

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-1

炭素三量体を含む 2 次元電子化物族の発見

～Li イオン電池・電界電子放出・触媒に向けたナノ材料～

本研究のポイント

- ・ 炭素三量体が金属原子層にサンドイッチされている 2 次元物質族を発見
- ・ 本物質族は炭素三量体間に束縛された電子がイオン結晶におけるアニオン（陰イオン）の役割を果たす新奇電子化物である
- ・ 本電子化物族は電子が非常に放出しやすく、記憶素子・スイッチ・電池・触媒などに応用が期待される

【研究概要】

横浜国立大学の裴星旻（ベソソミン）^{ベソソミン}（大学院理工学府博士課程後期）、レービガー准教授、大野教授、東京工業大学の細野教授、ABC 連邦大学（ブラジル）の Dalpian 准教授、韓国科学技術院の韓准教授、金准教授らの研究グループは 2 次元金属炭化物 MXene ^{メクシン} [用語 1] について第一原理計算 [用語 2] を行い、電子化物 [用語 3] の族を発見した。M₂CO₂（M=Sc, Y, La, Lu, Tm, Ho）の化学組成に最安定構造を見つけ、その構造は炭素が三量体を組み、炭素三量体間の隙間に電子が束縛されてアニオンの役割を果たしている（図 1）。このような束縛電子がイオン結晶でアニオンの役割を取る物質は電子化物（エレクトライド）と言われ、スイッチ・Li イオン電池・電界電子放出・触媒などのデバイスに適切な材料として期待される。

本研究成果は、2021 年 3 月 29 日 Advanced Functional Materials 誌の on-line 版に掲載された。

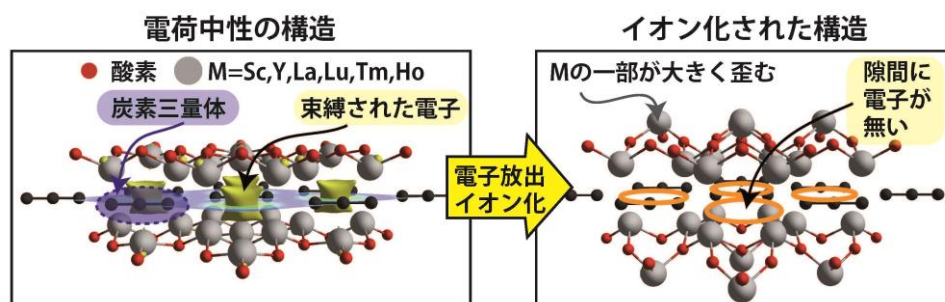


図 1

本研究で発見された電子化物の構造。左図は電荷中性の構造で、炭素三量体の隙間に電子が束縛されている。右図は電子放出又はイオン化された構造で、M原子の一部が大幅に歪み、隙間に束縛電子が無い。

炭素三量体を含む 2 次元電子化物族の発見

～Li イオン電池・電界電子放出に向けた新たなナノ材料～

【研究背景】

炭素の単原子層グラフェン（2010 年物理学ノーベル賞）から始まり、2 次元物質はナノテクノロジー、あるいは、原子スケールのデバイスに期待される。2011 年に発見された、図 2 のような M-X-M サンドイッチ構造の 2 次元^{メグシン}MXene は、構成要素 M, X, T を変えれば、磁性体、金属、絶縁体など、様々な物性を示す。^[1] その上 MXene は単純な化学プロセスで大量に作られる。MXene の中でも炭化スカンジウム $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{O}_2$ が近年、強誘電体 [用語 4] として注目されており、我々は $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{O}_2$ の強誘電体物性を最先端第一原理計算で調べる予定だった。

【研究内容】

本研究は計算機スーパーコンピュータの進化及び当研究チームの革新的な計算技術により、注目されていた強誘電体の物性を確かめたが、その上で、もっと安定な構造を発見した。その構造は強誘電体ではなく、電子化物であり、一般的に $\text{M}_2\text{X}_2\text{T}_2$ (M=Sc, Y, La, Lu, Tm, Ho) 化学組成の物質は電子化物であることを示した。電子化物は、原子構造の隙間に電子が束縛し、アニオン（陰イオン）の役割を果たす。電子化物における束縛電子は非常に放出しやすく、記憶素子・スイッチ・電池・電界電子放出・触媒などのデバイスに期待される。このようなデバイスに向けて、一連の電子化物の族に対して、第一原理計算により電子構造・イオン化・リチウム化・振動モードなどを評価した。

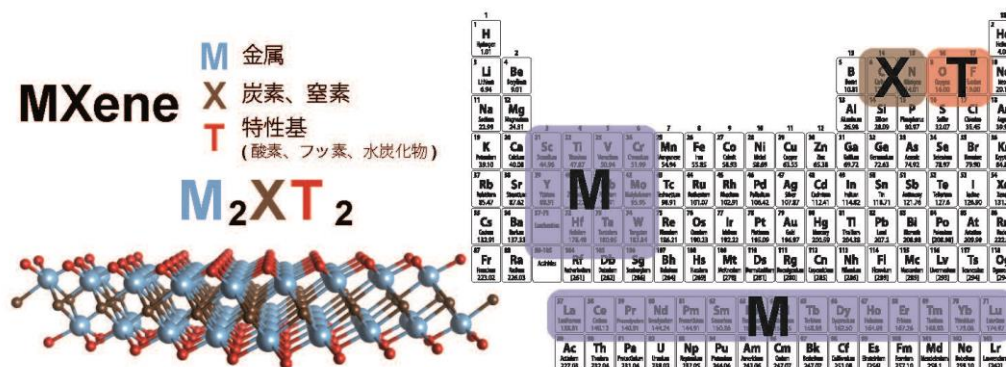


図 2

通常の MXene の原子構造。M, X, T それぞれは右の周期表から自由に選べる。したがって、磁性体、金属、絶縁体など、様々な物性を示すような MXene は合成可能。

【研究成果】

原子構造及びその安定性

2次元物質 MXene の中 M_2CO_2 (M=Sc, Y, La, Lu, Tm, Ho) について、第一原理計算を行った。先行研究で提案された強誘電体構造の安定性を確かめるため、原子構造の周期性に新たな自由度を与えたところ、通常の MXene の炭素の三角格子が変形し、炭素三量体で構成される構造が現れた。それにより、面内対称性が先行研究の強誘電体構造より低いが、空間反転対称性が回復し、電気双極子の無い非常に安定な構造が見つかった。この構造の安定性を調べたところ、格子振動計算でも室温手の第一原理分子動力学計算でも構造が崩れないことを確かめた。

電子構造

図1のように炭素三量体間の隙間に電子が束縛され、電子化物であることを第一原理計算で示した。その束縛されている電子が最高被占軌道を形成し、最低空軌道との間にバンドギャップがあり、当電子化物は絶縁体である。最高被占軌道の電子のイオン化エネルギー及び電子を取り出すための仕事関数を計算し、束縛された電子が非常に放出し易いことを確かめた。通常の絶縁体は、電子を取り出すとキャリアドーピングにより電気伝導率が増加するが、当電子化物は逆に電気抵抗が増加する。このようなアンチドーピング^[2] [用語5] は電子化物においても2次元物質においても世界で初めての報告である。

リチウム化

携帯電話や電気自動車で使用されるリチウムイオン電池は発熱したり構造が不安定になったりするという弱点がある。 Sc_2CO_2 のリチウム化を計算し、高濃度リチウム化においても安定であることを示した。従って、当電子化物族はリチウム電池に向けて期待される。

【発表雑誌】

雑誌名 : Advanced Functional Materials

論文題目 : MXene phase with C_3 Structure Unit: A Family of 2D Electrides

著者 : Soungmin Bae, William Espinosa-García, Yoon-Gu Kang, Noriyuki Egawa (江川典幸), Juho Lee, Kazuaki Kuwahata (桑畑和明), Mohammad Khazaei, Kaoru Ohno (大野かおる), Yong-Hoon Kim, Myung Joon Han, Hideo Hosono (細野秀雄), Gustavo M. Dalpian, Hannes Raebiger

DOI: 10.1002/adfm.202100009

【用語説明】

- [用語1] **MXene**^{メグシン} : 金属 (M=遷移金属、希土類元素) 及び炭素・窒素 (X=C,N) 及び特性基の酸素・フッ素・水酸化物 (T=O, F, OH) で構成された $M_{n+1}X_nT_x$ 化学組成の 2 次元物質。
- [用語2] **第一原理計算** : 量子力学基礎理論に基づいて、物質の原子構造及び電子構造を解析し、物性を予測する数値計算のこと。「第一原理」は、電子間相互作用、原子間相互作用などについて仮定・近似をしないこと。基本、スーパーコンピュータで行う。
- [用語3] **電子化物 (エレクトライド)** : 化合物を構成する原子はイオン化されて、放出された電子の一部が物質の中でアニオン (陰イオン) の役割を果たす物質のこと。
- [用語4] **強誘電体** : 物質の中に電気双極子されている構成要素が自発的に双極子の方向を揃え、かつ双極子の方向は外部電界によって変化できる物質のこと。
- [用語5] **アンチドーピング** : 絶縁体をイオン化することは、通常、価電子帯又は伝導帯に電導キャリアを付け加える (ドーピング) とされる。アンチドーピングはイオン化と共に行われる原子構造の緩和により、バンドギャップが広がって電気抵抗が増加すること。^[2]

【参考文献】

- [1] S. Bae, Y.-G. Kang, M. Khazaei, K. Ohno, Y.-H. Kim, M. J. Han, K. J. Chang, H. Raebiger, *Materials Today Advances* **9**, 100118 (2020).
- [2] A. C. M. Padilha, H. Raebiger, A. R. Rocha, G. M. Dalpian, *Scientific Reports* **6**, 28871 (2016).
- 2016 年 7 月 5 日 横浜国大プレスリリース [「新しいエネルギー貯蔵原理を発見」](#)

【今後の展開】

本国際共同研究は材料基礎科学から始まり、今後デバイスデザイン、触媒への応用などに向けて展開予定。本プロジェクトはブラジルと韓国との共同研究であり、その他、フィンランドのオウル大学・アールと大学・ヘルシンキ大学及び米国立再生エネルギー研究所 NREL 及びスペインのドノスティア国際物理センターDIPC と 2 次元材料に関する共同研究行なっている。今後、横浜国大を中心とする 2 次元材料に関する基礎研究国際コンソーシアムを設立予定。

【本件に対する問い合わせ先】

横浜国立大学 工学研究院 准教授

レービガー ハンネス (Hannes Raebiger)

E-mail: hannes@ynu.ac.jp

電話：045-339-4149

【取材申し込み先】

横浜国立大学 総務企画部 学長室 広報・渉外係

E-mail: press@ynu.ac.jp

電話：045-339-3027