

无机电子化合物的研究进展

张莉芳*, 钱涛, 周希, 程煜, 刘杰, 曹宇峰

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

Email: *lfzhang@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月2日; 录用日期: 2021年7月16日; 发布日期: 2021年8月6日

摘要

电子化合物是一种以电子为阴离子的材料。近年来无机电子化合物的概念不断扩展, 其宿主材料从离子晶体到金属间化合物, 物质状态从晶体到非晶固体, 电子约束空间从0维到1维、2维甚至3维材料。无机电子化合物由于其低功函特性, 在电子学(电子发射体和电子注入材料)和化学(还原剂和电子供体)等领域都具有广阔应用前景。本文介绍了电子化合物的研究历史及发展现状, 重点介绍了各类无机电子化合物及其结构、电子特性, 对电子化合物材料研究和应用的推进具有重要意义。

关键词

无机电子化合物, 阴离子电子, 低功函, 电子结构

Research Progresses of Inorganic Electrides

Lifang Zhang*, Tao Qian, Xi Zhou, Yu Cheng, Jie Liu, Yufeng Cao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Email: *lfzhang@ntu.edu.cn

Received: Jul. 2nd, 2021; accepted: Jul. 16th, 2021; published: Aug. 6th, 2021

Abstract

Electrides are materials with electrons as anions. In recent years, the concept of inorganic electrides has expanded as the host materials from ionic crystals to intermetallic compounds, the states from crystals to amorphous solids, and the electron confined space from 0-dimensional to 1-dimensional, 2-dimensional and even 3-dimensional materials. Inorganic electrides have broad application prospects in the fields of electronics (electron emitter and electron injection materials) and chemistry (reductants and electron donors) due to their low work function properties. In this paper, the research history and development status of electrides are introduced, focusing on var-

*通讯作者。

文章引用: 张莉芳, 钱涛, 周希, 程煜, 刘杰, 曹宇峰. 无机电子化合物的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 51-61. DOI: 10.12677/japc.2021.103006

ious inorganic electrides and their structures and electronic properties, which is of great significance to advance the research and application of electrides materials.

Keywords

Inorganic Electrides, Anionic Electron, Low Work Function, Electronic Structure

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, 在自然界中, 物质的电子运动一般围绕在原子核周边。但也有例外, 有一类化合物比较特殊, 它们的电子可以从原子核周围游离出来, 转移并局域至该化合物的间隙位置, 成为体系的阴离子, 电子化合物由此得名。在固体物理中, 电子占据在离子晶体的阴离子空位位置, 称为 F 中心。电子化合物可以被认为是具有化学计量 F 中心材料, 也就是说, F 中心是一个点缺陷, 它的浓度非常小, 它们之间的相互作用不可忽略, 而电子中的电子浓度足够高, 使它们能够相互作用[1]。因此, 一些物理现象例如金属-绝缘体转变、超导等都出现在电子化合物中, 而不是出现在 F 中心中。这种特殊的材料首先是在有机电子化合物晶体中被发现, 之后科学家合成了一系列的有机电子化合物, 并确定了晶体结构。从材料的研究应用来看, 有机电子化合物的致命缺点是对热和氧化具有非常高的敏感性。以 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 作为宿主晶体的无机电子化合物 C12A7:e^- 的出现使这一关键问题得到解决[2] [3]。电子化合物概念是全新的, 它作为一种凝聚态物质引起了的广泛关注。

在过去的十年里, 关于电子化合物的研究速度大大加快, 探索逐渐深入, 这得益于几个方面的发展:

① 新型的不同尺寸阴离子电子局域空间(0 维、1 维、2 维和 3 维)的电子化合物材料的发现[4]; ② 电子化合物从离子晶体到金属间化合物和非晶态材料的扩展[5]; ③ 理论计算对新型电子化合物材料的广泛搜索, 特别是对高压下稳定电子化合物材料及其应用的预测[6]。电子化合物的功能性质来源于其间隙电子, 在不同领域中被广泛报道, 如电子学中的超导性和金属-绝缘体转变, 自旋电子学中的铁磁性, 光子学中的大型非线性光学特性和光子晶体性质, 二次电池中优异的阴极特性等, 这些特性的发现激发了人们对于其在不同领域应用的研究热情。其中, 利用电子化合物的低功函特性, 该材料在催化剂和选择性加氢等化学领域已取得了显著进展。

本文首先回顾了电子化合物的发展历史, 随后重点综述了几种无机电子化合物及其研究进展, 最后对无机电子化合物的未来发展趋势进行了展望。

2. 电子化合物的发展历史

当碱金属溶解在液氨中时, 会得到了一种深色溶液。这种颜色来源于一个“溶剂化电子”的形成, 它是一种由碱金属和氨分子电离而产生的电子作为配体的复合体。溶剂化电子的概念由 Kraus 于 1908 年首次提出, 并且已经在溶液和放射化学领域得到充分确立[7]。如图 1 所示, 溶剂化电子限制在由配位氨分子组成的亚纳米尺寸的空腔中, 使能级量子化。这种量子约束实现了“盒子中的粒子”的状态, 观察到的显色峰值约为 0.8 eV nm , 其来自于从基态(s 态)到最近的激发态(p 态)的光吸收, 几乎与溶解的碱金属无关[8] [9]。这种溶液现在被用来减少有机分子, 该过程称为 Brich 还原[10]。

电子化合物先驱 James Dye, 被这种美丽的溶质电子颜色所吸引, 并开始了对溶剂化电子的研究[11]。虽然液氨和胺被广泛用作碱金属的溶剂, 但他采用了被称为“冠醚”的环醚作为电子的络合物。Pederson 在 1967 年报道了各种内部尺寸的冠醚具有用碱金属阳离子选择性形成络合物的特殊性质[12]。这种复合物的使用导致了两种新概念晶体的发现: 碱化物(碱性离子为阴离子的晶体)和电子化合物(电子作为阴离子的晶体)。由于质量比离子轻得多的电子具有量子行为, 人们自然会期待更多新的电子化合物出现, 去探索它们的晶体结构、电子结构及性质。1982 年 Dye 首次合成了电子化合物 $\text{Cs}^+(\text{15-crown-5})_2 \cdot 7e^-$, 其晶体结构在 1986 年由 X 射线衍射确定[13][14]。该材料中有直径为 0.4~0.6 nm 的笼状晶体结构, 虽然通过 X 射线衍射不可能确定阴离子电子的位置, 但 Dye 等人假设阴离子电子占据在这些笼子里。

1993 年 Singh 等人通过密度泛函理论(DFT)计算了这种电子化合物的电子结构, 阴离子电子的密度不位于 Cs 上或附近, 而是位于笼子的中心, 这证实了 Dye 的观点[15]。Singh 指出 $\text{Cs}^+(\text{15-crown-5})_2 \cdot e^-$ 的库仑能量 U 与阴离子电子的带宽 W 的比率接近 1, 是一种 Mott 绝缘体。阴离子电子带宽位于导带底以下的约 0.5 eV 处, 其带宽非常窄(约 0.5 eV)。该材料的 Mott 绝缘性主要来源于其较窄的阴离子电子带宽, 与该材料明显的反铁磁性实验结果一致。Dye 等人采用多环醚(穴状配体)作为络合物, 合成的电子化合物拥有高电导率、低温居里顺磁性, 在红外波长下能发生等离子光学吸收。这些性质被认为是阴离子电子化合物的拓扑结构从孤立的晶体笼 $\text{Cs}^+(\text{18-crown-6})_2 \cdot e^-$ 到一维笼状变化[16]。这些有机电子化合物对热和氧气及水非常敏感, 以至于几乎没有关于其物理性质的研究报道, 而这种不稳定性源于阴离子电子与乙醚键(C-O-C)的化学反应。

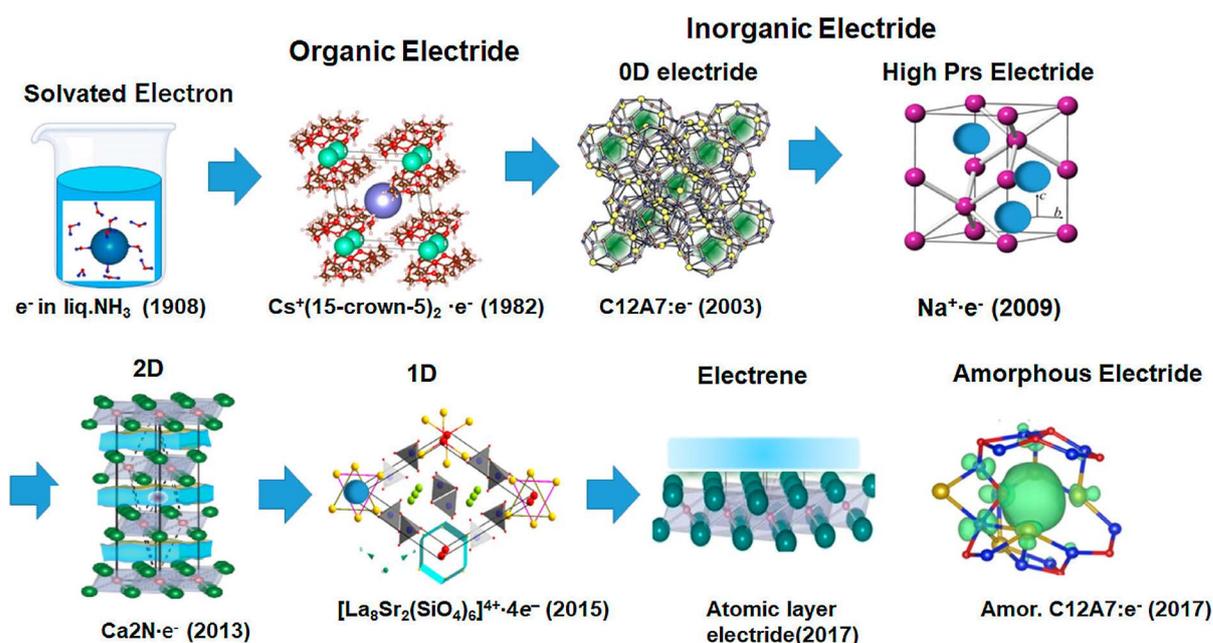


Figure 1. The progress in electride materials [1]

图 1. 电子化合物材料进展[1]

2003 年, Matsuishi 等人成功地合成了由 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体(C12A7)衍生的无机电子化合物, C12A7 是一种宽带隙绝缘体, 熔点为 1415°C [17]。C12A7 的晶体结构由密集的、亚纳米大小的带正电荷的笼子组成。带正电荷的笼在各种纳米孔晶体中非常罕见。C12A7 单元包括两个分子和 12 个笼子, 具有直径约为 0.4 nm 的自由内空间, 可表示为 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$, 前者表示笼形框架, 后者被称为“自由氧离子”, 以补偿框架中的正电荷。这些氧离子可以被认为是巨大框架阳离子的反阴离子, 并松散地结合在笼上,

因为笼的直径比 O^{2-} 尺寸大 50% (0.28 nm)。他们成功地用化学还原方法成功地提取了这种自由的 O^{2-} 离子, 然后注入了电子。由 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}:(4e^-)$ 组成所得的材料 ($C12A7:e^-$) 可被视为电子化合物, 成为第一种室温稳定的电子化合物。

Hosono 小组研究了 $C12A7:e^-$ 的电子结构和内在特性, 发现了一些来自阴离子电子的有趣特性[18][19]。当电子被掺杂进 $C12A7$ 时, 该材料从绝缘材料转变为电子导体[20], 并且随着电子浓度的增加而发生金属 - 绝缘体转变[21]。当具有金属导电性质的 $C12A7:e^-$ 冷却到低温时, 可以在其体相中观察超导性[22]。这种电子化合物最有用的特性是具有与碱金属和化学惰性相当的低功函(约 2.4 eV) [23], 这为其应用于各种电子器件和化学反应提供了的机会。

有机电子化合物和 $C12A7:e^-$ 中的阴离子电子基本局限在一个空间限制的笼中。2013 年, Lee 等人报道了一种电子化合物 $Ca_2N \cdot e^-$, 其中阴离子电子被限制在 $[Ca_2N]^+$ 的阳离子板之间的层间空间之中, 是第一个二维电子化合物材料[24]。室温下无论电子浓度(约 10^{22} cm^{-3}) 如何, $Ca_2N \cdot e^-$ 中的电子迁移率都相当大(约 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 并在低温下增强。结果, Ca_2N (与电子平行层) 的电导率都超过了金属 Ca 的自由电子浓度。此外, $Ca_2N \cdot e^-$ 在电子输运和磁阻中存在明显的各向异性(平行或垂直), 磁阻(平行和垂直符号相反)。能带计算表明, 阴离子电子给出了一个几乎自由电子的穿过费米能级的抛物形带, 并通过角分辨光发射光谱实验证实了这种能带结构[6]。Hosono 课题组在几个简单的约束条件下, 利用晶体结构数据库, 结合从头算能带计算, 预测了新的二维电子化合物候选材料, 包括 Y_2C 和 Gd_2C 的磁性电子化合物[25]。这类材料是从 $Ca_2N \cdot e^-$ 衍生出的、电子超量化学计量的、层间距大于 0.3 nm 的层状材料。这些候选材料后来都被实验证实为二维电子化合物。二维电子中的高电子迁移率是由离子核的散射损失较小造成的。在某种意义上, 二维电子化合物材料可以被看作是在光洁的半导体异质界面上形成的二维电子气(2DEG)的晶体[26]。2014 年 Zhao 等人和 2017 年 Inoshita 等人通过计算, 预测到二维电子化合物材料表面区域存在着稳定的漂浮的二维电子气体[27][28]。Scott Warren 课题组对悬浮在环醚(1,3-二氧戊烷)中的粉末 Ca_2N 进行化学剥离, 成功合成了单层的原子级薄层二维结构 Ca_2N , 并根据石墨烯和硼烯等二维材料的命名, 将其成为电子烯[29]。他们认为 MXenes 也是一种电子烯。我们知道 MXenes 是一类二维无机化合物, 其通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ (T_x 代表表面上的官能团, 如羟基-OH), 由三元层状化合物 MAX (M 为前过渡金属元素, A 为 IIIA 或 IVA 元素, X 为 C 或 N) 剥离而来。Khazaei 等人预测了在各种表面修饰的 MXenes, 发现 $M_{n+1}X_nT_x$ 中存在几乎自由的电子(NFE)态[30]。NFE 态在空间上就位于 MXenes 的原子结构之外, 并平行于表面延伸。如 $[Ti_2C(OH)_2](e^-)_x$ 和 $[Ta_2C(OH)_2](e^-)_x$, 它们的 NFE 带接近费米能级处, 部分被占据。这与石墨烯和二硫化钼形不同, 因为石墨烯和二硫化钼的 NFE 态远高于费米能级, 是没有被占据的。有意思的是, 理论计算预测当其他二维材料如石墨烯或氮化硼覆盖在 MXenes 表面上, 部分占据的 NFE 态将消失, 但当层间 $H \cdots H$ 距离大于 0.33 nm 时, NFE 态就会稳定下来, 这与上述二维电子化合物中的层间距相似。

3. 无机电子化合物的分类与研究进展

3.1. 高压电子化合物

Ma 等人在 2009 年报道, 利用金刚石压砧对具有面心立方(fcc)结构的金属钠施加 200 GPa 的高压, 使其形成了具有双六方结构的光学透明和电绝缘相[31]。在这种结构中, 每个 Na^+ 以 6 配位在一条 Z 字形链上连接。DFT 计算显示, 从金属 Na 中电离的电子占据在 Z 字形链之间的间隙位点, 形成阴离子, 在 200 GPa 带隙为 1.3 eV, 在 600 GPa 时为 6.5 eV。这种密集介电态的稳定性来源于是由于价电子的 p-d 杂化, 以及由于核电子之间的排斥作用, 价电子由核电子迁移到晶格间隙的价电子转移。Ma 等人认为这些绝缘相是电子化合物。其他碱金属、碱土金属、铝和一些化合物包括 Na_2He 、 $Li(NH_3)_4$ 和 Li_6P 等在高压

下会转变成电子化合物。Wan 等人对这些高压电子化合物进行了简要的综述[32]。这一系列的电子化合物意味着高压电子化合物是基本非过渡金属和某些化合物的高压相。

Miao 和 Hoffmann 引入了“间隙准原子(ISQ)”概念,提出了一种高压电子化合物(HPEs)理论,该概念将间隙位点中的电子视为通过周围的原子核填充间隙空间的量子化轨道[33] [34]。这里利用 He 的闭壳层模型,将形成晶格的一个 He 原子用一个 ISQ 或原子替代,计算 ISQ 和原子的能级,并通过改变 He-He 间距,计算其所需的压力以及 ISQ 相对于原子的能级。该理论的主要结论总结如下:① 随着最高原子轨道电离势的增加, HPEs 的形成变得更加困难;② 当 s 或 p 轨道中的价电子在相对不可压缩的核周围移动时,可能形成 HPEs;③ 具有 d 价电子的元素很难形成 HPEs [33]。

3.2. 扑拓电子化合物

在过去十年中,凝聚态物理学界出现的一个前沿是拓扑材料。在这类材料中,电子能带结构不同于传统的绝缘体和金属,是一种拓扑能带[35]。这种能带拓扑结构产生了独特的电子性质,即在材料的边缘或表面存在线性的能量-动量色散的强自旋极化电子态。这就是为什么拓扑材料在电子/自旋电子器件中有着诱人的应用前景。重金属是扑拓材料的重要组成元素。而电子化合物作为一类重要的拓扑材料,近年来受到了广泛的关注。2018 年,四组报道分别报道可不同的拓扑电子化合物:0D 电子化合物材料 Ca_3Pb [36], 具有 O 缺失的反钙钛矿结构 $(\text{Ca}^{2+})_3(\text{Pb}^{4-})(2e^-)$ [37], 二维电子化合物 Y_2C 和 Sc_2C , Sr_2Bi , LaBr [38], 一维电子化合物 Cs_3O 和 Ba_5N [39]。Hirayama 等人指出,电子化合物如 Sc_2N 作为拓扑材料的优势是不需重金属[38]。这一指示可以理解为:在电子化合物中,由阴离子电子组成的能带位于费米能级周围,这些电子是空间扩展的 s 电子,具有球形对称性,无节点。因此,这个能带很可能通过与周围原子轨道的重叠,将导带低和价带顶混合起来。

从材料性质来看, A_3B 型结构化合物 Rb_3O 和 K_3O , 是一类有趣的拓扑电子化合物,其晶体结构中有多种空穴[40]。这种独特的结构使得阴离子电子的空间排列对机械应变和化学取代都具有高度的灵活性,为可弯曲电子器提供了良好的调节性能。最近在一报道中发现了一有趣的现象:正如 3.1 所述,在高压下,像碱金属这类的电子化合物体相是绝缘的,但在其表面却表现出金属的多样性[41],由于特定的体相-表面对应关系,这种现象可以从体相电子结构中预测到。

3.3. 理论计算预测的新型电子化合物

用计算方法研究电子材料已得到广泛的应用。其一就是利用数据库(ICSD)和从头算能带计算筛选候选材料来探索二维电子化合物。从第一个 2D 电子化合物晶体 Ca_2N 中提取候选材料的选择标准。在这之后,采用从头算晶体结构预测工具,探索新型电子材料的研究进入了一个更为先进的阶段。

预测给定化学式的稳定晶体结构是物理科学的主要挑战之一。最近研究将进化算法与 DFT 计算结合,在解决这一长期问题上取得的进展非常显著。有几个计算程序已经向公众开放了,USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtralography)就是其中的代表,它采用进化算法搜索 0D、1D、2D 或 3D 结构,并结合从头算程序计算候选结构的总能量或其他性质[42]。进化算法与其他技术相比具有以下几个优势:① 不需要实验数据,② 自我改进功能,③ “记忆”功能。2017 年, Ma 等人首次利用这种方法对无机电子化合物进行了系统探索。他们的主要设计思路是采用富含电子的离子化合物和低电负性的阳离子元素,并使用该小组于 2012 年开发的计算机程序 CALYPSO 对电子化合物材料进行了探索[43] [44]。他们通过超级计算机模拟筛选了 99 种这样的二元化合物,并确定了 24 个稳定态和 65 个亚稳态的新型电子化合物,其中包括 18 种已被报道为电子化合物的现有化合物。在此工作之后,一种类似的方法被应用于探索各种系统中的新型电子化合物,如 2D 或三元材料[45]。IA、IIA 和 IIIA 元素及一些化合物通过这

种方法被鉴定为电子化合物,氮化物电子化合物就是其中有趣的一员。例如含 N_2^{4+} 的电子化合物物 Ba_3N_2 , 虽然由 Ba^{2+} 和 N^{3-} 组成的 Ba_2N 是常规电子化合物, 但 Ba_3N_2 是一种独特的高压电子化合物, 可命名为 $(Ba^{2+})_6(N_2^{4+})(N^{3-})_2(2e^-)$ [46]。另一个例子是 Sr_3CrN_3 , 它在 1990 年首次合成, 被认为是由 Cr^{3+} 和 N^{3-} 组成的传统化学计量化合物[47]。2018 年, Burton 等人提出该材料是一种电子化合物, 并通过计算将其描述为 $(Sr^{2+})_3(Cr^{4+})(N^{3-})_2(e^-)$ [48]。2019 年, Chanhom 等人通过 X 射线近边吸收光谱验证了这一预测, 他们证实 Sr_3CrN_3 中 Cr 的电荷态不是+3, 而是+4 [49]。此外, Wang 王等人发现该材料是一种一维电子化合物材料, 具有异常 Dirac 等离子体激元(ADP)的独特光学特性, 其特征是与载流子密度无关的频率和高强度 [50]。

3.4. 非晶电子化合物

一个多世纪以来, 碱金属-氨溶液中的溶剂化电子被认为是一种典型的电子导体和化学还原剂。然而, 到目前为止, 在高温熔体或玻璃中还没有实现电子溶剂化。Kim、Shisoyama 和 Hosono 证明在极低的分氧压 ($P_{O_2} \sim 10 - 24 \text{ MPa}$) 和高温下 ($>1300^\circ\text{C}$), $C12A7:e^-$ 熔体和通过快速淬灭熔体获得的玻璃态电子化合物中都存在持久溶解的电子[51]。与起始材料相比, 玻璃态中的电子浓度降低了约 10%。多晶 $C12A7:e^-$ 证明熔融态和玻璃态的 $C12A7:e^-$ 能够稳定形成。多晶和熔融态的 $C12A7:e^-$ 的电导率具有一定的温度依赖性。 $C12A7:e^-$ 中的 σ 随着温度升高不断下降至 1750K。在熔点 ($T_m \sim 1500\text{K}$) 周围的 σ 略有下降(一阶), 但在 T_m 以下和 T_m 以上的斜率保持不变。这证明了 $C12A7:e^-$ 即使在高温熔融状态下也表现出金属传导性。相比之下, $C12A7:O^{2-}$ 熔体中 σ 随温度而升高, 与离子传导的传统氧化物熔体相似。室温下, 玻璃态 $C12A7:e^-$ 中电导率为 10^{-7} Scm^{-1} (晶体 $C12A7:O^{2-}$ 的 σ 为 $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$), 并像传统玻璃一样随着温度的升高而增加。很明显, 玻璃电子化合物中温度依赖性为 $\log \sigma$ 与 $T^{-1/4}$ 成正比, 而不是与 T^{-1} 成正比。这一结果表明, 电子传导由变程跳跃(VRH)控制, 这意味着在 $C12A7:e^-$ 玻璃中存在高浓度的局域电子。

Johnson 等人通过头算起分子模拟计算, 指出 $C12A7:e^-$ 玻璃中的电子形成双极化子, 在两个相邻的扭曲的笼子中的电子形成了一个自旋配对的状态[52]。 $C12A7:O^{2-}$ 和 $C12A7:e^-$ 玻璃在物理性质上最惊人的差异是玻璃化转变温度(T_g)。虽然只有 3% 的氧离子被电子取代, 但 $C12A7:e^-$ 玻璃的 T_g 相较于 $C12A7:O^{2-}$ 下降了 160 K。而在 $x\text{CaO}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中, $0.55 < x < 0.70$ 中 T_g 的变化范围只有 80 K, 这种电子掺杂降低 T_g 的幅度惊人。这些电子具有局部化性质, 但与离子相比仍具有更高的迁移率。当熔体冷却时, 较高的阴离子电子迁移率延缓了玻璃网络的冻结温度。这一发现表明, 电子负离子的行为类似于玻璃改性剂, 强烈影响过冷液体的凝固动力学。这些电子负离子的浓度是材料设计中的一个可控参数。它使获得材料的演化路径和性质成为可能, 而这在传统玻璃中是不可能的。电子化合物玻璃是一类新型的非晶半导体材料, 可以看作是“玻璃中电子”的现实材料[5]。

3.5. 潜在的电子化合物

最近的研究表明, 一些材料的导带底(CBM)由晶格间隙位置中的轨道组成。如果电子可以被掺杂到这种类型的 CBM 中, 由此产生的材料可能会被捕获成为电子化合物的一种扩展形式, 因为电子占据了间隙位点, 而这一类母体材料被称为“潜在电子化合物”。下文描述了两个具体的例子。

第一个例子是具有反萤石结构的 Mg_2Si [53]。如图 2 所示, 该材料是一种 Zintl 化合物, 可以表达为 $(Mg^{2+})_2Si^{4-}$, 但它不是电子化合物, 它在没有掺杂的情况下表现出 n 型传导性。图 2 描绘了 Mg_2Si CBM 附近的能带结构和电子密度。可以看到 CBM 处的电子密度集中在有 8 个 Mg 原子配位而成的立方腔(V)的中心位置。CBM 主要是由镁原子之间的相互作用形成的, 镁原子倾向于将电子密度集中在萤石结构固有的立方腔体中。我们知道 Mg_2Si 在没有任何掺杂的情况下, 本身显示 n 型导电性。在实际情况下,

Mg_2Si 晶体腔位穴中存在着少量的电子。立方萤石型 CaH_2 也属于这种类型。 CaH_2 在环境压力下的稳定晶体结构是正交相(PbCl_2 -型), 其中 H 与 4 个或 5 个 Ca^{2+} 配位, Ca^{2+} 需要与 9 个 H 配位, 具有比立方(萤石型)结构中 H 和 Ca^{2+} 分别与 4 个 Ca^{2+} 和 6H 配位, 具有更加密集的配位结构。Mizoguchi 等人用 La 或 Y 取代阳离子合成了立方相, 产生了第一个具有氟化物框架的碱土氢化物[54]。由此得到的立方相 CaH_2 的带隙为 2.5 eV, 比正交相 CaH_2 (4.4 eV) 小得多。与 Mg_2Si 类似, 在这种化合物中由 8 个 H 配位形成的立方腔构成了 CBM。

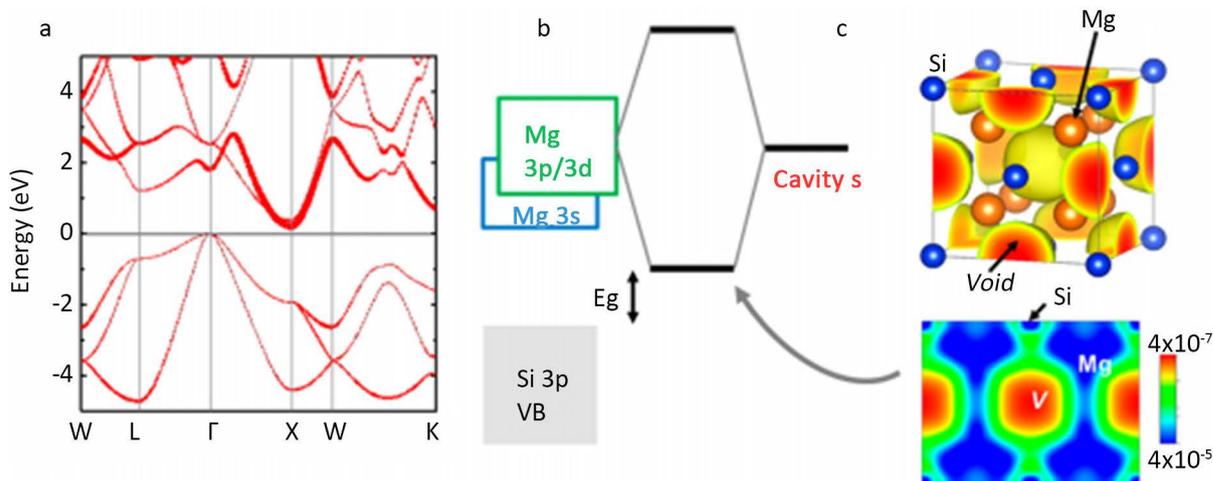


Figure 2. Electronic structure of Mg_2Si [53]

图 2. Mg_2Si 的电子结构[53]

第二个例子就是一种具有间接带隙的四面体结合半导体。这种晶体结构在 Si 和 GaN 等典型半导体中很常见。SiC 是一种宽带隙半导体, 作为电力电子器件中的半导体的一种, 引起了人们的广泛关注。SiC 的晶型多种多样, 这种多型源于沿键轴方向的 Si 和 C 原子双层的不同堆叠, 如 AB (Wurtzite) 或 ABC (金刚石或闪锌矿)。具有 n 轴旋转对称性的立方晶格 nC 和六角形晶格 nH 的 SiC, 其带隙从 1.4 eV 到 2.3 eV 范围内变化。Matsushita 和 Oshiyama 报告了两项有趣的发现[55]: ① 共价半导体的 CBM 处的电子态主要分布在间隙通道中; ② 这些状态的浮动性质导致了各种多型 SiC 的带隙和各向异性有效质量的变化。除了直接的带隙材料, 如 GaAs 之外, 在 AlN、BN、Si 和 C 中的 sp^3 键合半导体中也可以看到类似的 CBM 状态。在这些材料中, 掺杂的电子以漂浮态的形式集中在间隙通道上, 而不分布附近的原子位点。值得注意的是, 这种漂浮电子状态类似于具有超导性的插层石墨, 而漂浮电子很可能与超导性的出现有关。

3.6. 电子化合物的应用与展望

1982 年 Dye 在有机化合物中发现了电子化合物[56]。2003 年, Matsuishi 等人从稳定的无机晶体 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 中提取合成稳定的电子化合物 $\text{C12A7} \cdot e^-$, 使人们研究电子化合物的物理性质成为了可能[17]。目前, $\text{C12A7} \cdot e^-$ 的电子结构和物理性质已经阐明。近 20 年来, 材料体系已从有机化合物向无机化合物和非晶金属间化合物扩散, 空间局域的阴离子电子也从 0 维扩展到 1、2 和 3 维。实验证明在高压下, 电子化合物是一种常见的平衡相。这些发现表明, 电子化合物不是一种特殊的材料, 而是一种存在于各种系统中的材料表现形式。此外, 目前最新的计算方法已经报道了许多看似合理的电子化合物材料, 其中一些材料也得到了实验证实。亚纳米尺度的间隙中心被正电荷原子包围, 是晶体固体和非晶态固体中的候选电子化合物。如果这些间隙位点部分被电子占据, 那么所产生的材料在某种意义上可以被视为电子化合物。

到目前为止,电子化合物材料的主要应用是基于其低功函性能,它是由阴离子电子的松散束缚性质引起的,其电子不属于特定的原子。低功函功能材料应用于各种领域,如电子学和化学领域。前者典型的例子是电子发射体和电子注入材料,后者是还原剂和电子供体。其中很有前途的一种材料是二维电子化合物材料。由于传导层中没有原子核,其所引起的散射非常小,因此这种材料具有很高的电子迁移率。这种类型的电子化合物可以被看作是 2DEG 的本体形式,它通常在干净的半导体异质界面上形成。因此,许多电子烯材料可以制成电子化合物。范德华外延力使电子烯与其它二维材料紧密接触,产生一种新的电子态,如将重电子掺杂到硬掺杂的二维材料中。而将双层电子烯膜扭曲,会出现意想不到的功能。二维电子化合物是探索新型拓扑材料的平台,在自旋电子器和电子器件的应用中已报道。二维电子化合物具有很高的吸引力和适用性,但不幸的是,它们的化学耐久性是目前可用的电子化合物家族中最差的。这归咎于其固有性质:阴离子电子层直接暴露于环境中。与 Ca_2N 具有相同晶体结构的 Ag_2F 在化学上是稳定的,但由于层间距较小,阴离子电子与 Ag 轨道之间的杂化程度强,使其 2D 电子化合物性质大大降低。在实际应用中,迫切需要一种新的策略来开发稳定的但不降低电子化合物性质的二维电子化合物材料。

由于电子化合物材料具有低功函、高电子密度等独特的物理化学性质,在各种化学反应中有望成为催化剂和还原剂。当过渡金属(TM)纳米粒子被固定在电子化合物表面时,它们的电子特性受到来自于电子化合物载体电子捐赠的影响,因为电子化合物的功函(2.1 eV~3.5 eV)比典型过渡金属的功函数(4.5 eV~5.65 eV)低得多。这种电子转移导致带负电荷的 TM 位点(活性位点)的形成。因此,电子化合物负载的 TM 催化剂可以通过从活性中心向吸附分子的最低未占据分子轨道(LUMOs)注入电子来激活各种分子,例如 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 NH_3 等,从而使吸附分子以较低的活化能活化。事实上,电子化合物与 TM 的结合被证明是各种化学反应的有效催化剂。在各种化学反应中,电子可接受性通常是提高速率和选择性的关键。特别是,激活惰性分子,如 N_2 和 CO_2 ,在温和的条件下转化为有用的化学物质,是当今时代的一个挑战。在各种化学反应中,强调电子化合物支撑的过渡金属催化剂的电子贡献、 H^+ 离子和电子之间的可逆交换,以及金属间电子化合物晶格中活性中心的形成。这些独特的特性使各种分子在低激活能下得以激活。然而,许多电子化合物基催化剂仅适用于还原气氛下的化学反应。因此希望开发即使在氧化环境或水存在下也能稳定运行的新型电子化合物催化剂,以进一步扩大适用性。此外,由于比表面积低,表面活性位点有限,需要提高电子化合物基催化剂的原子效率。因此,在不降解催化活性的情况下,开发一种纳米金属间电子化合物的合成工艺是一个具有挑战性的催化课题。而通过结合外部刺激,如电/磁场、光照和等离子体,被认为可以显著改善电子化合物催化剂的催化性。

4. 结语

电子化合物的研究是溶剂化学、固态化学和凝聚态物理之间的交叉学科,其基础和应用尚未有明确的区分,研究空间巨大。本文对电子化合物的形成、发展历史进行了阐述,对不同类型的电子化合物进行了系统分类,对电子化合物的潜在应用及其目前面临的挑战进行了深度总结,为研究者进一步了解电子化合物提供必要的参考。

基金项目

国家自然科学基金(52002190),江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金项目(JSBEM-S-201805),南通高性能计算重点实验室开发基金(CP120130001)。

参考文献

- [1] Hideo, H. and Masaaki, K. (2021) Advances in Materials and Applications of Inorganic Electrides. *Chemical Reviews*, **121**, 3121-3185. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01071>

- [2] Yanga, S., Kondo, J.N., Hayashi, K., Hirano, M., Domenb, K. and Hosono, H. (2004) Partial Oxidation of Methane to Syngas over Promoted C12A7. *Applied Catalysis A: General*, **277**, 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.030>
- [3] Wang, Z.X., Pan, Y., Dong, T., Zhu, X.F., Kan, T., Yuan, L.X., Torimoto, Y., Sadakata, M. and Li, Q.X. (2007) Production of Hydrogen from Catalytic Steam Reforming of Bio-Oil Using C12A7-O-Based Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **320**, 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.003>
- [4] Tsuji, Y., Dasari, P.L.V.K., Elatresh, S.F., Hoffmann, R. and Ashcroft, N.W. (2016) Structural Diversity and Electron Confinement in Li4N: Potential for 0-D, 2-D, and 3-D Electrides. *Journal of the American Chemistry Society*, **138**, 14108-14120. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09067>
- [5] Mott, N.F. (1977) Electrons in Glass. *Contemporary Physics*, **18**, 225-245. <https://doi.org/10.1080/00107517708231483>
- [6] Oh, J.S., Kang, C.J., Kim, Y.J., Sinn, S., Han, M., Chang, Y.J., Park, B.G., Kim, S.W., Min, B.I., Kim, H.D. and Noh, T.W. (2016) Evidence for Anionic Excess Electrons in a Quasi-Two-Dimensional Ca₂N Electride by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Journal of the American Chemistry Society*, **138**, 2496-2499. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12668>
- [7] Kraus, C.A. (1908) Solutions of Metals in Non-metallic Solvents IV. *Journal of the American Chemistry Society*, **30**, 1323-1344. <https://doi.org/10.1021/ja01951a001>
- [8] Dye, J.L. (2009) Electrides: Early Examples of Quantum Confinement. *Accounts of Chemical Research*, **42**, 1564-1572. <https://doi.org/10.1021/ar9000857>
- [9] Dye, J.L. (1977) Anions of the Alkali Metals. *Scientific American*, **237**, 92-107. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0777-92>
- [10] Nandi, P., Dye, J.L. and Jackson, J.E. (2009) Birch Reductions at Room Temperature with Alkali Metals in Silica Gel (Na2K-SG(I)). *The Journal of Organic Chemistry*, **74**, 5790-5792. <https://doi.org/10.1021/jo900904f>
- [11] Dye, J.L. (1990) Electrides: Ionic Salts with Electrons as the Anions. *Science*, **247**, 663-668. <https://doi.org/10.1126/science.247.4943.663>
- [12] Pedersen, C.J. (1988) The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **27**, 1021-1027. <https://doi.org/10.1002/anie.198810211>
- [13] Le, L.D., Issa, D., Van Eck, B. and Dye, J.L. (1982) Preparation of Alkalide and Electride Films by Direct Vapor Deposition. *The Journal of Chemical Physics*, **86**, 7-9. <https://doi.org/10.1021/j100390a004>
- [14] Dawes, S.B., Ward, D.L., Huang, R.H. and Dye, J.L. (1986) First Electride Crystal Structure. *Journal of the American Chemistry Society*, **108**, 3534-3535. <https://doi.org/10.1021/ja00272a073>
- [15] Singh, D.J., Krakauer, H., Haas, C. and Pickett, W.E. (1993) Theoretical Determination that Electrons Act as Anions in the Electride Cs⁺(15-crown-5)₂e⁻. *Nature*, **365**, 39-42. <https://doi.org/10.1038/365039a0>
- [16] Huang, R.H., Faber, M.K., Moeggenborg, K.J., Ward, D.L. and Dye, J.L. (1988) Structure of K⁺(cryptand[2.2.2]) Electride and Evidence for Trapped Electron Pairs. *Nature*, **331**, 599-601. <https://doi.org/10.1038/331599a0>
- [17] Matsuishi, S., Toda, Y., Miyakawa, M., Hayashi, K., Kamiya, T., Hirano, M., Tanaka, I. and Hosono, H. (2003) High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻). *Science*, **301**, 626-629. <https://doi.org/10.1126/science.1083842>
- [18] Kurashige, K., Toda, Y., Matstuiishi, S., Hayashi, K., Hirano, M. and Hosono, H. (2006) Czochralski Growth of 12CaO·7Al₂O₃ Crystals. *Crystal Growth and Design*, **6**, 1602-1605. <https://doi.org/10.1021/cg0600290>
- [19] Otani, S., Hirata, K., Adachi, Y. and Ohashi, N. (2016) Floating Zone Growth and Magnetic Properties of Y₂C Two-Dimensional Electride. *Journal of Crystal Growth*, **454**, 15-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.048>
- [20] Hayashi, K., Matsuishi, S., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2002) Light-Induced Conversion of an Insulating Refractory Oxide into a Persistent Electronic Conductor. *Nature*, **419**, 462-465. <https://doi.org/10.1038/nature01053>
- [21] Kim, S.W., Matsuishi, S., Nomura, T., Kubota, Y., Takata, M., Hayashi, K., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2007) Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure. *Nano Letters*, **7**, 1138-1143. <https://doi.org/10.1021/nl062717b>
- [22] Miyakawa, M., Kim, S.W., Hirano, M., Kohama, Y., Kawaji, H., Atake, T., Ikegami, H., Kono, K. and Hosono, H. (2007) Superconductivity in an Inorganic Electride 12CaO·7Al₂O₃:e⁻. *Journal of the American Chemistry Society*, **129**, 7270-7271. <https://doi.org/10.1021/ja0724644>
- [23] Toda, Y., Yanagi, H., Ikenaga, E., Kim, J.J., Kobata, M., Ueda, S., Kamiya, T., Hirano, M., Kobayashi, K. and Hosono, H. (2007) Work Function of a Room-Temperature, Stable Electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄. *Advanced Materials*, **19**, 3564-3569. <https://doi.org/10.1002/adma.200700663>
- [24] Lee, K., Kim, S. W., Toda, Y., Matsuishi, S. and Hosono, H. (2013) Dicalcium Nitride as a Two-Dimensional Electride

- with an Anionic Electron Layer. *Nature*, **494**, 336-340. <https://doi.org/10.1038/nature11812>
- [25] Inoshita, T., Jeong, S., Hamada, N. and Hosono, H. (2014) Exploration for Two-Dimensional Electrides via Database Screening and *Ab-Initio* Calculation. *Physical Review X*, **4**, Article ID: 031023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.031023>
- [26] Stormer, H.L., Dingle, R., Gossard, A.C., Wiegmann, W. and Sturge, M.D. (1979) Two-Dimensional Electron Gas at a Semiconductor-Semiconductor Interface. *Solid State Communications*, **29**, 705-709. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)91010-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)91010-X)
- [27] Zhao, S., Li, Z. and Yang, J. (2014) Obtaining Two-Dimensional Electron Gas in Free Space without Resorting to Electron Doping: An Electride Based Design. *Journal of the American Chemistry Society*, **136**, 13313-13318. <https://doi.org/10.1021/ja5065125>
- [28] Inoshita, T., Takemoto, S., Tada, T. and Hosono, H. (2017) Surface Electron States on the Quasi-Two-Dimensional Excess-Electron Compounds Ca_2N and Y_2C . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **95**, Article ID: 165430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.165430>
- [29] Woomer, A.H., Druffel, D.L., Sundberg, J.D., Pawlik, J.T. and Warren, S.C. (2019) Bonding in 2D Donor-Acceptor Heterostructures. *Journal of the American Chemistry Society*, **141**, 10300-10308. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03155>
- [30] Khazaei, M., Ranjbar, A., Ghorbani-Asl, M., Arai, M., Sasaki, T., Liang, Y. and Yunoki, S. (2016) Nearly Free Electron States in MXenes. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **93**, Article ID: 205125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205125>
- [31] Ma, Y., Eremets, M., Oganov, A.R., Xie, Y., Trojan, I., Medvedev, S., Lyakhov, A.O., Valle, M. and Prakapenka, V. (2009) Transparent Dense Sodium. *Nature*, **458**, 182-185. <https://doi.org/10.1038/nature07786>
- [32] Wan, B., Zhang, J., Wu, L. and Gou, H. (2019) High-Pressure Electrides: From Design to Synthesis. *Chinese Physics B*, **28**, Article ID: 106201. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab3f95>
- [33] Miao, M.S. and Hoffmann, R. (2014) High Pressure Electrides: A Predictive Chemical and Physical Theory. *Accounts of Chemical Research*, **47**, 1311-1317. <https://doi.org/10.1021/ar4002922>
- [34] Miao, M.S. and Hoffmann, R. (2015) High-Pressure Electrides: The Chemical Nature of Interstitial Quasiatoms. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3631-3637. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00242>
- [35] Vergniory, M.G., Elcoro, L., Felser, C., Regnault, N., Bernevig, B.A. and Wang, Z. (2019) A Complete Catalogue of High-Quality Topological Materials. *Nature*, **566**, 480-485. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0954-4>
- [36] Zhang, X., Guo, R., Jin, L., Dai, X. and Liu, G. (2018) Intermetallic Ca_3Pb : A Topological Zero-Dimensional Electride Material. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 575-581. <https://doi.org/10.1039/C7TC04989G>
- [37] Huang, H., Jin, K.H., Zhang, S. and Liu, F. (2018) Topological Electride Y_2C . *Nano Letters*, **18**, 1972-1977. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05386>
- [38] Hirayama, M., Matsuiishi, S., Hosono, H. and Murakami, S. (2018) Electrides as a New Platform of Topological Materials. *Physical Review X*, **8**, Article ID: 031067. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.031067>
- [39] Park, C., Kim, S.W. and Yoon, M. (2018) First-Principles Prediction of New Electrides with Nontrivial Band Topology Based on One-Dimensional Building Blocks. *Physical Review Letters*, **120**, Article ID: 026401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.026401>
- [40] Zhu, S.-C., Wang, L., Qu, J.-Y., Wang, J.-J., Frolov, T., Chen, X.-Q. and Zhu, Q. (2019) Computational Design of Flexible Electrides with Nontrivial Band Topology. *Physical Review Materials*, **3**, Article ID: 024205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.024205>
- [41] Naumov, I.I. and Hemley, R.J. (2017) Metallic Surface States in Elemental Electrides. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **96**, Article ID: 035421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035421>
- [42] Oganov, A.R., Pickard, C.J., Zhu, Q. and Needs, R.J. (2019) Structure Prediction Drives Materials Discovery. *Nature Reviews Materials*, **4**, 331-348. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0101-8>
- [43] Zhang, Y., Wang, H., Wang, Y., Zhang, L. and Ma, Y. (2017) Computer-Assisted Inverse Design of Inorganic Electrides. *Physical Review X*, **7**, Article ID: 011017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.011017>
- [44] Wang, Y., Lv, J., Zhu, L. and Ma, Y. (2012) CALYPSO: A Method for Crystal Structure Prediction. *Computer Physics Communications*, **183**, 2063-2070. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.05.008>
- [45] Zhou, J., Shen, L., Yang, M., Cheng, H., Kong, W. and Feng, Y.P. (2019) Discovery of Hidden Classes of Layered Electrides by Extensive High Throughput Material Screening. *Chemistry of Materials*, **31**, 1860-1868. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03021>
- [46] Huang, B. and Frapper, G. (2018) Barium-Nitrogen Phases under Pressure: Emergence of Structural Diversity and Nitrogen-Rich Compounds. *Chemistry of Materials*, **30**, 7623-7636. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02907>

- [47] Vennos, D.A., Badding, M.E. and DiSalvo, F.J. (1990) Synthesis, Structure, and Properties of a New Ternary Metal Nitride, Ca_3CrN_3 . *Inorganic Chemistry*, **29**, 4059-4062. <https://doi.org/10.1021/ic00345a030>
- [48] Burton, L.A., Ricci, F., Chen, W., Rignanese, G.-M. and Hautier, G. (2018) High-Throughput Identification of Electrides from All Known Inorganic Materials. *Chemistry of Materials*, **30**, 7521-7526. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02526>
- [49] Chanhom, P., Fritz, K.E., Burton, L.A., Kloppenburg, J., Filinchuk, Y., Senyshyn, A., Wang, M., Feng, Z., Insin, N., Suntivich, J. and Hautier, G. (2019) Sr_3CrN_3 : A New Electride with a Partially Filled d-Shell Transition Metal. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 10595-10598. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03472>
- [50] Wang, J., Sui, X., Gao, S., Duan, W., Liu, F. and Huang, B. (2019) Anomalous Dirac Plasmons in 1D Topological Electrides. *Physical Review Letters*, **123**, Article ID: 206402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.206402>
- [51] Kim, S.W., Shimoyama, T. and Hosono, H. (2011) Solvated Electrons in High-Temperature Melts and Glasses of the Room-Temperature Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4\text{e}^-$. *Science*, **333**, 71-74. <https://doi.org/10.1126/science.1204394>
- [52] Johnson, L.E., Sushko, P.V., Tomota, Y. and Hosono, H. (2016) Electron Anions and the Glass Transition Temperature. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, **113**, 10007-10012. <https://doi.org/10.1073/pnas.1606891113>
- [53] Mizoguchi, H., Muraba, Y., Fredrickson, D.C., Matsuishi, S., Kamiya, T. and Hosono, H. (2017) The Unique Electronic Structure of Mg_2Si : Shaping the Conduction Bands of Semiconductors with Multicenter Bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 10135-10139. <https://doi.org/10.1002/anie.201701681>
- [54] Mizoguchi, H., Okunaka, M., Kitano, M., Matsuishi, S., Yokoyama, T. and Hosono, H. (2016) Hydride-Based Electride Material, LnH_2 (Ln = La, Ce, or Y). *Inorganic Chemistry*, **55**, 8833-8838. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01369>
- [55] Matsushita, Y. and Oshiyama, A. (2014) Interstitial Channels That Control Band Gaps and Effective Masses in Tetrahedrally Bonded Semiconductors. *Physical Review Letters*, **112**, Article ID: 136403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.136403>
- [56] Issa, D. and Dye, J.L. (1982) Synthesis of Cesium 18-Crown-6: The First Single-Crystal Electride? *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 3781-3782. <https://doi.org/10.1021/ja00377a066>