

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14301
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750239
 研究課題名（和文） 電気化学反応における成長界面のモデル化に基づく新奇デンドライト抑制法
 研究課題名（英文） Suppression of dendrite growth in electrochemical reactions based on modeling of growing interfaces
 研究代表者
 深見 一弘（FUKAMI KAZUHIRO）
 京都大学エネルギー理工学研究所・助教
 研究者番号：60452322

研究成果の概要（和文）：次世代二次電池用の金属負極開発を目的に充電時に発生するデンドライトの抑制について取り組んだ。多孔質電極を用いて金属電析を行うと、疎水性多孔質シリコンのときに金属電析が細孔内で著しく促進されることを見出した。統計力学を用いた理論解析により、細孔の孔壁が疎水性の場合に孔壁近傍の金属イオン濃度がバルクの溶液に比べて著しく上昇することを明らかにした。多孔質シリコンを電極とした場合、拡散律速の限界電流以上の電流密度であっても高い電流効率を維持したまま電析が進行し、平板電極に比べてデンドライト成長が著しく抑制されることが示された。

研究成果の概要（英文）： Suppression of dendrite growth in rechargeable batteries was studied. We have found that hydrophobic porous electrodes such as porous silicon lead to an extreme enhancement of electrodeposition within the porous structures. With an aid of the statistical-mechanical theory, it has been revealed that the surface concentration of metal ions was greatly enriched when the surface shows hydrophobic property. The growth of dendrites in electrodeposition was strongly suppressed when using porous silicon as a host matrix. This result originates from a high current efficiency even when applying a current density much higher than the limiting current.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

金属-空気電池はリチウムイオン電池を遥かに凌ぐ理論エネルギー密度が期待できることから、ポストリチウムイオン電池として、その二次電池化に注目が集まっている。金属-空気電池の二次電池化には、正極となる空気極の構造制御、空気極に担持する酸素還元触媒の開発、充電時に負極で発生するデンドライトの抑制などが必要である。正極に関わる研究は比較的多く検討されているものの、負極、特にデンドライト抑制に関わる研究は、近年著しく減少している。この減少の原因は、デンドライト抑制が TRY & ERROR による現象

論的研究であることが多く、デンドライト生成機構の数理的理解（モデル化）に基づいて抑制する戦略がとられていないためである。そのため実用化に供しうるデンドライト抑制がなされていないのが現状である。

デンドライトは自己組織的に形成する微細構造の一つであり、ポジティブフィードバックとネガティブフィードバックの二つの因子の反応拡散方程式を連立することでその成長ダイナミクスを記述することができる。反応拡散方程式は、反応項と物質移動項の足し合わせで記述される。添加剤などによるデンドライト抑制は反応項の制御に相

当し、金属の種類によって大きく変化しうる。一方、物質移動項の制御によるデンドライト抑制に関する研究は殆ど報告されていない。

2. 研究の目的

亜鉛-空気電池を想定し、亜鉛の電析でみられるデンドライト生成機構を非線形科学の観点から理解することを目指す。その知見をもとに、本研究期間内に新奇なデンドライト抑制手法を提案する。

デンドライトの成長ダイナミクスを反応拡散方程式で記述することを念頭に、物質移動項の制御によるデンドライト抑制に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究ではナノ細孔内に特有の物質移動を実験的に捉え、それを理論解析により実証すること、また実際の電池開発に有用な亜鉛の電析においてデンドライトを抑制できることを示す。

ナノ細孔電極にはシリコンの陽極酸化で形成する多孔質シリコンを用いた。溶媒と孔壁の親和性及び非線形性の影響を調べるために、プロピオール酸およびプロピオール酸メチルをシランカップリングにより多孔質シリコンに修飾したものを電極として用いた。白金の電析を行い、析出後の多孔質シリコン断面を SEM および EDX で分析した。析出挙動を水の精密な分子モデルを用いて、分子性液体の角度依存性積分方程式論により解析した。

一方、バルクの金属イオン濃度の影響を調べるためにバルク中に存在する白金錯イオンの濃度を 1 mM ずつ段階的に上昇させ、多孔質シリコン電極内における析出挙動を調べた。この結果も分子性液体の積分方程式論により解析を行った。

白金で得られた知見をもとに亜鉛の電析反応について検討した。多孔質シリコン電極内における亜鉛の析出挙動を SEM により分析した。また析出した亜鉛の電流効率を ICP 発光分光分析法により調べ、デンドライトの抑制について可能性を検討した。

4. 研究成果

多孔質シリコン電極にプロピオール酸およびプロピオール酸メチルを修飾し、孔壁の溶媒和特性が白金の電析挙動に与える影響を調べた。電析条件は一定としているにも関わらず、析出挙動に明確な差がみられた。より具体的には、親水性の場合は多孔質シリコンの最表面で膜状に白金が析出し、細孔内では析出が確認できなかったのに対して、疎水性多孔質シリコン電極では細孔内に均一に白金が析出した。この析出挙動の差の原因を調べるために分子性液体の角度依存性積分

方程式論による解析を行った。親水性孔壁近傍では白金錯イオンが急激な低下を示すのに対して、疎水性孔壁近傍ではバルクの白金錯イオン濃度よりも高い濃度が期待されることが明らかになった (図 1)。また、理論解析の結果から、白金錯イオンの直径が大きくなるにつれて孔壁表面への白金錯イオンの濃縮が劇的に増大することが予想された。実際に実験において白金錯イオンを $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ から $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ に置き換えたところ、多孔質シリコン内に析出する白金ナノ粒子の数密度が著しい上昇をみせた。

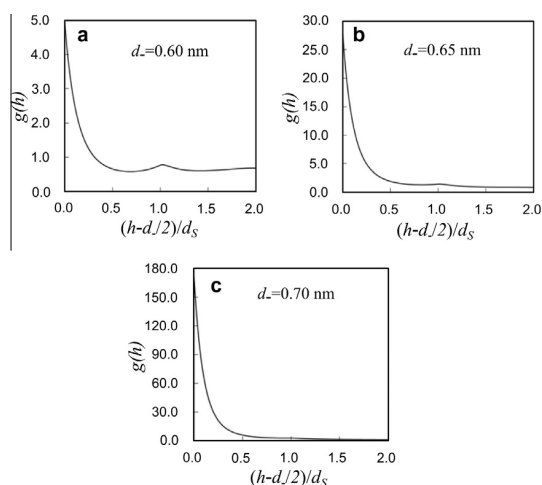


図 1 疎水性孔壁近傍における白金錯イオンの密度分布。図の (a), (b), (c) はそれぞれ錯イオンの直径を 0.60 nm, 0.65 nm, 0.70 nm と想定して理論解析した結果を示す。どのイオン径においても孔壁表面への濃縮が確認できる。また、表面への濃縮度はイオン径が大きくなる程高いことが分かる。

バルクの溶液に存在する白金錯イオンの濃度を段階的に上昇させていくと 9 mM と 10 mM で劇的に析出挙動が変化することを見出した (図 2)。バルクの白金錯イオン濃度に対して不連続に析出挙動が変化することは非線形的な影響が存在することを示している。分子性液体の積分方程式論によりナノ細孔内の液体の状態を詳しく理論解析したところ、バルク中の白金錯イオン濃度が閾値濃度で相転移挙動を示すことが分かった。この相転移現象は孔壁表面に誘起されるものであり、壁と壁に挟まれた制限空間でより容易に発現したことが分かった。この相転移現象は、バルク中の金属イオン濃度のみでなく、孔壁表面を段階的に疎水的に処理していく (段階的に水との接触角を上げていく) ことでも発現することを実験と理論の両面から明らかにした (図 3)。

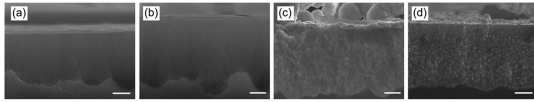


図2 バルク溶液中の白金錯イオン濃度を 1 mM ずつ段階的に上昇させた際にみられた非線形的な析出挙動の変化。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ[PtC14]²⁻の濃度が 1 mM, 9 mM, 10 mM, 100 mM のときの断面 SEM 像を示す。通電量は一定とした。

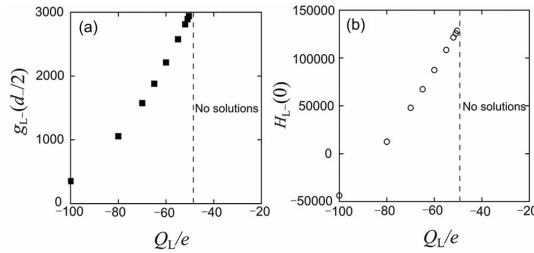


図3 孔壁表面の疎水性を段階的に上げたときの孔壁近傍の白金錯イオンの密度(a)とそのフーリエ級数展開したときの波数ベクトルが 0 のときの値を示す。疎水性が閾値に達すると相転移(No solutions)することが分かる。

これらの知見をもとに亜鉛のデンドライト抑制について検討した。まず、平板のシリコンおよび亜鉛の電極を用いて拡散限界電流を測定した。拡散限界電流は 9 mAcm^{-2} であることが分かった。実際に拡散限界よりも高い電流密度 (12.8 mAcm^{-2}) で電析を行ったところ、亜鉛のデンドライト成長が確認された。一方、拡散限界電流密度以下ではコンパクトな膜状の亜鉛の析出が確認できた。次に、多孔質シリコンを電極として拡散限界を遥かに超える電流密度 (12.8 mAcm^{-2}) で亜鉛の電析を行った。図4に示すように、亜鉛は多孔質シリコンの内部に優先的に析出し、多孔質層の最表面においてデンドライトの形成は確認できなかった。また、多孔質シリコンの厚さをより厚くし、亜鉛の電析を同じ電気量行ったところ、多孔質層内部により多くの亜鉛が析出し、多孔質層の最表面に析出する亜鉛の量が劇的に減少することが明らかになった。デンドライトの抑制メカニズムを明らかにするために ICP 発光分光分析により多孔質シリコン内に析出した亜鉛の電流効率と、平板電極に析出した際の電流効率を比較した。多孔質シリコン電極の場合、平板電極で電流効率が低下し始めた後も比較的高い効率を維持することが分かった(図5)。このことから多孔質シリコン内における亜鉛電析の高い電流効率がデンドライト抑制に寄与していることが明らかになった。

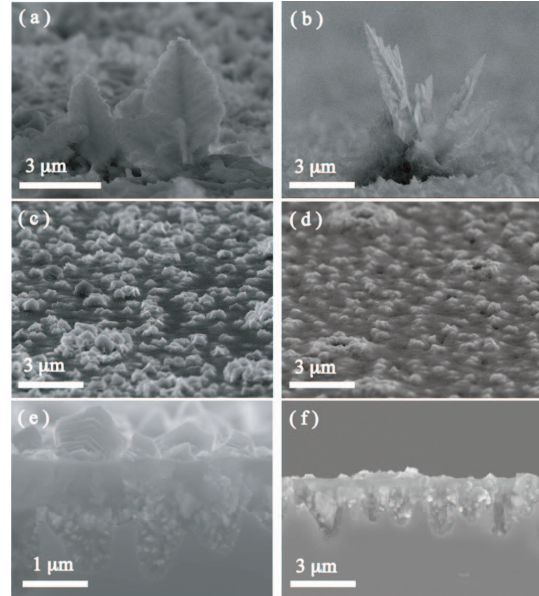


図4 亜鉛の析出状態を示す SEM 像。(a)亜鉛板上, (b)シリコン平板上, (c)多孔質シリコン(膜厚 $2 \mu\text{m}$), (d)多孔質シリコン(膜厚 3 mm)を用いた際の表面における亜鉛の析出状態をそれぞれ示している。(e)と(f)は(c)と(d)の試料の断面 SEM 像を示す。最表面に析出する亜鉛の量が多孔質シリコンの厚さの増大とともに劇的に減少していることが分かる。

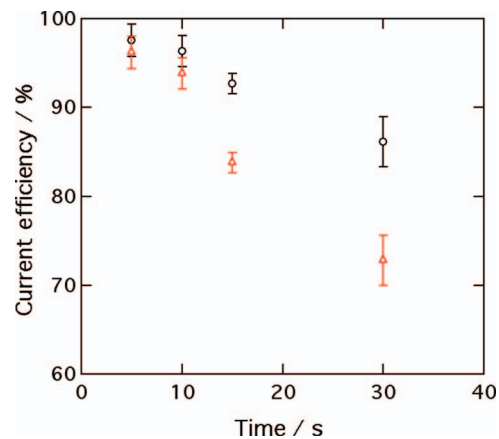


図5 シリコン平板上(Δ)と多孔質シリコン上(○)の電流効率の測定結果。各電解時間までに析出した亜鉛の ICP 発光分光分析から算出した。シリコン平板上で電流効率が低下し始めた後も、多孔質シリコン電極では比較的高い電流効率を維持している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Kazuhiro Fukami, Ryo Koda, Tetsuo Sakka, Yukio Ogata, Masahiro Kinoshita, Electrochemical deposition of platinum within nanopores on silicon: Drastic acceleration originating from surface-induced phase transition. The Journal of Chemical Physics 査読有, 138, 2013, 094702/1-10. DOI: 10.1063/1.4793526
 - ② Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Tetsuo Sakka, Yukio H. Ogata, A physical mechanism for suppression of zinc dendrites caused by high efficiency of the electrodeposition within confined nanopores. ECS Electrochemistry Letters 査読有, 2, 2013, D9-D11. DOI: 10.1149/2.010302eel
 - ③ Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Tetsuo Sakka, Yukio H. Ogata, Electrodeposition of platinum and silver into chemically-modified microporous silicon electrodes. Nanoscale Research Letters 査読有, 7, 2012, 330/1-5. DOI: 10.1186/1556-276X-7-330
 - ④ Kazuhiro Fukami, Ryo Koda, Tetsuo Sakka, Tomoko Urata, Ken-ichi Amano, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Yukio Ogata, Masahiro Kinoshita, Platinum electrodeposition in porous silicon: The influence of surface solvation effects on a chemical reaction in a nanospace. Chemical Physics Letters 査読有, 542, 2012, 99-105. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.078
- 〔学会発表〕(計14件)
- ① 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質電極を用いた亜鉛電析における dendroライト抑制 電気化学会第80回大会, 2013年3月31日, 東北大学, 仙台市
 - ② 深見一弘, 幸田吏央, 作花哲夫, 尾形幸生, 木下正弘, 多孔質シリコン電極への白金析出における表面誘起水和構造の影響 電気化学会第80回大会, 2013年3月29日, 東北大学, 仙台市
 - ③ 小山輝, 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, 多孔質シリコンでの白金置換析出に現れる孔径に依存した異常挙動 表面技術協会第127回講演大会, 2013年3月19日, 日本工業大学, 埼玉県
 - ④ 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質電極を用いた亜鉛 dendroライトの抑制 2012年度第3回関西電気化学研究会, 2012年12月1日(土), 京都大学 桂キャンパス, 京都市
 - ⑤ 小山輝, 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質シリコンへの白金電解析出に伴う置換析出の寄与 第14回関西表面技術フォーラム, 2012年11月29日, 京都大学宇治おうばくプラザ, 宇治市
 - ⑥ 小山輝, 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質シリコンへの白金置換析出における孔径の影響 第29回 ARS 伊豆長岡コンファレンス, 2012年11月1日, 公共の宿 おおとり荘, 伊豆の国市
 - ⑦ 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ナノポーラス電極を用いた亜鉛電析における dendroライト抑制の物理モデル 第29回 ARS 伊豆長岡コンファレンス, 2012年11月1日, 公共の宿 おおとり荘, 伊豆の国市
 - ⑧ 幸田吏央, 小山輝, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, アノード分極下におけるミクロ多孔質シリコン内への貴金属析出 表面技術協会第126回講演大会, 2012年9月27日, 室蘭工業大学, 室蘭
 - ⑨ R. Koda, A. Koyama, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata, Noble metal deposition into microporous silicon under anodic polarization. 6th Kyoto International Forum for Energy and Environment, 2012年9月11日, ノルウェー科学技術大学, トロンハイム, ノルウェー
 - ⑩ R. Koda, K. Fukami, T. Sakka, Y.H. Ogata, Electrodeposition of noble metals into chemically modified microporous silicon substrates 第8回多孔質半導体国際会議(PSST-2012), 2012年3月27日, マラガ, スペイン
 - ⑪ 幸田吏央, 深見一弘, 作花哲夫, 尾形幸生, ミクロ多孔質シリコンの孔内における金属析出制御 第28回 ARS 神戸コンファレンス, 2011年11月10日, ホテル北野プラザ六甲荘, 神戸市
 - ⑫ R. Koda, T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, Y.

H. Ogata,
Electrodeposition of platinum into chemical-
ly-modified microporous silicon substrates.

The 62nd Annual Meeting of the
International Society of Electrochemistry,
2011年9月12日, 朱鷺メッセ, 新潟市

- ⑬ 幸田吏央, 浦田智子, 深見一弘, 作花哲
夫, 尾形幸生,
化学修飾された多孔質シリコンへの金属
めっきに孔径が及ぼす影響
電気化学会第79回大会, 2011年9月10
日, 朱鷺メッセ, 新潟市

- ⑭ K. Fukami, R. Koda, T. Urata, D. Shiojima,
T. Sakka, Y.H. Ogata,
Electrodeposition of platinum within porous
silicon: the effect of displacement deposition.
9th Eco-Energy and Materials Science and
Engineering Symposium, 2011年5月27日,
Chiang Rai, Thailand.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深見 一弘 (FUKAMI KAZUHIRO)

京都大学エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号: 60452322