

# トピックス

## 単一原子の電気陰性度の決定

電気陰性度は化学において重要な基本的な物理量であり、1932年にポーリングによって初めて具体的な式が与えられた。二原子間の化学結合において、電子が等しく共有される場合は「共有結合」、片方の原子へ完全に電子が移行する場合は「イオン結合」となる。一般的に酸化物などの物質内部ではこの中間状態である「極性共有結合」を形成する。これまで主にガスの反応熱のデータをもとに、周期表の各元素に対して1つの電気陰性度の値が定められてきたが、これらは集団平均的な量であった。

東京大学の研究グループは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて固体表面上の原子一つひとつの電気陰性度を評価できることを発見した。まず、AFMによって探針のシリコン原子と表面の酸素原子の間に働く化学結合エネルギーを系統的に調べた (図)。ポーリングの式によって実験結果を解釈すると、形式的に共有性とイオン性エネルギーの寄与を分離できることがわかった。イオン性エネルギー

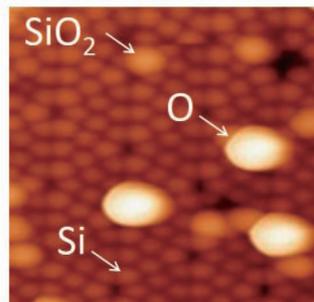
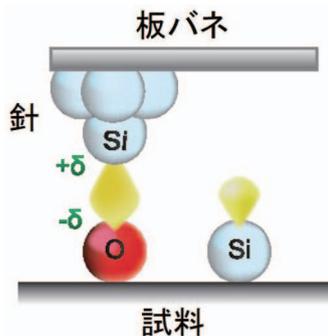
の項は二原子間の電気陰性度差と結び付けられているため、シリコンの電気陰性度を基準値として酸素の電気陰性度を決定することに成功した。同様に、本研究ではゲルマニウム、スズ、アルミニウムといった他の元素の電気陰性度も評価できた。

さらに、同一元素であっても、周囲の化学環境が異なる場合は、電気陰性度がどのように変化するかも検証した。その結果、未反応のシリコン原子に比べて、酸化後のシリコン原子の方が電気陰性度はより大きくなることが明らかとなった。遷移金属のセラミックスは触媒研究において重要な研究対象であり、表面上では同一の元素であっても原子サイトごとに異なる化学活性度を持つことが知られ

ている。今回の手法を応用できれば原子サイトごとの電気陰性度を評価でき、反応物に対してどのような電子のやり取りをするのかの予測が可能となる。今後、AFMによる電気陰性度測定が化学や材料化学の分野で大きく役立っていくことを期待する。

(東京大学大学院新領域創成科学研究科  
小野田 穰・杉本宜昭  
連絡先: 〒 277-8561 千葉県柏市柏の葉  
5-1-5, Email: jonoda@afm.ku-tokyo.ac.jp,  
ysugimoto@k.u-tokyo.ac.jp)  
URL <http://www.afm.ku-tokyo.ac.jp/>

[2017年6月7日]



## セラミックス種類からなる全固体Liイオン電池

九州大学の猪石 篤助教と岡田重人教授は、単一組成のセラミックスのみで充放電可能な全固体リチウムイオン電池 (単相全固体電池) を開発した。大気下でも安定で安全性信頼性に優れた不燃性蓄電池として、酸化物系全固体Liイオン電池は、実用化に向け多くの研究開発が進められているが、それ自身のバルクイオン伝導度の改善にも増して、正負電極と固体電解質間の界面抵抗低減が大きな課題であった。界面抵抗の最大の要因は、焼き付け過程における電極と固体電解質間の副反応物の生成にあり、これを防ぐ本質的な方法として、電極活物質と電解質を同一組成にできないかという発想から、正極、負極、固体電解質すべての機能を同一物質で実現可

能な組成 ( $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ) を NASICON (NA Super Ionic Conductor) 型セラミックス材料の中から見いだした。もともと頂点共有骨格からなるNASICON構造はイオン伝導に適した3次元Li拡散パスを有しており  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  等の固体電解質だけでなく、 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  等の正極材料や  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  等の負極材料が知られている。今回見いだした組成はこれらの組成をミックスし最適化したもので、固体電解質としてのLiイオン伝導機能に、正極および負極としての機能を付与するために、CrとTiの両レドックス中心を内包させ、この単一組成体に充電電圧を印加するだけで、単体で単相全固体電池として機能する。  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  (正極)、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  (負極) の酸化還元電位は、Li金属基準でそれぞれ4.8 V、2.5 Vであり、その電位差約2.3 Vが電池電圧として得られる。  $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  の焼成パレット両面に白金集電体として

白金を取り付けて電池とすることで、室温で  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の高電流密度でも可逆充放電を確認した。電気伝導度は室温で  $10^4 \text{ S}/\text{cm}$  に達するとともに、その活性化エネルギーは  $0.33 \text{ eV}$  ( $15^\circ\text{C}$  以下) と低いため、低温にしてもインピーダンスが上がりにくく、ほとんどの電解液が凝固する  $-40^\circ\text{C}$  でも電池動作可能である。単相全固体電池のコンセプトは、界面抵抗低減に有効であるばかりでなく、導電材料もバインダーもセパレータも不要な1物質1電池構成のため、全固体電池のプロセスコストの大幅な低減も期待できる。

(九州大学 猪石 篤・岡田重人 連絡先:  
〒 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1  
E-mail: inoishi@cm.kyushu-u.ac.jp,  
s-okada@cm.kyushu-u.ac.jp)

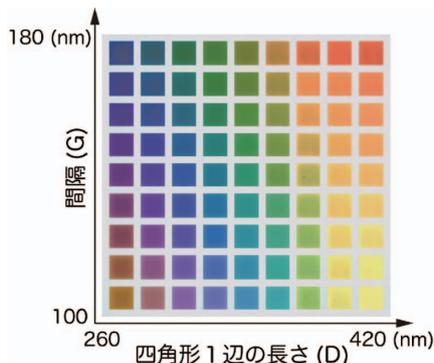
[2017年6月10日]

## アルミニウムのナノ構造で「色」を作る

理化学研究所の田中拓男主任研究員らの研究グループは、アルミニウムのナノ構造体で作った「メタマテリアル」で、可視光全域をカバーする「色」を作り出す技術を開発した。光の波長よりも小さいナノメートルサイズの構造体を大量に集積化して自然界の物質では実現できない光学特性を持たせた人工物質がメタマテリアルである。ヒトの目は捉える光の波長の違いによって色を区別するので、ナノ構造の大きさや形を変えることでメタマテリアルが吸収する光の波長を制御すれば、さまざまな色を作り出すことができる。

今回、研究グループは電子ビームリソグラフィ法と真空蒸着法を用いて、シリコン基板上に一辺  $260 \sim 420 \text{ nm}$ 、間隔  $100 \sim 180 \text{ nm}$  のアルミニウムの四角形パターンを集積化したメタマテリアルを作製した。そしてこのアルミニウム製のメタマテリアルに光を

照射すると、図に示すように赤色から紫色まで可視光全域をカバーするさまざまな色を作り出すことに成功した。さらに異なる色を出す構造を混ぜて配置すると、絵の具のように色が混ざり、黒色を作り出すことにも成功した。



有機物質である絵の具やインクは、強い光、高温、酸化などによってその色を除々に失うが、開発したメタマテリアルは安定な酸化皮膜を持つアルミニウムでできているので、ナノ構造が破壊されない限り、半永久的に退色することはない。また、インクなどの塗料と比較すると、はるかに薄くて軽いという特徴も有する。

これらの特徴を活かして、高解像度ディスプレイやカメラのカラーフィルター、光の散乱を避けたい光学機器の内壁、大型望遠鏡内の黒色塗装などの応用が期待できる。

(国立研究開発法人理化学研究所  
田中メタマテリアル研究室 主任研究員  
田中拓男 連絡先: 〒 351-0198 埼玉県和光市  
広沢 2-1 E-mail: t-tanaka@riken.jp)  
URL <http://metamaterials.riken.go.jp/tanaka/>

[2017年6月13日]