



報道機関各位

東京工業大学広報・社会連携本部長

佐藤 勲

計算科学と実験で新機能物質(MAX相)を発見

【要点】

- 金属とセラミックスの性質を備えた MAX 化合物をホウ化物で実現
- 計算科学で新化合物 Ti_2InB_2 の存在が示唆され、実験で合成に成功
- 2次元構造の新物質 TiB を合成、2次電池のアノードとしての優れた性質を示唆

【概要】

東京工業大学 元素戦略研究センターの細野秀雄名誉教授、多田朋史准教授、Junjie Wang 特任助教（現 西北工業大学教授）、Tian-Nan Ye 特任助教、Jiazhen Wu 研究者らのグループは、与えられた化学組成から安定な結晶構造を第一原理計算（用語1）で探索する手法と実験による合成、キャラクターゼーション（用語2）により、 Ti_2InB_2 （チタン・インジウム・ホウ素）という新物質の創製に成功した。この物質は MAX 相（M：遷移金属、A：pブロック元素（用語3）、X：窒素（N）または炭素（C））というセラミックスと金属の性質をもち、新しい機能材料として関心を集めている物質群に分類できる。MAX 相で X=N、C 以外で見出されたのは初となる。また、この物質を真空中で加熱すると、In が選択的に蒸発し、元の結晶構造をほとんど保持した層状の結晶 TiB が得られた。この物質は MXene（複合原子層物質、用語4）と呼ばれる2次元構造を有する新物質であることが分かった。得られた TiB は、計算によると Li や Na イオン電池のアノード電極の材料として、よく知られた MXene 物質 Ti_3C_2 （炭化チタン）よりも優れた特性を持つことが示された。

研究成果は5月24日に英国科学誌「*Nature Communications*（ネイチャー・コミュニケーションズ）」に掲載された。

●研究の背景と経緯

有用な機能をもつ新物質・新材料をいかにして効率よく見出すかは、物質科学と材料科学の大きな課題である。本研究グループは計算科学と実験を有機的に組み合わせて新機能物質の探索を行っている。最近では電子がアニオンとして振舞う電子化物（エレクトライド、用語 5）（参考文献 1）を対象に、化学式を与えて安定な結晶構造を遺伝的アルゴリズム（用語 6）と密度汎関数計算（用語 7）で予測する手法で探索し、計算で選ばれた候補物質を実際に合成することで、未知物質であった Sr_5P_3 （用語 8）を見出し、これが 1 次元電子化物結晶であることと結論した（参考文献 2）。さらに、電気測定からこの物質が計算で予測されたような金属状態ではなく、有限なバンドギャップをもつ半導体であることが判明し、モット絶縁体（用語 9）の電子化物であることが分かった。今回は、高い電気伝導度をもつが熱的に安定で機械加工が可能など金属とセラミックスの中間的な性質をもつことが知られている、六方晶で層状構造をもつ MAX 相（M：遷移金属、A：+3 価の金属、X：炭素、または窒素）に注目し、本研究が初となる X がホウ素の安定な化合物の探索を行った。また、MAX 相から A を選択的に取り除いた層状化合物は MXene と称され、MX 層の金属伝導性と表面に OH や酸素などで修飾すると親水性になり、粘土のように可塑性を示す。また層間に Li^+ 、 Pb^{2+} などのイオンを可逆的に出し入れできるので、2 次電池のアノード材料としても期待されている。

●研究成果

図 1 のように $\text{M}=\text{Ti}$ 、 $\text{X}=\text{B}$ の組み合わせである $\text{Ti}_x\text{A}_y\text{B}_z$ で安定な MAX 相が存在するかどうかを計算で探索し、 Ti_2InB_2 というこれまで存在が報告されていない結晶が、安定に存在することが示唆された。そこで固相のバルク合成を行ったところ、目的とする化合物の生成が X 線回折で確認された。また、その原子配列は、原子番号に敏感な像を与える HAADF-STEM（用語 10）という電子顕微鏡の観察でも確認された（図 2）。

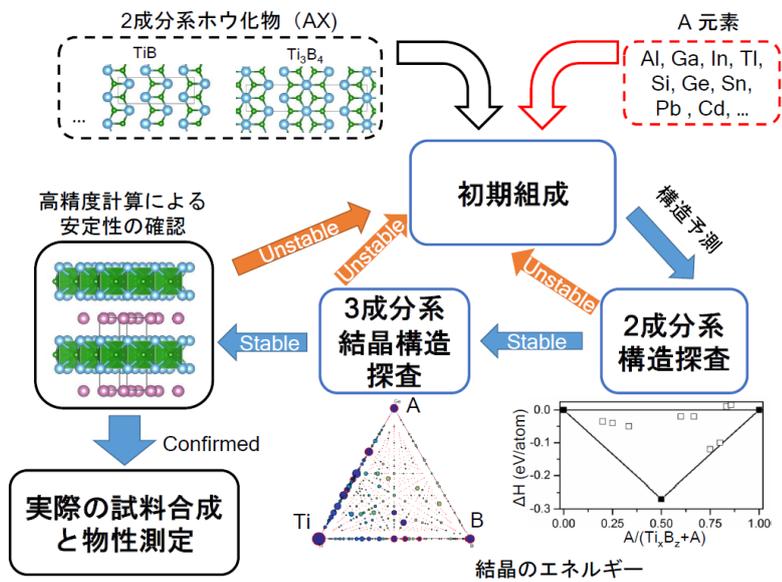


図 1. ホウ素系の MAX 相の探索のスキーム

次に合成された Ti_2InB_2 から、これまでの MXene の合成法であるフッ化水素酸による In のエッチングを試みたが、試料全体が溶解してしまった。そこで、In の融点が低いことから高温で減圧にすれば In 層が選択的に蒸発するのではないかと考え処理を行った。その結果、層状構造をもつ TiB が得られた。この新物質 TiB の層間への Li^+ と Na^+ の挿入による理論比容量 (1 グラム当たり 1 時間に蓄えられる電流) を計算したところ、これまで報告された MXene である Ti_3C_2 や Ti_2C よりも 40% 程度大きいことが分かった。また、電池の充電—放電の速度に相当するイオンの拡散速度を決める障壁の高さも同程度ないしはやや低いという値が得られた (図 3)。

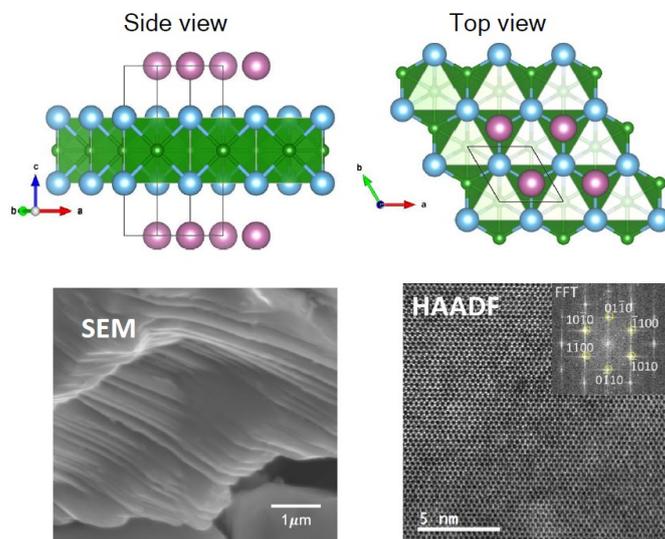


図 2. 理論予測されたホウ化物系 MAX 相 Ti_2InB_2 の結晶構造と実際に合成された同化合物の電子顕微鏡写真

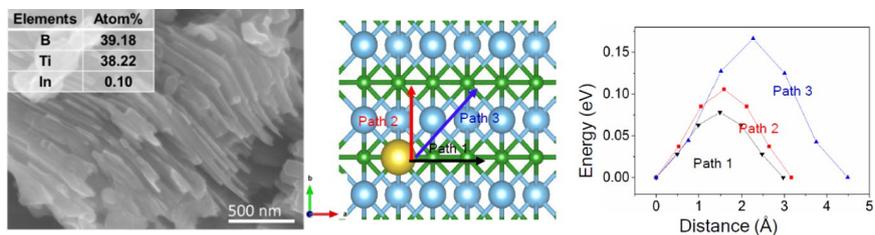


図 3. 合成された MXene 化合物 TiB の写真と
その中でのナトリウムイオンの拡散

●今後の展開

炭化物、窒化物に限られていた MAX 相がホウ化物まで拡張でき、さらに直接の合成ができない MXene 相である TiB が得られたことから、さらに新たな MAX 相や MXene 相の存在がいろいろな系で存在することが示唆された。両相ともにユニークな物性を有することから、2 次電池の正極材料以外にも応用の可能性が広がるものと期待される。

【参考文献】

- (1) K.Lee, S-Wng Kim, Y.Toda, S.Matsuishi, and H.Hosono; Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer; *Nature*, **494**, 336 (2013).

(2) J.Wang, K.Hanzawa, H.Hiramatsu, J.Kim, N.Umezawa, K.Iwanaka, T.Tada, and H. Hosono; Exploration of Stable Strontium Phosphide-Based Electrides: Theoretical Structure Prediction and Experimental Validation; *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15668 (2017).

【用語説明】

- (1) **第一原理計算**: 物質の中の電子の運動を、量子力学のシュレディンガー方程式に従い、経験的パラメーターを用いずに計算する方法。計算機の性能が飛躍的に向上したので、汎用性が増している。
- (2) **キャラクターゼーション**: 材料の構造や性質の調査、測定する方法を一般的に表す。
- (3) **pブロック元素**: 周期表で第13 - 18族に属する元素(ヘリウムを除く)。
- (4) **MXene (複合原子層物質)**: 2次元層状の物質化合物の一つのクラス。数元素層の遷移金属と炭化物イオン、または窒化物イオンから構成される。金属とセラミックスの中間的な物性をもつ。
- (5) **電子化物 (エレクトライド)**: 電子が陰イオンとして振舞う化合物。
- (6) **遺伝的アルゴリズム**: データを遺伝子で表現した「個体」を複数用意し、適応度の高い個体を優先的に選択して交叉(組み換え)・突然変異などの操作を繰り返しながら解を探索する手法。評価関数に関して知識がない場合で適用可能という利点がある。
- (7) **密度汎関数理論**: 電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論。
- (8) **Sr₅P₃**: アニオンとしての電子が1次元のチャンネル中に閉じ込められた電子化物。計算でその存在が予測され、実際に実験で確かめられた。
- (9) **モット絶縁体**: バンド理論では金属になると予想されるにもかかわらず、電子間の力の効果によって電子が動けなくなっている物質。
- (10) **HAADF-STEM**: High-angle Annular Dark Field Scanning TEM。細く絞った電子線を試料に走査させながら当て、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出することにより像を得る。散乱の強度が原子番号ともに増すので、原子の識別に使える。

【論文情報】

掲載誌：*Nature Communications*

論文タイトル：Discovery of hexagonal ternary phase Ti_2InB_2 and its evolution to layered boride TiB

(六方晶三元化合物 Ti_2InB_2 の発見と層状ホウ化物 TiB への展開)

著者：Junjie Wang, Tian-Nan Ye, Yutong Gong, Jiazhen Wu, Nanxi Miao, Tomofumi Tada, and Hideo Hosono

DOI：10.1038/s41467-019-10297-8

【問い合わせ先】

東京工業大学 元素戦略研究センター 栄誉教授 細野秀雄

Email: hosono@mces.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5009

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661