

# 2023年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

## 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】二次元ホウ素カルコゲナイド材料の水素貯蔵機能および機能性ホウ化物の探索

【整理番号】TK23-010

【代表機関】物質・材料研究機構 (NIMS)

【調査研究代表者 (氏名)】

中野智志

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

筑波大学：近藤剛弘

産業技術総合研究所 (AIST)：藤久裕司

高エネルギー加速器研究機構 (KEK)：柴崎裕樹

【TIA 外連携機関】

東京工業大学

【報告書作成者】

中野智志

【報告書作成年月日】

2024年3月29日

【連携推進 (具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

本調査研究は、NIMS と筑波大との共同研究において合成された菱面体晶硫化ホウ素 (r-BS) とそれを剥離した二次元 BS ナノシートの研究成果を元に、TIA 内 4 機関が連携して高温高圧合成実験、高圧その場観察、DFT 計算等の手法を集約し、それらの新規機能性の探索と、関連した新規二次元機能性ホウ素材料の合成の可能性の調査研究を行うものである。

合成研究では NIMS と筑波大が連携し、ベルト型高圧装置を用いて良質な r-BS の合成を継続的に進めると共に、関連する新規物質の合成に取り組んだ。r-BS の物性探索・応用研究では、筑波大は NIMS、AIST など TIA 内機関や東工大など TIA 外機関と連携し、水素貯蔵性能や触媒機能、高圧下での金属化・超伝導発現の有無など、様々な物性の測定を進めた。AIST は、第一原理計算などを用いて、これらの物性や相転移の予測と理解、新規物質・物性の予測を行い、実験へとフィードバックした。KEK は筑波大、NIMS と連携して高圧その場観察により、合成された r-BS の高圧構造変化、新規化合物の合成条件の探索などを行った。

これらの情報は、日常的にオンライン上で緊密な情報交換を行うとともに、2 回の研究会 (第 1 回：2023 年 7 月 18 日、第 2 回：2024 年 1 月 16 日、いずれも NIMS にて開催) において、より詳細な報告・討論が行われ、成果の共有と今後の研究対象の明確化を行った。

本調査研究の成果をもとに既に外部資金を獲得し、r-BS を用いた水分解触媒材料の応用研究へと展開している (JST A-STEP 育成型プロジェクト「水電解電極として世界

最高活性を示す非金属触媒の技術革新」筑波大・近藤剛弘）。また、応用を念頭にした物性測定のために企業1社に試料提供を行い（筑波大・NIMS）、2社と応用研究のための共同研究契約を結んだ（いずれも筑波大・NIMS）。

#### 【調査研究内容（研究背景・課題解決の内容と結果）】

カーボンニュートラルによる温暖化ガスの低減と経済的成長を両立させる「グリーン成長」には、従来とは異なる科学技術と、それを支える水素利用技術や触媒開発などの物質・材料研究が不可欠である。グラフェンなどの二次元（2D）層状シートは、大きな表面積と特異なエネルギー状態・活性点を有し、バルク結晶の物性とは著しく異なる機能性を発現することから、現在注目される新たな研究分野の一つである。そして、グラフェン以外の二次元層状材料の探索として、六方晶窒化ホウ素（h-BN）、遷移金属カルコゲナイド（TMC）、金属炭化物および窒化物（MXenes）などの研究が行われている。

その中でも IIIA カルコゲナイド GaS、GaSe、InSe などは広く研究が進められてきたが、よりユビキタな元素で構成され環境負荷の少ないホウ素カルコゲナイド（B-S、B-Se、B-Te 化合物）については、二次元ナノシートの安定構造が理論予測されているにもかかわらず、合成研究も物性測定も進んでいない。その理由は、軽元素であるホウ素を含む化合物であるため、多くの場合で合成に高圧が必要となるという点が挙げられる。そこで本研究では、高圧合成・計測・理論計算のエキスパートが結集し、ホウ素カルコゲナイド材料の高圧合成を進めるとともに、そのナノシートによる新規機能性の探索を目的に調査研究を行った。対象は主に B-S 系を中心とし、そこから B-Se、B-Te 系への展開を試みた。

r-BS は、遷移金属カルコゲナイドと同様の独特な層状構造と層依存バンドギャップにより、電子デバイスや触媒など幅広い用途が期待されている。r-BS の物性探索では、グラフェンとの混合により、アルカリ中での水電解の酸素生成反応に対する電極触媒性能として、市販の酸化ルテニウム触媒を上回る世界最高レベルの性能を示すことを見出した。また、ニッケルフォームを使うことで、高出力で 100 時間以上安定であることも見出した。今後、r-BS の活性点を解明し、増加させることで更なる性能向上が期待できる。

r-BS は、構造変化により金属化や超伝導発現などの新規物性が計算科学から予測されている。高圧構造物性の探索では、いくつかの異なる静水圧条件で高圧 X 線回折実験を行い、高圧相 hp-BS への相転移条件が静水圧性に強く依存することが分かった（約 19-35 GPa の範囲で大きく変化）。この r-BS → hp-BS 相転移は、ABC スタッキングしていた 3 枚の層がスライドし、A スタッキングへと変化することにより発生することや、その際の活性化エネルギーは 12 kcal/mol となり、室温で相転移が進行可能であることなどが、DFT 計算により確認できた。また、高圧下電気抵抗測定により、hp-BS は金属的伝導を示すことが明らかとなった。相転移前後のラマン散乱スペクトル、赤外透過スペクトル、バンドギャップの計算を行ったところ、実験との良い一致が得られた。r-BS の赤外透過スペクトルについては、既報とは異なり、Fano 共鳴の影響のほとんどない通常ピーク（673  $\text{cm}^{-1}$ ）が観測され、45 GPa まで単調に高波数シフトした。これは層内部の振動モードであり、相転移前後で層構造が保たれていることを示す。

硫黄以外のホウ素カルコゲナイド（B-Se、B-Te、B-S-Se 化合物）、特に r-BS 同様に二次元ナノシートが期待される r-BSe、r-BTe に関しては、理論予想はされているものの実験的な探求は進んでいない。そこで、放射光 X 線を使ったその場観察により、r-BSe

合成の温度圧力条件の探索を行った。非晶質ホウ素とセレンの混合粉末を出発試料に用い、マルチアンビル・プレスによる高温高圧実験で、単相ではないものの r-BSe の合成が示唆された。また、レーザー加熱ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた実験でも、5–15 GPa で新規化合物の生成の可能性が示された。

関連研究としては、様々な配位構造を持つ希土類ホウ化物の構造-圧縮特性相関について報告した。

本調査研究は、r-BS の新規機能性の開拓と応用研究への展開を実現すると共に、関連する B-S, B-Se, B-Te 系新規化合物合成の端緒をつかんだという点で、多くの成果が得られた。

#### 論文発表

- 1) Satoshi Kawamura, Akira Yamaguchi\*, Keisuke Miyazaki, Shin-ichi Ito, Norinobu Watanabe, Ikutaro Hamada, Takahiro Kondo\*, Masahiro Miyauchi\*, Electrolytic Hydrogen Release from Hydrogen Boride Sheets, *Small* (2024) 2310239 in press.
- 2) Keisuke Miyazaki, Akira Yamaguchi, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Aufandra Cakra Wardhana, Satoshi Ishii, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo,\* Masahiro Miyauchi\*, Rhombohedral boron monosulfide as a metal-free photocatalyst, *Scientific Reports* 13 (2023) 19540. (10 pages)
- 3) Linghui Li, Norinobu Watanabe, Cheng Jiang, Akiyasu Yamamoto, Takeshi Fujita, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Takahiro Kondo\*, “Development of a highly stable nickel-foam-based boron monosulfide-graphene electrocatalyst with a high current density for the oxygen evolution reaction”, *Science and Technology of Advanced Materials* 24 (2023) 2277681. (8 pages)
- 4) Satoshi Hagiwara\*, Fumiaki Kuroda, Takahiro Kondo, and Minoru Otani\*, Electrocatalytic Mechanisms for an Oxygen Evolution Reaction at a Rhombohedral Boron Monosulfide Electrode/Alkaline Medium Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 50174–50184.
- 5) Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Yukihiro Yasuda, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi,\* and Takahiro Kondo\*, Controlling Photoinduced H<sub>2</sub> Release from Freestanding Borophane Sheets under UV Irradiation by Tuning B-H bonds, *Advanced Materials Interfaces* 10 (2023) 2300414. (8 pages) (Selected as a cover picture)
- 6) Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo\*, Boron monosulfide as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144489. (9 pages)
- 7) Takahiro Kondo\*, Advancements in Freestanding Hydrogen Boride Sheets: Unraveling the Novel Properties of Borophane Polymorphs, *Chem. Lett.* 52 (2023) 611–621. (Highlight Review, Selected as a cover picture)
- 8) Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Zihao Kang, Kosei Fukuda, Masahiro Miyauchi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo \*, Effective treatment

of hydrogen boride sheets for long-term stabilization, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25 (2023) 15531–15538.

#### 学会発表

- 1) Takahiro Kondo : New 2D boron materials: hydrogen boride and boron monosulfide nanosheets, The 63rd Sanibel Symposium, Plenary talk, St. Augustine Beach, FL (USA). 2024. 2. 26
- 2) Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo : r-BS as a promising high performance with strong durability metalfree electrocatalyst for OER, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 13.
- 3) Yuan Mei, Takahiro Kondo: The effect of ball milling on hydrogen release property of TiH<sub>2</sub>, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 4) Norinobu Watanabe, Keisuke Miyazaki, Masayuki Toyoda, Kotaro Takeyasu, Naohito Tsujii, Haruki Kusaka, Akiyasu Yamamoto, Susumu Saito, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takashi Aizawa, Takao Mori, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Investigation of carrier properties of rhombohedral boron monosulfide and changes in properties due to impurity doping, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 5) Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for the Conversion of Ethanol and Ethanol Solution, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 6) Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: Evaluation of NH<sub>3</sub> adsorption properties on hydrogen boride sheets, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 7) Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Controlling Ultraviolet Photo-Induced H<sub>2</sub> Release Rate by Tuning B-H Bonds in Free-Standing Borophane, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 8) Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Natsumi Noguchi, Mei Yuan, Zihao Kang, Kosei Fukuda, Masahiro Miyauchi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: The effective treatment of hydrogen boride (HB) sheets for the long-term stabilization as the hydrogen storage, *Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023)*, (Kyoto International Conference Center) 2023. 12. 12.
- 9) Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Yuki Nakahara, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Effects of High-temperature Heating of Hydrogen Boride Sheets Under High-

Hydrogen Partial Pressure, Materials Research Meeting 2023 (MRM2023/IUMRS-ICA2023), (Kyoto International Conference Center) 2023.12.12.

10) Takahiro Kondo : New intriguing properties of boron monosulfide and hydrogen boride sheets, The 9th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (Institut Teknologi Bandung, ITB, Indonesia), 2023. 11.21.

11) Takahiro Kondo : Creating new materials for realization of carbon neutrality: hydrogen boride and boron monosulfide sheets , INSTITUTO DE QUIMICA FISICA BLAS CABRERA Seminar, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (Madrid, Spain), 2023.11.7.

12) Yukihiro Yasuda, Kazuho Goto, Yuki Nakahara, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Effects of high-temperature heating of hydrogen boride sheets under high-hydrogen partial pressure, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

13) Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Takahiro Kondo: Evaluation of NH<sub>3</sub> adsorption properties on hydrogen boride sheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

14) Yuan Mei, Takahiro Kondo: Improving the hydrogen release property of TiH<sub>2</sub> by ball milling and organic solvent method, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

15) Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Reduction of hydrogen release temperature by loading MgH<sub>2</sub> on Ni/HB nanocomposites, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

16) Norinobu Watanabe, Keisuke Miyazaki, Masayuki Toyoda, Kotaro Takeyasu, Naohito Tsujii, Haruki Kusaka, Akiyasu Yamamoto, Susumu Saito, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takashi Aizawa, Takao Mori, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Experimental investigation of the carrier properties of boron monosulfide, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

17) Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for Formic Acid, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

18) Linghui Li, Satoshi Hagiwara, Cheng Jiang, Haruki Kusaka, Norinobu Watanabe, Takeshi Fujita, Fumiaki Kuroda, Akiyasu Yamamoto, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Hideo Hosono, Minoru Otani, Takahiro Kondo: Boron monosulfides: a promising material used as the electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, (Nagoya Congress Center) 2023.11.1.

19) 渡邊範陳, 宮崎啓介, 豊田雅之, 武安光太郎, 辻井直人, 日下陽貴, 山本明保, 斎藤晋, 宮川仁, 谷口尚, 相澤俊, 森孝雄, 宮内雅浩, 近藤剛弘 : 菱面体硫化ホウ素のキャリア特性解析, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 23.

20) Mei Yuan, Takahiro Kondo : The effect of ball milling on hydrogen release property of TiH<sub>2</sub>, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 20.

- 21) Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Takahiro Kondo: Investigation on the Catalytic Performance of Hydrogen Boride for the Conversion of Ethanol and Ethanol Solution, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 19.
- 22) 福田弘清, 伊藤伸一, 引地美亜, 松田巖, 近藤剛弘: ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性の評価, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 19.
- 23) 安田幸広, 後藤和歩, 中平夕貴, 内海伶那, 齋藤寛之, 中野智志, 伊藤伸一, 引地美亜, 折茂慎一, 近藤剛弘: 高温高压水素処理が及ぼすホウ化水素シートへの影響, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 19.
- 24) 野口夏未, 後藤和歩, 伊藤伸一, 藤田武志, 細野秀雄, 折茂慎一, 近藤剛弘: MgH<sub>2</sub> 担持 Ni/HB ナノコンポジットにおける水素放出温度の低下, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 20.
- 25) 伊藤伸一, 引地美亜, 野口夏未, 袁枚, 康子豪, 福田弘清, 宮内雅浩, 松田巖, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの効果的な処理と水素貯蔵の長期安定性, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023. 9. 20.
- 26) 菅原克明, 日下陽貴, 川上竜平, 柳沢幸紀, 本間飛鳥, 相馬清吾, 中山耕輔, 宮川仁, 谷口尚, 北村未歩, 堀場弘司, 組頭広志, 高橋隆, 折茂慎一, 豊田雅之, 齋藤晋, 近藤剛弘, 佐藤宇史: 粉状半導体 r-BS のマイクロ ARPES, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学(青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023. 9. 17.
- 27) 萩原聡, 黒田文彬, Linghui Li, 近藤剛弘, 大谷実, 第一原理計算+古典溶液理論による菱面体硫化ホウ素電極/アルカリ水溶液界面における酸素発生反応の研究, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学(青葉山キャンパス、川内キャンパス), 2023. 9. 18.
- 28) Takahiro Kondo: Creating new materials for hydrogen generation, storage, and usage, The 2023 Japan Australia China Korea Singapore (JACKS) Hydrogen Forum, Aerial UTS Function Centre, University of Technology Sydney (UTS), (Sydney, Australia), 2023. 8. 9.
- 29) Takahiro Kondo: Intriguing properties of boron monosulfide and hydrogen boride sheets, 2023 China-Japan International Symposium on Photonic Materials, Courtyard by Marriott Shanghai Minhang, (Shanghai, China). 2023. 8. 1 (Invited talk)
- 30) Takahiro Kondo: Hydrogen Boride Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, Hydrogen-Metal Systems, Gordon Research Conference, Dynamics of Hydrogen in Materials and Molecules, Les Diablerets, VD, (Switzerland), 2023. 7. 25-30.
- 31) 藤久裕司、山脇浩、中野智志、渡邊範陳、近藤剛弘、宮川仁、谷口尚、柴崎 裕樹、「DFT 計算による硫化ホウ素の圧力誘起相転移」第 64 回高圧討論会、2023 年 11 月 1 日、さわやかちば県民プラザ(柏市)
- 32) 遊佐齊、伊賀文俊、「希土類ホウ化物の構造-圧縮特性相関」、2023 年度量子ビームサイエンスフェスタ、2024 年 3 月 6 日、水戸市民会館

#### 【今後の活動予定】

r-BS の物性探索・応用研究としては、JST A-STEP の研究プロジェクトにおいて水電解触媒としての高性能化を追究する。具体的には、r-BS の活性点を解明し、増加させることで更なる性能向上を図る。

BS 系化合物の多形と構造物性に関する研究では、弾性、光物性、熱物性などに着目し、スタッキングの違いが各種物性に及ぼす影響などについて DFT 計算等により評価

する。B-Se系、B-Te系新規化合物の高温高圧合成では、出発試料や合成条件の見直しにより r-BSe 単相の合成を行うとともに、B-Te系にも探索対象を拡げる。また、これらの新規化合物について、各種の物性探索を行い、応用研究を展望する。これらの合成・構造物性研究は、本調査研究の成果をもとに科研費等の予算を獲得し推進する。

【SDGs17 目標について、調査研究成果について、貢献ができると思われる項目があれば、最大3つまで☑をご記載下さい。】

研究成果に関連する SDGs 目標がある。

関連する SDGs 目標は無い

1 <input type="checkbox"/> 貧困をなくそう	2 <input type="checkbox"/> 飢餓をゼロに
3 <input type="checkbox"/> すべての人に健康と福祉	4 <input type="checkbox"/> 質の高い教育をみんなに
5 <input type="checkbox"/> ジェンダー平等を実現しよう	6 <input type="checkbox"/> 安全な水とトイレを世界中に
7 <input checked="" type="checkbox"/> エネルギーをみんなに、そしてクリーンに	8 <input type="checkbox"/> 働きがいも経済成長も
9 <input checked="" type="checkbox"/> 産業と技術革新の基盤を作ろう	10 <input type="checkbox"/> 人や国の不平等をなくそう
11 <input type="checkbox"/> 住み続けられるまちづくりを	12 <input type="checkbox"/> つくる責任、つかう責任
13 <input checked="" type="checkbox"/> 気候変動に具体的な対策を	14 <input type="checkbox"/> 海の豊かさを守ろう
15 <input type="checkbox"/> 陸の豊かさを守ろう	16 <input type="checkbox"/> 平和と公正をすべての人に
17 <input type="checkbox"/> パートナリーシップで目標を達成しよう	

以上