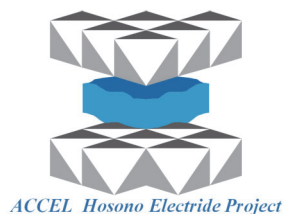




Materials research Center for Element Strategy



ACCEL Hosono Electride Project



Tokodai Institute for Element Strategy

エレクトライドに関する JST-ACCEL シンポジウム

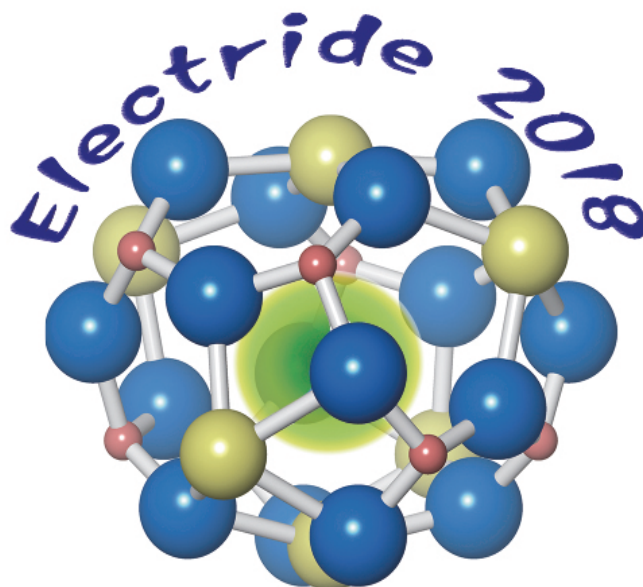
-触媒と OLED-

JST-ACCEL Symposium on Electride

-Catalysis and OLED-

2018 年（平成 30 年）1 月 20 日

東工大蔵前会館



東京工業大学



エレクトライドに関する JST-ACCEL シンポジウム

-触媒と OLED-

JST-ACCEL Symposium on Electride

-Catalysis and OLED-

日時：2018 年（平成 30 年）1 月 20 日(土) 10:30-17:40

会場：東工大蔵前会館 くらまえホール

（東急大井町線、東急目黒線 大岡山駅前）

〒152-0033 東京都目黒区大岡山 2 丁目 12-1

主催

国立大学法人東京工業大学元素戦略研究センター(MCES)

共催

JST-ACCEL プログラム”エレクトライドの物質科学と応用展開”プロジェクト

東工大元素戦略拠点(TIES)

協賛

公益社団法人日本化学会

一般社団法人触媒学会

公益社団法人応用物理学会

SID (The Society of Information Display) 日本支部

一般社団法人ディスプレイ国際ワークショップ(IDW)

技術情報交換会

東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール（シンポジウム会場向い）

ご挨拶

科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業の新プログラム ACCEL の第一号課題として選定され、2018 年 10 月から開始された「エレクトライドの物質科学と応用展開」は 2018 年 3 月をもってその研究期間を終了いたします。ACCEL は“Top Science から Top Innovation へ”という理念のもとに発足した新プログラムで、世界で評価された研究成果をベースにして、その研究を加速して社会実装に繋げることを目的としています。

エレクトライド(電子化物)は、電子がアニオンとして働く物質の総称です。1983 年に James Dye 博士によって初めて合成され、exotic material としてかなり関心を集め、一部の無機化学の教科書にも載るようになっていました。しかしながら、化学的、熱的に不安定なことから物性研究は殆ど進展していませんでした。私たちは、2003 年に室温・空气中で安定な電子化物を初めて実現し、これによって本格的な物性研究が可能になりました。

本プロジェクトでは、エレクトライドという物質コンセプトの拡張を図りながら、これまで明らかにしてきたユニークな物性を活用した、応用の可能性を集中的に研究しました。主な研究項目は以下の 2 つに大別されます

- ・アモルファス電子化物のエレクトロニクスへの応用

具体的には有機エレクトロルミネッセンスで障害となっている電子注入層/輸送層への検討とそれによる逆積みトップエミッション型 OLED の実現。

- ・電子化物コンセプトを用いた化学反応への応用

温和な条件下でのアンモニア合成を可能とする新コンセプトの触媒の創製と選択分離膜との組み合わせによる新製造プロセス開発

詳しくは成果発表会の当日に紹介させていただきますが、いずれの研究項目も所期の目標を達成いたしました。また、社会実装も触媒については開発した技術を基に新会社が設立され、電子注入用材料は企業によって上市が始まっています。これも参画されたメンバーの活躍と JST 並びに東京工業大学のご支援のおかげです。厚く御礼申し上げます。

それでは成果発表会でお会いできることを楽しみにしております。

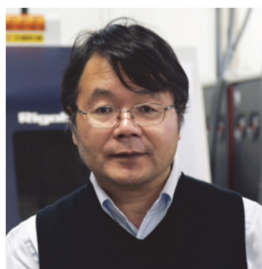


プロジェクトリーダー

細野 秀雄

プロジェクトマネージャー

横山 壽治



エレクトライドに関する JST-ACCEL シンポジウム ―触媒と OLED― 実行委員会

委員長 細野秀雄（東京工業大学科学技術創成研究院、同元素戦略研究センター）

委員 原 亨和（東京工業大学科学技術創成研究院）

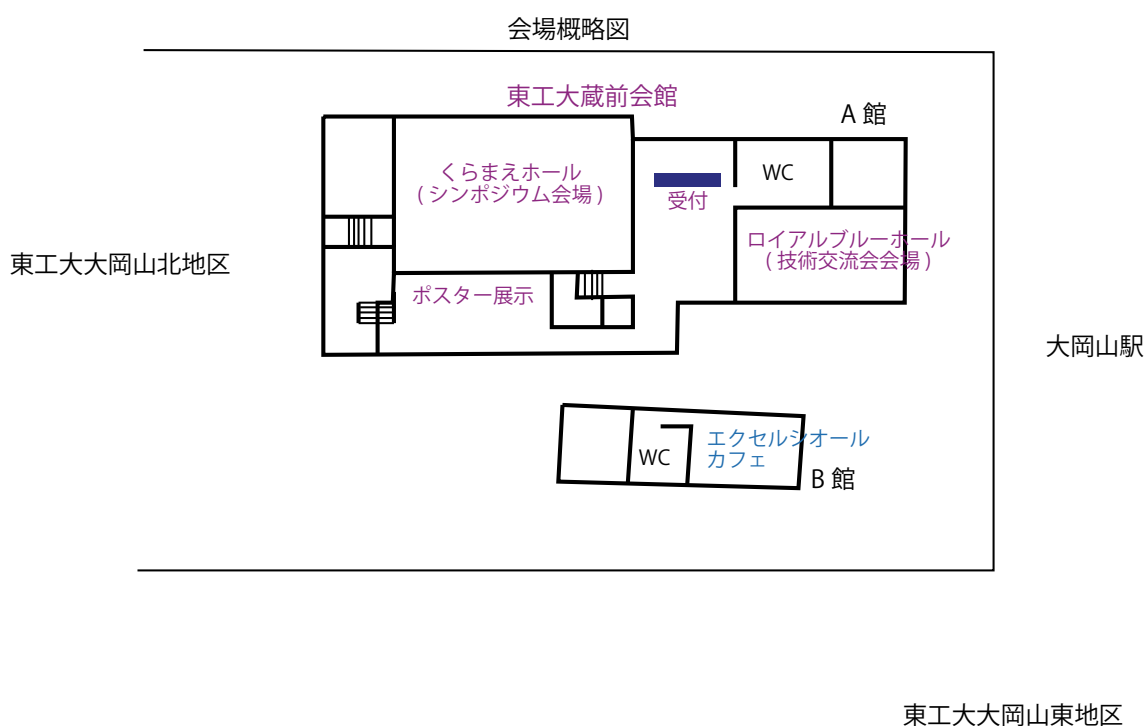
瀬戸山亨（三菱ケミカル株式会社）

渡邊 暁（AGC 旭硝子株式会社）

阿部 仁（高エネルギー加速器研究機構）

横山壽治（科学技術振興機構、東京工業大学元素戦略研究センター）

会場案内



昼食場所：会場 2 階にロイヤルブルー精養軒、他大岡山駅周辺に多数の飲食店があります。

プログラム

2018 年（平成 30 年）1 月 20 日(土)

於：東工大蔵前会館

進行：横山壽治（科学技術振興機構、東京工業大学）

10:30 開会挨拶

東京工業大学学長 三島良直

10:40 基調講演

電子化物の物質科学と応用展開

（東京工業大学 元素戦略研究センター）細野秀雄

9

11:20 特別講演

フラットパネルディスプレイ業界の見通し

：広がる酸化物 TFT のディスプレイ応用

（みずほ証券株式会社）中根康夫

当日資料配布

12:00 特別講演

つばめ BHB のチャレンジ

～オンサイトアンモニア製造技術の実用化に向けて～

（つばめ BHB 株式会社）木場祥介

18

(12:20-13:20) 昼食休憩

研究成果報告（探索と新応用）

13:20 電子的に活性な空隙を有する化合物

（東工大¹、Univ. of Wisconsin²、KEK³）*溝口拓¹、奥中正昭¹、村場善行¹、
方俊皓¹、朴相源¹、井下猛¹、北野政明¹、松石聡¹、神谷利夫¹、横山壽治¹、
細野秀雄¹、D. Fredrickson²、本田孝志³、池田一貴³、大友季哉³

19

13:40 AeAlSi における層間バンドの電子的起源 (Ae = Ca, Sr, Ba)

（東工大元素¹、NIMS²、KEK³）魯楊帆^{1*}、T. N. Ye¹、戸田喜丈¹、上田茂典²、中
尾琢哉¹、J. Wu¹、J. Li¹、Y. Zhang¹、堀場弘司³、組頭広志³、北野政明¹、多田朋
史¹、細野秀雄¹

20

研究成果報告（OLED）

14:00 OLED のための非晶質 C12A7 エレクトライドの電子注入特性

（AGC 旭硝子¹、東工大²）*渡邊暁¹、伊藤和弘¹、渡邊俊成¹、中村伸宏¹、宮
川直通¹、金正煥²、戸田喜丈²、神谷利夫²、細野秀雄²

21

14:20 超高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発

（関西学院大学理工学部）

畠山琢次

22

(14:40-15:30) ポスターセッションとコーヒーブレイク

研究成果報告（触媒）

15:30	C12A7:e-エレクトライド担持 Ru 触媒によるアンモニア合成 (東京工業大学科学技術創成研究院) 原 亨和	23
15:50	アミド材料を主体とした低温アンモニア合成触媒とエレクトライド触媒による水素化反応 (東京工業大学元素戦略研究センター) 北野政明	24
16:10	アンモニア合成触媒 Ru/Ca(NH₂)₂, Ru/Ca₂NH で見出した Ru-N 結合とアンカー効果 (KEK, 総研大, JST-ACCEL) 阿部 仁	25
16:30	Emergence of Catalytic Functionality under Operating Conditions (Pacific Northwest National Laboratory, USA) Phuong Vu Ong, Lewis Johnson, *Peter V. Sushko	26
17:00	ゼオライト分離膜による平衡制約の打破 ー21 世紀の革新触媒プロセス開発ー (三菱ケミカル(株)横浜研究所 ¹ 、東工大元素 ²) *瀬戸山 亨 ¹ 、田中 学 ¹ 、松尾 武志 ¹ 、青島 敬之 ¹ 、北野 正明 ² 、細野 秀雄 ²	27
17:20	閉会挨拶 JST 戦略的創造研究推進事業 ACCEL 研究開発運営委員会 委員長 理化学研究所 理事 松本 洋一郎 科学技術振興機構 理事 後藤 吉正 東京工業大学科学技術創成研究院 院長 益 一哉	

18:00 技術情報交換会 （於：東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール）

ポスター発表

（探索と新応用）

P-1	電子的に活性な空隙を有する化合物 (東工大 ¹ 、Univ. of Wisconsin ² 、KEK ³) *溝口拓 ¹ 、奥中正昭 ¹ 、村場善行 ¹ 、方俊皓 ¹ 、朴相源 ¹ 、井下猛 ¹ 、北野政明 ¹ 、松石聡 ¹ 、神谷利夫 ¹ 、横山壽治 ¹ 、細野秀雄 ¹ 、D. Fredrickson ² 、本田孝志 ³ 、池田一貴 ³ 、大友季哉 ³	19
P-2	AeAlSi における層間バンドの電子的起源 (Ae = Ca, Sr, Ba) (東工大元素 ¹ 、NIMS ² 、KEK ³) 魯楊帆 ^{1*} 、T. N. Ye ¹ 、戸田喜丈 ¹ 、上田茂典 ² 、中尾琢哉 ¹ 、J. Wu ¹ 、J. Li ¹ 、Y. Zhang ¹ 、堀場弘司 ³ 、組頭広志 ³ 、北野政明 ¹ 、多田朋史 ¹ 、細野秀雄 ¹	20
P-3	サブナノメートルサイズの空孔内での酸素イオンの振動によるテラヘルツ波の可視光への変換 (東工大元素 ¹ 、福井大 ² 、弘前大 ³ 、PNNL ⁴) *戸田喜丈 ¹ 、松石聡 ¹ 、細野秀雄 ¹ 、Eduard Khutoryan ² 、出原敏孝 ² 、石山新太郎 ³ 、Peter V. Sushko ⁴	28

(OLED)

- P-4 **C12A7 エレクトライドを用いた逆構造 OLED における電子注入の促進**
(東工大¹、AGC 旭硝子²) *金 正煥¹、渡邊 暁²、細野 秀雄¹ 29
- P-5 **OLED のための非晶質 C12A7 エレクトライドの電子注入特性**
(AGC 旭硝子¹、東工大元素²) *渡邊暁¹、伊藤和弘¹、渡邊俊成¹、中村伸宏¹、宮川直通¹、金正煥²、戸田喜丈²、神谷利夫²、細野秀雄² 21

(触媒)

- P-6 **エレクトライド触媒を活用した世界初のオンサイトアンモニア製造技術の開発**
(つばめ BHB 株式会社) *酒井洋臣、伊藤宗宣、井上泰徳、深瀬聡、八木太一、山口克誠、国分紀元、奥津倫久、月丘誠一 30
- P-7 **Stable electride and nano-alloy as selectivity regulators for hydrogenation reactions of unsaturated aldehydes**
(MCES, Tokyo Tech) *Tian-Nan Ye, Jiang Li, Masaaki Kitano, Masato Sasase, and Hideo Hosono 31
- P-8 **Electride Concept in RTX Intermetallic Compounds and Their Application to Catalytic Ammonia Synthesis**
(MCES, Tokyo Tech¹, Univ. of Wisconsin²) *Jiazhen Wu¹, Yutong Gong¹, Takeshi Inoshita¹, Daniel C. Fredrickson², Junjie Wang¹, Yangfan Lu¹, Masaaki Kitano¹, Hideo Hosono¹ 32
- P-9 **速度論解析を用いたルテニウム触媒上でのアンモニア合成における律速段階の検討**
(東工大元素) *小林靖和、北野政明、河村重喜、横山壽治、細野秀雄 33
- P-10 **ルテニウムを担持したカルシウムアミドによるアンモニア分解**
(東工大¹、KEK²) *岸田和久¹、北野政明¹、笹瀬雅人¹、多田朋史¹、横山壽治¹、細野秀雄¹、井上泰徳¹、中尾琢哉¹、原亨一¹、阿部仁²、丹羽尉博² 34
- P-11 **A Chlorine-tolerant Ruthenium Catalyst Derived from Unique Anion-exchange Properties of 12CaO·7Al₂O₃ for Ammonia Synthesis**
(MCES, Tokyo Tech) *Jiang Li, Masaaki Kitano, Tian-Nan Ye, Masato Sasase, Toshiharu Yokoyama, and Hideo Hosono 35

エレクトライド（電子化物）の物質科学と応用展開

プロジェクトリーダー・東京工業大学 元素戦略研究センター 細野 秀雄

エレクトライドとは電子がアニオンとして振舞う化合物の総称である。この要旨ではこれまでの研究の背景と本 PJ で得られた成果の概要を記す。

1. エレクトライドとは

19 世紀初め、英国王立協会の Davy 卿は、アルカリ金属を液体アンモニアに溶解すると、その濃度によって鮮やかな青から濃紺色までの着色を呈することを見出している。次いで、Kraus¹⁾はその着色した液体アンモニアに電気伝導度は、半導体から金属状態まで劇的に増大することを報告した。この変化は極性溶媒であるアンモニア中に、アルカリ金属がイオン化して溶解するときに電子が放出され、それがアンモニア分子によって配位されることで安定化された「溶媒和電子」が生成することによる。溶媒和電子は、水などの極性溶媒にパルス電子線を照射すると過渡的に生成することが、その後の研究でわかったものの、永続的に存在し金属―絶縁体転移や相分離など興味深い現象を示すことから、多くの研究者の興味を惹くこととなった²⁾。ミシガン州立大学の James L. Dye 博士もその一人で、彼は「溶媒和電子」に魅了され、これを何とか結晶化できないものかと考えた。その方法として採用したアプローチは、アルカリイオンを選択的に強く捕獲するクラウンエーテルを用いて、元のアルカリイオンとイオン化した電子を空間的に効率よく分離することで結晶化させようというものであった。このアイディアは見事に成功し、1983 年に彼は濃紫色の結晶を得ることに成功した³⁾。その結晶構造は図 1(a)のように、アルカリイオンを包接したクラウンエーテルで充填された隙間を電子が占有している。その後、いろいろな環状エーテルとアルカリ金属の組み合わせで、類似の結晶が得られてきた。これらの結晶は、アルカリイオンを包接した環状エーテルを一つの巨大カチオンとみなすと、その隙間を占有している電子は対アニオンの働きをしていることになる。そこで Dye 博士は、このような物質群を「エレクトライド（電子化物）」と名付けた。エレクトライドは、新しいコンセプトのエキゾチック物質として研究者の関心を集め、無機化学の教科書にも記載されるようになっていく。発見当初からユニークな物性を有していると期待されていたが、その研究は殆ど進展していなかった。その最大の障害は、最も安定な物質でも -40℃以下、不活性ガスの雰囲気中でのみで安定という、取り扱いの困難さにあった。

2. C12A7 エレクトライド (C12A7:e⁻)

筆者らは 2003 年に、12CaO・7Al₂O₃ (C12A7) を用いて、室温・空气中で安定なエレクトライドを初めて実現した⁴⁾。C12A7 は、~7eV という極めて大きなバンドギャップをもつ立方晶の結晶で、そのままではもちろん典型的な絶縁体である。その結晶は、図 1(b)のように正に帯電したケージ（籠）が面を共有

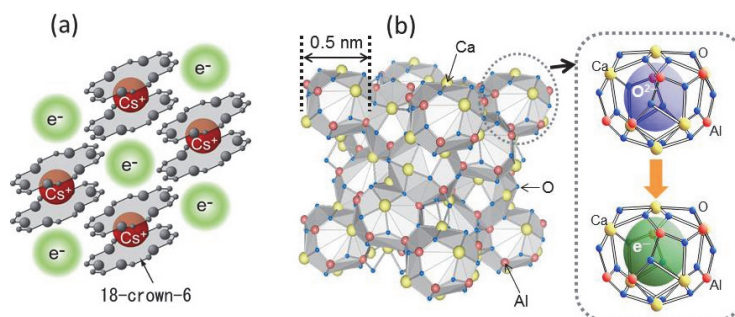


図 1. 電子化物の結晶構造

することで 3 次元に繋がった構造から構成されており、単位胞の示性式は $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{14}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ で記述される。単位胞に存在する 12 ケのケージのうち、4 つに O^{2-} が包接されることで電気的な中性を保っている。ケージの内径は 0.44nm で酸素イオンの直径 0.28nm よりも 50%ほど大きいので、 O^{2-} は内壁を構成要素である 6 つの Ca^{2+} によって緩く束縛されており、「フリー酸素イオン」と称されている。筆者らは、この特異な酸素イオンと結晶構造に着目し、 O^{2-} を通常の条件下では不安定なアニオン種で置換することで新機能の発現を狙ってきた。 $\text{O}^{\cdot}$ による強酸化能⁵⁾、 $\text{H}^{\cdot}$ による光誘起絶縁体-導電体変換⁶⁾はその成功例である。ケージ内の全ての O^{2-} を電子に置き換えると $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{14}\text{O}_{64}](4e^-)$ という示性式になり、[] 内を超分子カチオンとみるとエレクトライドと見做すことができる。

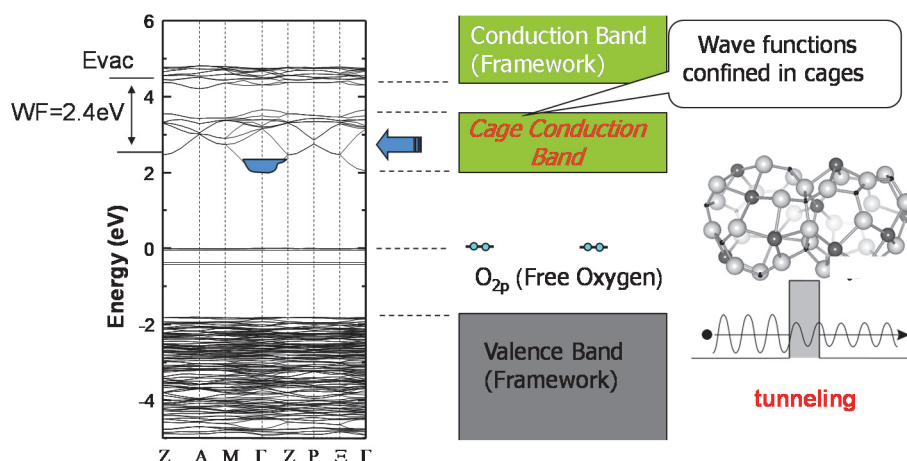


図 2. C12A7 のバンド構造。電荷を帯びたケージが一分子層の酸化物で面を共有しながら 3D に繋がっているため、トンネル効果で電子は隣のケージに移れるために広がったバンド (Cage Conduction Band) というこの物質に特徴的な電子状態をもつ。

C12A7:e⁻ は室温で 1500Scm^{-1} 程度の高い導電率を示し、温度を下げるほど抵抗が減少する金属的伝導を示す⁷⁾。そして、0.2-0.4K で全体が超伝導状態に転移する⁸⁾。すなわち、C12A7 はケージ中の酸素イオンを電子で置換することで、絶縁体→半導体→金属→超伝導体という異なる電気的な状態のすべてに変換が可能となった。典型的な絶縁体物質である C12A7 が上記のような劇的な伝導性制御が可能になった理由は、その結晶構造から生じる特異的なバンド構造にある。正に帯電したケージが一層の絶縁体の壁を共有することで 3 次元に繋がっているが、ケージの中に電子を導入できれば、電子は薄い壁をトンネル効果で通り抜けることができる⁹⁾。これが伝導性発現するイメージである。図 2 のようにバンド計算では主にカルシウムの 4s 軌道成分からなる通常の伝導帯の底の下にもう一つの伝導帯が存在する¹⁰⁾。このバンドは繋がったケージに由来し、かなりの分散がみられることから、電子がここにドーピングできれば、有効質量が小さい電子キャリアになるはずである。このバンドの存在は、実験的にも光電子分光によって確認されている¹¹⁾。尚、ごく最近、上記のフリー酸素イオンのケージ内の振動をテラヘルツ波で励起すると、 O^0 と $\text{O}_2^{\cdot}$ の電子励起状態が生じ、可視発光が生じることを見出した¹²⁾。波長が 1 万分の 1 のオーダーのなる稀な上方変換であり、簡便なテラヘルツ波の検出素子への応用が期待される。

3. C12A7:e の表面

ゼオライトのような籠状化合物の結晶の最表面はどうなっているのでしょうか？これまで原子間力顕微鏡(AFM)による観察は幾つか報告されているが、原子オーダーの構造は明らかになっていなかった。C12A7:e-はバルクでは籠の中に存在する電子によって高い電子伝導性をもつので、もし繋がった籠が表面に存在しなければ電子も包接されないで絶縁体になり、存在すればバルクと同様な伝導性が表面でも観測されるはずだと考え、超高真空下での走査トンネル顕微鏡 (STM) による観察を試みた。トンネル電流の大きさを走査領域でマッピングする STM 観察には、表面の清浄性と伝導性が必須である。チョコラルスキー法で育成した C12A7 単結晶を還元熱処理によってエレクトライド化した試料を測定に用いた。C12A7 は明確な劈開性をもたないので、超高真空中で機械的に破断した表面を作製してみると、STM の針を試料表面に落とすことが不可能で像を得ることができなくなった。このことから破断した表面は絶縁化していることが明らかである。そこで STM の超高真空チャンバー内で機械的に破断して作製した表面を、いろいろな温度と時間で試料に加熱（直接通電）して像を観察することを行った。その結果、加熱温度がキーで、950-1100℃に加熱すると図 3 のような高分解像が再現よく得られることが判明した¹³⁾。この温度の

下限は C12A7 ガラスの結晶化が開始される温度と符合することから、機械的に破断すると明確な劈開性を持たない C12A7 結晶ではケージが壊れて表面が形成されているのであろう。ケージが存在しないため電子も包接できないので、表面は C12A7 組成の絶縁性のアモルファスになってしまっていたのである。これを加熱すると表面以外では電子を包接し

たケージからなるバルク構造が残っているので、ホモエピタキシャル成長が生じ、最表面までバルクと同様な構造が回復すると考えられる。観測された STM 像は、図 3 のようにバルクの構造中と同じケージの構造が保存するように表面が再構成されるといふモデルでほぼ説明できる。¹³⁾このようにケージが最表面でも存在するので、このような熱処理された表面は、バルクと同様に高い電子伝導性を示すことが予想されるが、これは実験で確かめられた¹³⁾。

一般にアルカリ金属などの低い仕事関数を持つ物質は化学的に活性が高く、実際の取り扱いは容易でない。C12A7:e-の仕事関数の値が 2.4eV¹²⁾と金属カリウムと同程度であるが、化学的にも不活性である¹¹⁾。そのため、電界や加熱などによる電子放出材料として優れた特性を有しており、その応用が検討されている。また、電子供与性が極めて強いので、CO₂や N₂分子など安定な分子の活性化に有効な触媒になるのではないかと期待される。ここで明らかになった C12A7:e-の表面の情報は、これらの応用展開を図る上で重要な知見となっている。

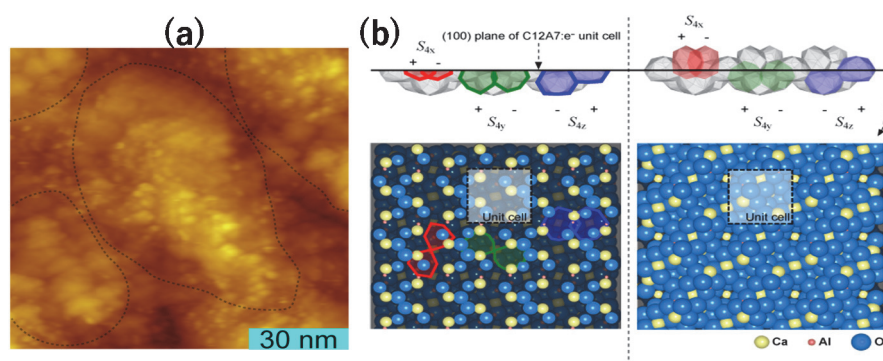


図 3 (a) C12A7 エレクトライド単結晶の表面再構成を行った試料の走査トンネル顕微鏡 (STM) 写真。(b)C12A7 エレクトライド単結晶の表面モデル。左は超高真空中で結晶を割った状態、右はそれを 950℃ に加熱をして表面を再構成した状態。割った状態で壊れていた表面のケージが修復される。a で観測された STM 像は右のモデルでほぼ再現される。

4. アンモニア合成触媒への応用

仕事関数が極めて小さく、かつ化学的・熱的に安定（素手で触っても問題ない）という一般に相反する物性を併せ持つことが C12A7 エレクトライドのユニークさの 1 つである。これまで電子放出源や水中で使える還元試薬として優れた性能をもつことを報告してきたが、ここでは低温・低圧下でのアンモニア合成触媒として検討した結果の概要を紹介する。

いうまでもなく窒素と水素からアンモニアを合成するハーバー＝ボッシュ法（HB 法）は、人類を飢餓の危機から救った化学研究の金字塔の 1 つ。難点は 400-500°C、100-300 気圧という過酷な反応条件を必要とすることである。そのため、水素が生成する場所などでのオンサイト合成が難しい。HB 法で用いられている鉄系触媒の欠点を補うため、より低エネルギーでアンモニアを合成できる触媒の探索が行われ、ルテニウムをカーボンやアルミナの表面に担持した触媒が低温、低圧化に有効なことが、本学の（故）尾崎萃、秋鹿研一（現名誉教授）らによって見出された。このルテニウム触媒によるアンモニア合成は、イギリスの Kellog 社によって工業化され、Kellog Advanced Ammonia Process(KAAP 法)として知られている。しかしながら、ルテニウム触媒は、解離した水素種がルテニウム触媒表面に強く吸着する（水素被毒）ため、水素の圧力が高くなると活性が低下してしまうという欠点がある。

C12A7 エレクトライドの表面にルテニウムのナノ粒子を担持し、その触媒活性を検討したところ、以下のような性能を示すことが分かった。¹⁴⁾

- (1) これまでのルテニウム触媒よりも活性サイト当たりの性能が一桁高い
- (2) 反応の活性化エネルギーをこれまでの半分に低減
- (3) 常圧よりも 10 気圧程度の加圧条件において、性能が大きく向上(水素被毒が抑制される)。

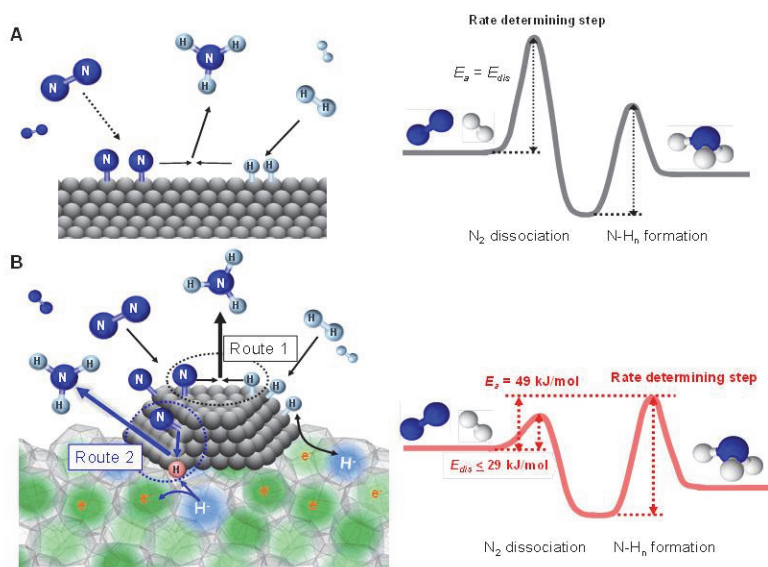


図 4. ルテニウム触媒による窒素と水素からのアンモニア合成の反応エネルギー図

上： 従来のルテニウム触媒（担持は酸化マグネシウムやカーボンなど）。N≡N の結合の開裂が律速になっている。下： C12A7 エレクトライド上に担持したルテニウム触媒。N≡N の結合の開裂過程の山の高さが半減しており、もはやこの過程は律速ではない。

これらの優れた性能は C12A7 エレクトライドからルテニウムへの効率的な電子供与、および C12A7 エレクトライドの水素収容能に起因する。前者ではルテニウムのナノ粒子を介して C12A7 エレクトライドの電子が窒素分子に効率的に供与され、窒素分子が原子に解離しやすい状態になる。これが効率的な窒素原子と水素原子との反応に繋がる。後者の効果は C12A7 エレクトライドのカゴが電子だけでなく水素を収納できる性質に由来する。ルテニウム表面の水素の一部は C12A7 のカゴの中に収納されるため、ルテニウム表面が水素原子だけで覆われることがないのであろう。このため、圧力を高めてもルテニウム表面には窒素分子が解離して窒素原子ができる場が残されており、水素被毒に抗してアンモニアを効率的に生成できると考えられる。このように、C12A7 エレクトライドの電子を与える高い能力（しかも化学的に熱的に安定）と水素を収納できる性質が今回の成果を可能にしたのである。最近の詳しい検討から、図 4 のようにエレクトライド触媒では、 $N\equiv N$ 結合の開裂過程のバリアは大幅に低下し、これまでの触媒と異なり律速ではなくなっていることが明らかとなった¹⁵⁾。さらに、C12A7 エレクトライドが電子濃度によって、絶縁体（半導体）から金属状態に転移すると、反応のメカニズムが $N\equiv N$ 結合の開裂が律速という従来型から先に見出した新機構にスイッチすることが分かった¹⁶⁾。半導体の電子物性が触媒活性と直接に結びついた例として興味深い。

5. 新しい電子化物とその物性

本プロジェクトでは、電子化物の概念を拡張し、新しい物質探索とその物性調査、また応用展開も行った。以下のその概要を記す。

5.1. 2次元エレクトライド

アニオン電子が層状構造の層間を占有する場合に相当する。2012 年に最初の物質 Ca_2N (図 5)を報告した¹⁷⁾。 $[Ca_2N]^+$ の層間に電子が存在しており、電子濃度が $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ も含まれるのに、電子移動度は RT でも数 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及び層に平行な方向の伝導度は金属カルシウムよりも高い。通常の金属や半導体と異なり、伝導の妨げとなるカチオンがそのパスに存在しないので不純物散乱が生じないためである。いわば“2次元電子ガスのバルク結晶”と見做すことができる。層間距離が大きいと電子が束縛されるポテンシャルが小さくなって室温で安定化できなくなり、逆に原子のサイズ程度になると壁を構成するカチオンに軌道に帰属してしまう。そこで既報の電子化物の電子が存在する隙間の大きさを参考に、層間距離に制限を設け候補物質をデータベースから拾い出し、バンド計算によって 2D 電子化物となる物質を絞り込み、実際に合成し物性を検討した。その結果、 Y_2C , Tb_2C がそれに相当することが分かった。これらの物質は初めての Magnetic Electride となった^{18,19)}。その中で Ca_2N は仕事関数が小さく、Ru 担持で高いアンモニア合成触媒活性を示すことが分かった。²⁰⁾

5.2. 表面エレクトライド

C12A7:e と同様な電子状態を有するバルク物質は、当グループはもとより、物性理論の研究者の努力²¹⁾にもかかわらず未だ見出されていない。しかしながら、本 PJ では表面及び表面近傍層では、アニオンが脱離するとバルクよりも 1eV 以上も仕事関数が減少する物質を見出した²²⁾。その一例は CaH_2

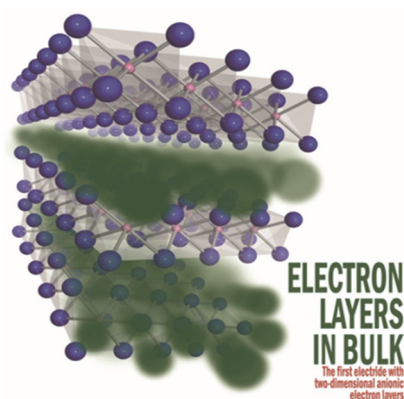


図 5. 2次元エレクトライド Ca_2N ($(Ca^{2+})_2(N^{3-})(e^-)$)と表され。アニオン電子は層間に存在。

である。バンドギャップが 5eV 以上もある透明な絶縁体であるが、適当な表面処理を施すと C12A7:e と同様に電気伝導性が発現し、仕事関数が劇的に減少する。図 6 にその表面の構造と電子状態を示す²³⁾。

$\text{CaH}_{2-x}(\text{e})_x$ は Ru-担持した CaH_2 を水素雰囲気下で加熱すると表面に生成するので、Ru 担持した CaH_2 でアンモニア合成反応を行えば、自然に生成する。これは CaH_2 だけでなくアルカリハイドライドについても成り立つ。実際、 CaH_2 についての我々の報告の後に、 LiH についても同様な活性が報告されている²³⁾。

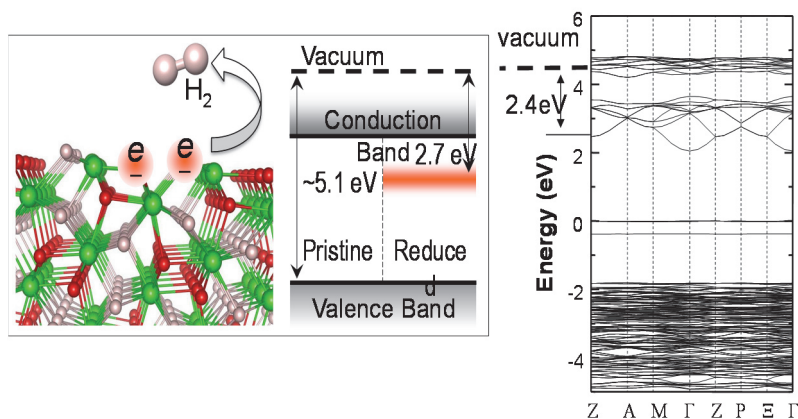


図 6. 表面電子化物の候補物質の表面電子構造（左）とバルク C12A7 のバンド構造。²²⁾ 伝導帯の下にアニオン電子が存在するバンドが共通にみられる。

5.3. 金属間化合物のエレクトライド

分極している金属間化合物の中で結晶構造中にボイドが存在し、そこに電子密度の極大が明瞭に認められ、しかもそのバンドがフェルミレベルを跨ぐ、あるいは近傍に存在する物質を探索した。その結果、 Y_5Si_3 ²⁴⁾, Sr_5P_3 ²⁵⁾, LaScSi ²⁶⁾, LaCoSi ²⁷⁾, LaCuSi ²⁸⁾などの電子化物を見出した。いずれもアンモニア合成の触媒活性に優れていることがわかった。その中で Sr_5P_3 は図 7 により遺伝的アルゴリズムと第一原理計算によって化学式を与えるだけで安定な結晶を探索するプログラムの活用によって、その存在が予測された新物質で、実際の合成によって確認された。計算からは金属であることが予測されたが、実験によれば半導体であった。これはアニオン電子が占有するバンドが単一でしかも占有率が 50% しかなく、Mott 絶縁体であると結論した。理論と実験の組み合わせが新しい電子化物の発見とその物性の解明に繋がった例といえよう。また、 LaCoSi は貴金属を担持することなく、高いアンモニア合成触媒活性を示す。そしてその機構は固体では稀な“Hot Atom 機構”であることがシミュレーションで示唆された²⁷⁾。 LaCuSi は選択的水素化触媒として優れた性能を示す²⁸⁾。

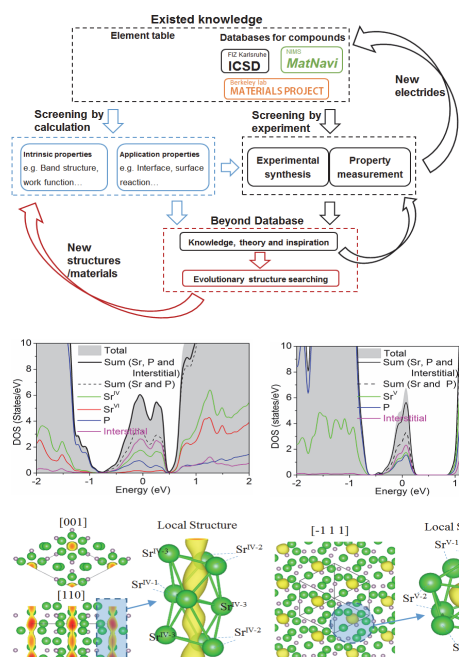


図 7. (上) 計算支援による新規エレクトライド物質の探索 (b) 新物質 Sr_5P_3 の構造とアニオン電子の存在位置²⁵⁾

5.4 アモルファスエレクトライド

エレクトライドはこれまで結晶のみで報告されてきたが、物質によってはアモルファスでも安定で存在できる系がある。その例がアニオン電子を包接するケージが 3 次元の連結した C12A7 の電子化物である。酸素分圧を制御した雰囲気下で 1300℃以上に加熱して熔融すると金属伝導を示すメルトが生成する²⁹⁾。そのメルトを急冷すると結晶中のアニオン電子濃度が殆どそのまま保持されたエレクトライドガラスが得られる。その特徴的な静謐の一つがバルクのガラス転移点 (T_g) の劇的低下である。全酸素の僅か 3%を電子に置き換えるだけで約 150℃の T_g 低下が生じる(図 8)。xCaO·(1-x)Al₂O₃ 系では x=0.5-0.7 の範囲でガラスが得られるが、全域での T_g の変化幅は 80℃程度に過ぎない。アニオンとしての電子が、イオンに比べ圧倒的に移動度が大きいためにそれにともない、Ca²⁺イオンの重心並進運動の凍結温度が大幅に低下することが主因であることが Ab initio MD 計算で分かった²⁸⁾。応用として興味深い物性は、低い仕事関数 (3.0 eV で金属 Ca や Li と同等) と可視光に対する透明性である。

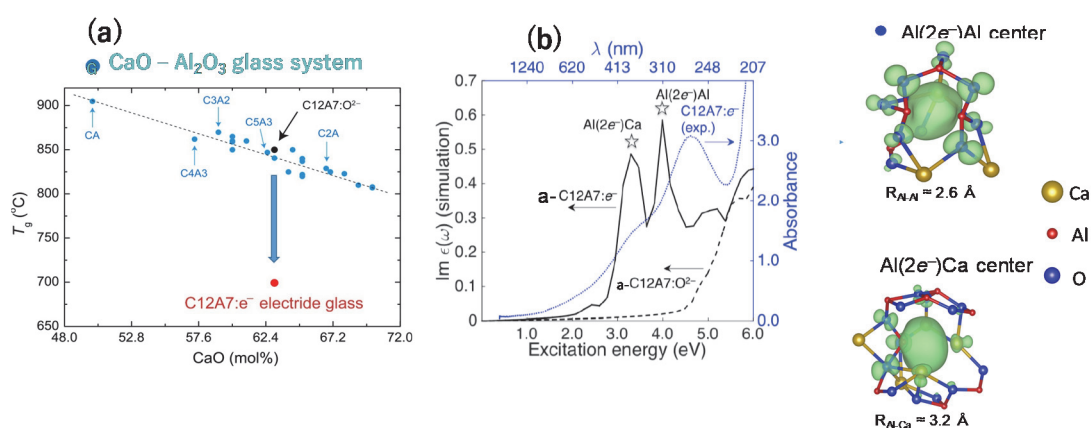


図 8. (a)通常の CaO-Al₂O₃ ガラスと C12A7:e ガラスのガラス転移温度

(b) アモルファス C12A7:e の光吸収とアニオン電子の近傍構造。電子はペアを形成し 2 つのサイトに存在する。³⁰⁾

その応用として、薄膜化して OLED の電子注入層として検討した。OLED の技術的課題の一つはカソードから有機発光層への電子注入障壁を如何に下げるかである。これは有機物の電子親和力が小さいので、低仕事関数のカソード金属が必要になるが、そのような金属は化学的反応性が高く不安である。そこで現在使われているのが、LiF (0.5nm) +Al(カソード)という組み合わせで 1997 年に Kodak が報告したものである³¹⁾。絶縁体である LiF を極薄に蒸着しその上に Al や Ag などのカソード金属を蒸着すると、LiF の一部が Li コロイドに還元され、これによって仕事関数が下がるというモデルが提案されている。材料の固有の物性ではなくプロセス依存のため、再現性に乏しいなどの課題を抱えている。また、この材料はカソードを下に配置する Inverted Structure では効果が激減してしまう。そのため、原理的に優れているが、この電子注入層が使えなくなるため、これまではカソードを上部に配する Normal Structure が採用されている。最近、筆者らが 2003-4 年に開発した IGZO-TFT をバックプレーンとする大型有機 EL テレビが世界中で普及しつつある。酸化物 TFT は小型 OLED の駆動に使われている低温ポリシリコン TFT と異なり、n-channel でしか動作しないので、OLED の安定性や像の焼き付きの

抑制には **Inverted Structure** が特に有利となる。このような背景から、スパッタリングで作製した **a-C12A7:e** を電子輸送層として逆構造の OLED を作製した³³⁾。また、カソードから発光層まで電子を運ぶ電子輸送層に適した透明アモルファス酸化半導体 **ZSO** を開発した³³⁾。両者を組み合わせると、逆構造でも **LiF+Al** を用いる順構造デバイスと同等、もしくはそれ以上の特性を発現できることを示した。仕事関数が小さく、透明で、化学的に安定で室温でも容易に製膜可能という極めてユニークな物性をもつ材料として、ディスプレイだけでなく、いろいろな電子デバイスに応用が考えられる。

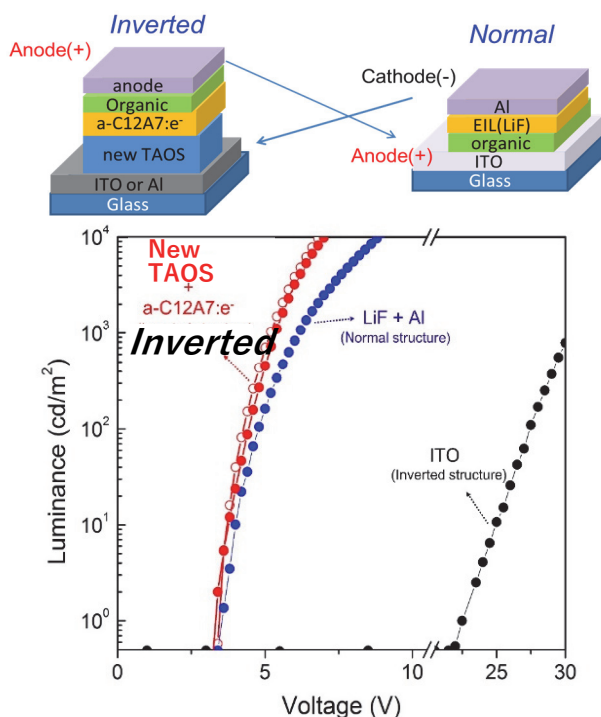


図 9. **a-C12A7:e**(電子注入層)と **ZSO**(電子輸送層)を用いた逆構造の OLED デバイスと **LiF+Al** を用いた正構造デバイスの発光特性³²⁾。

6. 展望

電子化物はこれまで特殊な物質の形態と捉えられてきたが、最近では物質系としてかなり広がりをもつことが明らか

になりつつある。筆者は『典型金属の高圧相はエレクトライドとなる』という大胆な仮説を立てている。高圧下では、体積が減少するので隣接する原子の価電子がぶつかってしまい反発を避けるため格子間に移動し、原子は部分的にカチオン化するので大きさが減少し、鎖状などの低次元構造に変化しやすくなる。実際に金属のナトリウムに高圧を印加すると、このような構造変化が生じ、透明で電気の流れない単体ナトリウム相に転移することが報告されている。³⁴⁾

電子化物の物質科学として、アニオン電子がチャネル中に存在する 1 次元、および層間に存在する 2 次元物質へ、そして金属間化合物や表面にその概念を拡張し、新物質を見出し、その物性を解明しつつ、応用を検討した。電子化物の研究は、基礎と応用が未だ分化していない黎明期にあり、この段階が大学の研究としては最も面白いと感じている。本 PJ では応用としてはオンサイト合成を可能とするマイルドな条件下でのアンモニア合成触媒と OLED にフォーカスを合わせて研究を行った。エレクトライドの物質科学がかなり進展したので、新しい応用展開の可能性も見えてきつつある。

文献

1. C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 36, 864 (1914).
2. J. C. Thompson, Electrons in liquid ammonia. Oxford Univ. Press, Oxford, 1976.
3. J. L. Dye, Acc. Chem. Res. 43, 1564 (2009).
4. S. Matsuishi et al., Science, **301**, 626 (2003).
5. K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 124, 738 (2002).
6. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Nature, **419**, 462 (2002).
7. S. W. Kim et al., Nano Letters, 7, 1138 (2007).

8. M. Miyakawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7270 (2007).
9. 細野秀雄、神谷利夫、透明金属が拓く驚異の世界、ソフトバンク(2007)
10. P. Sushko, A. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 126401 (2003)
11. Y. Toda et al., *Adv. Mat.*, 19, 3564 (2007).
12. Y. Toda et al., *ACS NANO* in press.
13. Y. Toda, Y. Kubota, H. Hirayama, H. Hosono, *ACS NANO*, 5, 1907 (2011).
14. M. Kitano et al., *Nat. Chem.*, 4, 934 (2012).
15. M.Kitano et al., *Nat. Commun.*, 6, 6731 (2015).
16. S. Kanbara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 14517 (2015).
17. K. Lee, S-W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, and H Hosono, *Nature*, 494, 336 (2013).
18. T. Inoshita, S. Jeong, N. Hamada, and H. Hosono, *Phys. Rev. X*, 4, 031023 (2014).
19. X. Zhang et al., *Chem. Mater.*, 26, 6638 (2016).
20. M. Kitano et al., *Chem. Sci.*, 7, 4036 (2016).
21. J. Medvedeva and A. J. Freeman, *Appl. Phys. Lett.*, (2004), A. Facchetti and T. Marks, *Transparent Electronics*, 2010, Wiley.
22. P-V. Ong, L. E. Johnson, H. Hosono and P. V. Sushko, *J. Mater. Chem. A*, 5, 5550 (2017).
23. P. Wang et al., *Nat. Chem.*, 9, 64 (2017).
24. Y. Lu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3970 (2016).
25. J. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 15668 (2017).
26. J. Wu et al., *Adv. Mater.*, 29, 1700924 (2017)
27. Y. Gong et al., *Nature Catalysis*, in press.
28. T-N. Ye et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 139, 17089(2017).
29. S-W. Kim et al., *Science*, 333, 71 (2011).
30. L. E. Johnson, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 10007 (2016).
31. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152 (1997).
32. H. Hosono et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114(2), 233 (2017).
33. N. Nakamura, J. Kim, and H. Hosono, *Adv. Elect. Mat.*, in press.
34. Y. Ma et al. *Nature*, 458, 182 (2009)

つばめ BHB のチャレンジ ～オンサイトアンモニア製造技術の実用化に向けて～

*木場祥介

(つばめ BHB 株式会社)

E-mail: s.kiba@tsubame-bhb.co.jp

2017 年 4 月、当社（つばめ BHB 株）は J S T の戦略的創造研究推進事業 A C C E L 「エレクトライドの物質科学と応用展開」（研究代表者：細野秀雄、プログラマネージャー：横山壽治）の一環として東京工業大学の細野教授らを中心とするグループにより進められていた低温・低圧によるアンモニア合成を実現する新触媒を実用化する為に、設立された。会社名の「つばめ」は東工大のシンボルマークでありアカデミア発であることを、そして BHB には「Beyond Haber-Bosch」という、発明から 100 年間経っても依然としてアンモニア生産の標準手法であるハーバー・ボッシュ法に対する敬意と「さらにその先へ」という想いを込めて細野教授らを中心とする発起人メンバーにより命名された。

当社のミッションは上述のエレクトライドによる新触媒を用い、従来のハーバー・ボッシュ法より低温・低圧で小型の製造装置によるアンモニア製造手法を世の中に送り出す事である。当社はこれを「オンサイトアンモニア生産」と呼び、図 1 のイメージの通り従来のアンモニア生産では特にマイノリティ需要家にとって課題であった、保管・輸送コストを大幅に削減できる事を期待している。しかしこの実現には多くのハードルを越えなければならない。

① 技術的なハードル

まず（当然ながら）エレクトライド触媒を工業的に大量に製造した事がある者はいない。また工業レベルでの運転で本触媒がどのような挙動を示すかも誰も見た事が無い。ハーバー・ボッシュ法とも運転条件は全く異なり、同じアンモニアでも全く別の観点で見る必要がある。

② サプライチェーンのハードル

低温・低圧は運転条件としては楽になるものの、得られるアンモニアの性状は液体ではなく気体となる為、需要家サイドの協力が必須である。これまでのロジスティクスが無くなる（概念が破壊される）という観点でも需要家サイド協力が不可欠である。

③ 精神的なハードル

これが一番大きい。エレクトライドという新触媒、見た事のない運転条件、サプライチェーンの破壊、そしてアンモニア製造は 100 年間変わらないスタンダードが存在。「イノベーションのジレンマ」の典型例であり、当該産業に従事する方々からは「うまく行かない」と非難される事が多く、これに打ち克たなければならない。

以上三つのハードルを乗り越え、化学産業に「オンサイトアンモニア生産」の概念を導入する事が出来るか。これが当社のチャレンジである。

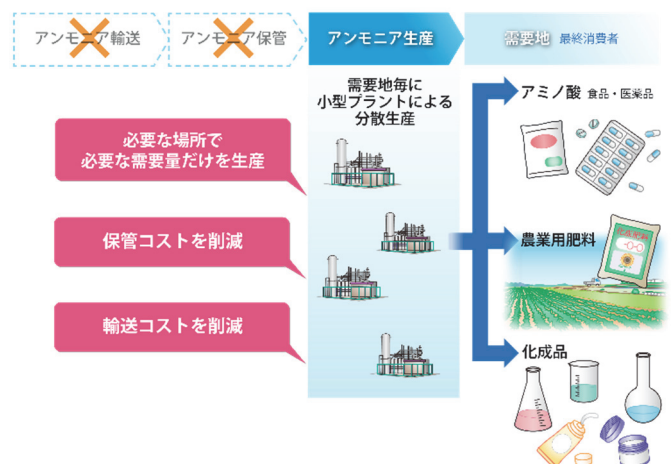


図 1：オンサイトアンモニア生産のイメージ

電子的に活性な空隙を有する化合物

*溝口拓、奥中正昭、村場善行、方俊皓、朴相源、井下猛、北野政明、松石聡、神谷利夫、
横山壽治、細野秀雄（東京工業大学元素戦略研究センタ）、

D. Fredrickson (University of Wisconsin)、本田孝志、池田一貴、大友季哉 (KEK)

e-mail: mizoguchi@mcres.titech.ac.jp

結晶学的な隙間を有する無機包摂化合物は、ゲストの取り込みが可能であり、モルキュラーシーブやリチウム二次電池などの応用に利用されている。正の電荷を持つホスト格子は数少ないが、中でも、電子をゲストとして取り込む物質、すなわち、エレクトライド[1]はさらにまれであり、これまで Ca_2N などの陽イオン過剰組成の化合物が報告されている。[2]これらのエレクトライドでは、その空隙サイトは、陽イオンによって囲まれている。私どもは、本PJにおいて、実験/DFT 計算を併用して、その種の空隙を有効利用した、電子活性な物質、材料の探索を行ってきた。その結果、（逆）蛍石型化合物などの単純な構造を有する物質群において、フェルミエネルギー (E_F) 近傍の電子状態密度が、実空間では空隙サイトに帰属されることを見いだした。それらのユニークな物質の触媒反応への適用なども含めて報告する。

図1に、逆蛍石型を有する Mg_2Si 半導体(a)、蛍石型金属性物質 LaH_2 (b)の電子密度図を示す。金属電導を担う電子 (n-dope Mg_2Si の場合は、キャリア電子) が中心の空隙位置 (Mg8 個あるいは、H8 個に囲まれたサイト (V)) を占有し、ホスト格子/伝導電子の分離が達成され、エレクトライド化している。壁を構成する陽イオンと空隙サイト間の軌道間相互作用の解明は、小さな空隙を持つエレクトライド材料の設計に有用である。 LaH_2 の場合、空隙サイトと La 5d e_g 軌道との共有結合性相互作用により、空隙への電子移動が生じており、本物質は、水素化物エレクトライドと言える。また、陰イオン過剰組成のエレクトライドは本質的にまれであり、興味深い。

水素の利用は、エレクトライド材料の設計へ、さらなる展開を与える。 La は高温で FCC 構造を取り、それが H_2 をトポタクチックに吸蔵し、 LaH_2 エレクトライドへと変化する。仕事関数の小さい活性金属である La は、その金属結合に由来する靱性ゆえに、微粉末の合成は困難であるが、 H_2 吸蔵時における水素脆性効果により、表面積の大きな、水素化物エレクトライド微粉末が得られた。しかも、H 1s の σ ドナー効果により、 E_F 近傍を占有していた La 5d 軌道は、（エネルギー的に）押し上げられ、エレクトライド粉末の活性はさらに向上する。空隙サイトの電子は、さらなる H とトポタクチックに置換可能であり、 LaH_{2+x} を形成する。そこで、我々は、得られた LnH_{2+x} 粉末 (Ln :希土類イオン) を、電子供与性触媒が有用であるアンモニア合成へ適用した。 $\text{Ru}2\text{wt}\%$ 担持 LaH_{2+x} 粉末を用いて、 340°C で、約 3.4mmol/g/h のアンモニアの生成を確認した。

[1] J. L. Dye, Acc. Chem. Res. **42**, 1564 (2009).

[2] K. Lee et al, Nature **494**, 336 (2013).

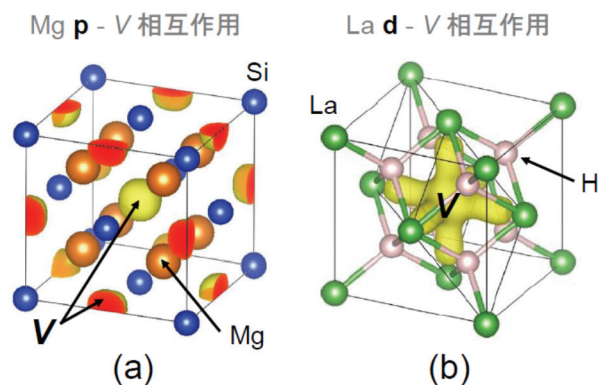


図1. (a) Mg_2Si 半導体、及び(b) LaH_2 の E_F 近傍の電子密度。見やすくするために、 LaH_2 では、cellの中央の空隙サイト(V)の電子密度のみを表示した。

$AeAlSi$ における層間バンドの電子的起源 ($Ae = Ca, Sr, Ba$)

魯楊帆^{1*}, T. N. Ye¹, 戸田喜丈¹, 上田茂典², 中尾琢哉¹, J. Wu¹, J. Li¹, Y. Zhang¹, 堀場弘司³, 組頭広志³, 北野政明¹, 多田朋史¹, 細野秀雄¹

東工大¹, NIMS², KEK³

*E-mail: yf_lu@mces.titech.ac.jp

I. Introduction

層間バンドはハニカム格子に特有の電子バンドであり、バルクのグラファイトにおいてその存在が初めて報告され、黒鉛層間化合物(GICs)や BN 等を含む広範なハニカム物質においても確認されている[1]。層間バンドはハニカム格子の二次元的な結合にも関わらず、 k_z 方向に大きなバンド分散を有し、また、超伝導転移に重要な役割を果たすことからその電子的起源に注目が集まっている[2]。層間バンドの起源としてはインターカレートした Li や C 等の軌道が現在提案されているが、何れのモデルでもバルクのグラファイトや 5 Å 以上の層間距離を有する物質(KC₆ 等)において層間バンドが存在することを説明することが困難であった[2,3]。

II. Results and discussion

本講演においては $AeAlSi$ ($Ae = Ca, Sr, Ba$) の DFT 計算や光電子分光の結果を報告し、層間バンドが本質的に周期的な欠損準位に由来することを報告する。

$AeAlSi$ は SrPtSb 型構造の物質であり、層間バンドがフェルミ準位に寄与する (図 1a)。 $AeAlSi$ においては層間バンドの起源として Ae の $3d_z^2$ 軌道や Al/Si の $3p_z$ 軌道のモデルが今まで提案されてきたが、統一的な見解は今まで得られていない。我々は、第一原理計算を用いて、母物質である $AeAlSiH$ と比較した結果、層間バンドは $AeAlSiH$ には存在せず、水素を取り除くことで出現し、 Ae_3Al_2 ケージ内に自由電子が残留することを見出した。このような結果は層間バンドが Ae や Al/Si の軌道に由来するという既存のモデルでは説明できない。 $AeAlSiH$ において H は H⁻として振る舞うことから、層間バンドは本質的に H⁻アニオンの周期的欠損準位に由来することを示唆するものである。また、多結晶試料を用いた硬/軟 X 線光電子分光によって得られたスペクトルは DFT 計算とよく一致し、特に、光電子強度の光エネルギー依存性は、BaAlSi においてフェルミ準位近傍の電子状態は Al/Si $3p$ 軌道(C, D)と異なり、強い s 軌道性を有することを示唆するものである(図 1b)。このような電子準位は周期的に並んだアニオン欠損によって生じる第一原理計算に一致し、 $AeAlSi$ が C12A7:e⁻や Ca₂N 等と同様にアニオン状の電子を有することを示す。

本講演では、他に、 $AeAlSi$ の類縁物質である LaCuSi が同様の電子構造を有し、金属担持なしでも水素分子を高効率に開裂することを報告する。このような特性は LaCuSi が有機物の水素化反応に有用であることを示唆する。実際に LaCuSi を触媒に用いることでニトロベンゼンを選択的に水素化できることから、遷移金属を含むハニカム物質はエレクトライドを理解するための基礎研究に留まらず、様々な液相反応へのさらなる展開が期待される。

III. References

- [1] Th. Fauster, F. J. Himpsel, J. E. Fischer, and E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 430 (1983).
- [2] G. Csányi, P. B. Littlewood, Andriy H. Nevidomskyy, Chris J. Pickard & B. D. Simons, *Nature Phys.* **1**, 42 (2005).
- [3] M. H. Lee *et al.* *Phys. Rev. B* **78**, 195209 (2008).

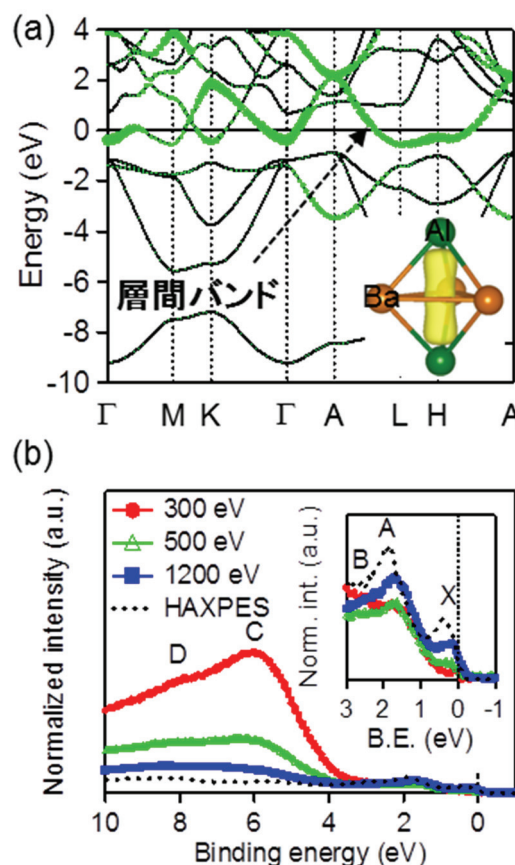


図 1. BaAlSi の(a)バンド構造と(b)光電子分光によって得た価電子帯の電子構造。

OLEDのための非晶質 C12A7 エレクトライドの電子注入特性

*渡邊暁、伊藤和弘、渡邊俊成、中村伸宏、宮川直通 (AGC 旭硝子)、
金正煥、戸田喜丈、神谷利夫、細野秀雄 (東工大)

E-mail: satoru-webster@agc.com

電子化物(エレクトライド)の薄膜化とデバイス応用

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド(以下、C12A7:eと呼ぶ)[1]は、カルシウムとアルミニウムの酸化物をベースとした新しい電子機能性材料である。本材料は、アルカリ金属に匹敵する低仕事関数を示し[2]、化学的にも安定なことから、有機EL(有機発光ダイオード, OLED)用の電極・電子注入材料として検討され、良好な特性が得られることが分かった[3]。しかしながら、C12A7:e薄膜の作製には900°C以上の高温処理を行なって、結晶を得ることが必要であり、通常はガラス基板上に作製されるディスプレイパネルへの適用は難しかった。AGC旭硝子では、東工大細野教授らとの共同研究(2004年より継続)および本プロジェクト(2013年より)を通して、工業的に利用可能なスパッタ法により、C12A7:eの低温薄膜化に成功し、OLEDの電子注入材料として有用であることを見出したので、本講演で報告する。

非晶質 C12A7 エレクトライド(a-C12A7:e)薄膜

C12A7:eの低温薄膜化に際しては、当初、通常の酸化物C12A7を低温で結晶化する技術の開発を行ったが、電子化物への変換(エレクトライド化)が困難であった。一方、結晶質のC12A7:eをスパッタリングターゲットとして用いることで、工業的に広く利用されているスパッタ法で、基板加熱を必要とせず(室温成膜)、透明な非晶質エレクトライド(a-C12A7:e)薄膜が得られることが分かった[4]。仕事関数は約3eVであり、アルカリ金属に匹敵するが、a-C12A7:e薄膜は透明性と化学的安定性を持つ点異なる。図1に示すように、a-C12A7:e薄膜は一般的な導電性金属酸化物と比較しても、小さな仕事関数を持つという特徴がある。本薄膜の開発には、熔融急冷法で得られたC12A7:eガラス[5]の知見が有用であった。

また、良好なa-C12A7:e薄膜を得るには、スパッタリングターゲットとして用いる、結晶C12A7:eの特性が重要であることが分かった。
スパッタリングターゲットの開発

電子工業の分野では、各種の目的で、ターゲット材料をプラズマ化して薄膜が作製されている。ディスプレイ製造用のターゲットは、たとえば、200mm×2000mm程度の平板である。上記のディスプレイ向けのターゲットとするため、多結晶C12A7:eの開発を行った。大型化・機械的特性・均質性、製造コストと、C12A7:eで特有な、薄膜特性に影響を与える電子密度の向上は、それぞれ相反する要素である。本プロジェクト期間を通して、当初の電子密度は 10^{19}cm^{-3} 台であったが、直近では、理論的な限界に近い、 $2.0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ に達し、かつ、工業生産技術を確認済みである。図2に、C12A7:eターゲットの試作例と、同じく本プロジェクトの成果であるZSOターゲットを示す。

— 参考文献 —

- [1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, *Science* 301, 626 (2003).
- [2] Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J. J. Kim, M. Kobata, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, and H. Hosono, *Adv. Mater.*, 19, 3564 (2007).
- [3] H. Yanagi, K.-B. Kim, I. Koizumi, M. Kukuchi, M. Kikuchi, H. Hiramatsu, M. Miyakawa, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 42, 18383 (2009).
- [4] H. Hosono, J. Kim, Y. Toda, T. Kamiya, S. Watanabe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114(2), 233-238, (2017).
- [5] S.-W. Kim, T. Shimoyama, and H. Hosono, *Science*, 333, 71 (2011).

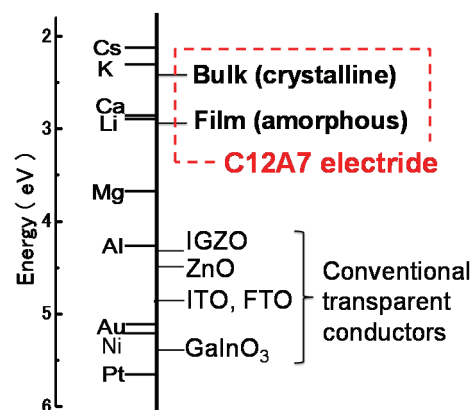


図1. C12A7エレクトライド薄膜と、各種金属、金属酸化物の仕事関数。透明かつ半導体特性を示す材料として、C12A7エレクトライドは特異的に小さな仕事関数を示す。

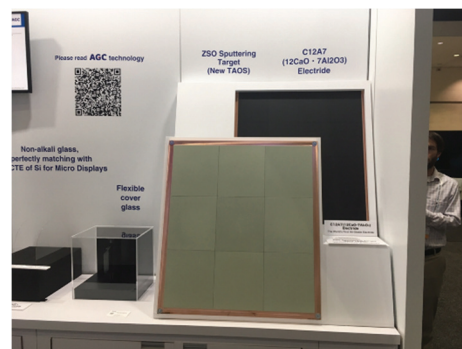


図2. C12A7 エレクトライド(奥)および ZSO ターゲット(手前)。SID2017 での展示(AGC 旭硝子)。サイズはディスプレイメーカーの初期試作用の G2。各重量は 200kg 程度。

超高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発

畠山琢次（関西学院大学理工学部）

E-mail: hatake@kwansei.ac.jp

有機 EL 素子は、次世代のディスプレイとして実用化が進んでいるが、エネルギー変換効率やコスト面に課題を残している。そこで近年、九州大学の安達研究室を中心に^[1], 100% 近い内部量子効率 (IQE) が可能な熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料の開発が盛んに行われている^[2]。一般に, TADF 材料は, 分子内にドナー基とアクセプター基を有し, HOMO と LUMO が各々に局在化するようにデザインされている (Figure 1)。これにより, 励起状態 ($S_1 \cdot T_1$) における 2つの SOMO 間の交換相互作用を抑制し, S_1 と T_1 のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を縮小させることで, T_1 から S_1 への効率的な逆項間交差が可能となる。しかし, ドナー・アクセプター分子は, 基底状態と励起状態の最安定構造が大きく異なるためにストークスシフトが増大し, 幅広い発光スペクトルを与えるという弱点がある。これに対し我々は, ホウ素と窒素の「多重共鳴効果」により, ΔE_{ST} の縮小と励起状態における構造変化の抑制に成功し, 最大 IQE が 100% に達しながら, スペクトル半値幅が 30 nm 以下の極めて色純度に優れた青色発光を示す TADF 材料 (DABNA) の開発に成功した (Figure 2)^[3]。DABNA は, 効率と色純度を兼ね備えた理想的な青色発光材料であるが, 逆項間交差速度が十分ではなく, 高輝度領域で IQE が低下する (ロールオフ) という問題を抱えている。そこで, 様々な DABNA 誘導体を合成したところ, 逆項間交差速度の向上とロールオフの抑制を可能とする誘導体を見出した。スペクトル半値幅も更に縮小していることから, 青色発光材料として近い将来の実用化が期待できる。

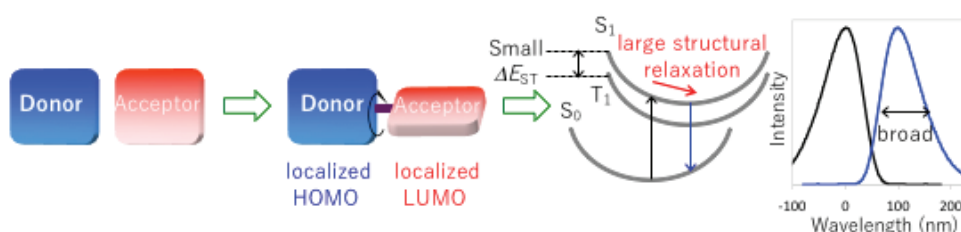


Figure 1. HOMO-LUMO separation by donor-acceptor structure

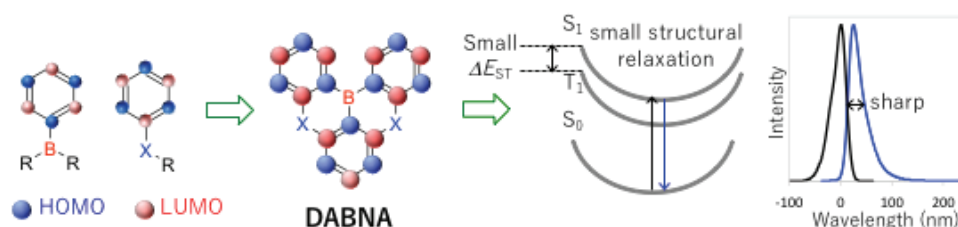


Figure 2. HOMO-LUMO separation by multiple resonance effect

[1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, **492** (2012), p.234.

[2] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi and M. P. Aldred, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, (2017), p.915.

[3] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, J. Ni, Y. Ono and T. Ikuta, *Adv. Mater.*, **28**, (2016), p.2777.

C12A7:e-エレクトライド担持Ru触媒によるアンモニア合成

*原 亨和 (東工大科学技術創成研究院)

E-mail: mhara@msl.titech.ac.jp

緒言

100年前までアンモニアを工業的に大量生産する術はないと考えられていた。しかし、Fritz Haberは固体触媒を使うことによって活性化エネルギーが小さいルートで窒素解離が進み、低い温度でアンモニア生成速度を高められることを初めて示した。その後Haber、Alwin Mittasch、Carl Boschの努力はHaber-Bosch法として昇華し、現在に至るまでアンモニア生産プロセスとして使われている。Haber-Bosch法の要は Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 K_2O からなる固体触媒である。窒素・水素混合気体中でこの触媒の主要成分 Fe_3O_4 は金属鉄に還元されており、 Al_2O_3 は金属鉄同士が凝集し表面積が低下するのを防いでいる。遷移金属はback donationによりCOやエチレン等の分子の反結合性 π 軌道に電位供与し分子間結合を弱めることがよく知られているが、上記触媒の金属鉄も吸着した窒素分子の反結合性 π 軌道に電子を与え、窒素原子間の結合を弱める。しかしこれだけで窒素分子を解離するのは不十分である。ここで重要な役割を果たすのは微量成分の K_2O である。アルカリ金属酸化物 K_2O は直接窒素分子に電子供与できないが、金属鉄が共存する条件では鉄を介して窒素分子に電子を与えることができる。即ち、金属鉄中の K_2O は窒素分子への電子供与を増大させることによって吸着した窒素分子の解離を促進し、これが効率的なアンモニア合成に繋がる。Haber-Bosch法の触媒における反応部位は鉄であるが、この触媒の構成成分はいずれも欠くことができない主役である。この固体鉄触媒は100年以上Haber-Bosch法の主役の座を他触媒に譲ったことはない。

C12A7:e-エレクトライド担持Ru触媒によるアンモニア合成

アンモニア合成の活性化エネルギーを大幅に下げ、より効率的にアンモニア生成させるためには上述のように遷移金属に電子を供与する成分が鍵となる。鉄触媒では K_2O が電子供与体として機能すると考えられているが、酸化物の仕事関数は大きい（イオン化傾向は小さい）、その電子供与能は限定される。一方、仕事関数の小さなアルカリ金属、アルカリ土類金属を電子供与体にした場合、原理的には大きな電子供与、活性化エネルギーの大幅な低下、アンモニア生成能の劇的向上が期待できる。しかし、これらの金属は生成したアンモニアを反応してしまうため、電子供与体として使うことができない。この問題を打破し、より効率的な触媒を創出するため、電気を通すセメント「 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド (C12A7:e)」^[1]を基盤とした触媒が構築された。この固体材料はCa、Al、Oで構成された籠が電子を包接しているため、金属K並みの低い仕事関数 (2.4 eV)

をもつだけでなく、化学的に安定である。C12A7:eはアンモニア合成触媒の電子供与体として理想的な機能をもっている。図1に開発したC12A7:e担持Ru触媒 (Ru/C12A7:e-) の構造模式図を示す。この触媒では強力な電子供与体C12A7:eの上にRuナノ粒子が析出している。この触媒は既存のRu系アンモニア合成触媒より一桁高いアンモニア合成能を発揮し、活性化エネルギーは半分程度まで低減する。[2]-[4]詳細なメカニズム解明により、従来、アンモニア合成の律速段階とされてきた窒素分子の解離吸着が強い電子供与能をもつRu/C12A7:e-では最早、律速段階ではないことが明らかになった。

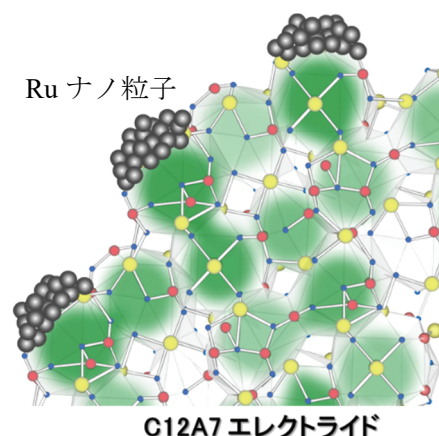


図1 Ru/C12A7:e-の構造模式図

引用文献

- [1]. S. Matsuishi et al., Science 301(2003), p. 626.
- [2]. M. Kitano et al., Nat. Chem. 4(2012), p. 934.
- [3]. M. Kitano et al., Nat. Commun. 6(2015), p. 673.
- [4]. S. Kanbara et al., J. Am. Chem. Soc. 137(2015), p. 14547.

アミド材料を主体とした低温アンモニア合成触媒とエレクトライド触媒による水素化反応

北野政明・東京工業大学元素戦略研究センター・kitano.m.aa@m.titech.ac.jp

1. Introduction

結晶骨格内に高密度に電子を有するエレクトライドや、H⁻イオンを有する水素化物はユニークな物性を有している。我々は、エレクトライドである C12A7:e⁻ や水素化物である [Ca₂N]⁺H⁻ を触媒に利用することでアンモニア合成や選択水素化反応において優れた性能を示すことを見いだしてきた[1]。本講演では、窒素水素化物である Ca(NH₂)₂ を用いた低温アンモニア合成の研究[2]と、C12A7:e⁻ を用いた選択水素化反応に関して報告する[3]。

2. Results and discussion

カルシウムアミド(Ca(NH₂)₂)は、Ca²⁺と NH₂⁻イオンからなるイオン結晶であり、70℃以上で容易に熱分解する物質である。我々は、Ca(NH₂)₂ に Ru ナノ粒子を固定化することで、340℃程度の条件下でも安定に作動するアンモニア合成触媒となることを見いだした。また、Ca(NH₂)₂ 上に固定化された Ru ナノ粒子は反応中に自己組織的に平板な 2 nm 程度の粒子に成長することが STEM 観察により明らかとなった。さらに、XAFS 解析から Ru ナノ粒子は、担体の Ca(NH₂)₂ と Ru-N 結合を形成することで強固に固定化され、凝集しないことが示された。Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒は、300℃程度の低温度領域で、従来の触媒の 10 倍以上の高い触媒活性を示した(Fig. 1)。さらに、Ba を 3% 添加した Ca(NH₂)₂ に Ru を固定した触媒(Ru/Ba-Ca(NH₂)₂)では、700 時間以上に亘り反応を行っても触媒活性はほとんど低下せず極めて安定に働く触媒であることも明らかにした。

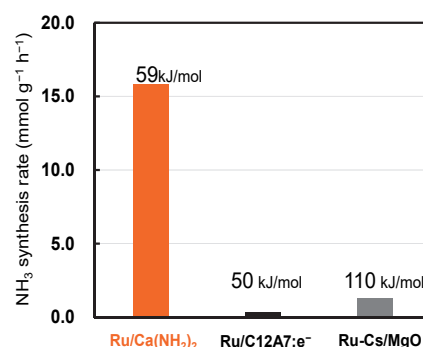


Fig. 1 Ru/Ca(NH₂)₂ によるアンモニア合成

C12A7:e⁻ に Ru-Fe 合金ナノ粒子を固定化した触媒が、不飽和アルデヒドから不飽和アルコールへの選択水素化反応に対して優れた触媒活性を示すことを見いだした(Fig. 2)。推定される反応機構は、以下の通りである。不飽和アルデヒド分子が、触媒表面に垂直に配位した形で吸着することで、不飽和アルデヒドの C=O 結合を選択的に水素化していると考えられる。また、C12A7:e⁻ と金属ナノ粒子との界面で、水素分子がヘテロ開裂 (H₂ → H⁺ + H⁻) することによって、選択性が向上していると考えられる。

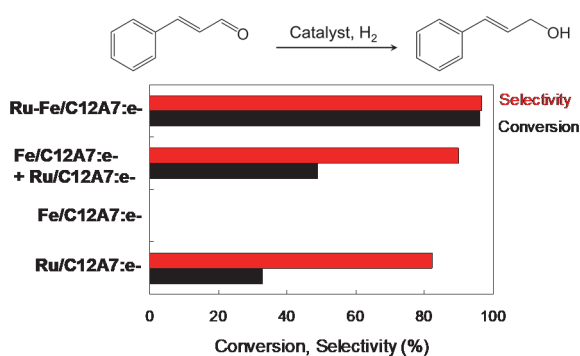


Fig. 2 C12A7:e⁻ 担持金属触媒による不飽和アルデヒドの選択水素化

3. REFERENCES

- [1] M. Kitano, et al., Nat. Chem. **4**, (2012), 934-940., Chem. Sci. **7**, (2016), 4036-4043.
- [2] Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, ACS Catal. **6**, (2016), 7577-7584.
- [3] T. N. Ye, J. Li, M. Kitano, M. Sasase, H. Hosono, Chem. Sci. **7**, (2016), 5969-5975.

アンモニア合成触媒 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ で見出した Ru-N 結合とアンカー効果

阿部 仁^{1,2,3}

¹KEK, ²総研大, ³JST-ACCEL

E-mail: hitoshi.abe@kek.jp

無機エレクトライド $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)[1]$ を担体とした Ru 触媒がアンモニア合成に高活性を示すことが報告された[2]。さらに高活性な $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 触媒[3]や 2 次元エレクトライド Ca_2N を原料とした $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 触媒が開発された[4]。これら $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 触媒で、触媒粒子の Ru と担体中の N との結合である Ru-N 結合を見出した[5]。一方、同様に Ca , N , H からなる CaNH を担体とした Ru/CaNH 触媒では Ru-N 結合は認められなかった。 Ru-N 結合は、元素選択的に電子状態や局所構造情報などが得られる手法である XAFS (X 線吸収微細構造) 測定を行い、 Ru 周りの局所構造解析によって見出した。

$\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 触媒の Ru 粒子は担持量 10wt%でも ~ 2 nm という小ささであり、アンモニア合成反応に用いた後でも、凝集や肥大化が見られない。これは、 Ru 触媒粒子と $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 担体との間で形成された Ru-N 結合が粒子のアンカーとして働き凝集を防いでいるため、と考えられる。

$\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 触媒と Ru/CaNH 触媒とを比較すると興味深い。 $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 触媒のアンモニア合成活性は Ru/CaNH 触媒に比べて一桁以上高い。また、活性化エネルギーも約半分である。 Ru 担持量 0.1wt%の両者の試料の XAFS 実験から、より高活性な $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 触媒には Ru-N 結合が明瞭に見られた一方で、 Ru/CaNH 触媒には Ru-N 結合は認められなかった。前者では H はヒドリド(H^-)として存在し、 N も H もアニオンである。一方後者では H はプロトン(H^+)として存在する。強い Ru-N 結合形成には、このような電子状態の違いも関係していると推察される。 Ru-N 結合のアンカー効果によって Ru 粒子が担体に固定され、凝集を防ぐことによって高いアンモニア合成活性が維持されることがわかった。触媒粒子と担体との間のアンカー結合の形成が、高活性を長時間維持できる触媒開発の一つの鍵と考えられる。

[1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **301**, (2003), p. 626.

[2] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.* **4**, (2012), p. 934.

[3] Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *ACS Catal.* **6**, (2016), p. 7577.

[4] M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Chem. Sci.* **7**, 4036 (2016).

[5] H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, T. Nakao, T. Tada, T. Yokoyama, M. Hara, and H. Hosono, *J. Phys. Chem. C* **121**, (2017), p. 20900.

Emergence of Catalytic Functionality Under Operating Conditions

(Pacific Northwest National Laboratory, USA) Phuong Vu Ong, Lewis Johnson, *Peter V. Sushko

E-mail: peter.sushko@pnnl.gov

Development of fundamentally new catalysts and catalytic processes necessitates detailed understanding of atomic scale phenomena that underpin chemical transformations. Critical to this development are the discovery and utilization of novel chemically active species and electronic and structural motifs that facilitate selective reaction pathways, and understanding the relationships between their properties and preparation and processing conditions.

The ability of electronic defects at surfaces of metal oxides to promote chemical reactions has long been recognized. These studies entered a qualitatively new phase with the advance of electrides – materials in which electrons behave as anions – where high concentrations of localized electrons can be realized. For example, thermally stable inorganic electride $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]^{4+} \cdot (2e^-)$ (C12A7: e^-) contains $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ electronic anions that form a narrow band with work function of only 2.4 eV, which ensures that C12A7: e^- readily reacts with molecular species adsorbed at its surface. For example, CO_2 adsorbed on C12A7: e^- decomposes at room temperature [1], and C12A7: e^- donates electrons to metal clusters adsorbed at the surface, thus increasing their catalytic activity, as demonstrated by efficient low-pressure synthesis of NH_3 on Ru/C12A7: e^- [2]. To investigate the relationship between the atomic-scale details of the C12A7: e^- surfaces and the corresponding catalytic activity we use *ab initio* simulations. The results of these calculations suggest that while the details of the local atomic structure and the density of the electron anions in the near-surface region depend on the surface orientation and termination, metal atoms adsorbed at these surfaces adopt nearly identical electronic configurations. In turn, this suggests that in the absence of contamination all surfaces exhibit comparable catalytic activity determined primarily by the low binding energy of the electron anions.

While low work function materials are beneficial for their high catalytic activity, interactions with unwanted species during transportation and storage can irreversibly suppress this property. It is therefore essential to develop catalytic supports that can be easily switched between inactive and active states. Our *ab initio* simulations suggest that surfaces of CaH_2 can give rise to a high concentration of electron anions by releasing hydrogen and forming electron-rich centers $(e^-)\text{Ca}^{2+}(e^-)$ at temperatures of 600-800 K [3]. As a result, the surface work function lowers to ~ 2.7 eV (from ~ 5.2 eV for pristine surface) and can activate Ru/ CaH_2 catalysis in the same way as Ru/C12A7: e^- .

Finally, we consider how binding of metal catalysts to the supporting surfaces can be affected by the deposition conditions. Using *ab initio* simulations, we find that atom-by-atom Ru deposition on $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ leads to Ru incorporating into the top atomic plane by forming Ru-N bonds or by breaking the anion N-H bond and forming Ru-H bonds instead. Small Ru clusters bind by forming Ru-N bonds and adsorb substrate hydrogen, which weakens Ru-Ru bonds and allows for the cluster deformation to make it commensurate with the substrate. In contrast, large Ru particles with well-defined surfaces retain their structure and form stretched interfacial Ru-N bonds which determine adhesion of the particles to the surface. These results suggest that (i) the character of Ru/substrate bonding that the shape of the clusters can be controlled by controlling the deposition condition and (ii) there is non-negligible hydrogen transfer from $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ to adsorbed Ru which can give rise to additional reaction pathways to ammonia synthesis.

[1] Y. Toda, H. Hirayama, N. Kuganathan, A. Torrisi, P.V. Sushko, H. Hosono, *Nature Comm.* **4** (2013), p. 2378.

[2] M. Kitano, S. Kanbara, Y. Inoue, N. Kuganathan, P.V. Sushko, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Nature Comm.* **6** (2015), p. 6731.

[3] P.V. Ong, L.E. Johnson, H. Hosono, P.V. Sushko, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017), pp. 5550-5558.

ゼオライト分離膜による平衡制約の打破

ー21 世紀の革新触媒プロセス開発ー

*瀬戸山 亨, 田中 学, 松尾 武志, 青島 敬之(三菱ケミカル(株)横浜研究所),

北野 正明, 細野 秀雄 (東京工業大学・元素戦略研究センター)

E-mail : setoyama.tohru.ma@m-chemical.co.jp

NH₃ 合成触媒プロセスの工業化は 1913 年にさかのぼり、20 世紀を通じてさまざまな改良が重ねられ極めて効率的なプロセスに仕上がり、ほぼ一世紀を経過した。しかしながらこの有名なハーバーボッシュ法は反応圧力 10MPa 以上、反応温度 400℃以上において、平衡制約に支配された触媒反応であり、NH₃ 収率として 30%程度であり未反応の N₂、H₂ を大循環させるプロセスである。

三菱ケミカルはさまざまはゼオライト系分離膜を研究・開発し、その用途展開の努力を重ねてきたが、用途の一つとして熱力学的平衡支配の触媒反応に対する分離膜の適用を検討している。

北野等の Ru/C12A7 エレクトライド触媒、Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒は、二重促進鉄に代表される古典的なハーバーボッシュ法触媒に対し、大幅な速度向上がみられ、活性化エネルギーが従来触媒の 1/2 程度まで低下すると報告され、これによって工業的な加圧反応条件下でも、350℃前後でも十分な活性を有することが期待できる。これらの触媒とゼオライト系分離膜による反応分離プロセスの開発について紹介する。

NH₃ 合成の反応分離の概念図を右に示す。以外に思うかも

しれないが NH₃ の分子径よりも N₂ 分子径の方が大きい。

一方 H₂ の分子径と NH₃ の分子径は同程度である。近年、新

構造が数多く発見されているゼオライトを緻密薄膜化し、これらの分子径認識によって NH₃ のみを反応系から連続的に抜き出すことができれば、熱力学的平衡制約を打ち破る

ことが可能になると考えられる。更に、H₂ 転化率をほぼ

100%近いレベルまで向上させることができれば、原料コスト

の大半を占める H₂ を無駄なく使用することが可能になり、

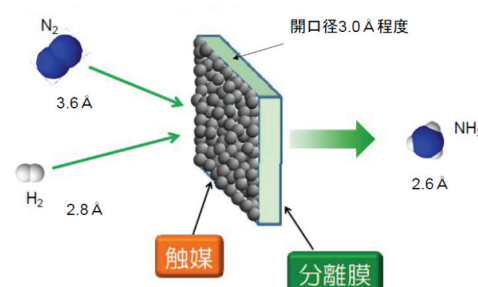
未反応成分の recycle 負荷も限りなく小さくすることができる。このようなワンパス押切反応が反応分離の究極の姿であり、これが実現すれば経済性のある on-site 型の小規模 NH₃ 製造設備が実現できるであろう。

このような背景のもと

- Ru/C12A7、Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒の想定実機条件での反応速度、圧力依存性
- 高透過性、高分離選択性を目指した各種ゼオライト膜の開発
- 実験結果に基づくシミュレーションによる反応分離での反応成績予測

を検討し、期待した通り、ゼオライト分離膜を用いて平衡制約を break できる可能性を確認できた。

三菱ケミカルは、本 NH₃ 合成以外にも反応分離が、プロセスのエネルギー効率の観点から有利に機能すると考えられる系についても先行して検討してきており、それらを含め、21 世紀の革新的触媒プロセスとしての“反応分離”について可能な範囲で紹介したい。



Concept of reactive separation of NH₃ synthesis

サブナノメートルサイズの空孔内での酸素イオンの振動による テラヘルツ波の可視光への変換

*戸田喜丈、松石聡、細野秀雄(東工大) Eduard Khutoryan、出原敏孝(福井大)
石山新太郎(弘前大) Peter V. Sushko(パシフィックノースウェスト国立研究所)
E-mail: y-toda@mces.titech.ac.jp

緒言

深紫外領域と並び研究が発展途上の領域であるテラヘルツ波は金属以外の凝集系に対する透過率が高く、X線と比較して人体への影響が各段に小さいことから、近年、空港等のセキュリティ検査に応用されている。また、テラヘルツ波は現在利用されているギガヘルツ帯域よりも高周波数であり、次世代の大容量無線通信への応用が期待されている。テラヘルツ波の周波数帯は分子の振動や回転のような、非常に微弱な運動のエネルギーに相当するため、テラヘルツ波の簡便な検出はこの研究分野における重要なテーマの一つとなっている。我々の研究グループではアルミナセメントの成分の一つである $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7) が 1.2~1.3 THz 領域に吸収帯を持つことを見出しており[1]、この吸収帯を用いてテラヘルツ波の検出が行えるのではないかと考えた。

結果と考察

単結晶 C12A7 にジャイロトロン[2]により生成される 0.1~0.3 THz のテラヘルツ波を照射したところ、図 1 に示すとおり通常の蛍光灯下で十分な視認ができるほどの可視光の発光が観測された。発光のスペクトル(図 2)及び第一原理計算の結果から、この発光は C12A7 結晶の特徴であるサブナノメートルサイズの籠構造に弱い結合エネルギーで包接されている酸素イオンに由来することが明らかになった。この酸素イオンはテラヘルツ波を吸収することにより籠内での振動が誘起され、籠の内壁と連続的に衝突する。その結果、衝突のエネルギーを蓄積しすることで Rydberg 状態まで励起され可視発光する。

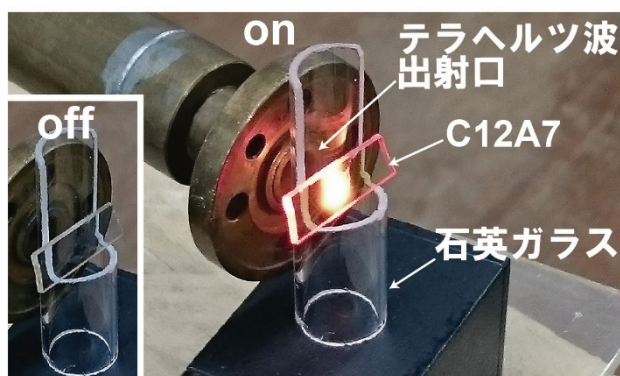


図 1

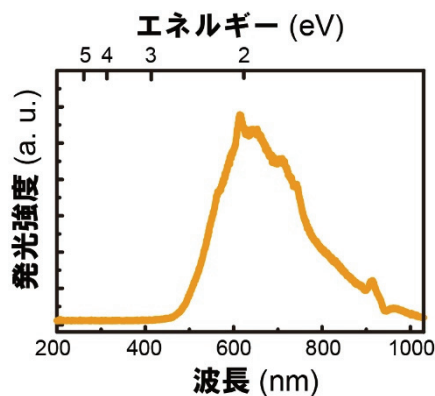


図 2

- [1] J. Kitagawa et al. J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 084715-1-6.
[2] T. Idehara et al. J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves **38** (2017) 62-86

C12A7 エレクトライドを用いた逆構造 OLED における電子注入の促進

* 金 正煥¹、渡邊 暁²、細野 秀雄¹

¹東京工業大学 元素戦略研究センター、²旭硝子 横浜研究所

E-mail: JH.KIM@mces.titech.ac.jp

有機 EL は様々な利点を持つことから、すでにディスプレイや照明などに実用化されている。一方、より高い寿命や電力効率が今後の重要な課題となっており、これを目的とする研究が幅広く行われている。有機 EL の寿命や効率に最も直接的な影響を及ぼす要素としては電荷注入や電荷輸送などがあり、有機材料の浅い最低空軌道 (LUMO) 由来の電子注入の困難さが多く報告されてきた。従来の電子注入材料としては、LiF/Al が多く用いられているが、順構造素子に限られる電子注入性能により逆構造への応用が難しいといった問題を抱えていた (図 1)。また、これはこれまで高効率逆構造有機 EL の実現が難しかった決定的な理由でもある。しかし、我々は化学的安定性が高く仕事関数の極めて小さい C12A7 エレクトライドを電子注入層として用いることから高効率逆構造有機 EL の作製に成功した。図 2 に示したように、従来の ITO 基板上に ZSO, C12A7 を積層することから、3.0 eV の極めて小さい仕事関数が得られ、逆構造での優れた電子注入特性を実証した (図 1)。さらに、ZSO 及び C12A7 を用いた逆構造有機 EL からは従来の順構造有機 EL を上回る特性が得られており、これまで困難とされた高効率逆構造有機 EL が実現されたことになる。このような ZSO 及び C12A7 はアモルファスであることやスパッタ法が利用できることから、今後、有機 EL の生産性、歩留まり、電力効率などでの向上が大きく期待される。本発表では、ZSO や C12A7 の基礎物性を含め、実際作製されたデバイス特性などについて詳細に報告する。

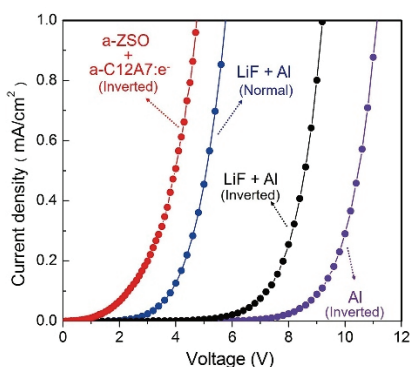


図 1. 電子オンリー素子の特性比較。

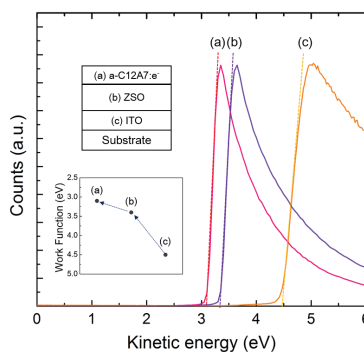


図 2. UPS を用いた ITO 基板上に成膜された ZSO 及び C12A7 の仕事関数評価。

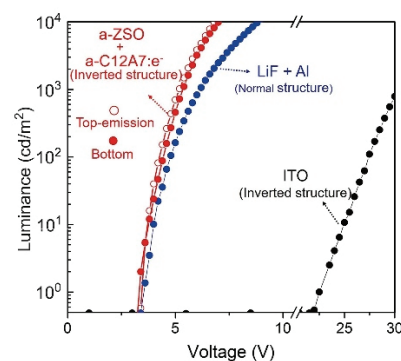


図 3. ZSO 及び C12A7 を用いた逆構造有機 EL と従来の純構造有機 EL の特性比較。

[1] H. Hosono, J. Kim, Y. Toda, T. Kamiya, and S. Watanabe.

"Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics: Application to inverted OLEDs", Proceedings of the National Academy of Sciences (2016): 201617186.

[2] J. Kim, S. Watanabe, E. Maztsuzaki, N. Nakamura, N. Miyakawa, Y. Toda, T. Kamiya and H. Hosono.

"Highly Efficient Inverted OLEDs using a New Transparent Amorphous Oxide Semiconductor"

SID Symposium Digest of Technical Papers 46 (2015) 1714.

エレクトライド触媒を活用した世界初のオンサイトアンモニア 製造技術の開発

*酒井洋臣、伊藤宗宣、井上泰徳、深瀬聡、八木太一、山口克誠、国分紀元、奥津倫久、月丘誠一
(つばめ BHB 株式会社)

E-mail: h.sakai@tsubame-bhb.co.jp

現在のアンモニア生産は、ハーバー・ボッシュ法（以下、HB 法）にて行われている。HB 法は、100 年以上前に発明された技術であり、その原料に窒素と水素のみを必要とする非常に優れた生産技術であるため、現在も世界中で広く活用されている。一方で、HB 法は高温かつ高压の反応条件が必要であり、高いエネルギー負荷がかかる大型プラントでの大量集中生産を行わなければならない、設備投資が高額になるという課題がある。また、生産されたアンモニアは、世界各地に点在する需要地に長距離輸送することが一般的であるが、アンモニアの性質上、法規制の対応が必要であり、輸送や保管のための専用装置、設備が必要となる。そのため、物流コストが負担となり、特に、アンモニアを少量しか使用しない最終消費者にとっては、本コストが大きな課題となる。

東京工業大学の細野教授らは、低温・低圧条件下で高効率のアンモニア合成が可能な、HB 法で用いられる触媒とは全く異なるエレクトライド触媒を発明した。低温・低圧の反応条件であることから、従来難しいとされた小型のプラントでの需要地における分散生産の実現が可能となるため、物流コストを大幅に削減できる可能性がある。この画期的なアンモニア合成技術を実用化するため、味の素(株)、ユニバーサルマテリアルズインキュベーター株式会社、東京工業大学教授らにより、2017 年 4 月に新会社であるつばめ BHB 株式会社が設立された。本技術を実用化レベルにまで確立させる事で、世界で初めてとなる、必要な量のアンモニアを必要とされる場所で生産する、「オンサイトアンモニア生産」モデルの具現化を目指す。

最初のオンサイトアンモニア生産の導入先として、味の素(株)におけるアミノ酸等の発酵素材生産工場をターゲットにしている。味の素(株)は、グルタミン酸をはじめとする多種のアミノ酸等の発酵素材の生産において多くのアンモニアを副原料として利用している。一方、発酵素材生産におけるアンモニアのコストインパクトは大きく、味の素(株)自社工場内でのオンサイトアンモニア生産の具現化により、アンモニアの抜本的な単価削減・安定供給が実現できれば、発酵素材のコスト競争力を高める事ができる。

つばめ BHB は、今後、この新しいエレクトライド触媒の実用化に向けた開発と、オンサイトアンモニア生産システム開発、の二つを中心に進め、味の素(株)の発酵素材工場に本技術を導入し、世界初のオンサイトアンモニア生産実用化を図る。エレクトライド触媒のポテンシャルを最大限に引き出し、これまでのアンモニア合成の常識を打ち破る技術を確認していく。また、将来的には味の素(株)に加え様々なパートナー企業と連携し、農業肥料、食品・医薬、化成品等への適用拡大を図る。

以上により、グローバルにオンサイトアンモニア生産を展開し、より環境に配慮したサステナブルな生産システムを広く実現していくことで、社会への貢献を目指していく。

Stable electrified and nano-alloy as selectivity regulators for hydrogenation reactions of unsaturated aldehydes

Tian-Nan Ye,^(1,*) Jiang Li,⁽¹⁾ Masaaki Kitano,⁽¹⁾ Masato Sasase,⁽¹⁾ and Hideo Hosono^(1,2)

(1) Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.

(2) ACCEL, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan.

E-mail: ytn2015@mces.titech.ac.jp

Controlling the electronic structure of heterogeneous metal catalysts is considered an efficient method to optimize catalytic activity. Here, we introduce a new electronic effect induced by the synergy of a stable electrified and bimetallic nanoparticles for a chemoselective reduction reaction. The electrified $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$, with extremely low work function [1], promotes the superior activity and selectivity of a Ru-Fe nano-alloy for the conversion of α,β -unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols in a solvent-free system [2]. The catalyst is easily separable from the product solution and reusable without notable deactivation. Mechanistic studies demonstrate that electron injection from the electrified to the Ru-Fe bimetallic nanoparticles promotes H_2 dissociation on the highly charged active metal and preferential adsorption of $\text{C}=\text{O}$ bonds over $\text{C}=\text{C}$ bond of the unsaturated aldehydes, to obtain the thermodynamically unfavorable but industrially important product.

Table I Catalytic performance for the chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde.^a

Entry	Catalyst	Conv. (%)	Sel. (%)
1	Ru/C12A7:e ⁻	32.9	82.2
2	Fe/C12A7:e ⁻	---	---
3	Ru/C12A7:e ⁻ + Fe/C12A7:e ⁻	48.8	89.9
4	Ru-Fe/C12A7:e ⁻	96.2	96.7
5	Ru/C12A7:O ²⁻	28.1	52.6
6	Ru-Fe/C12A7:O ²⁻	91.9	72.3
7	Ru-Fe/Al ₂ O ₃	84.3	74.3
8	C12A7:e ⁻	---	---
9	Blank	---	---

^a Typical conditions: 1 mL substrate, 100 mg catalyst (1wt% Ru, 1wt% Fe), H_2 (2.0 MPa), 130 °C, 12 h, $N_e = 2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. b 2wt% Ru. c 2wt% Fe.

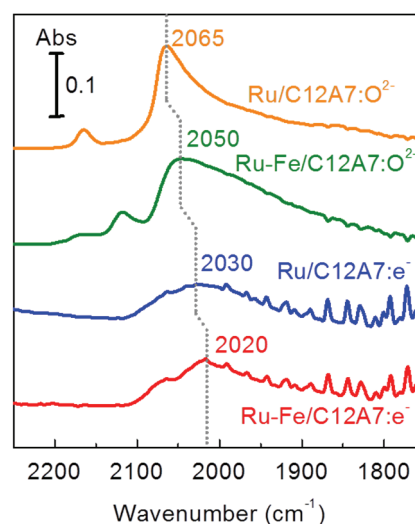


Fig. 1 DRIFTS spectra for adsorption of CO.

[1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, *Science* **301** (2003), p.626.

[2] T. N. Ye, J. Li, M. Kitano, M. Sasase and H. Hosono, *Chem. Sci.* **7** (2016), p.5969.

Electride Concept in RTX Intermetallic Compounds and Their Application to Catalytic Ammonia Synthesis

(Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Japan)

Jiazhen Wu*, Yutong Gong, Takeshi Inoshita, Daniel C. Fredrickson,

Junjie Wang, Yangfan Lu, Masaaki Kitano, Hideo Hosono

E-mail: wujzphystu@gmail.com

INTRODUCTION

An electride is a compound in which electrons serve as anions. Due to the weakly bound nature of the anionic electrons, electrides exhibit a variety of interesting properties, such as low work function, which enables electrides to donate electron easily to materials with high work functions. Therefore, recently, these materials have been successfully employed as promoters to catalysts for ammonia synthesis [1]. Importantly, the reaction bottleneck was shifted from the sluggish N_2 dissociation to NH_x formation, providing a route to synthesize ammonia efficiently under a milder condition than the harsh condition of the industrial Haber-Bosch process. However only few electrides have been discovered so far and most of them are chemically unstable in the presence of air and water, so the exploration of new electrides and the concept of electride are urgent issues for both chemical interests and catalytic applications in the chemical society.

RESULTS AND DISCUSSION

Herein, in the present presentation, we show that LaScSi, a member of the intermetallic RTX family (R = rare earth, T = transition metal, X = p-block element), is a new electride candidate and shows robust chemical stability in the presence of air and water [2]. It contains multiple types of symmetry-distinct interstitial voids accommodating electrons with different energies, a new phenomenon, we refer to as tiered electron anions. When loaded with Ru, it shows outstanding activity for ammonia synthesis under mild conditions (0.MPa, 400°C), as indicated by its turnover frequency (TOF) of $\sim 0.1\text{ s}^{-1}$, one or two orders of magnitude higher than those of oxide-based Ru catalysts. As with other electrides, LaScSi's ability to reversibly store hydrogen prevents the hydrogen poisoning of Ru surfaces. The better performance of LaScSi, however, hints at the importance of the high concentration and tiered nature of its anionic electrons. In addition, we also show that the electride concept might be applied to other RTX compounds, which contain late transition metals (eg. Mn, Fe, Co), these materials show catalytic activity for ammonia synthesis without loading expensive Ru [3].

Reference

- [1] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nature Chemistry*, 4 (2012), p. 934.
- [2] J. Wu, Y. Gong, T. Inoshita, D. C. Fredrickson, J. Wang, Y. Lu, M. Kitano, H. Hosono, *Adv. Mater.* 29 (2017), 1700924.
- [3] Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T-N. Ye, J. Li, Y. Kobayashi, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, H. Yang, T. Tada, H. Hosono, *Nature catalysis*, Accepted.

速度論解析を用いたルテニウム触媒上でのアンモニア合成 における律速段階の検討

*小林靖和、北野政明、河村重喜、横山壽治、細野秀雄（東工大元素セ）

E-mail: y-kobayashi@mces.titech.ac.jp

The rate-determining step (RDS) of catalytic ammonia synthesis has been acknowledged of N₂ dissociation step due to the large bonding energy of N₂ (945 kJ/mol). Recently, our research group reported that Ru catalysts supported by electrides, such as [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ (C12A7:e⁻) and Ca₂N:e⁻ exhibit much higher activities than conventional Ru catalysts. Since these electrides have a unique ability to donate anionic electrons confined within them due to their low intrinsic work function, it was suggested that electrons released from the electrides could effectively promote N₂ dissociation on the Ru surface. In this work, kinetic analysis was conducted to examine the RDS of ammonia synthesis over electride- and non-electride-supported Ru catalysts [1].

Each RDS for ammonia synthesis over Ru catalysts supported on electrides (C12A7:e⁻, Ca₂N:e⁻) and non-electrides (C12A7:O²⁻, CaO-Al₂O₃, MgO, CaNH) was examined by fitting the model rate equations to a set of experimental reaction rates to determine which equations best described the data. The model equations were expressed by the Langmuir-Hinshelwood mechanism, and it was assumed that the catalytic ammonia synthesis reaction can be divided into 8 elementary steps and that any steps of N₂ dissociation adsorption and NH_x formation controls the overall rate of reaction due to the large E_a barrier.

Table 1 summarizes the R² values obtained by fitting each model equation to a set of experimental data over various Ru catalysts. As the results, the model rates derived from the RDS assumptions of NH_x formation give better fits to the experimental rates than that for N₂ dissociation adsorption for Ru/C12A7:e⁻ and Ru/Ca₂N:e⁻, whereas, for the non-electride-supported catalysts, the best fits to the model rates were derived from the conventional RDS of N₂ dissociation adsorption. These results kinetically revealed that the RDS for ammonia synthesis over Ru catalysts supported by electrides is not the N₂ dissociation step but subsequent surface reactions of N and H adatoms.

Table 1 R² values obtained from best-fit results

Sample	Coefficient of determination, R ² [-]			
	N ₂ dis ads	NH formation	NH ₂ formation	NH ₃ formation
Ru/C12A7:e ⁻	0.514	0.873	0.977	0.981
Ru/C12A7:O ²⁻	0.967	0.796	0.752	0.797
Ru/CaO-Al ₂ O ₃	0.986	0.818	0.808	0.807
Ru/MgO	0.989	0.846	0.765	0.812
Ru-Cs/MgO	0.994	0.850	0.850	0.844
Ru/Ca ₂ N:e ⁻	0.548	0.886	0.955	0.954
Ru/CaNH	0.838	0.593	0.596	0.569

[1] Y. Kobayashi et al., Catalysis Science & Technology, 7, (2017), p. 47.

ルテニウムを担持したカルシウムアミドによるアンモニア分解

*岸田和久、北野政明、笹瀬雅人、多田朋史、横山壽治、細野秀雄（東京工業大学元素戦略研究センター）、井上泰徳（東京工業大学科学技術創成研究院）、中尾琢哉、原亨一（東京工業大学フロンティア材料研究所）、阿部仁、丹羽尉博（高エネルギー加速器研究機構）

E-mail: kishida.k.aa@m.titech.ac.jp

アンモニアは窒素肥料および化成品の原料としてだけではなく、近年は水素の輸送・貯蔵媒体としての利用が期待され、それに付随してアンモニアから水素を取り出すアンモニア分解反応の重要性が高まっている。アンモニア合成の場合と同様に、アンモニア分解では電子供与性の強い担体材料に担持した Ru 触媒が最も優れた触媒能を示すことが知られている。本研究では、アンモニア合成において優れた触媒能を示す、Ru 粒子を担持した $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ [1]によるアンモニア分解を報告する。

Ru 担持量を変化させた $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の触媒反応試験によって、Ru 粒子サイズの増加(1.3 から 8.4 nm)とともに $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の TOF が二桁増加することを確認した(図 1)。大きな Ru 粒子を有する $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ のアンモニア分解速度は高活性な従来触媒の一つである $\text{Cs-Ru}/\text{MgO}$ のそれに匹敵した。一方、 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の TOF は $\text{Cs-Ru}/\text{MgO}$ のそれよりも低く、 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の電子供与能は $\text{Cs-Ru}/\text{MgO}$ のそれよりも弱いことが示唆された。また、速度論解析および $^{15}\text{NH}_3$ を用いたアンモニア分解試験の結果から、 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 上でのアンモニア分解が Ru 粒子からの吸着 N 原子の会合脱離を律速段階とする従来の Ru 触媒と同様の反応機構で進行することが示唆された。

アンモニア分解反応は金属粒子の触媒活性がサイズおよび形状によって著しく変化する構造敏感反応であることから、 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の高活性の原因を明らかにするために Ru 粒子の局所構造を調査した。STEM 観察および Ru-K 端 XAFS 測定から、 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 上の Ru 粒子が、Ru 粒子と $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 表面の N 原子との間の強い相互作用に起因して従来酸化物担体上の半球状 Ru 粒子と比較して平板状であることが明らかになった。また、この Ru と $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ との間の相互作用は従来の酸化物担体と比較してはるかに強いことが密度汎関数理論計算によって示された。アンモニア分解において、半球状 Ru 粒子がおおよそ 2 nm で最大の TOF を示すのに対して、平板状 Ru 粒子はおおよそ 7 nm で最大の TOF を示ことが報告されている[2]。また、後者の粒子形態およびサイズの方が表面 Ru 原子数に対する活性サイトの割合は高くなる[2]。したがって、 $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の高い活性は $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の電子供与能よりも、Ru と $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ との間の強い相互作用によってもたらされた、高密度な活性サイトを有する平板形状およびサイズといった Ru 粒子の構造に主に起因すると考えられる。

[1] I. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *ACS Catal.*, **6** (11) (2016), p. 7577.

[2] A. M. Karim, V. Prasad, G. Mpourmpakis, W. W. Lonergan, A. I. Frenkel, J. G. Chen, D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (34), (2009), p. 12230.

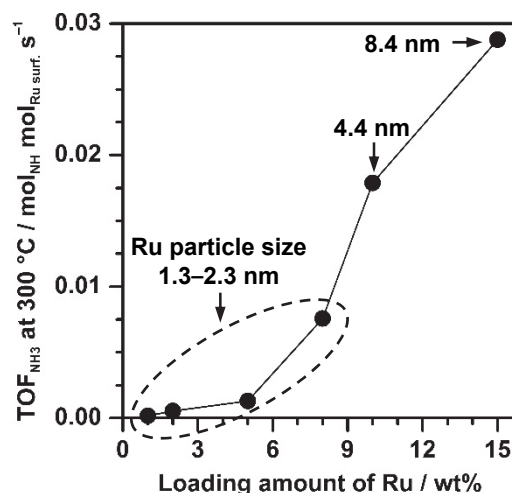


図 1. $\text{Ru}/\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ のアンモニア分解に関する TOF の Ru 担持量依存性。

A Chlorine-tolerant Ruthenium Catalyst Derived from Unique Anion-exchange Properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ for Ammonia Synthesis

(Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Japan) *Jiang Li, Masaaki Kitano, Tian-Nan Ye, Masato Sasase, and Hideo Hosono
(ACCEL, Japan Science and Technology Agency, Japan) Toshiharu Yokoyama
e-mail: hosono@msl.titech.ac.jp

INTRODUCTION

Ammonia synthesis is one of the most important processes in the chemical industry. Ruthenium based catalysts which function under milder conditions than conventional iron-based catalysts (Haber-Bosch process) are attractive and have been widely investigated in the last three decades [1,2]. RuCl_3 is the least expensive, in addition to being stable and commercially available Ru precursor among various Ru precursors. However, small amounts of chlorine contaminations work as strong inhibitors of Ru catalysts for ammonia synthesis because of its electron-withdrawing property [3,4]. The development of highly efficient support materials that can avoid chlorine poisoning is important for both fundamental science and the industrial application of RuCl_3 .

RESULTS

We demonstrate that $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) with subnanometer-sized cages prevents the poisoning of Ru catalyst by chlorine ions in ammonia synthesis. The catalytic activity of Ru/HT-C12A7 is not influenced by chlorine ions even the amount of chlorine in Ru/HT-C12A7 is up to 2wt%. In contrast, conventional supported Ru catalysts with 0.2wt% residue chlorine exhibit much lower activity than chlorine-free catalysts. The chlorine resistance of Ru/HT-C12A7 is attributed to the unique anion-exchange properties of C12A7; i.e., the chlorine ions are preferentially trapped in the positively charged sub-nanometer-sized cages of C12A7 instead of OH^- ions under ammonia synthesis conditions.

References

- [1] K. Aika, H. Hori and A. Ozaki, *J. Catal.*, **27** (1972), p. 424.
- [2] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S. W. Kim, M. Hara and H. Hosono, *Nat. Chem.*, **4** (2012), p. 934.
- [3] S. Murata and K. Aika, *Appl. Catal. A*, **82** (1992), p. 1.
- [4] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou and C. T. Au, *Appl. Catal. A*, **277** (2004), p. 1.

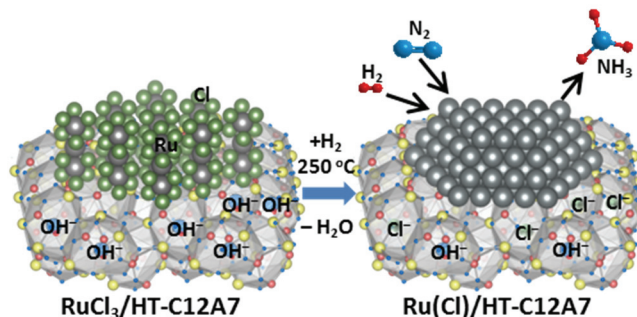


Fig. 1 Schematic diagram for the plausible formation of $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{HT-C12A7}$ catalyst and the ammonia formation process over the Ru catalyst.

