lab/index.html

Email : takahiro@ims.tsukuba.ac.jp