



## 特集記事・6

材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

# ヘテロ界面イオン物性のナノスケール制御： ナノイオニクスの新展開

Nano-scale Design of Ionics Properties at Hetero-interface Region: New Frontier of Nanoionics

山口 周  
Shu Yamaguchi

東京大学 大学院工学系研究科  
マテリアル工学専攻 教授

## 1 はじめに

酸化物をはじめとする様々な化合物材料は、ある特定の要求される機能を有する材料として用いられる場合が多く、他の物質と複合化したデバイスとなつてはじめて必要となる機能を提供することができる。筆者が専門とする分野は、固体中でありながらイオンが高速で移動できる固体電解質の科学と応用のための技術に関する固体イオニクス (Solid State Ionics)<sup>1)</sup> と呼ばれる分野であり、イオン伝導体を固体の電解質として用いる全固体型の一次および二次電池、固体酸化物型燃料電池等のエネルギー変換・貯蔵電気化学デバイスなどが具体的な応用としてあげられる。最近では抵抗変化型メモリー (ReRAM) や原子スイッチ<sup>2)</sup>、アトムトランジスタ、メモリスタなどのナノエレクトロニクスの分野においても、イオン移動を新機能デバイスに積極的に利用しようとする試みが多くなされるようになってきており、ナノスケールでのイオン移動現象、特にヘテロ界面におけるナノスペースでのイオン移動を利用するナノイオニクスデバイスへの展開が活発化している。

電池を例にとって、これらの固体電気化学デバイスにおけるヘテロ界面の重要性を考えてみる。アノード、カソード、ならびにこれらを隔てる電解質が最低限必要な構成要素であり、その間に2種類の異なる物質が構成するヘテロ接触界面が存在する。液体電解質の場合には、電極近傍の電解質中に電気二重層が形成されることがよく知られている。固体電解質の場合には、電気二重層は形成されない、あるいは無視できるものと考えられていた。一方で半導体のヘテロ界面で形成する Schottky 障壁の概念をもとにして、固体電解質中でのイオン移動による緩和現象を繰り入れた界面のイオン濃度変調、空間電荷層形成に関する理解が進んできた。このようなヘテロ界面、表面におけるイオン緩和現象によるイオン濃度の変調現象をナノイオニクス<sup>3-6)</sup> と呼び、これに基づいた様々

な界面における現象を新しい化学機能として利用することが大きなトピックスとなつてきている。本稿では、このナノイオニクス現象に基づいた界面現象の理解と、これを用いた新しい機能設計への挑戦についてまとめる。

## 2 酸化物ヘテロ界面： 電子緩和・イオン緩和と界面特性

ヘテロ界面の性質を理解する最も容易な方法は、金属/半導体ヘテロ接触界面における Schottky 障壁の形成過程と同様に、電荷移動を考える空間電荷モデルによるものである。Bredikhin<sup>7)</sup> のバンド図をもとにした空間電荷層形成の模式図を図1に示す。金属とn型半導体のヘテロ接触界面では、図1 (a) に示すように金属と半導体の仕事関数の大きさの違いにより、電荷移動が生じてバンドが屈曲する。ここでは金属の仕事関数が大きく、n型半導体から電子の移動が生じて空乏層が形成される場合を示している。一方、イオン移動が

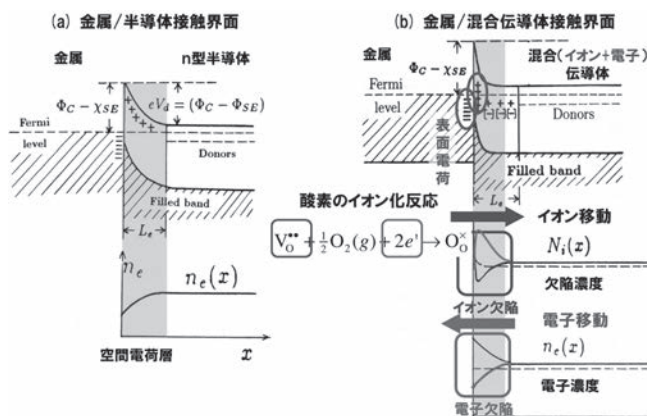
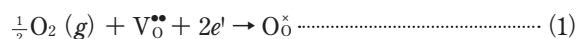


図1 (a) 金属/半導体ヘテロ接触界面、および(b) 金属/{イオン+電子}混合伝導体のヘテロ接触界面における空間電荷層形成の模式図 (Bredikhin<sup>7)</sup> らの結果をもとにして描いた模式図)。実曲線は接触後短時間、点曲線は定常状態。

可能な固体電解質あるいはイオンと電子（またはホール）の混合伝導体（両者をまとめてここではイオン伝導性酸化物と総称する）が同様の条件で接触した場合には、図1 (b) に示すように空間電荷層による内部電位によってイオンが再分布する。すなわちイオン濃度（一般的にはイオン欠陥濃度）の変調も生じることになる。イオン緩和によるこの空間電荷層の形成には、1種類の移動イオンが関与するSchottky型の緩和と複数種のイオンが緩和に関与するGouy-Chapman型の緩和過程に分類される。ヘテロ界面におけるイオン欠陥濃度の変調は、液体電解質における電気二重層と同様のものと考えて良い。

この電子性欠陥（電子とホール）とイオン欠陥の濃度変調が生じた界面（表面）層領域の濃度プロファイルはバンド屈曲に基づいた欠陥濃度の再配列によるものであり、静的平衡状態ではイオン欠陥、電子欠陥ともにバルクと表面の電気化学ポテンシャルは等しい状態にあり、ナノサイズ効果が現れる場合を除くと、静的な条件での異常現象は期待されない。しかしながら、イオンや電子（ホール）移動が生じる動的過程においては、これらの欠陥の数密度に依存する現象に大きな影響を与える。イオン欠陥濃度変調が直接影響する現象としては、イオン欠陥濃度がキャリア密度を決定するイオン伝導性の変調がある。これを見事に実験的に示したものがSataら<sup>8)</sup>によるCaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>人工多層膜における高い界面イオン伝導性発現である。人工多層膜の層間厚さを減少させていくと、イオン伝導の活性化エネルギーはほとんど変化せずにイオン伝導度のみ3桁にわたって増大する。これは空間電荷層の緩和長さ（デバイ長）より層間隔が短くなったために、イオン欠陥の濃縮された高キャリア密度層が形成されるためと説明される。これは従来からLiang効果<sup>9)</sup>として知られていた、絶縁体とイオン伝導性材料のコンポジットで観察されるヘテロ界面に沿った高イオン伝導性発現と同じものである。また、10nm程度のナノ粒子径のCeO<sub>2</sub>多結晶焼結体で観察された高い界面電子伝導性<sup>10)</sup>なども、空間電荷層モデルにより説明することができる。

ヘテロ界面現象は、酸化物と気相との表面においても重要な役割を果たすと考えられる。このイオン欠陥を反応サイトとする電気化学反応（半電池反応）である、酸素分子が還元されて酸化物中に酸化物イオンとして溶解する(1)式の反応速度が反応サイト数に依存する反応律速である場合、結果としてこの表面層における欠陥濃度変調の影響を強く受けた動的（速度論的）特性が現れる。



なお、本稿ではKröger-Vinkの表記法<sup>11,12)</sup>を用いて、電子欠陥とイオン欠陥の欠陥化学反応を表記する。

気相と接する固体表面では、化学吸着反応による化学終端が生じるとともに、表面電荷とそれに伴う空間電荷層が生成する。多くの場合、イオン欠陥あるいは電子欠陥の空乏層が生成するために、表面が不活性化すると考えられる。金属/半導体のシャープで不連続な組成界面とナノイオニクス界面の相違の一つは、イオン性キャリアによる緩和により、空間電荷層の厚さ（デバイ長）が短くなっていることであり、これによって空間電荷層よりも表面電荷に伴う双極子形成と見なせる場合がある。この表面電荷により表面吸着特性が大きな影響を受けると考えられる。同種物質からなる粒界を越えていくイオン移動についても、二重Schottky型の空間電荷層モデルにより、粒界抵抗の基本特性が解明されつつある<sup>13)</sup>。一方、粒界に沿ったイオン伝導については未整理の部分が多く存在する。

このようなヘテロ界面の化学機能の発現機構を基本メカニズムとし、同種あるいは異種物質により構成される界面が本質的に持っているナノスケール特性を巨視的機能性として利用する、あるいは表面/界面で失われている優れたバルク特性を発現するという新しい概念が生まれる。すなわちナノスケールでのイオン移動によって生じるイオン欠陥の緩和現象による直接あるいは間接的な界面現象を、マクロな機能や現象として実現することがナノイオニクスの本質であるといえる。この概念は、ナノエレクトロニクスの世界において広く用いられてきたものであり、「界面工学」を基盤として、様々な界面におけるキャリア移動の変調がスイッチングや非線形抵抗、界面容量としてデバイスに応用されてきた。

最近の研究により、静的なイオン性キャリア空乏層の形成だけでなく、界面領域における組成分布が動的に緩和（分極）することもわかってきた。この意味は重大であり、界面に電圧印加した場合には、印加電圧によるイオン移動が引き起こす電極近傍の組成変化によって分極が生じ、電極界面でのフェルミ準位変調（酸化・還元）によるキャリア変調が生じる<sup>14)</sup>。半導体では界面付近における物質の組成やドーパントはあらかじめ規定された静的プロファイルとして固定された状況にあるのに対し、イオン伝導体においてはイオン（あるいはイオン欠陥）移動によってキャリア密度とそのプロファイルが動的に変化するため、イオン性および電子性キャリアが相関して相互に変調する。これを利用するナノイオニクスと融合した新しいナノエレクトロニクスデバイスが提案されている<sup>2,15)</sup>。

現在の半導体技術の発展に伴い実現した、いわゆるトップダウン型のナノスケールでの加工技術やイオンマニピュレーション・計測技術に加えて、近年飛躍的に発展している自己組織化などを利用するボトムアップ型の技術を利用することにより、これまでに実現したことがない新規なヘテロ界面の

創製による新しいナノイオニクスデバイスの作製も可能になってきている。またナノスケールにおけるイオン移動と酸化還元反応を利用した新しいナノ加工デバイスも提案されている<sup>16)</sup>。

組成変動を伴うキャリア変調を理解・機能設計するためには、イオン伝導体やイオン電子（ホール）伝導体の界面電子構造を基本とする現代的描像を導入する必要がある、ナノイオニクスという新しい概念の確立と新しい機能性の開拓が研究の大きな潮流となっており、この新しい概念が可能にする様々な夢の技術の実現に期待がかかっている。

### 3 ナノイオニクス現象の 新概念および新しい応用

ナノイオニクス現象は、①多くの場合その効果は界面の安定化、あるいは緩和現象によって特性劣化（負のナノイオニクス効果）として現れる場合が多く（図2 (a)）、優勢キャリア欠乏層の形成による不活性化が原因であるが、②外部修飾・界面層がナノサイズ効果を示す場合には正のナノイオニクス効果が現れる（図2 (b)）、とまとめられる。いずれの場合も、ナノイオニクス現象発現には、高密度の界面領域が存在し、大きなキャリア変調が界面近傍で生じることと、速いイオン緩和を実現する高イオン移動度（あるいは高イオン伝導度）を有することが必要である。また実験結果から見ると、高い電荷密度を有する $H^+$ や $Li^+$ イオンにおいて強いイオン空乏

層の存在が示唆されており、イオンの静電ポテンシャルと移動度がイオンによる空間電荷層形成に強く影響を及ぼしているように思われる。このヘテロ界面層の特性を支配する要因としては、これまで述べてきた空間電荷モデルを含めて、以下の可能性が示唆される。

- ①空間電荷層形成、ナノ外部修飾層形成、および修飾層からのキャリア注入
- ②界面張力効果
- ③電気化学的分極効果

#### 3.1 空間電荷・電荷移動・化学修飾による電気輸送特性の エンハンスメント

ヘテロ界面におけるイオン欠陥濃度の変調に伴うイオン伝導度のエンハンスメント効果は、ナノサイズ効果によるエンハンスメントが存在する場合に限定的に現れる。 $CaF_2/BaF_2$ 多層膜<sup>8)</sup>の場合には、高イオン移動度でキャリア密度が小さい物質にキャリア変調によるイオン欠陥導入が起こったために生じたものと考えられる。類似の例を松田らによるWPA (phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )) +  $AHSO_4$  (A: Cs, K,  $NH_4$ ) コンポジット電解質における高いプロトン伝導性発現に見ることができる<sup>17)</sup>。図3に示すように、この例では粒径 $1\mu m$ 程度のWPAの酸化物イオンと硫酸水素錯イオンが水素結合を生成し、その表面層のネットワークを通じて高速にイオン移動が起こる。イオン伝導度とコンポジット組成の関係

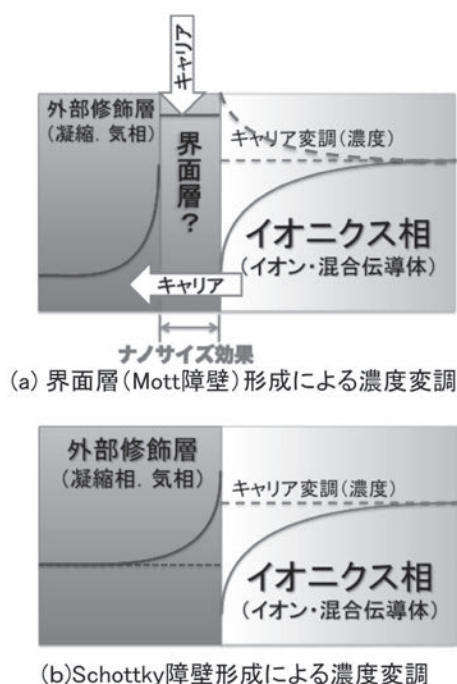
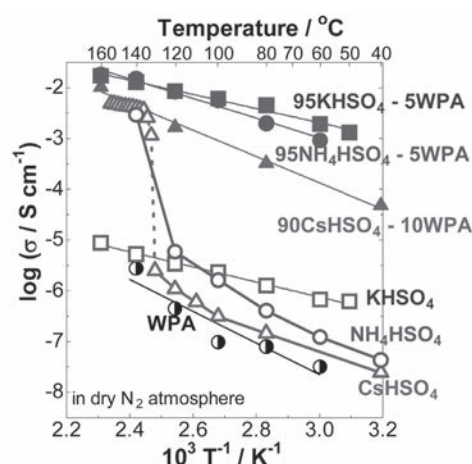
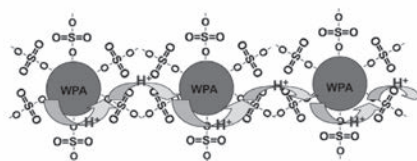


図2 イオニクス相(イオン伝導相)と外部修飾層のキャリア変調の模式図  
(a) Mott障壁(化学バリア相とも呼ばれる固定容量型の障壁層)の場合と(b)空間電荷層形成によるSchottky障壁(可変容量型障壁層)の場合の界面のキャリア濃度プロファイルの模式図



(a) WPA+ $AHSO_4$ コンポジットの全イオン伝導度



(b)提案された水素結合ネットワークによる伝導機構

図3 WPA +  $AHSO_4$ における高 $H^+$ イオン伝導の発現



は、平均媒質モデル<sup>18)</sup>で表現することが可能で、最大伝導度は $\text{AHSO}_4$ 濃度が約95mol%で得られる。 $\text{AHSO}_4$ 相は、もともと高温で超弾性相転移により超プロトン伝導相に相転移することが知られているが、これとは無関係に高いプロトン伝導性を実現している。この系のプロトン伝導度は $^1\text{H-NMR}$ の化学シフトから推定される水素結合の距離によって整理することができる。これは水素結合によりプロトンの解離性が向上し、実効的なキャリア密度と移動度の上昇が同時に影響したためと考えることができる。

一方、数nm程度の粒径を有するGDC (Gd-Doped Ceria) や $\text{ZrO}_2$ 、YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) などの酸化物粉末を合成し、数GPa程度の超高压でプレスすると高温の焼結や粒成長を経ない“ナノ粒子セラミックス体”を合成できる(図4)<sup>19,20)</sup>。酸化物ナノ粒子は不安定面に存在する極性表面を解消するために水和してOH終端し、固体塩基性を示す。この水酸基と水素結合した水分子層上に階層的に多量の分子水を保つことができると考えられている。高温では酸化物イオン伝導が優勢となるが、低温では水和して表面終端プロトンおよび水分子からなる弱結合“粒界”ネットワークの水チャンネルを介してプロトン伝導が起こる。一種の無機Nafionともいべき構造が形成されており、高いプロトン伝導が生じる。このとき水分子層は平均で2~3分子層程度の厚さと推定されている。まさに前述のWPA +  $\text{AHSO}_4$  コンボジットと同様に、水素結合によるプロトン解離性の向上とナノス

ケールの外部修飾層によるイオン伝導ネットワークを利用したものである。スパークプラズマ焼結したSDC (Sm-Doped Ceria) やYSZナノ粒子焼結体でも同様に低温でプロトン伝導性が見いだされており<sup>21)</sup>、高密度に界面層を有する物質における新しいイオン伝導特性として注目を集めている。

図5 (a) に絶縁性酸化物上にPLDにより形成したイオン伝導体薄膜におけるイオン伝導度の膜厚依存性を示す<sup>22,23)</sup>。装置や作製条件、移動イオン種に依らず、膜厚100~1000nm付近からイオン伝導度の上昇が始まり、50~100nm前後で伝導度がピークを示した後、ゆっくりと減少し始める。伝導度が極大となる膜厚は空間電荷層のデバイ長よりもはるかに長く、また、このとき見かけの活性化エネルギーの最小が観察されている。界面近傍に形成された層とバルクとの中間的領域に高コンダクタンス層が存在すると考えるのが妥当であり、成膜時に導入された欠陥や構造変調に原因を求めるモデルや力学的緩和によるものとする説がある。湯上らによるPLD薄膜の詳細なTEM観察によれば、基板近傍には多くの積層欠陥や転位が観察され、結晶成長時に導入された欠陥・不整がこのイオン伝導のエンハンスメント効果に関係している可能性が高い<sup>24)</sup>。ヘテロ界面におけるイオン伝導度のエンハンスメント効果を図5 (b) にまとめているが、バルク厚膜に対する最大伝導度の関係は緩和距離にかかわらず最大でも100倍程度であり、1000から10000倍に向上する $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 系多層膜はむしろ例外的であることがわかる。

### 3.2 「負」のナノイオニクス現象

負のナノイオニクス現象は多くの系で発見されている。最も顕著な例が、プロトン伝導体に貴金属微粒子を微量分散させた複合材料におけるイオン伝導の低下(消失)現象である。松本らはプロトン伝導体である $\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$  (SZO) 等に約1.5vol%以上のナノPt粒子を微分散させると、急激にプロトン伝導およびホール伝導が失われ、3桁以上にわたって伝導度が低下することを見いだした(図6 (a))<sup>25)</sup>。この現象は、同量の粗粒Ptを分散させた場合には観察されない。イオン伝導体のヘテロ接触界面近傍に負に帯電した空間電荷層が形成されたために $\text{H}^+$ と $\text{h}^+$ の空乏層が酸化物相中に形成され、これが白金ナノ粒子周辺の絶縁層シェルとしてイオン伝導とホール伝導とともにブロックする一種のパークレーション伝導が生じているというモデルが提案されている。

これを実証するために電子ビームホログラフィー (EB-H法) による内部電位の直接観察が丹司ら<sup>26)</sup>により試みられ、再生位相像から求めたPt/SZO界面の内部電位分布は、予想したとおりにSZOでは下側に屈曲し、空間電荷層中では正電荷を有する $\text{H}^+$ および $\text{h}^+$ は空乏層を形成しているものと推測される(図6 (b))。EB-H法で観察される試料を透過する高エネルギー

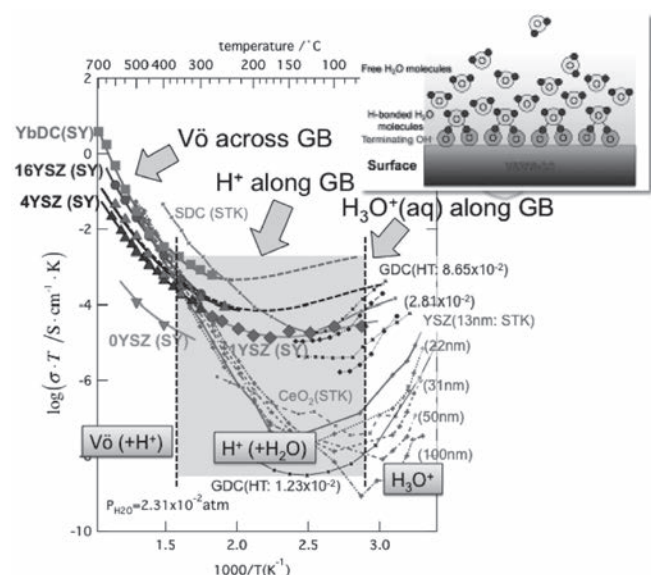


図4 YSZ及びGDCナノ粒子における $\text{H}^+$ イオン伝導の発現：右上挿入図は水和表面の構造(模式図：終端OH、終端OHと水素結合した水、自由水の3種類が存在すると推定)：図中の $\text{V}_\text{o}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ はそれぞれ優勢なキャリアを示し、それぞれバルク中の酸素空孔移動、“粒界”層に沿ったプロトンホッピング、水和“粒界”層に沿ったVehicle型伝導を指す。(YSZ(STK)<sup>21)</sup>、SDC(STK)<sup>21)</sup>、GDC(HT)<sup>20)</sup>)

ギ電子が“感じる”静電ポテンシャルと電気化学で定義される内部電位は必ずしも一致するものではなく、まだ不明な点も多いが、このようなバンド屈曲とイオン性キャリア空乏層形成の関係ははじめて観察されたものと言える。

全固体Li二次電池は高安全性や高密度化を実現する新しい二次電池の可能性を開くものと期待されているが、大きな問題は電解質とカソードの界面に生じる高抵抗層と容量低下である。高田ら<sup>27)</sup>は、硫化物電解質/酸化物カソード界面の高抵抗の原因を、電解質に形成されたLi空乏層によるものと推定し、中間バッファ層を設けることにより、この現象を回避することが可能であることを示した(図7)。Li珪酸塩系電解質を用いた全酸化物電池<sup>28)</sup>、LiPON系電解質を用いた系<sup>29)</sup>においても類似の高抵抗層の存在とバッファ層の挿入による特性改善が報告されている。Li珪酸塩系のLiイオン伝導のバッファ層添加効果については山田らによる研究があり、

バッファ層と電解質中のLi<sup>+</sup>活量の相違によって、電解質側にLiイオン空孔注入層(空間電荷層)が形成されるというモデルが提案されている<sup>30)</sup>。これは有機トランジスタにおける電極からのキャリア注入と類似のヘテロ界面効果と考えることも可能であり、イオンキャリア生成の新しい概念といえる。これらのバッファ層を導入して高Li<sup>+</sup>伝導を実現した場合のイオン伝導の活性化エネルギーは物質系にかかわらずほぼ0.6eVと不思議な一致を示している。これはOH結合と同様にO<sup>2-</sup>-Li<sup>+</sup>の結合の強さに関係していると考えられ、その解明が待たれる。

このように固体酸化物からなるヘテロ界面においては、キャリア空乏層の形成などによる劣化現象が支配的で、電気化学的界面インピーダンスなどとして観察されている場合が多いと考えられる。固体表面上での気相化学種の反応性についても、バルク特性から予想される性能がほとんど現れてい

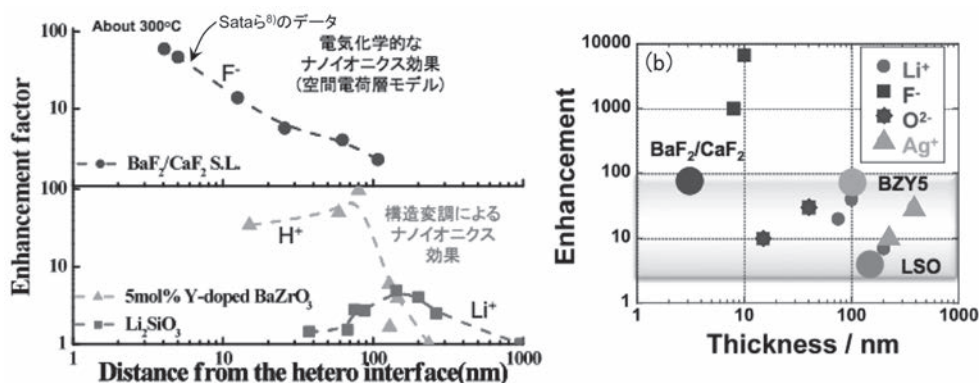


図5 薄膜化によるイオン伝導度のエンハンスメント効果  
(a) 薄膜面内伝導度/バルク伝導度の膜厚依存性  
(b) エンハンスメント効果とイオン伝導度の最大値を示す膜厚の関係  
(BZY5: BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>, LSO: アモルファスLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)

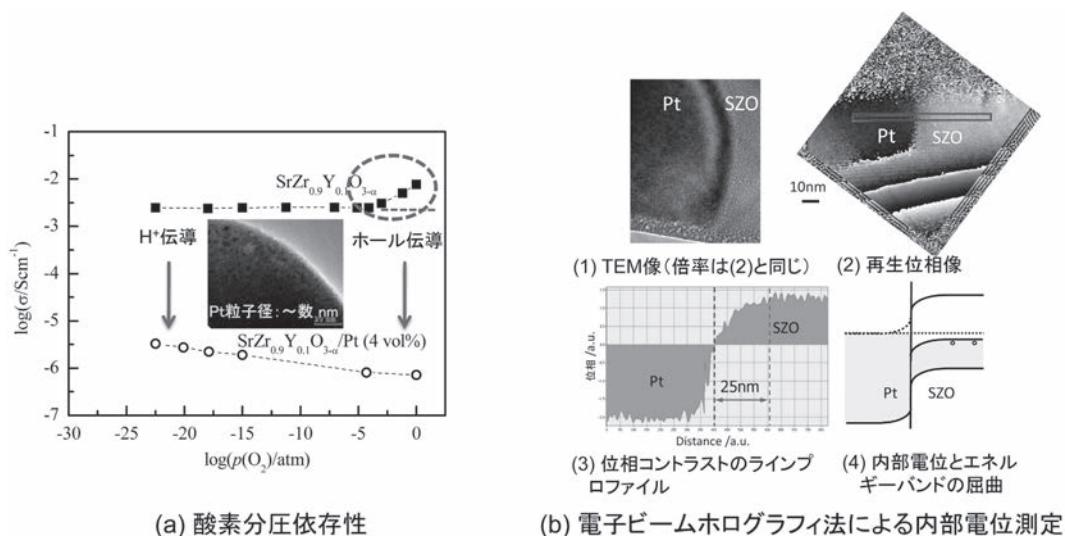


図6 Ptを微分散したプロトン伝導体SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>のイオン伝導度とその機構

ない可能性があり、性能劣化の原因としての「負のナノイオニクス効果」の理解は、劣化現象を防ぐ新しい機能設計の可能性を示すと共に、これを逆転することによる「正のナノイオニクス効果」を、わずかな外部修飾層により高いエンハンスメント効果として実現できる可能性があり、これからの系統的な取り組みに期待がかかる。

### 3.3 ナノスケールの応力効果と動的分極現象

空間電荷モデルでは、イオンの移動度は変化せずにキャリア濃度だけが変調されるために、活性化エネルギーの変化を伴わずに単純にイオン伝導度が増大すると理解されてきたが、最近では何らかの移動度の変調を考慮に入れる必要があるという結果が報告されている<sup>31)</sup>。ヘテロ界面では力学緩和と空間電荷による緩和が生じる可能性があり、古くから界面張力による局所応力効果の存在を示唆する結果が報告されている。

水崎ら<sup>32)</sup>は電子（ホール）伝導性酸化物および酸化物イオン伝導体（YSZ）の全伝導度の一軸応力依存性を測定し、応力負荷に直ちに応答する移動度の変化と、遅れて起こるキャリア変調の2種類の応力効果を見いだした（図8）。後者は、YSZのように化学ドーピング（不純物）によって酸素欠陥濃度が規定されている外因性領域にある酸化物では見られないが、内因性欠陥として酸素不定比性が体積変化を伴う酸素分圧依存性を示す物質系では顕著に表れる。応力により酸素不定比性が変化し、酸素欠陥を補償している電子性キャリア密度の変調が原因であり、酸素不定比性に及ぼす応力の二

次的効果といえるものである。

山田ら<sup>33)</sup>は、異なる方位で切り出した単結晶YSZ表面上にエピタキシャル成長させた $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ 膜を用いて、応力効果の直接観察を行った（図9）。 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ は格子間酸素が主な欠陥であり、Niの酸化状態の深さ方向分布がEXAFSにより調べられ、圧縮応力下では低酸化状態が界面付近に存在するが、膜内部に向かって急速に解消されること、逆に引っ張り応力下では界面付近がより酸化側にあることなどを明らかにした。また、電極/気相表面の酸化状態の変化についてその場分極測定を行い、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ （LSC）上での酸素還元反応が律速過程であるという従来の電気化学測定による推定が正しいことを実証した。

川田らは、カソード材料として良く知られているLSCが不純物相として存在する $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_4$ （ $\text{L}_2\text{SC}_4$ ）とヘテロ接触している界面では、1000倍にも及ぶ酸素交換反応のエンハンスメント効果が現れることを、SIMSを用いた同位体交換反応測定から見いだした<sup>34)</sup>。現時点でその原因は未解明であるが、構成するLSC、 $\text{L}_2\text{SC}_4$ ともにバンド伝導的であるために、空間電荷層によるモデルは成立しにくいと考えられ、上述の応力効果が支配的である可能性がある。いずれにしても古くから知られている界面の応力効果がこのヘテロ界面効果を説明する方法として見直されており、成分の化学ポテンシャル、界面張力（あるいは界面エネルギー）、静電ポテンシャルの相互

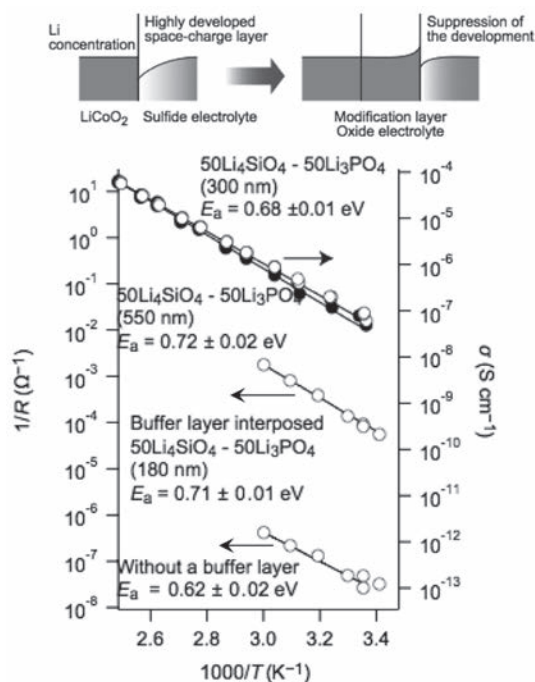


図7 Liイオン伝導体/カソード界面のイオン伝導度に及ぼすバッファ層の抵抗低減効果

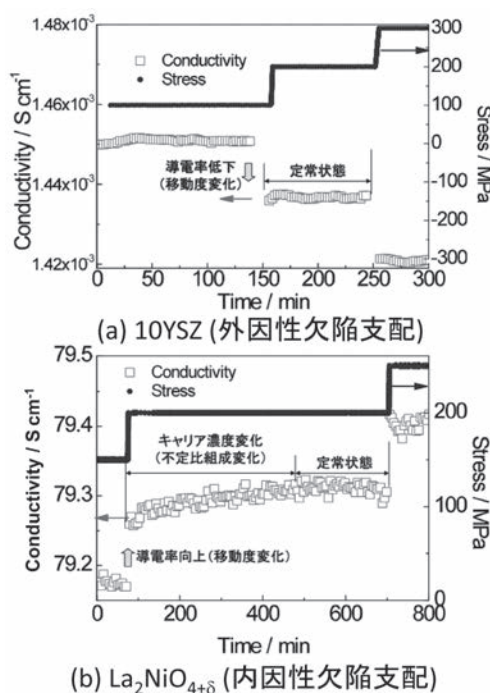


図8 電気伝導度の一軸応力依存性：  
(a) 10mol% Y-doped  $\text{ZrO}_2$  (外因性欠陥領域： $[\text{Y}'_{\text{Zr}}]=2[\text{V}_\text{O}]$ 、 $\text{O}^{2-}$ イオン伝導優勢)  
(b)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (内因性欠陥支配： $[\text{O}^\bullet]=p$ 、ホール伝導優勢)



の関係を整理する時期に来ているように思われる。

理想的な固体電解質では、電解質の濃度分極は存在しないと考えられてきたが、EB-H法やシンクロトロン放射光を利用した電子分光法の測定により、電解質中の遷移金属イオンの原子価が変化することや、フェルミ準位の変化による内殻準位の化学シフトが観察されている<sup>14)</sup>。また、EB-H法を用いた常温におけるGDCのその場分極では、電極近傍の分極による内部電位の屈曲が観察されている。

電解質は電子構造的には絶縁体と同じであり、広い禁制帯

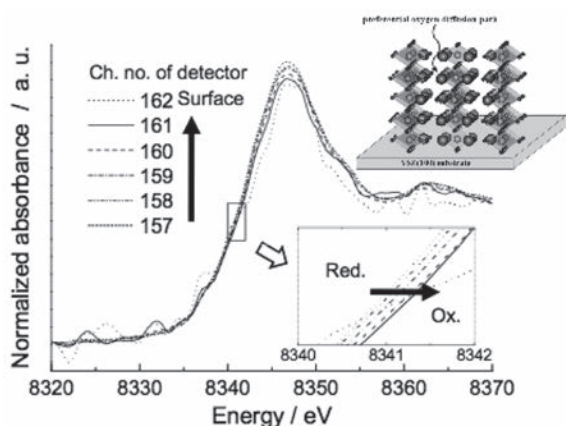


図9 単結晶YSZ基板上にエピタキシャル成長させたNd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>薄膜(20 nm)中のNiの酸化状態: 2次元検出器(チャンネル番号が大きいほうが表面)を用いたEXAFS測定によるNi-K吸収端の深さ方向分析の結果。(基板界面(圧縮応力)から表面に向かって応力解放と共に酸化していることを示している)

中にフェルミ準位が位置している。この電解質膜の両端に電圧を印加すると、正電圧(アノード)側の電極近傍では酸化によりフェルミ準位が価電子帯(VB)側に、負電圧(カソード)側では還元されて伝導帯(CB)側にシフトして、印加された電圧を電解質の分極により緩和する。すなわち組成変化がない半導体とは異なり、何らかのイオン移動が生じると、電解質は両電極付近で濃度分極して、CB/VBの勾配が緩和する。電子(ホール)/イオン混合伝導体も基本的には固体電解質と同じ描像であり、アノードとカソード近傍における酸化還元によりイオン欠陥濃度が動的に変調するために電子性キャリア生成/消滅が起こり、イオン移動によるトランジスタ動作が可能になる。この原理を利用したC-MOS動作可能なアトムトランジスタやイオン移動量によって抵抗が変化するメモリスト素子、ReRAMや原子スイッチが開発途上にある。図10<sup>35)</sup>に示したCu<sub>2</sub>S系混合伝導体を用いた二端子型原子スイッチでは、印加した電圧によってCu電極からのCuの酸化溶解とCu<sup>+</sup>イオンマイグレーションが起こり、マトリックスのフェルミ準位の上昇によりカソード側では還元・析出反応が起こって、金属Cuのナノフィラメントが成長・架橋する。現在は、半導体プロセスでのデバイス作製を目指して、酸化物を電解質薄膜とした酸化物系の原子スイッチ開発が進められている。その膜厚は20-100nm程度であり、ナノ固体電気化学に基づくプロセスの理解から新しい材料の化学機能開発の応用が期待される。その大きな力となるのが、最近急速に発展している計算材料科学の手法であり、新測定技術と

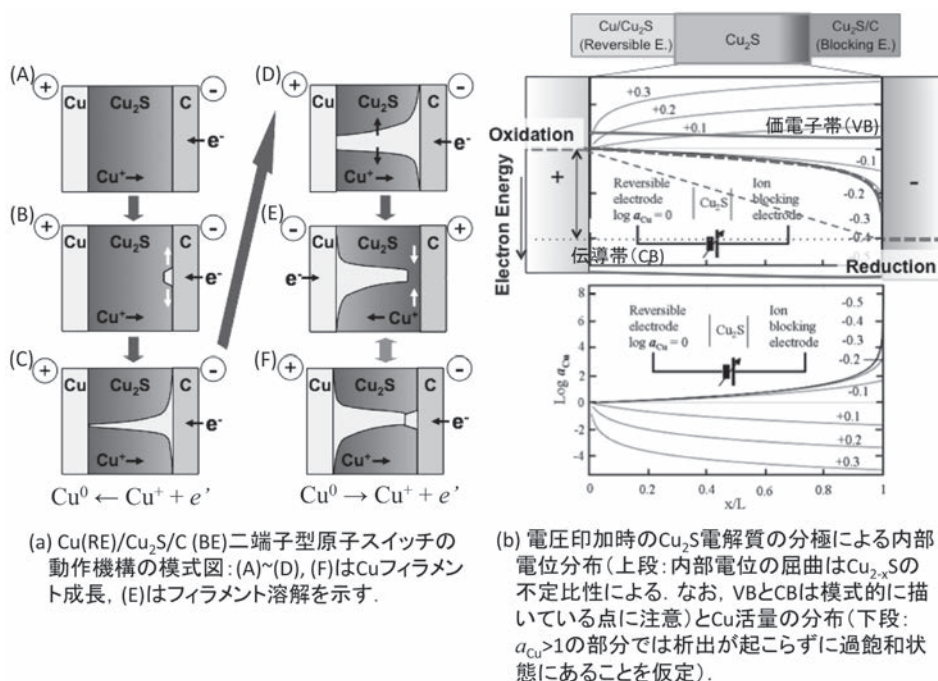


図10 Cu<sub>2</sub>Sを用いた二端子型原子スイッチの動作機構

あわせて新現象の解明に大きな力を発揮するものと期待している。

## 4 終わりに

これまで述べてきたナノイオニクスの基本的概念と現在進めている研究の具体的項目が達成されたときに、どのような「夢の技術」が生まれてくるだろうか。ナノイオニクス高速イオン伝導体を電解質として用い、高い電気化学反応活性を有するナノイオニクス型高反応活性電極を組み合わせた高性能な全ナノイオニクス型SOFCや超高エネルギー密度の全固体Li二次電池が実現する。薄膜型SOFC開発の競争は続いており、電解質の優勢キャリアが $H^+$ 、 $O^{2-}$ を問わず $1A/cm^2$ を超える高電流密度が実現されている。最小スケールの二次電池の実現が今後の興味ある挑戦であり、ナノエレクトロニクスデバイスと同様の高電界下における電解質の分極現象が鍵を握ると予想される。一方、反応選択性の高い電極を組み合わせ、RedOx対を構成すると、高い選択性を示す混成電位型電池が構成できるものと予想され、これによる複雑非平衡系の燃焼排ガス中の成分センサなどの実現が期待される。また、最新の加工技術により、マルチアレイ型の多成分同時測定センサや新しいデジタル神経網型化学センサ等も可能となるかもしれない。選択反応性電極による混成電位を利用して、RedOx反応場を選択的にナノ空間で分離した電気化学リアクタ（触媒）を構成することも提案されており、炭素超微粉末の酸化など、従来の方法では実現不可能な触媒機能の実現を目指した研究が進んでいる<sup>36)</sup>。

本稿では、ナノイオニクス研究の現状について概観してきた。バルクと異なるさまざまなヘテロ界面現象が正負のナノイオニクス効果として現れていることは疑いのない事実であるが、その詳細な特性や機構については、多くの現象についてまだ結論が出ていない段階にあり、今後の研究の発展に期待したい。

本稿で引用した大部分の結果は、著者が代表となって平成16年度から20年度に実施した文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア（略称：ナノイオニクス（領域番号：439）」の成果によるものであり、参画した多くの研究者による成果であることを記すと共にご協力に謝意を表したい。

### 参考文献

- 1) 笛木和雄, 工藤徹一: 固体アイオニクス, 講談社サイエンスフィク, (1986)
- 2) R.Waser and M.Aono: Nature Materials, 6 (2007), 833.
- 3) J.Maier: Physical Chemistry of Ionic Materials, John Wiley & Sons, Ltd., (2004)
- 4) J.Maier: Nature Materials, 4 (2005), 805.
- 5) A.L.Despotuli and V.I.Nikolaichic: Solid State Ionics, 60 (1993), 275.
- 6) 山口周: ナノイオニクスー最新技術とその展望ー, CMC出版, (2008), 1.
- 7) S.Bredikhin, T.Hattori and M.Ishigame: Phys.Rev., B50 (1994), 2444.
- 8) N.Sata, K.Eberman, K.Eberl and J.Maier: Nature, 408 (2000), 946.
- 9) C.C.Liang: J.Electrochem.Soc., 120 (1973), 1289.
- 10) Y.-M.Chiang, E.B.Lavik, I.Kosacki, H.L.Tuller and J.Y.Ying: J.Electroceram., 1 (1997), 7.
- 11) 斎藤安俊, 斎藤一弥編訳: 金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導, 内田老鶴圃, (1987)
- 12) 丸山俊夫: 固体電気化学 [実験法入門], 講談社サイエンスフィク, (2001), 57.
- 13) X.Guo and J.Maier: J.Electrochem.Soc., 148 (2001), E121.
- 14) T.Tsuchiya, Y.Oyama, S.Miyoshi and S.Yamaguchi: Appl.Phys.Express, 2 (2009), 055002.
- 15) 澤彰仁: 応用物理, 75 (2006), 1109.
- 16) K.Terabe, T.Nakayama, T.Hasegawa and M.Aono: J.Appl.Phys., 91 (2002), 2002.
- 17) A.Matsuda, Van H.Nguyen, Y.Daiko, H.Muto and M.Sakai: Solid State Ionics, 181 (2010), 180.
- 18) 河村純一: ナノイオニクスー最新技術とその展望ー, CMC出版, (2008), 80.
- 19) Y.Akao, S.Miyoshi, N.Kuwata, J.Kawamura, Y.Oyama, T.Yagi and S.Yamaguchi: Submitted to Phys.Chem.Chem.Phys.
- 20) H.Takamura and N.Takahashi: Solid State Ionics, 181 (2010), 100.
- 21) S.Kim, H.J.Avila-Paredes, S.Wang, C.-T.Chen, R.A.De Souza, M.Martin and Z.A.Munira: Phys.Chem.Chem.Phys., 11 (2009), 3035.
- 22) F.Iguchi, T.Yamada, N.Sata, T.Tsurui and H.Yugami: Solid State Ionics, 177 (2006), 2381.
- 23) Y.-W.Ju, H.Eto, T.Inagaki, S.Ida and T.Ishihara: J.Power Sources, 195 (2010), 6294.
- 24) 湯上浩雄: ナノイオニクスー最新技術とその展望ー, CMC出版, (2008), 71.
- 25) H.Matsumoto, Y.Furuya, S.Okada, T.Tanji and T.Ishihara: Electrochem.Solid-State Lett., 10 (2007), 11.



- 26) 丹司敬義：ナノイオニクスー最新技術とその展望ー，  
CMC出版，(2008)，32.
- 27) B.T.Hang, T.Ohnishi, M.Osada, X.Xu, K.Takada and  
T.Sasaki : J.Power Sources, 195 (2010) , 3323.
- 28) A.Sakuda, A.Hayashi and M.Tatsumisago : J.Power  
Sources, 195 (2010) , 599.
- 29) Y.Iriyama, T.Kako, C.Yada, T.Abe and Z.Ogumi : J.Power  
Sources, 146 (2005) , 745.
- 30) H.Yamada, I.Moriguchi and T.Kudo : Solid State Ionics,  
176 (2004) , 945.
- 31) E.Mutoro, C.Koutsodontis, B.Luerssen, S.Brosda,  
C.G.Vayenas and J.Janek : Appl.Cat.B, 100, (2010) , 328.
- 32) T.Izumi, R.Narumi, K.Sato, K.Suzuki, K.Yashiro,  
T.Hashida and J.Mizusaki : ECS Trans., 16 (2009) , 125.
- 33) A.Yamada, K.Saka, M.Uehara, S.Taminato, R.Kanno,  
F.Mauvy and C.Grenier : Electrochem.Comm., In Press,  
(2010)
- 34) M.Sase, F.Hermes, K.Yashiro, T.Otake, A.Kaimai,  
T.Kawada, J.Mizusaki, N.Sakai, K.Yamaji and  
H.Yokokawa : Proc.7th Euro SOFC Forum, U.Bossel  
Ed., Luzern, (2006) , B0666.
- 35) T.Sakamoto, H.Sunamura, H.Kawaura, T.Hasegawa,  
T.Nakayama and M.Aono : Appl.Phys.Lett., 82 (2003) ,  
3032.
- 36) K.Tsuneyama, Y.Sakamoto, K.Suzuki and T.Hibino :  
Appl.Cat.B, 100 (2010) , 205.

(2010年10月20日受付)