



Tokyo Tech

平成28年8月19日
科学技術振興機構（JST）
東京工業大学

ガラスの新しい物性制御法を開発 ～微量の電子を混ぜただけで、ガラスの転移温度が100°C以上も低下～

ポイント

- 液体の構造が凍結されてガラスになる転移温度は、ガラスの網目構造のつながり具合で決まるのが常識だった。
- 酸素イオンを数%の電子に置き換えた「電子化物ガラス」は、網目構造は同じままで転移温度が大幅に低下することを発見した。
- 電子が他のイオンより動きやすいために、電子化によりガラスの転移温度が低下することを、第一原理分子動力学計算で検証した。
- 陰イオンとして機能する電子の添加が新しいガラスの物性の制御法になることを提唱。

JST 戦略的創造研究推進事業において、東京工業大学 元素戦略研究センター センター長／科学技術創成研究院 教授の細野 秀雄 博士と、米国パシフィック・ノースウェスト国立研究所（PNNL）のピーター・シュコ 博士らは、電子化物ガラスが、従来のガラスと大きく異なるユニークな物性を持つことを、実験と計算によって、初めて明らかにしました。

液体の構造が凍結される温度（転移温度）などのガラスの物性は、ガラスの網目を形成する成分（NWF）とそれを切断する成分（NWM）の比、つまり化学組成で決まります。本研究グループは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （マイエナイト）電子化物（C12A7 : e^- ）のガラスを作製し、物性と構造を検討したところ、化学組成はそのままにも関わらず、酸素イオンの3%を電子に置き換えただけで、転移温度が100°C以上も低下することを見いだしました。これまでに、ガラスの化学組成を大幅に変えることで転移温度を低下させた例は膨大にありますが、これほどの大幅な低下は報告がありません。

第一原理分子動力学計算^{注1)}によって電子アニオン^{注2)}の周囲の局所構造とその温度による変化を検討した結果、電子アニオンは他のイオンよりもずっと動きやすいために、微量の電子アニオンが酸素イオンと置き換わることで転移温度が顕著に低下したことが明らかになりました。

これまで、転移温度はNWMとNWFの割合で決まるという常識のもと、微量成分でそれを制御することは不可能と考えられてきました。今回の成果により、電子アニオンを用いればそれが可能となることが示されました。これが契機となって未開拓であった電子化物ガラスという領域が拓けることが期待されます。

本研究は、東京工業大学とPNNLが共同で行ったものです。

本成果は、2016年8月22日の週（米国東部時間）に米国科学誌「Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America」のオンライン速報版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究開発課題によって得されました。

戦略的創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題名：「エレクトライドの物質科学と応用展開」

研究代表者：東京工業大学 元素戦略研究センター センター長 細野 秀雄

P M：科学技術振興機構 横山 壽治

研究開発実施場所：東京工業大学

研究開発期間：平成25年10月～平成30年3月

＜研究の背景と経緯＞

電子がアニオンとしてふるまう化合物群を電子化物（エレクトライド）と総称します。新しい概念の物質として興味を持たれていますが、室温・大気中で安定な物質がなかったため、物性研究はほとんど進展していませんでした。2004年に細野グループは $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、C12A7）の酸素イオンを電子で置き換えた電子化物C12A7： e^- の合成に成功し、これが空气中で高温まで安定な初めての電子化物となりました。

C12A7そのものはセメントの成分でもあり典型的な絶縁体ですが、電子化物C12A7： e^- は金属的伝導を示し、低温においては超伝導を示します。また、C12A7： e^- はアルカリ金属と同程度に電子を放出しやすいものの、化学的に安定というユニークな物性を持つことを利用して、低圧・低温下でのアンモニア合成触媒の担体や電子放出源としても応用が期待されています。

酸素を含まない環境でC12A7： e^- を加熱して融解し、それを急冷すると電子化ガラスが得られます。得られたC12A7： e^- ガラスは、結晶のC12A7： e^- とほぼ同程度の電子アニオンを含んでいるために結晶と同様に黒色を示しますが、室温付近ではほとんど電気伝導を示しません。

本研究では、このC12A7： e^- ガラスのガラス転移温度と電子アニオン濃度との関係を調べました。

ガラスになる物質を高温で融点以上まで加熱して融解させ、それを冷却していくと粘性が増大し融点でも結晶化せず過冷却され、その体積は滑らかに減少し、ある温度に達すと体積変化が急に小さくなります（図1）。この温度がガラス転移温度（ T_g ）で、 T_g 以下の状態がガラスであり、過冷却融体^{注3)}の状態が T_g で凍結された構造を持っています。 T_g はガラスを特徴づける最も基本的な物性値で、網目が連続的につながっている構造を持っているほどその値は高く、網目が不連続になるほど低くなります。網目のつながりの程度は、化学組成によって決まり、網目を構成する成分（NWF）の割合が多いほど高く、 T_g も高温となります。そのため、 T_g を変化させるには化学組成を大きく変えることが必要と考えられてきました。

＜研究の内容＞

極めて低い酸素分圧の雰囲気で結晶のC12A7： e^- を赤外線加熱炉で融解し急冷すると、黒色のガラスが得られます（図2）。これを高温で空気中の酸素と反応して電子が消失しないようにしながら、示差熱分析^{注4)}を行い、 T_g を決定しました。図2の

ように、ベースラインが吸熱側に急にシフトする温度が観測できます。固体から液体の状態に変化する際に、固定されていた原子の重心が移動できるようになるために生じる現象で、比熱のジャンプに相当します。これが T_g です。図から明らかなように、電子の濃度が低い 10^{20} cm^{-3} 以下では T_g はおよそ 830°C ですが、 $0.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ になると 770°C 、 10^{21} cm^{-3} まで高めると 725°C まで顕著に低下します。 10^{21} cm^{-3} の電子濃度は、このガラスを構成している酸素イオン (O^{2-}) の 3% を電子に置き換えた濃度に相当します。

電子を含んでいない $x \text{ CaO} \cdot (1-x) \text{ Al}_2\text{O}_3$ (酸化カルシウムと酸化アルミニウムとの 2 成分系) の普通のガラスでは、 x を 0.55 から 0.75 まで変えてガラスの網目構造のつながりを大幅に変えても、 T_g の変化幅は 65°C です。すなわち、今回作製した電子化ガラスでは、網目構造はほとんど変えないのに、わずか 3% の酸素イオンを電子に置き換えただけで、これまで得られたことのない低い T_g を持つガラスが得られたのです。

次に、このガラスの構造とガラス転移を第一原理分子動力学法でシミュレーションを行いました。計算は 2000 K 付近 (1727°C) で結晶を融解させ、そこから 100 K (-173°C) まで急冷しました (図 3)。その結果、試料の比熱 (a) がピークとなるガラス転移点が、電子化物ガラスではおよそ 1150 K (877°C)、電子アニオンを含んでいないガラスではおよそ 1250 K (977°C) なので、電子アニオンが存在すると約 100°C 低温にずれています。これは実験で観察された T_g の差と同じです。構成原子の平均原子速度の温度変化 (b) をみると、Al は高温で動きが遅くなりますが、酸素とカルシウムはより低温まで速度は低下しませんが、 $1300 \sim 1100\text{ K}$ で急に低下します。この温度は T_g に相当し、電子化物ガラスの方が低い温度になっています。シミュレーションによると電子アニオンは、図 4 のように 2 種類のサイトで、対を形成しながら酸素イオンのサイトを占有しており、実験で得られた光吸收スペクトルに 2 本の大きな吸収帯がみられることに対応します。

通常の NWM は、イオン性結合を形成し網目構造を切断することで T_g を下げます。電子化ガラスでは、電子アニオンがイオンよりも圧倒的に動きやすいため、局所的に温度が高い状態になっており、より低温にならないと系全体の構造が凍結されるガラス転移が生じないと理解できます (図 5)。

<今後の展開>

C 12 A 7 : e^- は、通常のスパッター法^{注5)} で室温で大面積の透明な薄膜を作製できます。また、できた薄膜は仕事関数^{注6)} が金属のリチウム並みに小さく、しかも大気中で安定というユニークな特徴を持っています。これをを利用して有機 EL 用の電子注入材料^{注7)} としての応用などが検討されています。また、電子化物ガラスは、全く新しいタイプのガラスであり、今回見いだされた以外にもこれまでの常識とは大幅に異なる物性を持つことが予想され、学術と応用の両面でこれからも進展が期待されます。

<参考図>

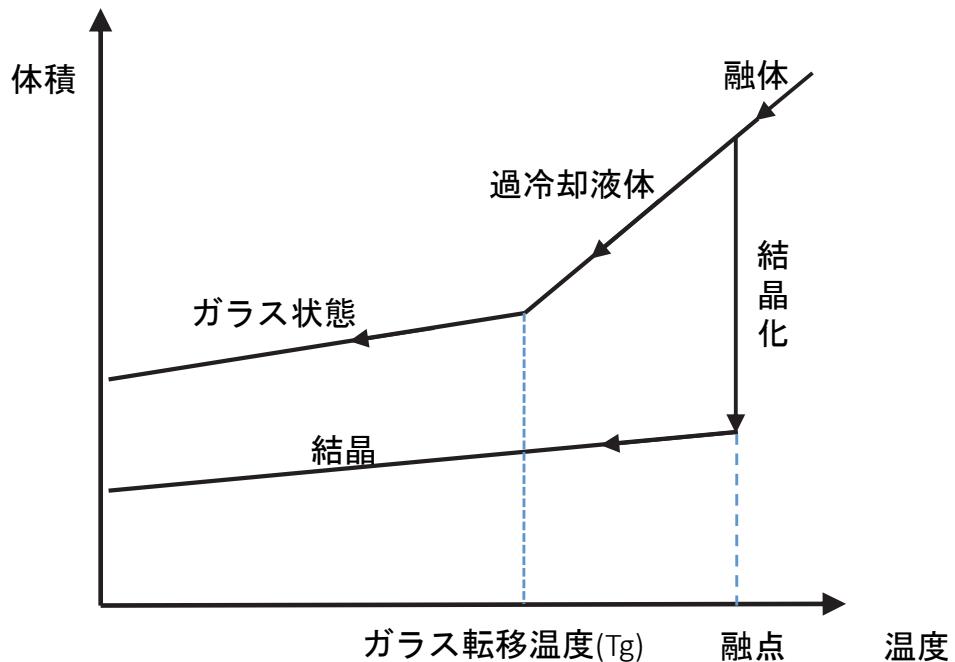


図1 ガラス転移の概念図

T_g で過冷却液体の状態が凍結され、ガラス状態となる。

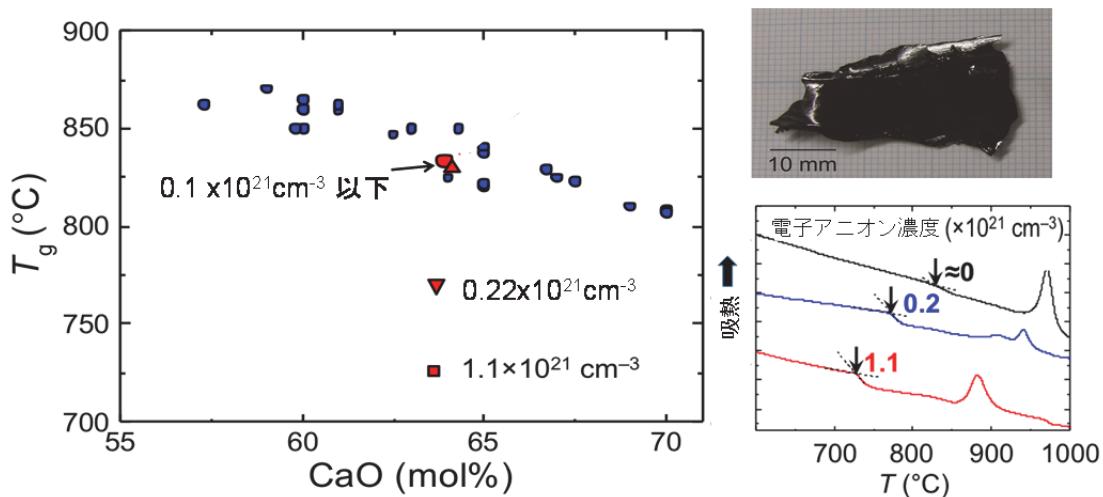


図2 $x \text{CaO} \cdot (100-x) \text{Al}_2\text{O}_3$ ガラスのガラス転移温度 (T_g)

青：電子を含まないガラス、赤：電子アニオンを含むガラス。右図は電子化物ガラスの写真と示差熱分析による T_g の電子アニオン濃度による変化。矢印が T_g 。含まれる電子アニオン濃度が高いほど、カルシウム濃度はほとんど不变なのに T_g は顕著に低下する。

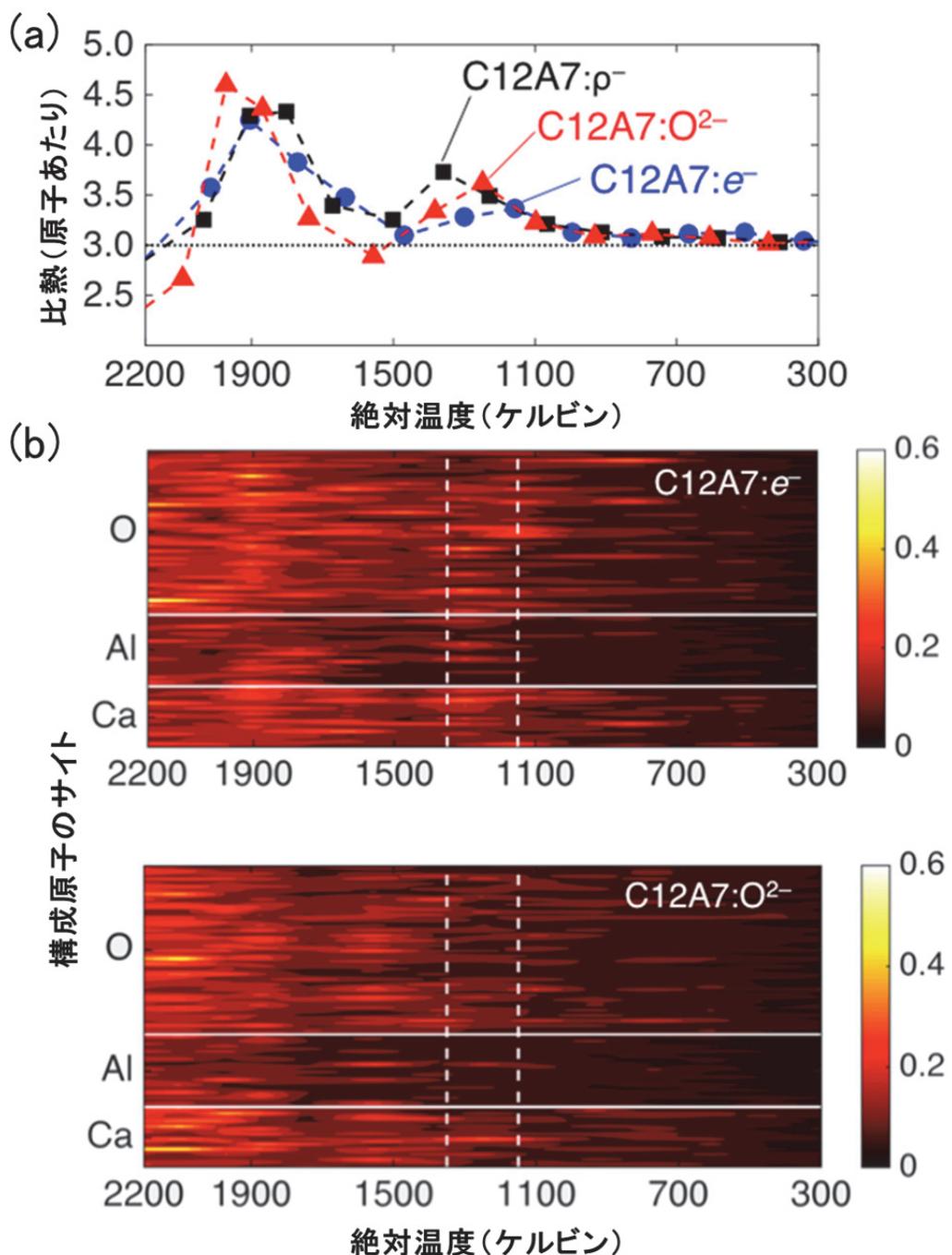


図3 電子アニオンなしカルシウムアルミニ酸ガラス (C12A7 : O^{2-} 、化学組成 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}(e)_4]$) と電子化物ガラス (C12A7 : e^-) の第一原理分子動力学計算による融体からの急冷過程での比熱(a)と構成原子の平均原子速度(b)

図aの点線は比熱の高温極限での理論値(3.0)。図bの単位はオングストローム/フェムト秒、点線はガラス転移が生じる温度域。 T_g に相当する比熱のピークでCaと酸素(O)の動きが急に遅くなる。その温度は電子化物の方が約100°Cほど低く、実験結果を再現している。C12A7 : ρ^- は、電子アニオンを系全体に均質の分布させた仮想的ガラス。

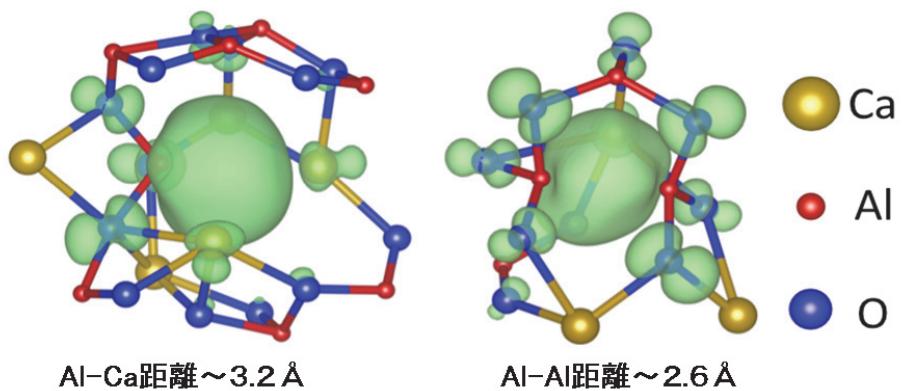


図4 第一原理分子動力学シミュレーションによる電子アニオンのガラス中に存在する局所構造

電子（緑）は3つの異なる構造で対を形成している。

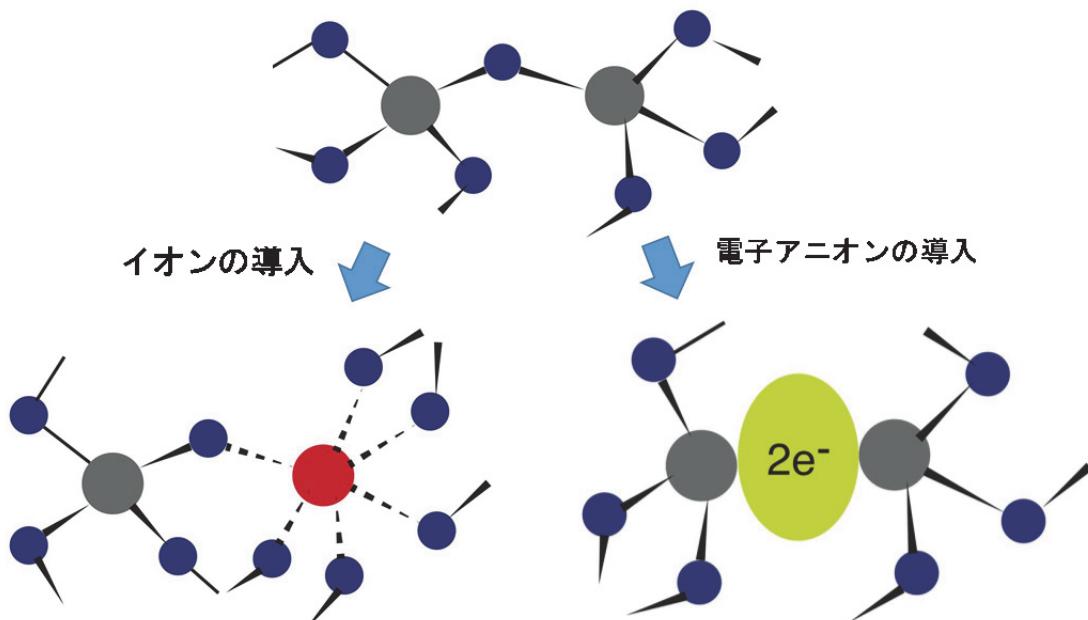


図5 ガラス転移温度の制御

網目構造を持つガラスにイオン結合性の高いイオン（赤）を加えることにより T_g を低下させることが常識であったが、網目を構成する酸素イオン（青）の一部を電子（緑）で置き換えると、微量で T_g を大幅に変化できる。これは、イオンよりも電子の方が圧倒的に動きやすいため、局所的に温度が高い状態と同じ状態が実現しているためと理解できる。

<用語解説>

注 1) 第一原理分子動力学計算

分子、固体結晶について、原子オーダーのミクロな構造やそれに伴う物性との因果関係を探るため、量子力学をベースに原子内部の電子状態を記述する方程式を用いる計算機シミュレーション。

注 2) 電子アニオン

イオン結晶は陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)から構成されている。そのアニオンを電子に置き換えたものが電子アニオン。電子はマイナスの電荷を持っているという点ではアニオンと同じだが、質量が極めて小さいため、かなり異なった挙動が予想される。

注 3) 過冷却融体

融点以下になってしまっても結晶化せずに液体の状態を保っている融体。

注 4) 示差熱分析

温度変化による試料の吸熱と発熱を測定する分析法。

注 5) スパッター法

薄膜化したい物質に真空下・高電圧でイオン化したアルゴンなどを衝突させることで製膜する汎用の技術。

注 6) 仕事関数

物質表面において、表面から 1 個の電子を外部に取り出すのに必要な最小エネルギー。

注 7) 電子注入材料

有機 E L は陰極と陽極の間に薄い有機物の発光層を挟んだデバイスで電圧をかけると発光する。電子注入層は陰極から電子を発光層に効率よく到達させる役割を持つ。

<論文情報>

論文題目 : "Electron anions and the glass transition temperature"

(電子アニオンとガラス転移温度)

著者 : Lewis E. Johnson, Peter Sushko, Yudai Tomota, and Hideo Hosono

掲載誌 : Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (米国科学アカデミー紀要)

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

細野 秀雄 (ホソノ ヒデオ)

東京工業大学 元素戦略研究センター センター長／科学技術創成研究院 教授

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 郵便箱S2-13

Tel : 045-924-5009 Fax : 045-924-5196

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

<ＪＳＴ事業に関すること>

寺下 大地 (テラシタ ダイチ)

科学技術振興機構 戰略研究推進部 ACCELグループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's五番町

Tel : 03-6380-9130 Fax : 03-3222-2066

E-mail : suishinf@jst.go.jp

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

東京工業大学 広報センター

〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1

Tel : 03-5734-2975 Fax : 03-5734-3661

E-mail : media@jim.titech.ac.jp