第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250812

矿物数据库中新型无机电子化合物材料的模式筛选与发现

袁晓泽[1,2]，周余伟[1,2]，张香玉[1]，温晓东[1]

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所，太原 030001；2. 中科合成油技术股份有限公司，北京 101400)

摘 要：无机电子化合物是一类电子被局域在阳离子晶格骨架中的特殊材料，在电极材料、电子发射、催化等领域的应用前景广阔。近年来，发现和设计新型电子化合物成为研究热点之一。然而，当前主流方法均采用 直接 策略，难以有效识别和发现结构复杂的电子化合物前驱体。本工作提出了一种新颖的 间接 策略——不是直接得到电子化合物而是以其前驱体为导向的筛选策略。首次基于美国矿物学家晶体结构数据库(AMCSD)，设计了一个结合拓扑模式识别与第一性原理计算的多阶段筛选流程。该流程的核心是定义了一种基于化学局部配位环境的拓扑描述符，用以精准捕捉潜在的电子化合物前驱体结构。基于对 AMCSD 数据库中 20 488 个矿物晶体结构的系统性筛选，确定了 18 个有高潜力的候选材料。从这些材料中不仅识别了已被实验报道的方钠石和磷灰石型电子化合物(验证了本方法的有效性)，而且还发现了 7 种全新未见报道的结构原型。本工作不仅展示了 间接 策略在筛选和发现新型电子化合物上的有效性，同时也证实了矿物数据库是未被充分开发的电子化合物材料宝库，所建立的模式筛选方法也为系统性发掘其他新型功能材料提供了普适性参考方案。

关键词：无机电子化合物；前驱体；拓扑模式识别；高通量筛选；第一性原理计算
中图分类号：O611.6 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2026)01–0025–10
网络出版时间：2026–01–07

电子化合物(electride)是一类特殊的离子化合物，体系中包含的自由电子被限制在晶格的结构空穴或层间，这些自由电子扮演着阴离子的角色并由阳离子骨架捕获并稳定[1–4]。与共价化合物和离子化合物中的经典图像(电子分布在原子之间形成化学键)不同的是，电子化合物中被捕获的阴离子电子处于弱束缚状态，它们兼具离子化合物和电子导体的特性，在费米能级附近形成独特的间隙能带，由此导致了独特的电子传输和磁学等性质。电子化合物通过能带工程可用于设计具有低功函和高载流子迁移率的新材料[3–4]，因而其在许多领域具有潜在应用，例如电极材料、电子发射、催化、高压物理和超导等[5–9]。

化学上独立的“溶剂化电子”最初在碱金属氨溶液中被发现。固态有机电子化合物于 1990 年被报道，但在室温及惰性气氛下均不稳定[10]。与有机电子化合物相比，更加稳定的无机电子化合物的发现与合成吸引了越来越多的关注[4, 11–15]。目前，已发现多种电子化合物，并可根据阴离子电子在晶格中的约束空间可分为零维电子化合物(电子局域在孔穴中)、一维电子化合物(电子约束在通道中)和二维电子化合物(电子受限在层间)。2003 年，Hosono 研究团队从钙铝石 $12CaO·7Al_2O_3$(简称 C12A7)宿主晶体$[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}·2O^{2-}$中移除了“自由氧离子”并注入电子，由此制备第 1 种在室温和空气中稳定的无机电子化合物 C12A7:e^-[4]。有趣的是，当电子注入到 C12A7 中时，电子被局域到零维的笼中，该材料从绝缘体转变为电子导体[4]。具有金属导电性质的 C12A7:e^-有比碳纳米管更出色的场发射性质[16]和高于传统催化剂一个量级的催化活性(如负载钌的氨合成反应)[6, 17]。2013 年，Hosono 研究团队报道了第 1 个二维电子化合物 Ca_2N:e^-，其阴离子电子被限制在阳离子层间[11]。该类材料的阴离子电子因直接暴露于环境而具有高催化活性，但该特性也通常伴

收稿日期：2025–11–07。 修订日期：2025–12–16。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22225206，52401299)；北京市科技计划课题(Z181100005118014)。
第一作者：袁晓泽(1992)，男，博士。
通信作者：周余伟(1986)，男，博士；
温晓东(1980)，男，博士，研究员。

Received date: 2025–11–07. **Revised date:** 2025–12–16.
First author: YUAN Xiaoze (1992–), male, Ph.D.
E-mail: yuanxiaoze@synfuelschina.com.cn
Correspondent author: ZHOU Yuwei (1986–), male, Ph.D.
WEN Xiaodong (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhouyuwei@synfuelschina.com.cn; wxd@sxicc.ac.cn

随着稳定性差的挑战。为了在保持稳定性的同时获得良好性能，2015 年，Hosono 研究团队又报道了基于磷灰石宿主晶体 $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$ 的第 1 个一维电子化合物$[La_8Sr_2(SiO_4)_6]^{4+}$:$4e^-$，其阴离子局域在阳离子骨架一维通道中[13]。

从结构上看，C12A7:e^-可视为由其饱和前驱体 C12A7($[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}\cdot 2O^{2-}$)通过氧还原过程移除每个化学式单元中位于笼状结构中心的 2 个氧离子而得到[4]，从而留下 2 个被 4 个额外电子占据的氧空位。类似地，Ca_2N 可看作是通过从现有的层状化合物前驱体 Ca_2NX(X=Cl、Br 或 I)[18–19]中移除 X 而形成，其中 X 可视为 Ca_2N 的层间物质，产生的 X 空位将作为过剩电子的受体。相同的机制也适用于一维电子化合物$[La_8Sr_2(SiO_4)_6]^{4+}$:$4e^-$，它是通过部分移除前驱体 $La_8Sr_2(SiO_4)_6O_2$ 中的氧来制备的。由此可见，通过饱和前驱体移除部分阴离子得到具有明显电子局域特征的稳定缺陷结构，是发现并获得电子化合物材料的重要途径之一。在这种途径下，可以认为电子化合物是其电子饱和前驱体的衍生物，属于一类阴离子缺陷型的非计量离子化合物。

关于新型电子化合物的筛选和发现已有许多研究，其预测途径主要分为两类。一类是基于晶体数据库(如 ICSD、MatNavi 和 Materials Project[20–21]等)的高通量计算筛选。例如，Inoshita 等[22]通过晶体结构数据库(MatNavi 和 ICSD)筛选和第一性原理计算，发现了除已知的 M_2N (M=Ca, Sr, Ba)之外的 6 种二维电子化合物(Y_2C, Gd_2C, Tb_2C, Dy_2C, Ho_2C, Er_2C)，其结构类型均为反-$CdCl_2$ 型。Burton 等[23]基于 Materials Project 数据库进行了高通量计算筛选，发现了 65 种新的电子化合物，包括 CrB 型、Mn_5Si_3 型、Cr_5B_3 型、Ba_3CrN_3 和 Sr_3CrN_3。Zhou 等[24]对 Materials Project 数据库中的层状材料进行了高通量计算筛选，确认了 12 种已知材料具有电子化合物的特征，其结构原型分别为 ZrCl 型、MoS_2 型、准一维型、反-$CdCl_2$ 型及其他类型(Ba_2LiN)。Zhu 等[25]基于 Materials Project 数据库筛选出了 167 种潜在的电子化合物材料，根据其结构原型可分为 48 种类型，包括 La_5Bi_3、HoMgSn、Pr_2MgNi_2、Ca_5Si_3、La_3In、Ca_2N、Sr_2Bi、Pr_4MgRu、Ba_3FeN_3、Er_3Rh、$Sm_2(Ga_3Co)_3$、Mg_3Cd、Ca_5Bi_3、$Nd_{12}Co_6Sn$、NdGa、$Pr_5(CoB_3)_2$、$HoAl_2$、Sr_3Ag_2、Li_2PrGe、$Ca(MnAl_2)_4$、Ba_3N 等。

另一类途径是基于第一性原理高通量计算的全局搜索预测，该方法能从化学组成或计量式出发直接预测稳定结构。Ming 等[26]利用全局结构优化方法，从 A_2B(A/B=碱金属/ⅤA, ⅥA 族非金属)和 AB(碱金属/卤素)化合物中预测了热力学和动力学稳定的二维电子化合物，包括 Sr_2P、Ba_2P、Ba_2As、CaF、SrF 和 BaF 等，并通过能带、电荷密度和功函数计算进一步证实。Wang 等[27]利用进化结构搜索算法首次预测了一系列磷锶化合物，包括 Sr_5P_3、Sr_8P_5、Sr_3P_2 和 Sr_4P_3 等。其中，Sr_5P_3 和 Sr_8P_5 分别被证实为准一维和零维电子化合物，并在理论结果指导下实验合成了 Sr_5P_3。Zhang 等[28]以电子化合物间隙电子局域的本征特性为目标函数，筛选了一系列二元化合物(A_2B 和 AB，A 作为电子给体，B 作为电子受体)，进而确定了 24 种稳定和 65 种亚稳态的新型无机电子化合物。Tsuji 等[29]利用结构搜索算法和第一性原理计算研究了 Li_4N 的基态结构和电子性质。根据 NLi_n 多面体特征，发现的 23 种动力学稳定结构可分为 3 种类型(Type-a、Type-b 和 Type-c)，并进行了电子局域函数和电荷密度分析验证。

总结来看，目前主流的筛选和发现研究均属于“直接”策略，即从材料库/结构库中直接筛选出满足电子化合物定义的材料。同时，这些研究采用了多样化的筛选标准，如基于层状结构与阳离子环境[22, 24]、定义间隙电子局域度等描述符[25, 28]或综合能量稳定性与电荷分布[23]等。这些系统性的计算筛选和预测工作成功发现了更多的从零维、一维到二维的丰富电子化合物体系，极大地拓展了电子化合物材料家族，并为实验探索奠定了坚实的理论基础。

尽管目前主流的“直接”策略已成功预测出大量新型电子化合物候选材料，但其仍存在固有局限，难以涵盖某些实验已知的体系，例如，磷灰石型 $La_8Sr_2(SiO_4)_6]^{4+}$:$4e^-$。这种局限源于“直接”策略仅依赖于材料在数据库中的最终状态，而未能考虑“从前驱体到阴离子缺陷”的过程。由于这类结构在材料数据库中通常以前驱体形式存在，其移除阴离子后的缺陷结构往往未被收录，因此，“直接”策略往往会错过这些潜在的电子化合物。鉴于“从前驱体到阴离子缺陷”的过程是发现电子化合物的重要途径，本工作提出一种新颖的“间接”筛选策略。该策略的核心在于筛选合适的前驱体(precursor)或宿主晶体(host)，以期更系统、更全面地发现潜在的新型电子化合物。

1 研究方法

本工作设计的基于“间接”策略的数据库筛选电子化合物前驱体的流程如图 1 所示。与先前研究多

采用 ICSD 或 Materials Project 等常用数据库不同，本工作首次将数据源选定为美国矿物学家晶体结构数据库(American Mineralogist Crystal Structure Database，简称 AMCSD，2018 年版)[30]。这一选择基于一个关键事实——实验上已成功合成的多种电子化合物均属于矿物结构体系，如钙铝石型(mayenite)、磷灰石型(apatite)及方钠石型(sodalite)等电子化合物家族，这表明，矿物(mineral)材料可能是孕育电子化合物材料的丰富来源。因此，推测在 AMCSD 这类专业的矿物晶体结构数据库中，可能潜藏着更多具有类似结构特征、可作为电子化合物前驱体的候选材料。另一方面，AMCSD 专注于收录实验已测定的矿物结构。鉴于这些结构本身已在自然界或实验中被证实是稳定存在的，这预示着以其为前驱体衍生出的电子化合物，在可合成性与稳定性方面具备天然的优势，从而为本工作筛选具有实际应用前景的候选材料提供了高度契合的结构基础。

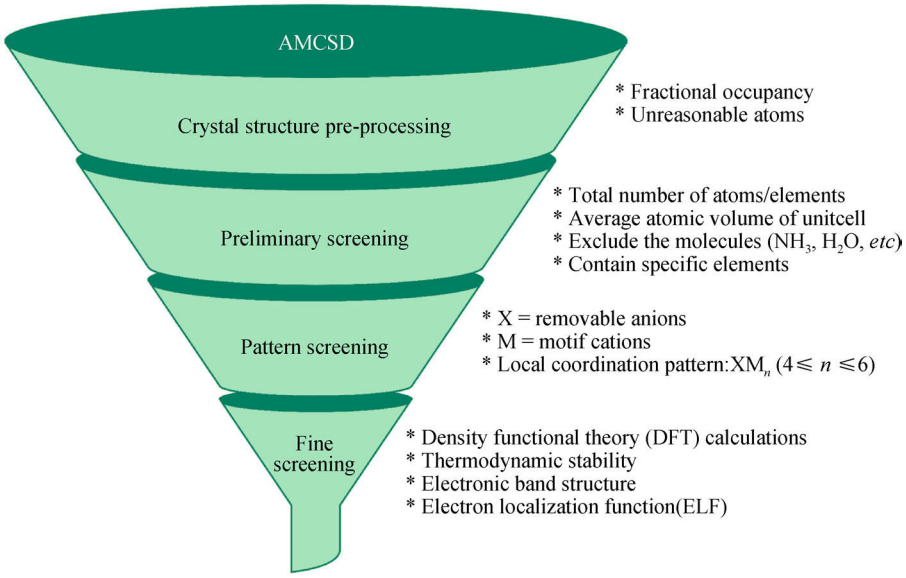


图 1　基于 4 阶段“间接”策略从 AMCSD 筛选电子化合物前驱体的流程图

Fig. 1　Flowchart of the four-stage “indirect” strategy for screening electride precursors from the AMCSD

如图 1 所示，本工作的筛选流程依次分为预处理(pre-processing)、初筛(preliminary screening)、模式筛选(pattern screening)和精筛(fine screening)4 个阶段。首先，由于来自 AMCSD 的原始晶体结构文件中普遍含有分数占据、不合理原子距离等复杂情况，在正式筛选前需对其进行预处理以构建纯净、统一的晶体结构数据集。具体处理内容包括：1) 对于晶格中分数占据的位点，采用简化的处理方式，即选取其中一种元素完全占据该位点；2) 对因结构精修误差导致距离过近的原子对，将其合并为 1 个原子，其坐标取两者的平均值。经过上述晶体结构预处理后，获得了标准化、模型化的适于后续筛选和计算的晶体结构集合。

在初筛阶段，从组分复杂性、单胞尺寸及原子堆积密度等方面入手，对预处理后的结构进行初步筛选。具体筛选内容包括：1) 单胞原子数目(N_{atom})不超过 150；2) 化学体系中元素种类不超过 6 种；3) 单胞原子平均体积(V_{avg})不大于 35 Å^3/atom。与此同时，在粗筛过程中采取了一系列系统性的排除策略。首先，鉴于金属碳酸盐热稳定性低、易分解的特性，以及金属氧化物体系的复杂性，将这两类材料排除在外。对于金属氧化物体系，其复杂性体现在氧离子的存在形式上。若氧离子主要参与晶格骨架的形成，则很难从骨架中脱出；而若金属氧化物中含有“自由氧离子”，在移除这些“自由氧离子”后，晶格骨架仍能保持稳定，且这类“自由氧离子”脱出后有形成电子化合物的潜力。需要说明的是，当前的筛选策略是系统性地排除了金属氧化物体系，这可能导致错过一些包含“自由氧离子”的金属氧化物。因此，当前的粗筛条件在后续仍有改进的空间。此外，为了确保筛选过程聚焦于本征的无机骨架材料，还排除了所有含有 NH_3、H_2O 等小分子的晶体结构。

在模式筛选阶段，由于采用基于“从前驱体到阴

离子缺陷”的间接策略来筛选和发现电子化合物，为此设计了专门的化学拓扑指标用于局部配位结构模式识别和筛选(如图 2 所示)。本工作模式识别和筛选的理论基础源于对磷灰石型(apatite)[13]和方钠石型(sodalite)[15]等已经报道的典型电子化合物前驱体的系统分析：其可移除阴离子 X(通常 X=O, F, Cl, Br, I)的局部配位环境具有典型的模式特征——X 的第一配位层完全由金属阳离子 M 构成。为有效捕捉这一结构模式，首先将晶体结构转化为图结构形示，其中原子为节点、化学键为边，以此编码三维周期体系的拓扑与化学信息。在具体筛选中，设定了如下多级约束条件：1) 中心阴离子 X 选自电负性较高的[O, F, Cl, Br, I]。2) 配位阳离子 M 限定于包括碱金属、碱土金属及部分稀土元素在内的特定集合[Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb]。3) 由这些阴离子和阳离子组成的局部配位结构中，要求 1 个阴离子周围有多个元素类型相同的阳离子与之配位(即 XM_n)，这种局部结构可以在一定程度上确保中心阴离子容易从阳离子骨架中脱出同时保持阳离子骨架稳定。XM_n 这个模式条件的设置主要基于对磷灰石、方钠石和钙铝石结构的观察。笔者发现在磷灰石中移除的氧离子周围仅有镧离子与之配位，方钠石中移除的氯离子周围仅有钠离子与之配位。而在钙铝石中有两类氧离子，一类同时与钙离子和铝离子配位，一类仅与钙离子配位。其中仅与钙离子配位的氧离子移除之后，即形成了电子化合物 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}:4e^-$。需要说明的是，后续如果放宽该约束条件，有可能找到更多符合要求的电子化合物前驱体候选者。4) 阴离子的配位数 n 是一个重要的考量因素。不同晶体中阴离子的配位数因晶体的结构类型、阴阳离子的半径比等因素而有所不同，其常见范围一般在 2~12。在本工作中，选择将配位数限制在 4~6，主要原因是 4 配位和 6 配位在晶体结构中较为常见，且在许多已知的稳定晶体结构中频繁出现。可以预见，如果将配位数设置为 2~12，筛选后将得到更多的候选结构。因此，本工作的结果是配位数为 2~12 时筛选结果的子集。此外，为避免可移除阴离子 X 含量过高导致结构不稳定，对其全局含量设定了约束条件：同一类型 X 在单胞中的数目不超过 6，且其原子数总占比低于 40%，确保筛选出的结构是更加可行的前驱体。在完成上述模式筛选后，利用 Pymatgen 软件[31]对候选结构进行除重处理，剔除晶体学冗余。此外，还进行了人工核验，最终获得一批具有“可移除阴离子”局部配位特征的高潜力电子化合物前驱体候选材料。

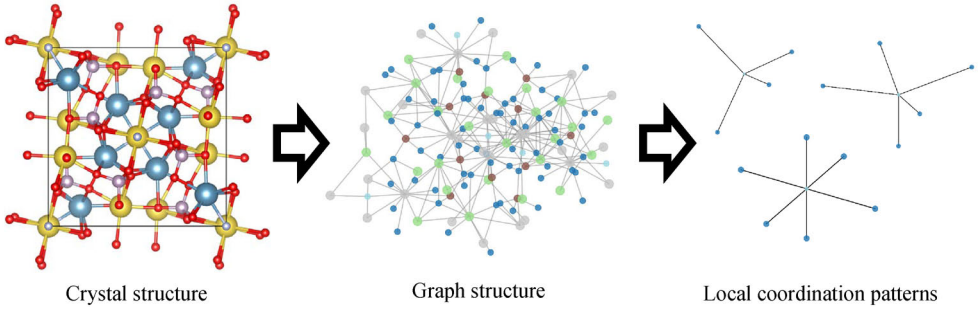


图 2 从晶体结构中提取特定局域配位模式的示意图

Fig. 2 Schematic illustration of extracting specific local coordination patterns from crystal structures

在精筛阶段，基于密度泛函理论(density functional theory，简称 DFT)方法对模式筛选获得的候选晶体结构进行电子结构计算和分析，以甄别真正的电子化合物前驱体。因为是前驱体筛选，需要同时对前驱体和阴离子移除后的缺陷结构进行 DFT 的计算。首先，需要对结构稳定性进行计算判断，对前驱体和阴离子缺陷结构均进行了结构优化，优化后结构不发生坍塌或显著变形，说明阴离子移除后的阳离子骨架可以保持稳定；其次，对能带结构进行计算判断，理想的前驱体应为宽带隙绝缘体(带隙 > 2.0 eV)，而当其中心阴离子 X 被移除后，费米能级附近应出现由阴离子电子构成的特殊间隙能带，致使体系转变为导体或窄带隙半导体(带隙 < 0.5 eV)；最后，进一步计算移除中心阴离子 X 后缺陷结构的电子局域函数(electron localization function，简称 ELF)，要求电子显著局域在被移除阴离子的空位附近，从而验证缺陷结构中阴离子电子的空间局域性。在前期研究中，Burton 等[23]采用 ELF > 0.75 作为电子化合物的筛选标准。Zhu 等[25]对已报道电子化合物的统计分析则表明，其间隙

ELF 极大值(ELF_{max})在 0.26~1.0 的宽范围内均有分布，意味着采用固定阈值可能遗漏潜在候选材料。值得注意的是，其中，ELF > 0.7 的化合物占比超过 60%，因此适当提高筛选门槛并不会导致大量漏选。另一方面，强 ELF 局域化虽非电子化合物的必要条件，却有助于预测磁化率——例如，Y_2C(0.87)、$Li_2Ca_3N_6$(0.88)和 $K_4Al_3(SiO_4)_3$(0.99)等已知磁性的电子化合物均表现出较高的 ELF_{max} 值。权衡筛选效率与对磁性材料的针对性，在本工作中将 ELF 阈值设定为 0.8。上述所有 DFT 计算均采用 VASP 软件[32–33]完成，交换关联泛函选用 GGA-PBE[34]。具体计算流程为：先利用 Pymatgen 软件的 MPRelaxSet 工具对结构进行充分弛豫(能量收敛标准为 5.0×10^{-5} eV，力收敛标准为 5.0×10^{-4} eV)，继而基于弛豫结构进行静态自洽计算与非自洽能带计算。最终，通过上述电子结构判据筛选出高潜力候选前驱体。基于上述电子结构判据筛选出高潜力候选前驱体后，进一步通过 Pymatgen 的 StructureMatcher 模块与 AFLOW 原型库比对以确定其结构原型。参数设置为：晶格参数容差 ltol=0.2、原子位置容差 stol=0.3、晶格角度容差 angle_tol=5°。

2　结果与讨论

基于设计的 4 阶段筛选策略，矿物结构数目的演变清晰地展示了筛选过程对各阶段候选体系的有效收敛(如图 3 所示)。该流程从 AMCSD 的 20 488 个初始矿物晶体结构开始。经过数据预处理获得纯净数据集后，初筛阶段引入了组分复杂性、单胞尺寸等约束，并排除了碳酸盐与金属氧化物等特定体系，使结构数量显著减少至 6512 个，过滤比例达 68.2%。初筛结果为实现后续更精细的模式识别与 DFT 计算奠定了坚实基础。随后，在模式筛选阶段，通过识别具有特定局部配位的拓扑模式 XM_n(即中心阴离子 X 由 4~6 个同种元素金属阳离子 M 配位)的目标晶体结构，候选结构进一步缩减至 72 个。该过程通过 4 级递进筛选实现：首先，应用多级约束条件 1~4 进行初筛，遴选出符合 XM_n(n = 4~6)配位模式的结构，候选数目由 6512 个减少至 549 个；其次，引入阴离子 X 含量约束进行二次筛选，依据“单胞中同类型 X 原子数不超过 6 且总占比低于 40%”的判定准则，候选数量进一步降至 200 个；再次，利用 Pymatgen 软件进行晶体学除重处理，剔除冗余结构后保留 92 个独立结构；最后，经人工专业核验，移除 20 个存在配位不合理性(如 Si 配位数异常)的缺陷结构，最终获得 72 个高质量候选结构。该 72 个结构中，n=4、5、6 的配位结构分别为 42 个、8 个和 22 个。该阶段将总过滤比例提升至 99.6%，验证了所提出的拓扑识别规则在甄别潜在电子化合物前驱体方面的有效性。最终，结合稳定性、能带结构与电子局域函数的 DFT 精筛计算分析，成功筛选出 18 个(总过滤比例达 99.9%)同时满足带隙转变特征与间隙电子局域性要求的高潜力电子化合物前驱体候选物(见图 4～图 6 的 AMCSD 编号)，为后续实验验证与性能研究奠定了扎实基础。

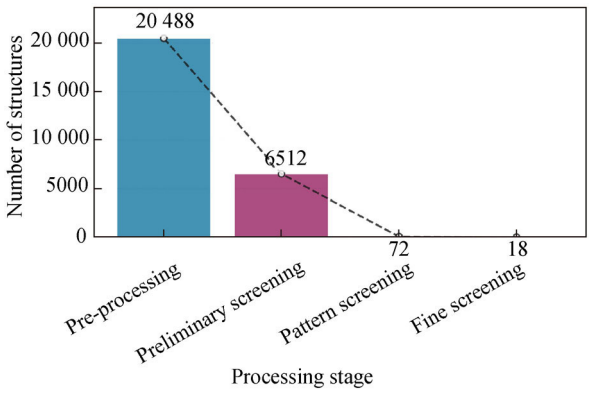


图 3　不同处理阶段候选结构数目的演化

Fig. 3　Evolution of the number of candidate structures at different processing stages

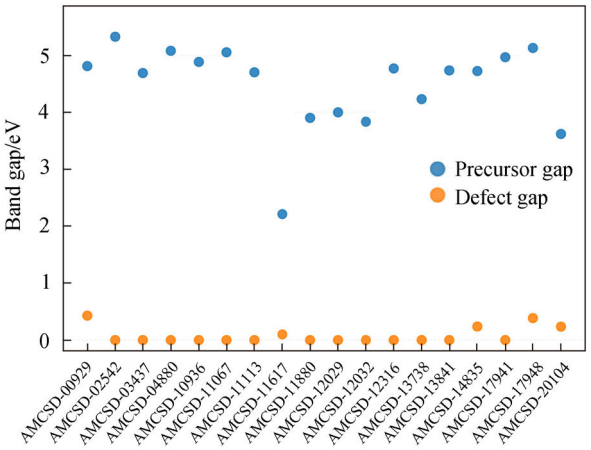


图 4　18 个候选前驱体和移除阴离子前后的能带带隙变化

Fig. 4　Band gap changes of the 18 candidate precursors before and after anion removal

在精筛阶段，首先对模式筛选得到的 18 个候选前驱体结构及移除阴离子 X 后的缺陷结构均进行了高精度结构优化计算，所有结构均未出现坍塌或者显著的结构变化，说明候选结构及阳离子骨架在热力学上是稳定的。然后进行了系统的电子结构分析，以验证其作为电子化合物前驱体的潜力。正如钙铝石 C12A7 前驱体变为电子化合物 C12A7:e^-的过程

中，前驱体为绝缘体，当零维笼状中的氧离子脱出后，电子注入笼中形成阴离子电子，此时转变为电子导体[4]。上述过程在能带结构上有一个显著的转变，即从宽带隙绝缘体变化为导体或窄带隙半导体。图 4 为各候选前驱体结构在移除中心阴离子前后的带隙变化。结果显示，所有前驱体均表现为绝缘体(带隙 > 2.0 eV)，带隙分布较宽；移除 X 后，电子结构发生显著转变：13 个体系(约 72.2%)转变为导体，带隙完全关闭；其余 5 个体系(约 27.8%)转变为窄带隙半导体(带隙 < 0.5 eV)。这一“绝缘体—导体/半导体”的转变是电子化合物形成的典型电子结构能带特征[4]。为进一步探究其电子态变化，绘制了移除 X 后的能带结构(如图 5 所示)，结果显示所有缺陷体系在费米能级附近均出现间隙能带，直接导致了带隙的显著减小或消失。为确认间隙电子的空间局域性，进一步计算了电子局域函数(ELF)。ELF 是表征电子局域化分布的特征函数，其值在 0 到 1 之间，其中 ELF=1 表示电子完全局域化。如图 6 所示，在 ELF=0.8 的等高面上，电子显著局域于被移除阴离子 X 的空位附近。基于 ELF 图的空间维度特征，将 18 个候选结构按电子局域维度进行了分类，分别识别出 8 个零维电子化合物(AMCSD-00929、AMCSD-03437、AMCSD-11617、AMCSD-12316、AMCSD-14835、AMCSD-17941、AMCSD-17948、

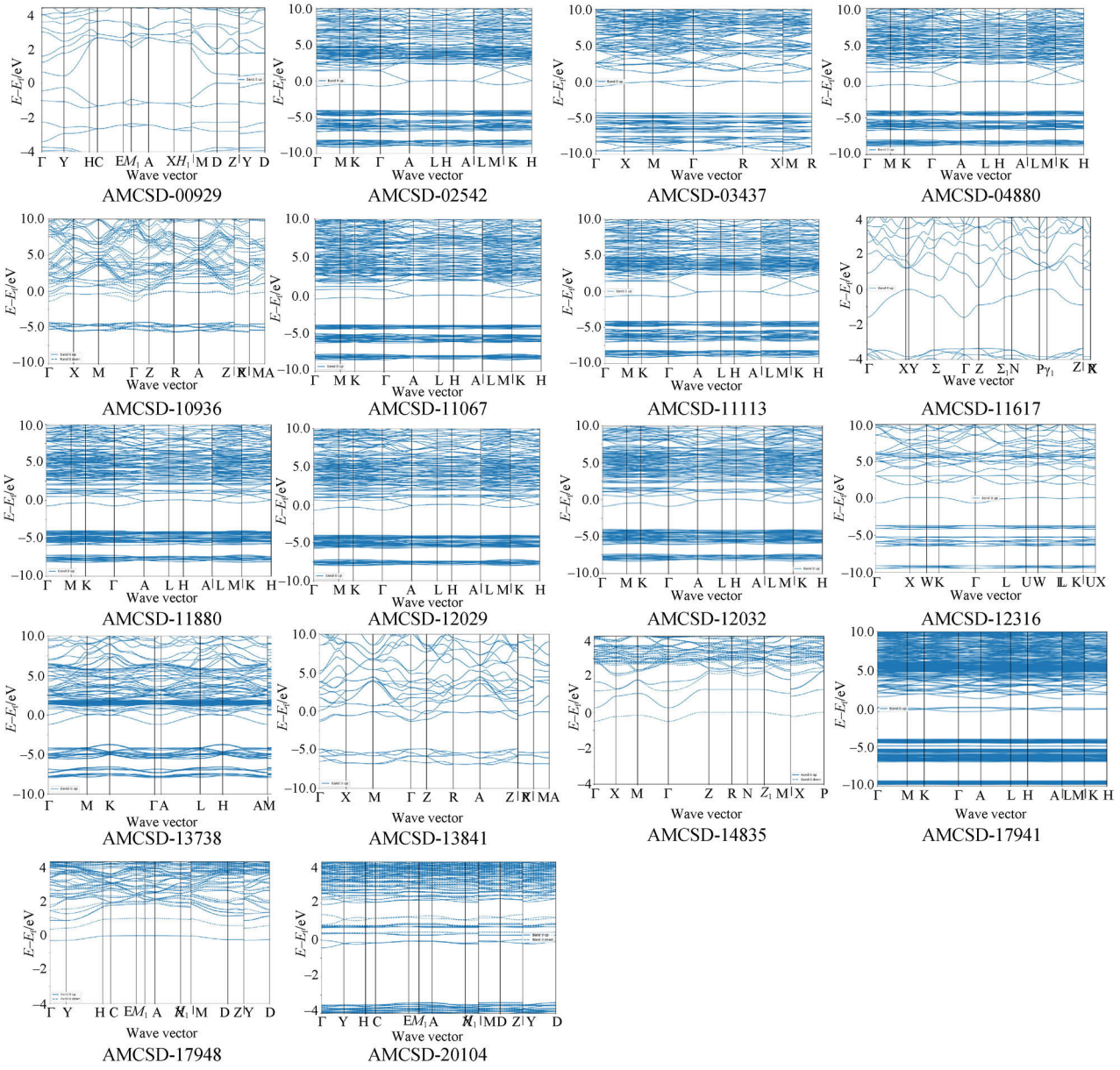


图 5　18 个候选前驱体移除中心阴离子后的能带结构图

Fig. 5　Electronic band structures of the 18 candidate precursors after removal of the central anion

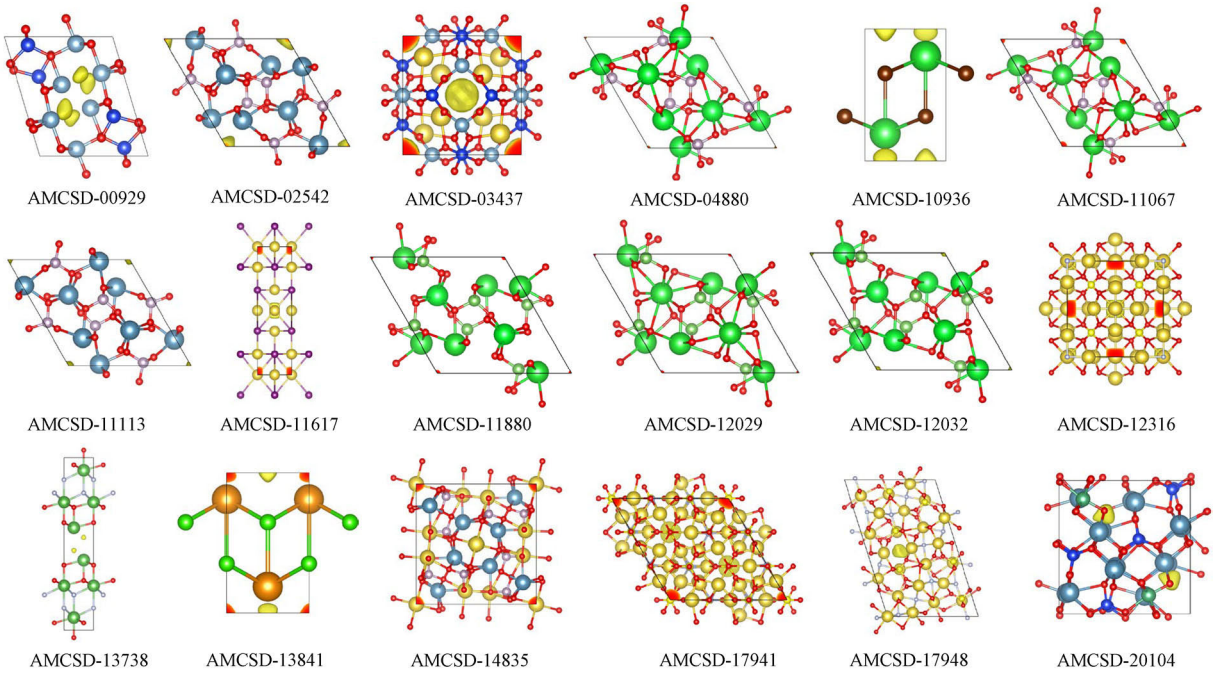


图 6　18 个候选前驱体移除中心阴离子后的电子局域函数图

Fig. 6　Electron localization function of the 18 candidate precursors after removal of the central anion

AMCSD-20104)、7 个一维电子化合物(AMCSD-02542、AMCSD-04880、AMCSD-11067、AMCSD-11113、AMCSD-11880、AMCSD-12029、AMCSD-12032)以及 3 个二维电子化合物(AMCSD-10936、AMCSD-13738、AMCSD-13841)。这一分类结果表明，所设计的基于局部配位模式的筛选策略，能够有效捕捉具有不同维度特征的电子化合物前驱体，从而验证了设计的拓扑模式描述符的合理性与普适性。

为验证筛选所得 18 种矿物结构的原型新颖性，采用 Pymatgen 软件将其与 AFLOW[35–36]晶体结构原型数据库进行了比对(如表 1 所示)。结果表明，3 种结构可匹配至已知晶体原型，其中 AMCSD-11617 属“AB2C4_tI14_139_a_e_ce”型，AMCSD-10936 与 AMCSD-13841 属“ABC_tP6_129_c_a_c”型，其余 15 种则为未匹配结构。进一步通过交叉结构匹配分析，发现其中 7 种属于磷灰石型结构($A_{10}B_6X_{24}Y_2$，表中 Type 3)。值得注意的是，磷灰石型$[La_8Sr_2(SiO_4)_6]^{4+}$: $4e^-$是实验已报道并确认的一维电子化合物[13]，此结果验证了本筛选策略在识别已知材料体系方面的有效性。该磷灰石结构原型还展现出显著的成分和位点灵活性，A 位(如 Ca, Sr, Ba, La)、B 位(如 P, As, V)及 Y 位(如 F, Cl, Br, O)均可进行多种元素替换。这一特性意味着，以磷灰石这一原型为模板，通过合理的元素组合设计，能够为系统性地探索成分更丰

表 1　基于结构原型分析的 18 种候选前驱体结构分类结果

Table 1　Classification of the 18 candidate precursors based on structural prototype analysis

Type 1 (AB2C4_tI14_139_a_e_ce)		Type 2 (ABC_tP6_129_c_a_c)		Type 3 (Apatite)		Other Type	
ID	Formula	ID	Formula	ID	Formula	ID	Formula
AMCSD-11617	$I_4Na_8O_2$	AMCSD-10936	$F_2Ba_2Br_2$	AMCSD-02542	$Cl_2P_6Ca_{10}O_{24}$	AMCSD-03437	$Cl_2Na_8Al_6O_{24}Si_6$
		AMCSD-13841	$Cl_2Nd_2O_2$	AMCSD-04880	$Cl_2P_6Sr_{10}O_{24}$	AMCSD-00929	$Al_8O_{20}Si_4$
				AMCSD-11067	$Cl_2P_6Ba_{10}O_{24}$	AMCSD-12316	$Cl_4F_4Na_{24}O_{32}S_8$
				AMCSD-11113	$Br_2P_6Ca_{10}O_{24}$	AMCSD-13738	$F_6La_6O_6$
				AMCSD-12029	$Cl_2As_6Ba_{10}O_{24}$	AMCSD-14835	$Ca_8F_2Na_{10}O_{32}P_8$
				AMCSD-12032	$Cl_2As_6Sr_{10}O_{24}$	AMCSD-17941	$Cl_3F_{12}Na_{45}O_{60}S_{15}$
				AMCSD-11880	$Cl_2As_6Ba_6Sr_4O_{24}$	AMCSD-17948	$F_{12}Na_{36}O_{48}S_{12}$
						AMCSD-20104	$Ca_{14}F_2Nb_2O_{34}Si_8$

富、性能更优化的新型电子化合物提供一条极具潜力的新材料发现和设计途径。在其余 8 种未匹配结构中，还识别出了实验已报道的方钠石结构[15](AMCSD-03437)，进一步说明本工作提出的方法策略的可靠性。在本工作中，有 7 种结构在 AFLOW 数据库中未能找到对应的原型，进一步将其与 Materials Project 数据库比对，证实其中 6 个对应于实验已合成结构(AMCSD-12316 ↔ mp-23657、AMCSD-13738 ↔ mp-8111、AMCSD-14835 ↔ mp-556228、AMCSD-17941 ↔ mp-554285、AMCSD-17948 ↔ mp-560222、AMCSD-20104 ↔ mp-542863)。值得注意的是，这 6 个结构均未出现在之前采用“直接”策略从 Materials Project 筛选潜在电子化合物的工作中[23–25]，这也再次清晰体现了“间接策略”的新颖性和独特价值。值得说明的是，筛选结果中未包含已报道的钙铝石(C12A7)，其主要原因是钙铝石的前驱体结构 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}\cdot 2O^{2-}$ 不在 AMCSD 中，而其缺陷结构 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}:4e^{-}$ 存在于 AMCSD。本阶段通过晶体原型比对不仅揭示出多个至今未见报道的新结构，也验证了筛选流程的可靠性，为后续实验合成与性能研究奠定了基础。

最后，为了评估将阴离子配位数 n 设置为 4~6 时相比 2~12 时可能会错过多少候选结构，进一步使用相同的筛选流程，将配位数设置为 2~3 和 7~12 两种情况进行筛选和补充。结果表明，当配位数设置为 2~3 时，模式筛选阶段后候选结构数量为 57；而当配位数设置为 7~12 时，模式筛选阶段后候选结构数量为 0。这一结果提示在后续研究中可能需要考虑放宽配位数的限制条件，以确保不遗漏潜在的候选结构。

3 结论

本工作开发了一套融合模式识别与第一性原理计算的电子化合物前驱体筛选策略，通过预处理、初筛、模式筛选与精筛 4 个阶段，首次实现了从 AMCSD 的 20 488 个晶体结构中高效发现新型无机电子化合物的目标。理论计算结果表明，最终筛选所得的 18 个候选结构均具备电子化合物的典型特征——其前驱体的带隙均大于 2.0 eV，呈现绝缘体特性，而在移除中心阴离子 X(X = O, F, Cl, Br, I)后，13 个体系转变为导体，5 个体系转变为带隙小于 0.5 eV 的半导体，且电子局域函数分析中 ELF=0.8 的等值面上明确显示间隙电子高度局域于阴离子空位区域，从而在电子结构层面验证了其作为电子化合物的合理性。从筛选结果中成功识别出实验已经报道的方钠石和 7 个已知的磷灰石型电子化合物($A_{10}B_6X_{24}Y_2$)，为基于特定局部拓扑配位 XM_n(中心阴离子由单一金属阳离子以 4～6 配位模式包围)的模式筛选策略提供了有力佐证。进一步的结构原型分析揭示多种结构为未见报道的新颖原型，同时候选物呈现出完整的维度分布(8 个零维、7 个一维和 3 个二维电子化合物)。上述结果不仅凸显了矿物体系在电子化合物研究中的丰富潜力，更证明了本方法具备识别多维度电子化合物的普适性。

综上所述，本工作建立的模式筛选方法为从矿物结构中发现电子化合物提供了一条有效途径，所发现的多种新型结构原型为后续实验探索与性能研究奠定了重要基础。本工作构建的模式筛选方法为系统性发掘其他新型功能材料提供了有益的参考。

参考文献:

[1] WALSH A, SCANLON D O. Electron excess in alkaline earth sub-nitrides: 2D electron gas or 3D electride?[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(22): 3525–3528.

[2] DYE J L, DEBACKER M G. Physical and chemical properties of alkalides and electrides[J]. Annu Rev Phys Chem, 1987, 38: 271–299.

[3] TODA Y, YANAGI H, IKENAGA E, et al. ChemInform abstract: Work function of a room-temperature, stable electride $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^{-})_4$[J]. ChemInform, 2008, 39(5): chin.200805023.

[4] MATSUISHI S, TODA Y, MIYAKAWA M, et al. High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^{-})$[J]. Science, 2003, 301(5633): 626–629.

[5] YANAGI H, KIM K B, KOIZUMI I, et al. Low threshold voltage and carrier injection properties of inverted organic light-emitting diodes with $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^{-})$ cathode and $Cu_{2-x}Se$ anode[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(42): 18379–18384.

[6] KITANO M, INOUE Y, YAMAZAKI Y, et al. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store[J]. Nat Chem, 2012, 4(11): 934–940.

[7] TODA Y, HIRAYAMA H, KUGANATHAN N, et al. Activation and splitting of carbon dioxide on the surface of an inorganic electride material[J]. Nat Commun, 2013, 4: 2378.

[8] KITANO M, KANBARA S, INOUE Y, et al. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis[J]. Nat Commun, 2015, 6: 6731.

[9] 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]. J Phys Chem C, 2015, 119(21): 11725–11731.

[10] DYE J L. Electrides: Ionic salts with electrons as the anions[J]. Science, 1990, 247(4943): 663–668.

[11] LEE K, KIM S W, TODA Y, et al. Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer[J]. Nature, 2013, 494(7437): 336–340.

[12] ZHANG X, XIAO Z W, LEI H C, et al. Two-dimensional transition-metal electride Y_2C[J]. Chem Mater, 2014, 26(22): 6638–6643.

[13] ZHANG Y Q, XIAO Z W, KAMIYA T, et al. Electron confinement in channel spaces for one-dimensional electride[J]. J Phys Chem Lett, 2015, 6(24): 4966–4971.
[14] LU Y F, LI J, TADA T, et al. Water durable electride Y_5Si_3: Electronic structure and catalytic activity for ammonia synthesis[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(12): 3970–3973.
[15] DEPMEIER W. The sodalite family – a simple but versatile framework structure[J]. Rev Mineral Geochem, 2005, 57(1): 203–240.
[16] 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]. Adv Mater, 2004, 16(8): 685–689.
[17] TSAI M C, SHIP U, BASSIGNANA I C, et al. A vibrational spectroscopy study on the interaction of N_2 with clean and K-promoted Fe(111) surfaces: π-bonded dinitrogen as precursor for dissociation[J]. Surf Sci, 1985, 155(2–3): 387–399.
[18] RECKEWEG O, DISALVO F J. Alkaline earth metal nitride compounds with the composition M_2NX (M=Ca, Sr, Ba; X=□, H, Cl or Br)[J]. Solid State Sci, 2002, 4(5): 575–584.
[19] VAJENINE G V, GRZECHNIK A, SYASSEN K, et al. Interplay of metallic and ionic bonding in layered subnitrides AE_2N (AE = Ca, Sr, or Ba) under high pressure[J]. Comptes Rendus Chim, 2005, 8(11–12): 1897–1905.
[20] BERGERHOFF G, HUNDT R, SIEVERS R, et al. The inorganic crystal structure data base[J]. J Chem Inf Comput Sci, 1983, 23(2): 66–69.
[21] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. APL Mater, 2013, 1: 011002.
[22] INOSHITA T, JEONG S, HAMADA N, et al. Exploration for two-dimensional electrides *via* database screening and *Ab Initio* calculation[J]. Phys Rev X, 2014, 4(3): 031023.
[23] BURTON L A, RICCI F, CHEN W, et al. High-throughput identification of electrides from all known inorganic materials[J]. Chem Mater, 2018, 30(21): 7521–7526.
[24] ZHOU J, SHEN L, YANG M, et al. Discovery of hidden classes of layered electrides by extensive high-throughput material screening[J]. Chem Mater, 2019, 31(6): 1860–1868.
[25] ZHU Q, FROLOV T, CHOUDHARY K. Computational discovery of inorganic electrides from an automated screening[J]. Matter, 2019, 1(5): 1293–1303.
[26] MING W M, YOON M, DU M H, et al. First-principles prediction of thermodynamically stable two-dimensional electrides[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(47): 15336–15344.
[27] WANG J J, HANZAWA K, HIRAMATSU H, et al. Exploration of stable strontium phosphide-based electrides: Theoretical structure prediction and experimental validation[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(44): 15668–15680.
[28] ZHANG Y W, WANG H, WANG Y C, et al. Computer-assisted inverse design of inorganic electrides[J]. Phys Rev X, 2017, 7: 011017.
[29] TSUJI Y, DASARI P L V K, ELATRESH S F, et al. Structural diversity and electron confinement in Li_4N: Potential for 0-D, 2-D, and 3-D electrides[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(42): 14108–14120.
[30] DOWNS R T, HALL-WALLACE M. The American Mineralogist crystal structure database[J]. Am Min, 2003, 88(1): 247–250. https://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php
[31] ONG S P, RICHARDS W D, JAIN A, et al. Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source Python library for materials analysis[J]. Comput Mater Sci, 2013, 68: 314–319.
[32] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput Mater Sci, 1996, 6(1): 15–50.
[33] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186.
[34] PERDEW J, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.
[35] CURTAROLO S, SETYAWAN W, HART G L W, et al. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery[J]. Comput Mater Sci, 2012, 58: 218–226.
[36] CURTAROLO S, SETYAWAN W, WANG S D, et al. AFLOWLIB.ORG: A distributed materials properties repository from high-throughput *ab initio* calculations[J]. Comput Mater Sci, 2012, 58: 227–235.

Pattern Screening and Discovery of New Inorganic Electride Materials in Mineral Databases

YUAN Xiaoze[1,2], *ZHOU Yuwei*[1,2], *ZHANG Xiangyu*[1], *WEN Xiaodong*[1]
(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. Synfuels China Technology Co. Ltd., Beijing 101400, China)

Extended Abstract

Introduction Inorganic electrides, characterized by localized electrons acting as anions within the cationic lattice framework, represent a unique and emerging class of materials with significant potential for applications in electrode materials, electronics, catalysis, and beyond. Despite their promise, the discovery of new electrides, especially those with complex structures, remains a formidable challenge. Current computational approaches, which predominantly employ "direct" strategies to screen for ideal electrides, often fail to identify promising candidates that could be derived from stable precursor compounds through anion removal. Recognizing that an electride is fundamentally a reduced derivative of its electron-saturated precursor, we introduce an innovative "indirect" screening strategy. This novel approach centers on identifying potential precursor materials that can be transformed into electrides, rather than directly searching for the final electride structures themselves. Consequently, this work endeavors to unlock the vast, yet underexplored, potential of mineral databases as a treasure trove for such precursor systems and to establish a robust,

generalizable methodology for their efficient identification and discovery.

Methods We proposed a comprehensive four-stage screening workflow, leveraging the American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) to systematically identify potential electride precursors. The initial phase involved the pre-processing of 20 488 mineral structures to standardize the dataset, ensuring uniformity and consistency. Subsequently, a preliminary screening stage was implemented, imposing constraints on compositional complexity, unit cell size, and explicitly excluding specific systems such as carbonates and metal oxides to narrow down the candidate pool. The cornerstone of our approach was the pattern screening stage, which utilized a novel topological descriptor. This descriptor was specifically engineered to identify local coordination environments where a removable anion (X = O, F, Cl, Br, I) is coordinated by 4 to 6 identical metal cations (the XM_n motif). This stage effectively filtered out structures that did not meet the predefined criteria for potential electride formation. In the final stage, the candidate structures identified through pattern screening were subjected to a rigorous fine screening process based on density functional theory (DFT). This involved structural optimization of both the precursor compounds and their corresponding anion-removed derivatives. Following optimization, electronic structure calculations were performed to assess the band gap transition and the spatial localization of electrons using the electron localization function (ELF). Specific thresholds were applied to identify the most promising electride precursors from this refined pool of candidates.

Results and discussion The proposed four-stage screening strategy demonstrated remarkable efficiency, successfully narrowing down from an initial dataset of 20 488 mineral structures to a final selection of 18 high-potential electride precursors. DFT calculations provided conclusive electronic evidence for their electride character: all identified precursors were wide-gap insulators (band gap > 2.0 eV), and upon removal of the central anion (X = O, F, Cl, Br, I), all underwent a characteristic electronic transition. This transition is characterized by the formation of new in-gap states at the Fermi level following anion removal. Specifically, 13 systems transitioned to metallic states, while 5 became narrow-gap semiconductors (< 0.5 eV). ELF analysis unambiguously confirmed the spatial localization of the resulting excess electrons within the anion vacancy sites. The effectiveness of our strategy was further validated by the identification of experimentally known sodalite- and apatite-type electrides among the candidates. Beyond merely validating the method, the discovery of 7 previously unreported structural prototypes underscores the strategy's power for novel discovery. This outcome not only highlights the rich diversity of electride precursors within mineral databases but also demonstrates the generalizability of our topological descriptor for identifying the essential chemical motif required for electride formation.

Conclusions In conclusion, we have successfully established a robust and innovative screening strategy that is based on an indirect approach. This strategy has proven to be highly effective in identifying 18 high-potential inorganic electride precursors from an initial dataset of 20 488 mineral structures. The indirect strategy’s success is underscored by its remarkable ability to not only reproduce known sodalite- and apatite-type electrides but also, more significantly, to uncover 7 previously unreported structural prototypes. The comprehensive spectrum of electron localization dimensionalities (0D, 1D, 2D) observed across the entire candidate pool further highlights the broad applicability and generalizability of our methodology. This work establishes mineral databases as a rich and valuable resource for the discovery of novel electrides. It also illustrates the power and potential of precursor-targeted screening in uncovering new materials. The generalizable framework presented here offers a versatile and powerful tool that can be extended to the systematic discovery of other functional materials based on specific local coordination patterns. The identified candidates provide a solid foundation for future experimental synthesis and in-depth investigation, paving the way for further advancements in the field of materials science.

Keywords inorganic electrides; precursor; topological pattern recognition; high-throughput screening; first-principle calculations