

电子化合物的研究进展：从基础特性到前沿应用

江靖雯

江门职业技术学院，中国·广东 江门 529000

摘要：电子化合物是一类以电子为阴离子的特殊离子晶体，其电子呈现区域性有序分布。非核局域电子在晶格间隙聚集形成独特能带结构，赋予材料低功函数、高载流子迁移率等优异特性，显著影响其物理化学性能。凭借这些独特优势，该材料在电子发射、多相催化、储能等领域展现出巨大应用潜力。然而，电子浓度精准调控与热稳定性不足制约其发展。当前，通过创新制备技术、空位工程及高通量计算筛选等手段，有望突破瓶颈，拓展电子化合物的材料体系与应用范围。

关键词：电子化合物；新型材料；多维体系

The Research Progress of Electronic Compounds : From Basic Properties to Frontier Applications

Jiang Jingwen

Jiangmen Polytechnic, Jiangmen, Guangdong, 529000, China

Abstract: Electronic compounds are a special type of ionic crystal with electrons as anions, and their electrons exhibit a regionally ordered distribution. Non nuclear localized electrons aggregate in lattice gaps to form unique band structures, endowing materials with excellent properties such as low work function and high carrier mobility, significantly affecting their physical and chemical properties. With these unique advantages, this material has shown great potential for applications in fields such as electron emission, multiphase catalysis, and energy storage. However, the lack of precise control of electron concentration and thermal stability hinders its development. Currently, through innovative preparation techniques, vacancy engineering, and high-throughput computational screening, it is expected to break through bottlenecks and expand the material systems and application scope of electronic compounds.

Keywords: Electron compound; Exotic material; Multidimensional system

0 前言

电子化合物，又称为电子阴离子化合物或电子盐，是一类阴离子由局域化或离域化电子构成的功能材料，其独特的电子结构使其在物理、化学及材料科学领域引起了广泛关注^[1]。电子化合物的阴离子并非由原子或原子团构成，而是由被束缚在晶格间隙或空腔中的自由电子组成，其赋予电子化合物诸多特性，包括：①高电子迁移率：离域化电子可作为高效载流子^[2]；②低功函数（低至 2.4eV）：电子化合物中的阴离子电子由于不与原子核结合，因此相对容易扩散^[2]；③超导特性^[3]。电子化合物的发现不仅拓展了人们对化学键和电子行为的理解，同时也为新型功能材料的设计提供了全新的思路。

近年来，由于电子化合物独特的结构和电子性质，其在多个领域展现出重要的应用潜力。在催化领域，由于其高电子供给能力，电子化合物（如 C12A7:e⁻）被广泛应用于氨合成等关键反应，其催化效率远超传统过渡金属催化剂^[7]。在能源存储方面，电子化合物因其独特的电子传输特性，可作为高性能电极材料应用于钠/钾离子电池和超级电容器^[4]。此外，部分电子化合物在低温下表现出超导特性，为探索新型超导材料提供了可能^[6]。在电子器件领域，二维电子化合

物（如石墨烯基电子化合物）因其高载流子迁移率和可调控的能带结构，有望应用于场发射器件、下一代柔性电子和自旋电子学器件^[5]。

尽管电子化合物的研究已取得显著进展，但其实际应用仍面临诸多挑战，如稳定性、可控制备及规模化生产等问题。未来，随着先进表征技术和理论计算（如密度泛函理论、机器学习辅助材料设计）的发展，电子化合物的研究将朝着更高性能、更稳定可控的方向推进。此外，新型低维电子化合物的探索，以及其在量子计算、光电催化等新兴领域的应用，可能带来革命性的突破。

1 研究进展

1.1 电子化合物的发展历程与结构特性

电子化合物结构最早由 Kraus 在 1908 年提出“溶剂化电子”概念，发现碱金属溶于液氨时会形成有色络合物。James L. Dye 利用冠醚制备电子化合物^[6]，但高温下结构不稳定。1988 年 Pederson 发现冠醚可选择性络合碱金属离子^[7]，由此诞生碱金属化合物和电子化合物两种新型晶体。

1982 年，Dye 首次合成了有机电子化合物 Cs⁺(15-crown-5)₂ · e⁻^[8]，而后，并通过 X 射线衍射确认其结构^[9]。

该材料具有 0.4~0.6nm 的笼状空间, Dye 等人认为阴离子电子可能占据这些笼状空间电子。直到 1993 年, Singh 等人^[10]通过密度泛函理论计算了 $\text{Cs}^+(15\text{-crown-5})_2 \cdot e^-$ 的电子结构, 明确了在该结构中阴离子电子不是位于 Cs^+ 上或其附近, 而是位于笼状空间中心, 验证了 Dye 的猜想。随后, 多种类似结构(如 $\text{Cs}^+(18\text{-crown-6})_2 \cdot e^-$ 、 $\text{K}^+(\text{cryptand}[2.2.2]) \cdot e^-$ 等)被合成^[11-12]。这些化合物表现出高导电性、红外等离子体吸收等特性, 但稳定性差, 易受环境因素影响, 且需低温制备, 限制了实际应用^[12]。

1936 年, 钙铝石(C12A7:O^{2-})在德国被发现, 化学式为 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$, 其是一种热稳定矿物(熔点 1415°C), 晶格由带正电的笼子构成, 内部含可移动的 O^{2-} 离子^[13]。2003 年, Matsuishi 等人以 C12A7:O^{2-} 单晶为原料, 提取晶体中游离的 O^{2-} 离子, 并注入电子, 得到稳定无机电子化合物 C12A7:e^- ($[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4e^-$), 可在室温中稳定存在^[13-14]。

2013 年, Lee 等人通过加热还原 Ca_3N_2 成功合成了新型无机电子化合物 Ca_2N 。而后, Oh 等人^[15]成功制备了 Ca_2N 的单层结构, 并使用角分辨光电子能谱成功观察到了近自由态的阴离子电子。另外, 研究发现 Ca_2N 在高电子浓度环境下具有较高的电子迁移率, 并具有各向异性导电性, 电导率超过金属 Ca。由于其独特的结构和电子性质, 在很多领域均有应用。例如, ① Ca_2N 可以作为电子供体, 显著提升烃类氢化反应的电子传输效率^[16]。②具有优异的电子输运性能, 适用于高性能电子元件。但是, Ca_2N 遇水易发生爆炸, 且易被 O_2 氧化(颜色由黑变白)。

自 C12A7:e^- 和 Ca_2N 无机电子化合物被发现并被实验合成, 其优异的物理化学性质, 及其在各个领域应用表现出优良的化学性质, 这些性质激起了研究者极大的研究热情。自此之后, 大量的无机电子化合物被发现并被报道: $[\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6]^{4+} \cdot 4e^-$ ^[17]、 Ti_2O ^[18] 等。

1.2 电子化合物分类

电子化合物最常用的分类方法是按照离域电子的维度来划分, 可以分为零维、一维、二维、三维电子化合物。零维(0-D)电子化合物的阴离子电子局域于笼状空腔, 能带高度受限, 如 $\text{C12A7}^{[3]}$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ ^[17] 和 Ti_2O ^[18] 等。一维(1-D)电子化合物的电子沿一维通道形成链状分布(如 $[\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6]^{4+} \cdot 4e^-$ ^[17]、 Y_3Si_5 ^[19] 和 Cs_3O ^[20]), 能带较 0-D 更分散。二维(2-D)电子化合物的电子在层间形成二维电子云(如 Ca_2N), 能带呈价带结构, 垂直方向局域性强。三维(3-D)电子化合物目前仅理论预测, 实验尚未合成。

按体系电子是否过量来划分, 可以将电子化合物分为富电子型、电中性型和缺电子型。目前发现的大多数电子化合物都为富电子类型电子化合物, 如 C12A7:e^- 。当 $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ 失去两个 O^{2-} 离子时, 体系获得 4 个正电荷, 化学式为 $([\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+})$, 为了使体系保持电中性, 需要补

充 4 个 e^- , 此时可以写成 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot (4e^-)$ 。中性电子化合物指的是正负离子并没有化合价价差, 如 Na_3N ^[21]。缺电子型的电子化合物主要有 Ca_5Pb_3 、 Ca_3Pb_3 和 Y_2LiSi_2 等, 这类电子化合物由于系统中负电荷过量, 需要补充正电荷保持电中性。

按常压下电子化合物的存在状态可划分为常压电子化合物和高压电子化合物。常压电子化合物 Ca_2N , LaCoSi 和 LaRuSi 等。而高压电子化合物是指在高压环境下, 材料的电子从价态壳层中被挤压进入结构间隙, 从而形成局域化的阴离子电子, 如 Na_2He 和 Li_2He 等。目前, 已经确认很多简单金属在压力下可以转变为电子化合物, 如 Li ^[22] 和 Na ^[23] 等。除此之外, 压力还可以实现多维度电子化合物之间的转变。例如, 常压下 Ca_2N 为 2D 电子化合物, 在压力下, Ca_2N 由 $R\bar{3}m$ 相先转变为 $I\bar{4}2d$ 相(2.8GPa), 再转变为 $Fd\bar{3}m$ 相(11.2GPa), 最后转变为 Cc 相(20.6GPa)。相应的, 间隙阴离子维度也呈现出减小趋势, 从最初的 2D 转变为 1D, 最后转变为 0D^[24]。

2 电子化合物的应用

2.1 催化合成领域的创新应用

电子化合物在催化领域的应用主要基于其独特的电子特性。功函数作为材料表面电子逸出难易程度的重要指标, 对催化活性具有决定性影响。传统过渡金属(如 Pt、Ru 等)的功函数通常在 4.5~5.65eV, 而电子化合物的功函数显著降低至 2.1~3.5eV。当过渡金属纳米颗粒(如 Ru、Pt 等)负载于电子化合物载体表面时, 其电子结构会受到载体电子效应的显著调控。这种独特的电子转移机制赋予了催化剂特殊的催化性能: 一方面, 过渡金属的电子密度增加使其费米能级上移; 另一方面, 电子化合物载体与活性组分之间形成了强金属-载体相互作用。这种电子协同效应使得催化剂能够向吸附分子(如 N_2 、 H_2 、 CO 等)的 LUMO 轨道高效注入电子, 显著削弱 $\text{N} \equiv \text{N}$ 、 $\text{C} \equiv \text{O}$ 等强化学键的键能, 从而大幅降低反应活化能垒。这种独特的电子协同效应为设计高效多相催化剂提供了新思路。此外电子化合物在 CO_2 催化裂解^[25]、 CO 氧化^[26] 等方面也有应用前景。

2.2 超导性能的突破与机制

电子化合物在超导领域的研究取得了系列重要突破。2007 年, 研究人员首次在 C12A7:e^- 单晶薄膜中观察到超导现象, 其超导转变温度(T_c)随载流子浓度变化在 0.2~0.4K。这一发现令人惊讶, 因为母体材料 C12A7 是典型的绝缘体。进一步的低温热容测量证实其超导机制符合传统 BCS 理论, 库珀对的形成主要由晶格声子介导。

压力调控是提升电子化合物超导性能的有效手段。在 4.5GPa 压力下, C12A7:e^- 的 T_c 可提升至 2K, 这归因于压力诱导的电-声耦合增强。除零维体系外, 一维电子化合物 Mn_5Si_3 在常压下即表现出 9K 的超导转变温度, 为电子化合

物的维度调控提供了新范例^[27]。理论计算预测了一系列具有潜在超导性能的电子化合物。例如, 单层 Y_2C 和 $MgONa$ 的 T_c 分别为 0.9K 和 3.4K, 通过电子掺杂可进一步提升至 2.4K 和 4.5K^[28]。特别值得一提的是, 二维 AlH_2 电子化合物通过非化学计量比设计实现了 38K 的超导转变温度, 接近麦克米兰极限^[29]。

2.3 光电器件应用的多元化发展

电子化合物在光电器件领域展现出广阔的应用前景。在电子发射器件方面, 早期的有机电子化合物如 $K^+(15C5)2e^-$ 受限于热稳定性, 只能在 -80°C 下工作^[30]。而无机电子化合物 $C12A7:e^-$ 的熔点高达 1250°C , 可在 $650^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 实现稳定电子发射。Yoshitake Toda 团队成功将其应用于三极管型显示器, 在 3000V 工作电压下实现了 $800\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的发射电流, 驱动 ZnO:Zn 荧光粉发出绿光^[31]。

透明导电材料是另一个重要应用方向。 $C12A7:e^-$ 薄膜表现出独特的光电特性: 随着 O^{2-} 逐渐被电子取代, 材料从绝缘态转变为导电态, 同时保持良好透光性。这种可调控的光电特性使其成为理想的透明导电材料候选者, 在触摸屏、太阳能电池等领域具有应用潜力。

在非线性光学领域, 全金属分子电子化合物表现出独特的红外开关特性^[32]。外加 $0.04\text{V}/\text{\AA}$ 的弱电场即可诱导电子在分子两端转移, 且不改变分子骨架结构。这种快速响应、高稳定性的开关特性在光通信、光学计算等领域具有重要价值。

Ca_2N 在 $880\text{nm} \sim 3.3\mu\text{m}$ 波长范围内表现出双曲型色散关系, 并具有全角负折射效应^[33]。这种异常光学性质源于二维限域电子极强的各向异性, 为开发新型光学器件(如超透镜、隐身材料等)提供了可能。通过精确调控电子浓度和维度, 可以实现对材料光学性质的按需设计, 展现出巨大的应用前景。

3 总结与展望

本研究系统探讨了电子化合物的结构特征、电子性质及其多领域应用潜力。这类材料凭借其独特的阴离子电子限域效应展现出突破性的性能优势: 在结构特性方面具有可调控的维度特征(0D~3D)和超高电子浓度, 功函数最低可达 $2.1 \sim 2.4\text{eV}$; 在性能表现方面展现出优异的催化活性、超导特性、卓越光电性能以及稳定的电子发射特性。应用研究证实其在高效催化、量子技术和光电器件等领域具有重要价值, 特别是开发出活性提升 10 倍的合成氨催化剂, 并作为量子比特和高温超导候选材料展现出独特优势。未来研究应着重解决环境稳定性等关键技术瓶颈, 深入探索在新能源转换和量子计算等前沿领域的新应用, 推动这类连接传统材料与量子材料的创新体系实现产业化突破, 为应对能源环境挑战提供新的材料解决方案。

参考文献:

[1] Dye J L, DeBacker M G. Physical and chemical properties

of alkalides and electrides[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1987, 38(1): 271-299.

- [2] Toda Y, Yanagi H, Ikenaga E, et al. Work function of a room-temperature, stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(e^-)_4$ [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3564-3569.
- [3] Qiu X, Zhang J, Yang H, et al. Superconductivity in monolayer Ba_2N electride: First-principles study[J]. Physical Review B, 2022, 105(16): 165101.
- [3] Hara M, Kitano M, Hosono H. Ru-loaded C12A7:e^- electride as a catalyst for ammonia synthesis[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2313-2324.
- [4] Kim Y J, Kim S M, Cho E J, et al. Two dimensional inorganic electride-promoted electron transfer efficiency in transfer hydrogenation of alkynes and alkenes[J]. Chemical Science, 2015, 6(6): 3577-3581.
- [5] Toda Y, Kim S W, Hayashi K, et al. Intense thermal field electron emission from room-temperature stable electride[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(25): 254103.
- [6] Dye J L. Electrides: ionic salts with electrons as the anions[J]. Science, 1990, 247(4943): 663-668.
- [7] Pederson C J. The discovery of crown ethers (Noble Lecture)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1988, 27(8): 1021-1027.
- [8] Le L D, Issa D, Van Eck B, et al. Preparation of alkalide and electride films by direct vapor deposition[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(1): 7-9.
- [9] Dawes S B, Ward D L, Huang R H, et al. First electride crystal structure[J]. Journal of the American Chemical Society, 1986, 108(12): 3534-3535.
- [10] Singh D J, Krakauer H, Haas C, et al. Theoretical determination that electrons act as anions in the electride $\text{Cs}^+(\text{15-crown-5})_2 \cdot e^-$ [J]. Nature, 1993, 365(6441): 39-42.
- [11] Ellaboudy A, Dye J L, Smith P B. Cesium 18-crown-6 compounds. a crystalline ceside and a crystalline electride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(21): 6490-6491.
- [12] Huang R H, Faber M K, Moeggenborg K J, et al. Structure of $\text{K}^+(\text{cryptand}[2.2.2])$ electride and evidence for trapped electron pairs[J]. Nature, 1988, 331(6157): 599-601.
- [13] Matsuishi S, Toda Y, Miyakawa M, et al. High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ [J]. Science, 2003, 301(5633): 626-629.
- [14] Liu C, Nikolaev S A, Ren W, et al. Electrides: a review[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(31): 10551-10567.
- [15] Zhar S, Li Z, Yang J. Obtaining two-dimensional electron gas in free space without resorting to electron doping: an electride based design[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(38): 13313-13318.

- [16] Kim Y J, Kim S M, Cho E J, et al. Two dimensional inorganic electride-promoted electron transfer efficiency in transfer hydrogenation of alkynes and alkenes[J]. *Chemical Science*,2015, 6(6):3577-3581.
- [17] Zhang Y, Xiao Z, Kamiya T, et al. Electron confinement in channel spaces for one-dimensional electride[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,2015,6(24):4966-4971.
- [18] Wang J, Hanzawa K, Hiramatsu H, et al. Exploration of stable strontium phosphide-based electriles: theoretical structure prediction and experimental validation[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2017,139(44):15668-15680.
- [19] Lu Y, Li J, Tada T, et al. Water durable electride Y_5Si_3 : Electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2016,138(12):3970-3973.
- [20] Park C, Kim S W, Yoon M. First-principles prediction of new electriles with nontrivial band topology based on one-dimensional building blocks[J]. *Physical Review Letters*,2018,120(2).
- [21] Mizoguchi H, Park S, Katase T, et al. Origin of metallic nature of Na_3N [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2021,143(1): 69-72.
- [22] Lv J, Wang Y, Zhu L, et al. Predicted novel high-pressure phases of lithium[J]. *Physical Review Letters*,2011,106(1):15503.
- [23] Dong X, Oganov A R, Goncharov A F, et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure[J]. *Nature Chemistry*,2017, 9(5):440-445.
- [24] Tang H, Wan B, Gao B, et al. Metal - to - semiconductor transition and electronic dimensionality reduction of Ca_2N electride under pressure[J]. *Advanced Science*,2018,5(11):1800666.
- [25] Toda Y, Hirayama H, Kuganathan N, et al. Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material[J]. *Nature Communications*,2013,4(1):2378.
- [26] Sharif M J, Kitano M, Inoue Y, et al. Electron donation enhanced CO oxidation over Ru-loaded $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ electride catalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2015,119(21):11725-11731.
- [27] Zhang Y, wang B, Xiao Z, et al. Electride and superconductivity behaviors in Mn_3Si_3 -type intermetallics[J]. *npj Quantum Materials*, 2017,2(1):45.
- [28] Ge Y, Guan S, Liu Y. Two dimensional superconductors in electriles[J]. *New Journal of Physics*,2017,19(12):123020.
- [29] Yang Q, Jiang X, Zhao J. Coexistence of zero-dimensional electride state and superconductivity in AlH_2 monolayer[J]. *Chinese Physics Letters*,2023,40(10):107401.
- [30] Huang R H, Dye J L. Low temperature ($-80^\circ C$) thermionic electron emission from alkalides and electriles[J]. *Chemical Physics Letters*,1990,166(2):133-136.
- [31] Toda Y, Matsuishi S, Hayashi K, et al. Field emission of electron anions clathrated in subnanometer - sized cages in $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)$ [J]. *Advanced Materials*,2004,16(8):685-689.
- [32] He H, Li Y, Yang H, et al. Efficient External Electric Field Manipulated Nonlinear Optical Switches of All-Metal Electride Molecules with Infrared Transparency: Nonbonding Electron Transfer Forms an Excess Electron Lone Pair[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2017,121(1):958-968.
- [33] Huang S Y, Yao Y, Yang S A, et al. Tunable hyperbolic dispersion and negative refraction in natural electride materials[J]. *Physical Review B*,2017,95(16):165436.

作者简介: 江靖雯(1993-),女,中国湖南新化人,博士,讲师,从事半导体材料设计与研究。

基金项目: 感谢江门市基础与理论科学研究科技计划项目(项目编号:〔2023〕111);广东省普通高校特色创新项目(项目编号:2023KTSCX371)。