

ナノポーラス結晶中の高濃度電子アニオン:[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄

～絶縁体 12CaO·7Al₂O₃ から電子伝導性「無機エレクトライド」へ～

東京工業大学 総合理工学研究科 材料物理学専攻 博士課程 2年 松石 聡

1. 緒言

酸化物は、古くは石器や土器として、現在では陶磁器やガラス、セメントなどとして用いられ、人類の生活を支えている。これらの例が示すように、かつては酸化物と言えば電気を通さない絶縁体の代名詞であった。しかし近年、遷移金属や周期律表でその後に位置する金属(Zn, Sn, In など)の酸化物には半導体や金属的な電気伝導性を示すものが見出され、一連の銅酸化物に至っては超伝導を示す。電気伝導性酸化物は強磁性や強誘電性酸化物と共に、エレクトロニクス材料として研究・応用されている。このような状況の中、冒頭の伝統的セラミックスの主成分である MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂ などの典型元素の酸化物は依然、電気伝導体にならない物質群として残され、アクティブな機能材料の候補からは除外されていた。12CaO·7Al₂O₃(以下、C12A7)結晶はそんな絶縁性の典型金属酸化物の一種であり、組成だけを考えれば、何ら新しい性質は持たない様に見える。しかし、金属カルシウムを用いた還元処理を行うと、意外にも、室温で約 100 S·cm⁻¹の電気伝導度を示す「エレクトライド」に変化する[1, 2]。本論文ではC12A7の結晶構造をベースに、それがどのように電子伝導性を発現するかを紹介する。

2. アニオン包接結晶 12CaO·7Al₂O₃(C12A7)

C12A7はアルミナセメントの成分として生産されている、ありふれた化合物であり、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを所定の比で混合し、1300℃で固相反応させるだけで合成できる。また、熔融状態から単結晶を育成することができ、蒸着による薄膜作製も可能である。その結晶は図1に示すように、内径0.4 nmの正に帯電した籠状構造(ケージ)と、その中に包接された「フリー酸素」と呼ばれる酸素イオンから構成された特異な構造をもっている。つまり、ナノメートルサイズのケージをもつ物質が特別な細工無しに、熱平衡状態として自然に出来るのである。

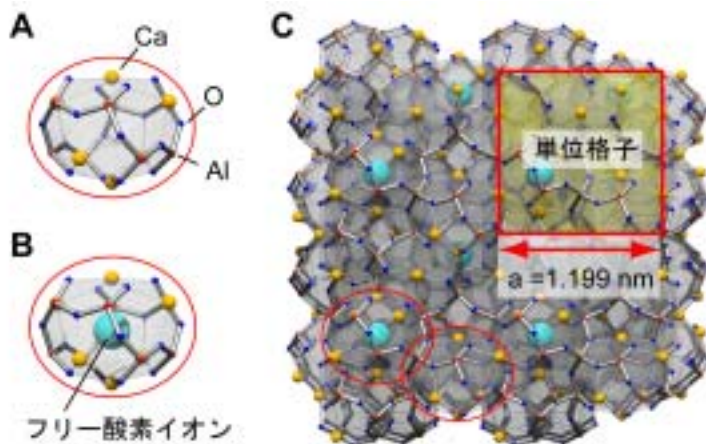


図1 C12A7の結晶構造：(A) C12A7結晶中のケージ。(B) ケージは1/6の割合でフリー酸素を包接している。(C)単位格子あたり12個のケージが壁を共有しながら積み重なることで結晶骨格を形成する。

単位格子(立方晶、 $a = 1.1989 \text{ nm}$)の組成は $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ と表されるが、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ と書き改めると、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ の部分が $+1/3$ に帯電した 12 個のケージを表し、 $(\text{O}^{2-})_2$ の部分が 2 個のフリー酸素を表す。酸素イオンの状態に着目すると、ケージを構成する O^{2-} イオンは全て Al^{3+} イオンに配位し、強固な AlO_4 四面体の重合体を作っているのに対し、フリー酸素はケージ中に存在し壁を構成する 6 つの Ca^{2+} イオンに緩く配位された状態にある。そして 12 個のケージに対してフリー酸素は 2 個しかないので、 $1/6$ のケージのみがフリー酸素に占有され、他は空になっている。このような構造から C12A7 は、室温では電気伝導度 $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の無色透明な絶縁体であるものの、高温ではフリー酸素イオンがケージから隣の空のケージに飛び移ることが出来るため、高い酸素イオン伝導性を示す。さらにフリー酸素は他のアニオン(F^- , Cl^- , OH^-)に置換できることも知られている。

これらの性質に着目し、これまで我々は C12A7 に活性酸素である O_2 および O^- を包接させ、機能材料としての応用を試みてきた[3]。これらの置換体は白金さえ酸化してしまう、際立って強い酸化力などの面白い性質は示したが、通常の C12A7 と同様に絶縁体である。しかし、一連の研究の中で、水素ガス中で熱処理して得られた C12A7(C12A7:H)だけは、そうではなかった。紫外線を照射すると、なんと室温で約 $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示す半導体に変化したのだ[4]。伝導性発現の機構にはまだ不明な点も多いが、現在のところ、フリー酸素の代わりに水素アニオン(H^-)が包接されており、紫外線を照射すると $\text{H}^- \rightarrow \text{H}^0 + \text{e}^-$ の反応が起きて電子がケージに包接され、生じた電子が隣接するケージ間を移動することで電気伝導性が生じていると考えられている。

3. C12A7 からフリー酸素を引き抜く

C12A7 の電子伝導度を更に上げることは出来ないのだろうか。それを検討するために、もう一度 C12A7 の結晶構造に立ち返ろう。C12A7 中のフリー酸素の濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であるが、紫外線を照射した C12A7:H 中のケージに包接されている電子濃度は電子スピン共鳴により $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と見られている。すなわち、電子はフリー酸素に対して 1% ほどしか存在しないのである。もし、フリー酸素を全て H^- で置換することができれば、 $\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}^- \rightarrow 2\text{e}^-$ というように最終的には $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ という電子濃度(ケージ 3 個に 1 個)と、これまでの 100 倍以上の電気伝導度が期待できる。しかし、現在のところ、 H^- の最高濃度は 10^{20} cm^{-3} 程度であり、包接された全ての H^- が光イオン化したとしても、数 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ が電子伝導度の上限である。

そこで、フリー酸素を直接引き抜き、電子を包接させる方法を探索していたところ、金属カルシウムを用いた還元処理により、結晶を破壊することなくフリー酸素を引き抜けることが分かった。その方法を以下に述べる。まず、FZ 法で育成した C12A7 単結晶[5]を $7 \times 4 \times 0.4 \text{ mm}$ のサイズに薄くカットする。次に、この C12A7 結晶を金属カルシウムの小片とともに石英ガラス管に真空封入し、700 に加熱保持する。この処理を行うと、管の内壁は金属 Ca が蒸着されて金属光沢を与えるが、試料にはこの光沢なく、表面には CaO が生成していた。この CaO 結晶は表面にのみに生成するので、機械的研磨で容易にとることができる。

CaO の生成という事実と高温での C12A7 の酸素イオン伝導性を考慮すると、図 2 のように、フリー

酸素が引き抜かれ、代わりに電子が包接されていったと見られる。

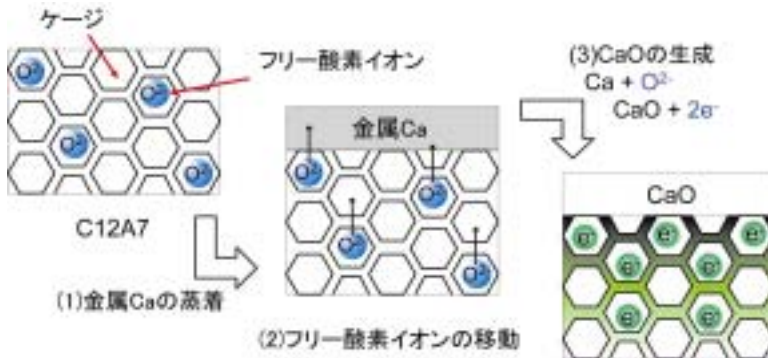


図2 C12A7の金属Caによる還元メカニズム

まず、はじめに金属カルシウムがC12A7の表面に蒸着され、続いて金属Caと表面付近のフリー酸素が反応しCaOをつくる。フリー酸素はC12A7内をかなり速く拡散するため(C12A7は高温では酸素イオン導電体)、表面付近と内部の間に生じた酸素イオンの濃度勾配に駆動され、結晶内から結晶表面にフリー酸素が移動していく。そして表面に達したフリー酸素は逐次Caと反応しCaOを作っていく。以上の反応をまとめると $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_2 + 2Ca \rightarrow [Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4 + 2CaO$ となる。

4. 電子伝導性 C12A7 の物性・構造

図3にCa処理前後の試料(厚み0.5mm)の写真を示す。

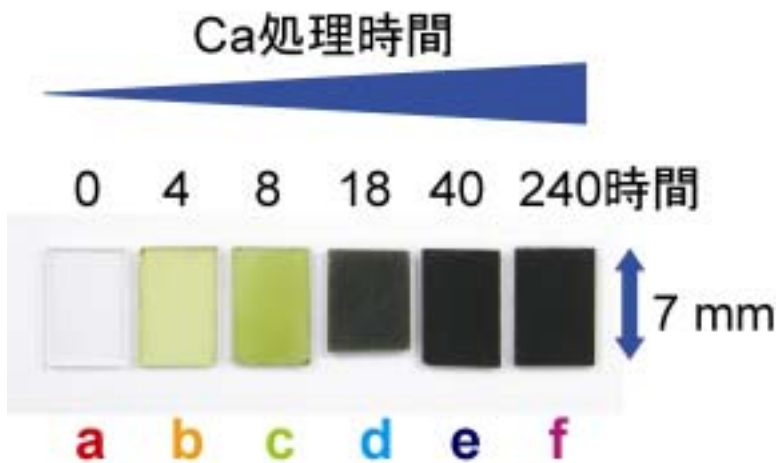


図3 Ca処理に伴うC12A7単結晶の外観の変化

ここでCa処理時間の違う各試料(0(未処理), 4, 8, 18, 40, 240時間)に対しaからfと呼ぶことにする。このようにCa処理に伴い、C12A7は無色透明から濃緑色に着色していき、最終的には黒色に見えるようになる。この着色は図4の光吸収スペクトルから分かるように、0.4 eVと2.8 eVを中心とする2つの吸収ピークが現れるためである。この光吸収強度と同時に電気伝導度も劇的に上昇し、240時間処理したfでは室温で約 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の飽和値に達する。また、ゼーベック係数は何れの試料でも負であり、電子がキャリアになっていることを示している。図5に各試料の電気伝導度の温度依存性を示す。Ca処理時間の短い試料b, c, dでは、電気伝導度の対数が温度の逆数に比例し、ホッピング伝導であることを示す。一方、Ca処理時間の長い試料e, fでは低温で電気伝導度がほとんど変化しなくなり、おそらくトンネリング伝導が優勢になることを示している。

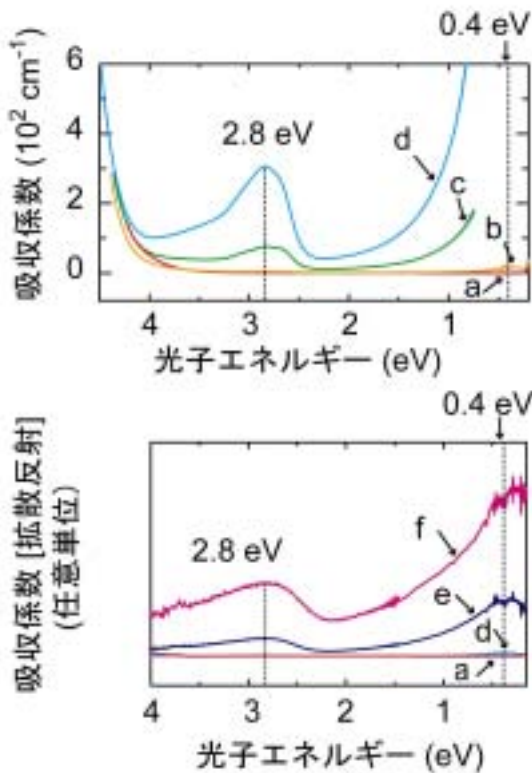


図4 Ca 処理前後の C12A7 の光吸収係数 (記号は図 4 と同じ)

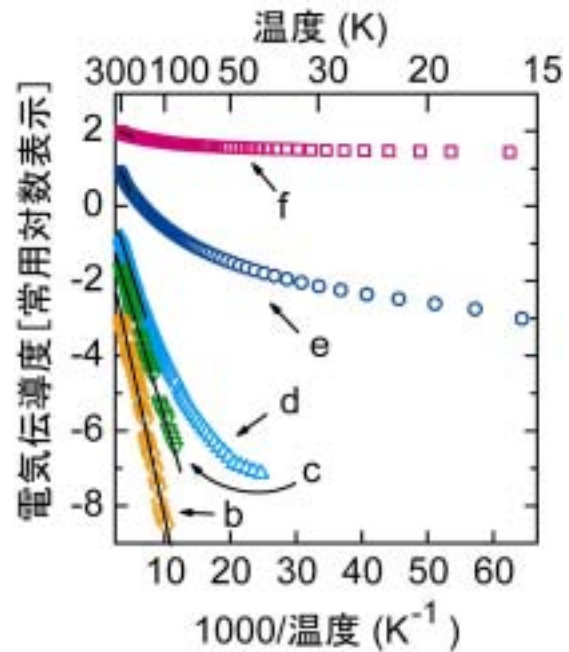


図5 Ca 処理後の各試料の電気伝導度の温度依存性 (4-300 K)

クラスターモデルを用いた理論計算によると、C12A7 に導入された電子の基底状態は一つのケージ中に局在した状態であり、0.4 eV の吸収はその基底状態から隣の空のケージへ電子が移動する遷移に対応し、2.8 eV は同じケージ中の励起状態への遷移に帰属されることが示された[6]。一方、電子スピン共鳴 (ESR) を測定したところ、 $g = 1.994$ を中心とするローレンツ型のシグナルが観測された。このシグナルの特徴は、ケージに不対電子が包接された場合に予想されるシグナルのものと一致する。図 6 は各試料の室温での電気伝導度の対数に対し、光吸収強度および、ESR から求めた不対電子濃度の対数をプロットしたものである。

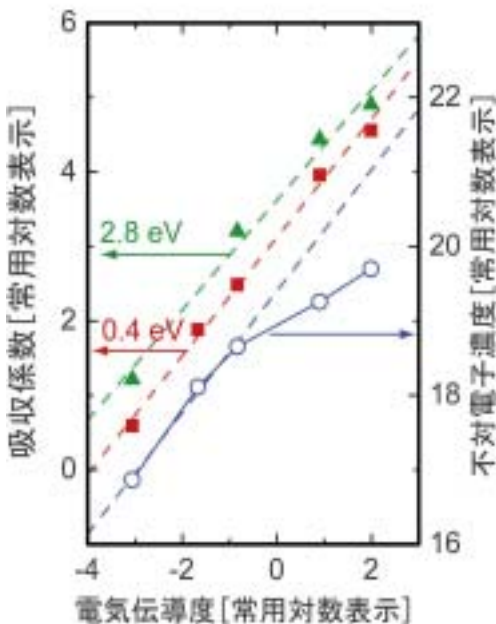


図6 Ca 処理した試料の室温における電気伝導度、光吸収係数、不対電子濃度の関係

電気伝導度が $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下の試料 **b**, **c**, **d** では、室温での光吸収強度、電気伝導度、不対電子濃度は互いに比例関係にある。以上のことから、Ca 処理によりケージに電子が包接され不対電子となり、それがケージ間をホッピングすることで電気伝導性が現れていると結論された。この電子の室温での移動度は $0.1 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ と見積もられた。

一方、電気伝導度が $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の試料 **e**, **f** では、光吸収強度（キャリア濃度に比例）は電気伝導度に比例するものの、不対電子濃度はほとんど変化しない。この現象は隣り合うケージに電子が包接された場合、電子対が形成され互いのスピンを打ち消しあうとすれば説明できる。1つのケージは12個のケージに囲まれ、壁を共有している。電子濃度がフリー酸素の1%の場合 ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)、電子がある1つのケージに入る確率は $1/600$ になり、隣り合う確率を単純計算すると $1 - (1 - 1/600)^{12} = 2\%$ となり、ほとんどの電子は不対電子となる。同様にフリー酸素が全て電子で置き換えられた場合 ($2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の隣り合う確率を計算すると $1 - (1 - 1/3)^{12} = 99\%$ となり、ほとんどの電子が少なくとも一個の電子と隣り合うことになり、これらが対を作ると不対電子として観測されるのは1%になる。こうして全電子濃度が増え、電気伝導度や光吸収強度が増えても、不対電子濃度が 10^{19} cm^{-3} 程度で頭打ちになることが上手く説明された。

ここで、試料 **f** の室温での移動度が試料 **b**, **c**, **d** と同様の $0.1 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ であると仮定すると、電子濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となり、フリー酸素が全て電子に置き換わったことになる。これを確認するために、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。図 7(A) の C12A7 (試料 **a**) および試料 **f** の粉末 XRD パターンを示す。このパターンから、Ca 処理の前後で、格子定数および結晶の基本構造は変化していないことがわかった。しかし、211 反射のピークで規格化すると、他の 420 などの反射強度が、処理後に 10% ほど減少していることが分かる。RIETAN-2000[7] を用いて通常の C12A7 およびフリー酸素が無い場合の XRD パターンのシミュレーションを行うと、図 7(B) のように実測とよく合うピーク強度の差が現れる。したがって、試料 **f** では実際にフリー酸素が抜け、化学式が $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ と表される状態になっているようである。

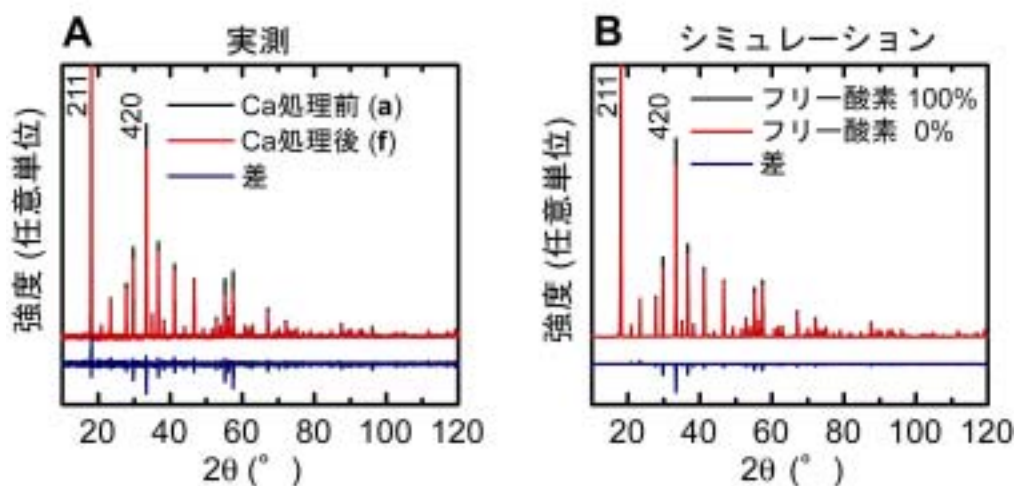


図 7 (A) Ca 処理前後の粉末 XRD パターン。(B) C12A7 ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$) および C12A7 エレクトライド ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$) に対してシミュレートされた XRD パターン

5. なぜ C12A7 は電子伝導を示すか

C12A7 ではフリー酸素が欠損して電子がケージに包接されると、それが低濃度でも電気伝導性を示す。酸素欠損は遷移金属酸化物などでは電子ドナーとなり伝導性を与えるが、CaO、Al₂O₃ などでは酸素欠損ができて伝導性を示すことはない。それではなぜ C12A7 は電気伝導を示すのか。それはフリー酸素の入っていない空のケージが元々存在し、結晶全体に渡って壁を介して繋がっているからである。電場下では、ケージ中の電子は 1 原子層の壁を通り抜け、容易に隣接する空のケージ（正の電荷を持ち電子をトラップする）に移動できるので高い伝導性が出現するのである。これに対し CaO や Al₂O₃ では電子をトラップした酸素空孔が出来ても、電子が飛び移ることのできるサイトが周りに無いので、伝導性を示すことはない。また、ケージ構造は電子の移動だけでなく、酸素イオンの移動にも有利であり、Ca 処理でフリー酸素だけを選択的に引き抜き、大量の電子を包接させることを可能にしている。このように正にチャージしたナノケージが 3 次元的に連続した特異な結晶の構造が、絶縁体である CaO と Al₂O₃ から構成される C12A7 に電気伝導性を発現させることができる理由として挙げられる。

6. C12A7 からエレクトライドへ

図 8 に試料 f ([Ca₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄) の結晶構造の模式図を示す。

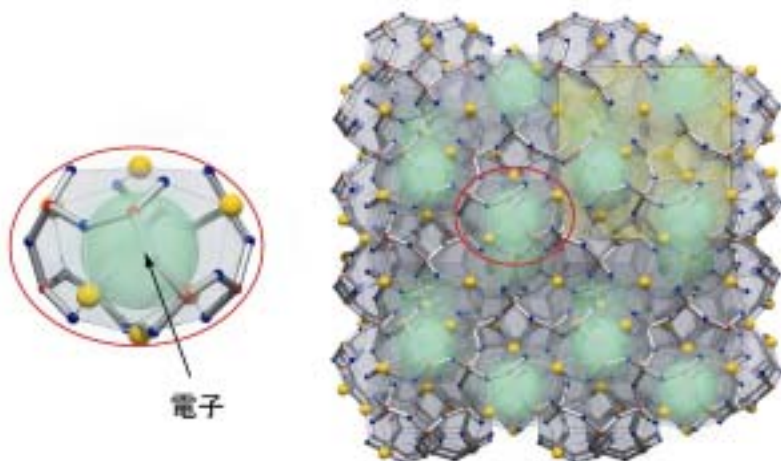


図 8 C12A7 エレクトライドの結晶構造の模式図

このように、フリー酸素が抜けたのにも関わらず、何かアニオンがあるかの如くケージが潰れず維持されている。つまり、フリー酸素の代わりに電子が 1 価のアニオンとして振る舞い、結晶構造をつくっているのである。実は、電子がアニオンとして振舞う化学量論的なイオン結晶はこれまでも発見されている。標準的なイオン結晶である NaCl は、カチオン(Na⁺)とアニオン(Cl⁻)が並んで構成されている。これを金属 Na の蒸気に曝すと図 9(A)のように Cl⁻の空孔ができることが知られている。このとき電気的中性を保つために結晶に電子が導入されるが、それは Cl⁻の抜けたサイトに束縛されていて、一種のアニオンとみなせる(以下、これを電子アニオンと呼ぶ)。もし、図 9(B)のように Cl⁻を選択的に抜き取ることが出来れば、電子アニオンが並んだ結晶を作ることできるだろう。しかし、実際に空孔の濃度を増やしていくと、濃度の低い段階から空孔が連結し、金属 Na のクラスターができてしまう(図 9(C))。1983 年、米国ミシガン州立大の Dye 教授らはクラウンエーテルを用いることで、アルカリ金属カチオンと電子アニオンからなる結晶を合成し、エレクトライド

と命名した(図 9(D))[8]。これは NaCl の例に当てはめれば、すべての Cl⁻イオンが電子に置き換えられた状態に当たる。それでも金属が析出しないのは、2つのクラウンエーテルがカチオンを挟み込み、電子と空間的に分離しているからである。これまで、様々なアルカリ金属と有機分子の組み合わせでエレクトライドが合成されたが[9]、いずれも -40 °C 以下の低温かつ不活性ガス雰囲気でのみ安定という、存在条件が厳しい物質であり、その特異な電子構造から様々な新物性が期待されるにも関わらず、研究はほとんど進んでいなかった。最近では安定性を求めて、有機分子の代わりにゼオライトを用いて電子とカチオンを分離する無機エレクトライドの研究が始まっていた[10]。しかしながら、依然として室温・空气中で安定なエレクトライドは実現していなかった。我々は強固な結晶骨格とケージ構造をもつ C12A7 を研究する中で、偶然にも、室温・空气中で安定かつ単結晶の無機エレクトライドを得ることができたのだった。

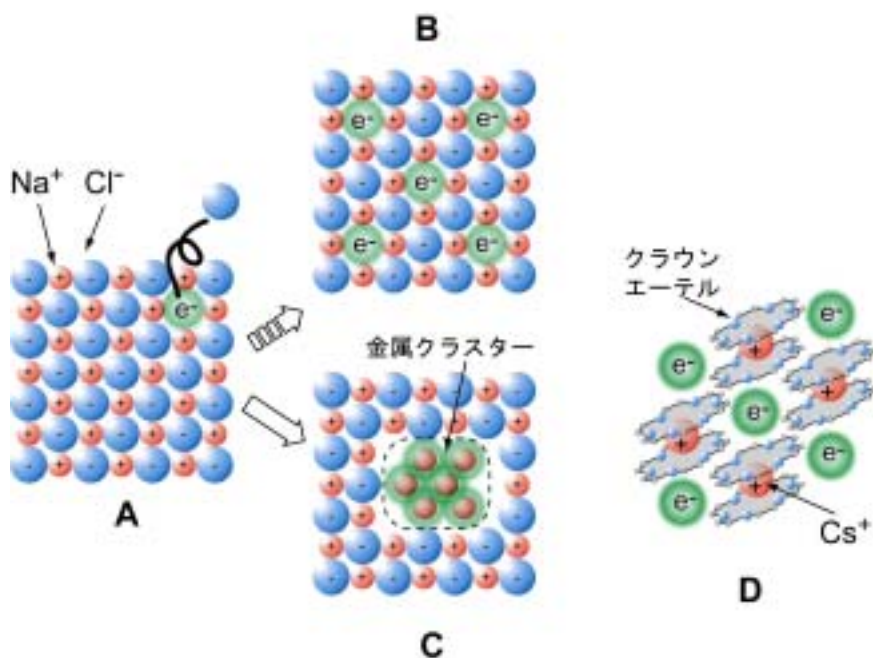


図 9 (A)NaCl 結晶中の Cl⁻空孔にトラップされた電子は一種のアニオンとみなされる。
 (B) Cl⁻を電子アニオンで置き換えることができれば、電子がアニオンとなるイオン結晶ができる。
 (C) 実際に Cl⁻空孔の濃度を上げた場合、Na⁺イオンが電子と結合し金属 Na になる。
 (D) 有機エレクトライドの一例(Cs⁺(18-crown-6)e⁻)

7. 総括

金属カルシウムを用いた還元処理により、C12A7 単結晶中のケージから殆ど全ての酸素イオンを引き抜き、代わりに $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度の電子を包接させることに成功した。包接された電子はナノメートルサイズのケージの間をホッピングするため、CaO および Al₂O₃ という典型的な絶縁体から構成される C12A7 が室温で約 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を示すようになった。電子は一種のアニオンとしてフリー酸素イオンを化学量論的に置き換えており、得られた物質はエレクトライドとなっている。このエレクトライドは、室温はもちろんのこと、数 100 の高温でも空气中で安定であり、単結晶合成も可能である。今後、C12A7 エレクトライドを用いた冷電子放出源や化学反応といった応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、ご指導、ご鞭撻を賜りました東京工業大学の細野秀雄教授、神谷利夫助教授、科学技術振興機構の平野正浩技術参事、林克郎研究員、山梨大学クリスタル科学研究センターの田中功教授に心より感謝申し上げます

参考文献

1. S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science*, **301**,626(2003).
2. 細野秀雄, 松石聡, 現代化学, **395**, 26-33 (2004).
3. K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 738-739 (2002).
4. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002).
5. S. Watauchi, I. Tanaka, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Cryst. Growth.* **237**, 496-502 (2002).
6. P. Sushiko, A. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126401(2003).
7. F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198-203 (2000).
8. J. L. Dye, *Science*, **247**, 663(1990).
9. J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **36**, 3816 (1997).
10. A. S. Ichimura, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1170-1171 (2002)