

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05270

研究課題名（和文）空隙を有効利用した電子活性物質の探索：アルカリ金属窒化物の合成と電子構造の解明

研究課題名（英文）Electroactive materials possessing cavity sites

研究代表者

溝口 拓 (MIZOGUCHI, Hiroshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS特別研究員

研究者番号：50598414

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：すき間を持つ包接化合物は、溶媒のように、分子やイオンを取り込むことが可能な固体物質である。我々は、電子物性に影響を与えるすき間を持つ固体物質の探索を行った。すき間を有する窒化物Na₃Nでは、あたかも、そのすき間が第3の原子であるかの如く振る舞い、金属伝導を発現することを、我々は見出した。電子活性なすき間は、包接化合物材料の設計に新たな可能性を与える。

また、すき間を有する金属間化合物の探索を行い、すき間に電子が漏れている金属間化合物を見出した。これにRu触媒を担持させた粉末は、アンモニア合成に対して高い活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

包接化合物は、溶媒のように、分子やイオンを取り込むことが可能な固体物質であり、脱臭剤や二次電池などに、幅広く利用されている。従来、包接化合物中の隙間は、挿入物の導入の場として、その“空間的サイズ”が利用されることが多かった。しかるに、構造内にすき間を有する窒化物Na₃Nでは、あたかも、そのすき間が第3の原子であるかの如く振る舞い、Na/N/すき間の三者間で化学結合を形成し、金属伝導を発現することを、我々は見出した。電子活性なすき間は、社会に役立つ包接化合物材料の設計に新たな可能性を与える。

研究成果の概要（英文）： Inorganic clathrates have provided a platform for rich intercalation chemistry and have been used widely in application. Among these, the inner cavity space rarely affects the electronic structure of the framework. We report that the anti-ReO₃-type compound Na₃N has a metallic nature irrespective of the stoichiometric chemical composition of simple representative elements and that this unusual nature originates from the collapse of the bandgap owing to the presence of a crystallographic cavity. Na₃N is a unique nitride, which possesses an electronically active cavity space.

We also found intermetallic materials possessing crystallographic cavity sites. The cavity space is occupied by anionic electrons, that is, these have electronic structure like electrides. These materials loaded with Ru particles worked as an efficient catalyst for ammonia synthesis.

研究分野：無機固体化学

キーワード：電子化物 電子構造 窒化物 固体化学 金属間化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子が見かけ上陰イオンとして存在する固体は、エレクトライド(電子化物)と呼ばれ、空隙を有するホスト格子と、その空隙に位置する電子とが分離している。空隙に位置するアニオン電子は、その著しい電子放出特性を生かして、高機能な還元性触媒として実用化が進んでいる。にもかかわらず、このような無機エレクトライドはこれまで数えるほどしか報告されていない。

また、知られているエレクトライドの中には、活性が高すぎて、不安定で、実用には不向きなものも多い。

2. 研究の目的

本研究では、アルカリ金属窒化物や金属間化合物などに着目し、合成実験だけでなく、電子構造計算によるスクリーニングをも用いて、新奇エレクトライド材料の探索を行なった。

(1)アルカリ金属窒化物を対象に、エレクトライドの探索を行った。研究代表者らは、電子構造計算を用いて、逆 ReO_3 型の A_3N 物質群(A:アルカリ金属)が、その大きな空隙サイトと、Aの最外殻s軌道との間の相互作用により、金属的電子構造を示すことを予測した。本研究では、反応性蒸着により A_3N 窒化物エレクトライド薄膜を合成し、その電気的、光学的物性を精密に評価し、特異な電子構造の成因を明らかにすることを目的とした。

(2)実用化の可能性を探るために、より安定な、大気下で扱いやすいエレクトライドの探索も検討した。対象としては、化学的に安定なケイ化物を中心とした金属間化合物を選択した。

3. 研究の方法

電子構造計算：DFT計算を用いて、電子密度計算を行い、空隙に電子が漏れるかどうかを確認した。

合成：窒化物については、窒素のRFプラズマを用いて、アルカリ金属の窒化を試みた。

金属間化合物については、アークメルトを用いて合成した。さらに、水素の加圧炉を用いて、水素イオンの出入りを制御した。

構造解析：粉末X線回折を用いた。水素を含む物質については、KEK, J-PARCにおいて、粉末中性子回折を利用した。

物性：PPMSによる物性測定だけでなく、化学的応用を目指して、アンモニア合成、分解触媒への適用を検討した。

4. 研究成果

(1)電子活性な空隙を持つ窒化物 Na_3N (*J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021)69-72.)

窒素プラズマの状態を精密に制御し、ピンク色のHモードのプラズマを用い、かつ、Na原料固体のプラズマに対する位置を微調整することにより、Naの融解を抑制し、かつ表面反応性を高めることにより、青黒い Na_3N 固体の合成に成功した。(図1)得られたサンプルの拡散反射スペクトルは、金属性酸化物 ReO_3 のスペクトルに似て、プラズマ吸収のカットオフ(約2.2eV)を示し、金属的伝導を示唆した。金属NaへのNの挿入は、 Na^+ イオンの生成だけでなく、結晶学的空隙をも生み出した。前者は、 Na^+ イオンの高密度に充填された副格子を生成させ、それにより、空(非占有帯)のNaのバンドは大きく広がる。空隙は、そのNaの空のバンドと相互作用し、そのバンド幅をさらに増大させ、その結果、バンドギャップが潰れてしまう。このような電子活性な空隙の報告例は、これまでほとんどない。得られた現象(Na s軌道とN p軌道のエネルギー-位置の逆転)は、バンド反転と呼ばれ、相対論的効果の無視できない重元素を含む物質でまれに生じる。軽元素からなる Na_3N は、電子活性な空隙を用いて、バンド反転を生じさせた物質と、言うことができる。

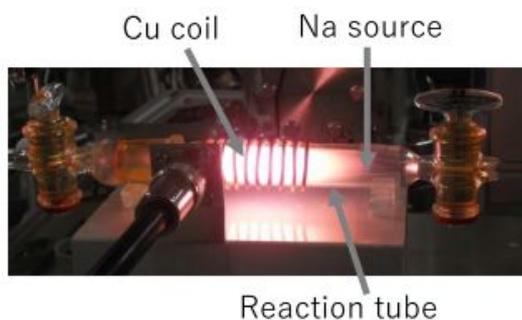


図1. 窒素のRFプラズマを用いた Na_3N の合成

(2) LnNiSi 金属間化合物エレクトライド(*J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019)3376-3379.)

結晶学的空隙を有する LnNiSi (Ln:ランタノイド、Ln = La, Ce, Pr, Nd)がエレクトライドであることを発見した。これらの物質は、室温から400の温度領域で、水素を容易に取り込む。そのさい、格子の体積変化をほとんど示さない。つまり、ゼオライトのようにもともと隙間を有する金属間化合物と言える。金属系物質は、通常最密構造を有し、隙間を有するものは、特異である。水素の出入りは、結晶内の空隙の周囲の壁を構成するイオンとの電子のやり取りを伴う。 LnNiSi は小さなWF(3.2eV)を示し、金属的電子構造を有する。

ハーバ-ポッシュプロセスによる、水素/窒素からのアンモニア合成に適用したところ、Ruを

5wt%担持した LaNiSi は、350 K 付近で、高いアンモニア合成活性を示した。LaNiSi の小さな WF と、可逆的な H の出入りが、その触媒活性を可能にする。

(3) 負の熱膨張軌道を示す金属間化合物 YCu (*Inorg. Chem.* **58** (2019) 11819-11827)

エレクトライド材料を探索する過程で、金属間化合物 YCu における負の熱膨張挙動において、空隙サイトにおける伝導電子が重要な役割を果たすことを発見した。負の熱膨張挙動は、インバ - 効果の支配因子の一つでもあり、実用的にも重要な現象である。通常最密構造をとることの多い金属材料では、純鉄や Fe-Ni インバ - 合金に見られるように、磁気転移、磁歪に由来した熱膨張異常を示すことが多い。面白いことに、YCu は磁性イオンを含まず、純粋に化学結合の組み換えにより、負の熱膨張挙動を示す。通常、金属間化合物中では、金属結合、イオン結合、及び共有結合の三者が拮抗し、金属性材料には見られないユニークな性質が発現することが多い。我々は、実験だけでなく、電子構造、フォノン、熱力学計算を駆使して、YCu の相転移挙動を解明した。高温相 (CsCl 型結晶構造) では、Y のフォノン DOS は、Cu のそれよりも、はるかに高周波数に位置し、Y-Y 間の強い共有結合性相互作用を示唆した。Cu より重い Y の寄与が、高周波数に位置することからも、Y-Y 間の相互作用が異常に強いことがわかる。一方、低温相 (FeB 型結晶構造) では、Y、Cu のモードはほぼ同じ周波数領域に位置し、強い Y-Y 相互作用の存在は認められない。(図 2) このように、3 種の共有結合 (Y-Cu, Y-Y, Cu-Cu) の組み替えにより、そのエントロピー - 誘起の構造相転移が生じることがわかった。

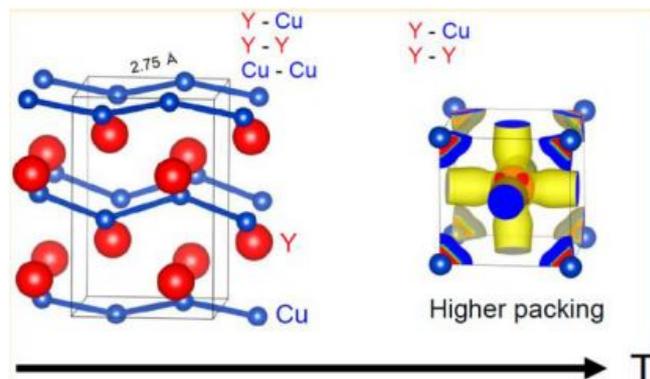


図2. YCu の温度による相転移。負の熱膨張を伴う。

(4) 水素化により遍歴電子強磁性を示す金属間化合物 Zr_2Co (*J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 14964-14968)

Al_2Cu 型結晶構造を取る Zr_2Co は超伝導 ($T_c=5.6K$) を示し、かつ水素をトポタクチックに吸蔵することが知られている。一般に金属間化合物の水素吸蔵は、磁気整列を妨げることが多いが、Matar は、 Zr_2CoH_x の強磁性の出現を、理論計算により予測した、(*Mater Intermetallics* **36** (2013) 25.) 我々は、300C で、 Zr_2Co への水素の出入りを確認した。得られた $Zr_2CoH_{4.8}$ は強磁性転移 ($T_c=128K$) を示した。(図 3) その飽和磁化は 0.3BM とあまり大きくなかった。磁化曲線の解析により、スピン揺らぎによる遍歴電子強磁性であることがわかった。この結晶構造は、c 軸方向に走る Co の一次元鎖を含む。電子構造計算から、鎖内の $Cod_{z_2}-Cod_{z_2}$ 軌道間相互作用が、フェルミエネルギー - 近傍を支配し、磁性に重傷な影響を及ぼしていることが分かった。

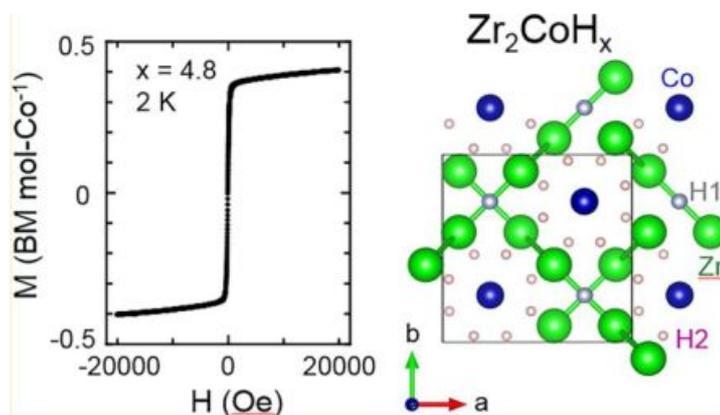


図3. Zr_2CoH_x の結晶構造と、磁化曲線(2K)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Mizoguchi, S. Matsuishi, S.W. Park, H. Hosono	4. 巻 123
2. 論文標題 Hydrogen-Insertion-Induced Itinerant Ferromagnetism in Zr ₂ CoH _{4.8} with Co Chains	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 14964-14968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Mizoguchi, J. Bang, T. Inoshita, T. Kamiya, H. Hosono	4. 巻 58
2. 論文標題 On the Origin of the Negative Thermal Expansion Behavior of YCu	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 11819-11827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01988	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Mizoguchi, S.W. Park, K. Kishida, M. Kitano, J. Kim, M. Sasase, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, H. Hosono	4. 巻 141
2. 論文標題 Zeolitic Intermetallics: LnNiSi (Ln = La - Nd)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 3376-3379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b12784	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mizoguchi Hiroshi, Park Sang-Won, Katase Takayoshi, Vazhenin Grigori V., Kim Junghwan, Hosono Hideo	4. 巻 143
2. 論文標題 Origin of Metallic Nature of Na ₃ N	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 69 ~ 72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Max Planck Institute			