

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分
令和2年3月31日現在

電子化物のコンセプトと応用の新展開

New evolution of materials concept and application of
electrides

課題番号：17H06153

細野 秀雄（HOSONO, HIDEO）

東京工業大学・元素戦略研究センター・特命教授



研究の概要（4行以内）

電子がアニオンとして働く物質の総称であるエレクトライド（電子化物）は、これまでバルクのイオン性結晶を母体とするものに限定されている。本研究ではこのコンセプトを金属間化合物、アモルファス、表面などに拡張することで、新物質・新機能の開拓とそのユニークな特徴を活かした応用を開拓する

研究分野：無機材料科学、無機機能物質

キーワード：エレクトライド、電子化物、新物質、電子機能

1. 研究開始当初の背景

室温・大気中で安定なエレクトライドは、2003年に本研究者们によって $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶 (C12A7) を母物質として初めて実現され、これによって物性研究が可能となった。それ以降、層間にアニオン電子が閉じ込められた2次元エレクトライドやチャンネル内に束縛された1次元物質を報告してきたが、いずれも母物質は、電子過剰型イオン結晶のバルクに限定されていた。また、物性は低仕事関数であること、応用としてはこれを利用した電子放出源や Ru を担持することで温和な条件下でアンモニアの合成触媒になることが分かっていた。

2. 研究の目的

本研究では、エレクトライドのコンセプトをバルクイオン結晶以外の物質系への拡張と新物性・新機能の探索、そしてそれらを利用した応用展開を図ることを目的とする。以下に具体的研究項目を示す。

「物質探査・物性解明」

● 中性バルク電子化物
電子過剰型バルク結晶では、化学式からエレクトライドの候補物質の可能性がわかるが構成元素の原子価が明確でない物質系であ

る金属間化合物ではこれまで全く物質探索が進んでいない。ここに注力する。

● 表面電子化物

C12A7:e と類似の電子状態が水素欠損した水素化物表面で実現することがDFT計算から示唆されたので、実験と計算でその探索を進める。

● アモルファス電子化物

アモルファス C12A7:e の新しいアモルファス半導体としての特徴と物性を明らかにする。

「応用」

電子が特定の原子の軌道に属さないというエレクトライドの特徴に起因した物性を利用した応用を検討する。

● デバイス

薄膜試料の仕事関数は、バルクガラスのそれと同一の 3.0eV であることを確認している。この値は金属のリチウムやカルシウムに匹敵する。室温製膜可、低仕事関数、透明、化学的に安定という特徴をフルに活かす、且つ産業的に重要な課題となっている応用として、有機 EL デバイスの電注入層への検討を進める

● 低仕事関数であることを利用し、アンモニア合成や選択水素化、クロスカップリング反応など高い電子供与性がキーとなりそうな化学反応の触媒についての検討。

3. 研究の方法

本代表研究者のオリジナルな電子化物をベースに、物質探索指針の設定、物質合成、物性測定、構造・電子状態解明、そして薄膜デバイスと、基礎から応用までを行う。具体的にはデータベースと化学的直観から物質系を絞り込み、第一原理計算で電子密度を求め、結晶構造中の空隙に高い電子密度分布を有する物質を探索する。そして、実際に合成し物性を測定し、応用を検討する。

4. これまでの成果

新物質・物性解明

金属間化合物 LnTMX (Ln:希土類、TM:遷移金属、X:Si) で TM=Co, Cu, Sc, Ru において、結晶構造中のボイドに高い電子密度を有するので、アニオン電子が0次元の空間に閉じ込められた電子化物であることを見出した。また、 Mn_5Si_3 型化合物で Nb_5Ir_3 , Yb_5Sb_3 が1次元に繋がった空隙にアニオン電子が存在する1次元のエレクトライド物質であることを見出した。2次元電子化物ではアニオン電子が層間に存在することを角度分解光電子分光測定で実証した。また、 Ca_2N に高圧を印加すると、アニオン電子が閉じ込められる空間が、2次元→1次元 (3GPa) →0次元 (12GPa) と構造相転移とともに変化し、これに伴い伝導性は金属 (2次元、1次元) から半導体 (0次元) に大きく変化することを見出した。通常物質と対照的であり、隙間に電子が存在するエレクトライド物質に特徴的な現象と捉えられる。1次元電子化物: 遺伝アルゴリズムとDFT計算を用いた組み合わせで安定な新物質の探索する手法をSr-P系に適用して、 Sr_5Sb_3 が1次元チャンネルにアニオン電子が閉じ込められた電子化物であることが予測された。実際に試料合成を試みてこの新物質を予測された構造をもつことが分かった。しかし、伝導性はバンド計算では金属であったが、バンドギャップが開いていた。これがMott絶縁体電子化物の発見に繋がった。

新規物性・新概念の発見

エレクトライドに特徴的な物性値として低仕事関数に加え、3つの新規物性が見出された。①Mott絶縁体が金属間化合物のエレクトライド Yb_5Sb_3 と Sr_5P_3 で見出された。②1次元エレクトライド物質 Nb_5Ir_3 が $T_c \sim 10K$ の超伝導を示し、電子比熱の測定から強い相互作用によって超伝導が生じていることが判明した。③C12A7:e に水素プラズマを作用させると、高密度のHイオンビームが生成できることが見出された。核融合分野で注目された。

応用展開

アモルファス C12A7 エレクトライド薄膜を

電子注入層 (EIL) として用いることで、逆積み構造 (カソードが上部) で、順積みと同等ないし優れた発光効率をしめす有機 EL デバイスが実現した。また、金属間化合物のエレクトライドが化学的・熱的に安定であったことから、いろいろな化学反応の触媒として検討したところ、アンモニア合成反応、アレン類の選択イオン化、および Suzuki Coupling で高い活性と安定性をもつことを見出した。

5. 今後の計画

- ・アモルファス C12A7 エレクトライドの構造と物性が既存のアモルファス半導体とどう異なるかを解明する。
- ・引き続き、新規エレクトライドの物質と物性の探索と応用を検討する。特に表面エレクトライドと触媒活性に重点を置く。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- ・ Tian-Nan Ye, Masaaki Kitano, Tomofumi Tada, and Hideo Hosono: Palladium-bearing intermetallic electride as an efficient and stable catalyst for Suzuki cross-coupling reactions; *Nat. Commun.*, **10**, 5653-1-10 (2019)
 - ・ Yangfan Lu, Junjie Wang, Jiang Li, Jiazhen Wu, Shu Kanno, *Tomofumi Tada, and *Hideo Hosono: Realization of Mott-insulating electrides in dimorphic Yb_5Sb_3 ; *Phys. Rev. B*, **98**, 125128-1-12, (2018).
 - ・ Hu Tang, Biao Wan, Bo Gao, and Hideo Hosono: Metal-to-Semiconductor Transition and Electronic Dimensionality Reduction of Ca_2N Electride under Pressure; *Adv. Sci.*, **5**, 1800666-1-6 (2018).
 - ・ Yutong Gong, Yasukazu Kobayashi, Kazuhisa Kishida, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Hongsheng Yang, Tomofumi Tada, and Hideo Hosono: Ternary intermetallic $LaCoSi$ as a catalyst for N_2 activation; *Nat. Catal.* **1**, 178-185 (2018).
 - ・ Junjie Wang, Kota Hanzawa, Hidenori Hiramatsu, Junghwan Kim, Naoto Umezawa, Koki Iwanaka, Tomofumi Tada, and Hideo Hosono: Exploration of Stable Strontium Phosphide-Based Electrides: Theoretical Structure Prediction and Experimental Validation; *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15668-15680 (2017).
- 受賞
- ・ Hideo Hosono, Von Hippel Prize (Materials Research Society, December 2018)

7. ホームページ等

<https://www.mces.titech.ac.jp/>