

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249104

研究課題名(和文)大規模エネルギー変換貯蔵デバイスの電気化学プロセッシングにおける核発生成長制御

研究課題名(英文)Electrochemical processing of initial nucleation control for large scale energy storage devices

研究代表者

本間 敬之 (Homma, Takayuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80238823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：大規模エネルギー貯蔵デバイス開発には充放電操作に伴う電極表面の微細構造の安定制御が必須課題である。本研究では実験的・理論的アプローチによる精密な解析とモデリング手法の検討から、モデル電析系において単一析出核レベルの極微細構造形成プロセスの解析および制御手法を構築すると共に、大規模蓄電池への応用を念頭にいたZn電極反応に伴う核発生から樹枝状不規則構造(スポンジ構造)の成長過程に着目した解析を行い、その形成機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is indispensable for the development of large scale advanced energy storage devices to control the surface nanostructures of the electrode during charging and discharging operations. In this work, analysis and modeling of the electrodeposition process were carried out from experimental and theoretical approaches to establish the precise methodology to analyze and control the process from single grain nucleation level. As for the electrode material for the large scale energy storage devices, potentiostatic electrodeposition of Zn electrode was conducted in aqueous alkaline solution, and the morphology evolution process, such as formation of mossy structures, is investigated in detail to elucidate its formation mechanism.

研究分野：機能表面化学

キーワード：めっきプロセス、電気化学的核発生制御、電極表面反応解析、ナノスケール微細構造解析、ナノパターンニング、モデリング

1. 研究開始当初の背景

分散型電力貯蔵用二次電池など大規模エネルギー変換貯蔵デバイスの安定形成・動作の実現の鍵となる、充放電操作に伴う電極表面での金属種の核発生および成長過程を、物質移動と析出形態変化の双方の因子を相関させながら系統的に解析し、その精密な制御の実現を目指す研究が求められている。このような固液界面における反応プロセスに対し、種々の手法を用いた実験的および計算化学的手法を駆使して諸因子が相乗的に作用する界面反応機構を系統的に解明すること、およびそのための方法論の確立が重要な課題となっている。さらにそのような概念に基づいた単一核発生レベルからの析出制御と、それによる安定した電極表面ナノ構造形成の実現も急務となっている。

2. 研究の目的

上記を踏まえ本研究では、固液界面反応、特に電析反応プロセスの実験的・理論的アプローチによる精密な解析とモデリング、さらにこれに基づく単一析出核レベルの極微形成制御に取り組み、安定した界面ナノ構造を持つ電極形成への展開を図ることを目的とした。モデル系における単一析出核発生の解析および制御手法の構築に取り組みと共に、大規模型蓄電池(アルカリ水溶液-Zn系)用負極への適用を念頭に、電気化学反応に伴う核発生からデンドライト成長への電極表面形態変化の詳細な解析とその機構の解明を念頭に研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) まず基礎的検討として電極表面におけるナノスケールの核発生およびその成長を解析・制御する手法を、そのための微細加工を施した基板の形成プロセスも含め検討した。電析 CoPt 系をモデル系とし、微細加工にはナノインプリント法および電子線リソグラ

フィー法を適用した。また固液界面における種々の反応種の作用機序について密度汎関数(DFT)法による解析手法を適用し、そのためのモデルを構築するとともに計算解析手法を検討した。

(2) 大規模蓄電池用電極として Zn 系に着目し、アルカリジケート浴中における Zn 電析挙動の解析を行った。作用極に鏡面研磨を施した Zn 板または Cu/Si(111)基板、対極に Zn 板、参照極に Hg/HgO 電極を用い、電析過程の進行により生成される、いわゆるスポンジ構造の特異性、特に過電圧に応じた初期析出挙動の差異を明らかにするため定電位電析を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)により析出形態を解析した。またスポンジ構造の成長挙動を解析するため、定電流電析に伴う析出過程を光学顕微鏡により *in situ* 観察した。

4. 研究成果

(1) ナノインプリント法および電子線リソグラフィー法により、10nm 径以下の極微サイズから数 100nm 径に渡る種々のパターン基板の形成手法と、これに対する電析手法を確立した。特に極微径においても結晶配向を制御した形でシングルグレインを成長可能な手法を見出した。また DFT 法を用いて固液界面反応に介在する化学種、例えば添加剤分子種等の作用機構を理論的に解明するためのモデル構築を行った。

(2) Zn 電極系について、まず低過電圧領域における電析挙動を定性的に比較するため、定電位電析法により析出形態を解析した。その結果、図1に示すように比較的卑な電位では層状の形態が、一方貴な電位ではスポンジ構造が形成することを見出した。

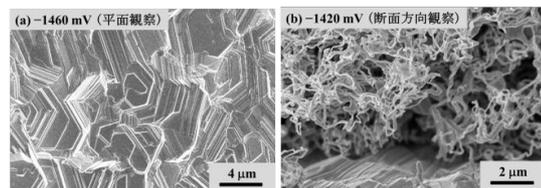


図1 定電位電析における Zn 析出形態

(a) 層状(-1460 mV), (b) スポンジ構造(-1420 mV)

次に貴な電位におけるスポンジ構造形成過程を明らかにするため、経時的な析出挙動の変化に注目し検討を行った。定電位電析時の電流-時間プロファイルより、一定電気量通電後スポンジ構造形成による急激な電流増大が認められたが、電析初期の電流は安定していたことから、析出形態の遷移過程が存在すると推察された。このため初期析出時における形態をSEM観察したところ、図2に示すように、電析初期には層状形態の形成が支配的であるものの、局所的に突起状構造(図中矢印にて示している)の形成も確認された。またこのような突起状構造も底部では層状の特徴を有していることが確認された。これらのことから、一般に低過電圧時の金属電析で形成される層状成長が経時的に抑制されることでスポンジ構造形成が開始することが示唆された。

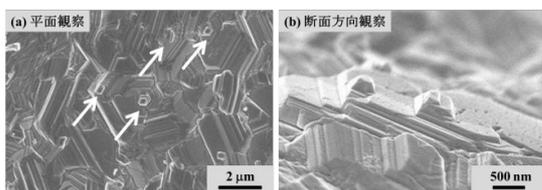


図2 スポンジ構造形成の初期過程
(-1420 mV , 1.5 C cm^{-2})

さらに定電流電析下でのスポンジ構造の成長過程を評価するため、光学顕微鏡による *in situ* 観察を行った。その結果、一度形成された構造は層状の形態に対して優先的に成長することが確認された。また電析進行に伴う表面積の増大により、構造外部で局所的に電流密度が低下することが推定され、これにより層状成長がさらに抑制的となり逐次的にスポンジ構造が形成すると考えられた。

これらの結果から、スポンジ構造は層状成長の抑制により形成が開始され、また一度形成した構造が高い反応性を持つことで優先的に成長、かつ逐次的な形成を促進すると考察した。すなわち、Zn電析において電極表面の局所的かつ動的な反応性の変化が析出挙

動に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

以上のように、充電操作時のZn負極上へのZn核発生成長過程のメカニズムを理解する知見を得ることができた。これらの結果を基に、今後は放電操作中のZn負極上へのZnO核発生成長過程に関する基礎研究を展開すると共に、 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ イオンの電気化学的過飽和度の計測を行い、化学溶解度と区別した評価手法の確立や、これらのジンケートイオンクラスターからの脱水反応に伴う ZnO_{1-x} 核発生を伴う不均一反応速度のモデル化へと展開する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

1. T. Otani, M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma, Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from alkaline zincate solution, *Electrochim. Acta*, **206**, 366-373 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.124
2. S. Wodarz, J. Abe, T. Homma, Analysis and control of the initial electrodeposition stages of CoPt nanodot arrays, *Electrochim. Acta*, **197**, 330-335 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.136
3. S. Wodarz, T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, Characterization of electrodeposited CoPt nanodot array at initial deposition stage, *Electrochem. Soc. Trans.*, **64**, 99-105 (2015). 査読有
DOI: 10.1149/06445.0099ecst
4. T. Homma, S. Wodartz, D. Nishiie, T. Otani, S. Ge, G. Zangari, Fabrication of CoPt nanodot arrays by electrodeposition process, *Electrochem. Soc. Trans.*, **64**, 1-9 (2015). 査読有

DOI: 10.1149/06431.0001ecst

5. T. Homma, Electrochemical processes for the fabrication of functional micro-nano structures and devices, *Electrochemistry*, **83**, 680-687 (2015). 査読有
DOI: 10.5796/electrochemistry.83.680
6. 國本雅宏, 中井浩巳, 本間敬之, 無電解析出プロセスにおける還元剤 BH₄⁻ に対する Cu 及び Pd 表面の触媒作用機構の理論的解析, *表面技術*, **66**, 666-669 (2015). 査読有
7. M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, DFT analysis on cathodic reaction of Au thiosulfate complex at Au(111) surface - cathodic reaction modeling, *Electrochem. Soc. Trans.*, **58**, 73-79 (2014). 査読有
DOI: 10.1149/05832.0073ecst
8. M. Kunimoto, A. Otomo, N. Takahashi, H. Nakai, T. Homma, Theoretical analysis of the influence of surface defects on the reactivity of hypophosphite ion, *Electrochim. Acta*, **113**, 785-791 (2013). 査読有
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.144
9. C. P. Lin, M. Saito, T. Homma, Nano-indentation analysis for mechanical properties of electroless NiP imprinting mold replicated from self-assembled-monolayer modified master mold, *Jpn. J. App. Phys.*, **52**, 110126 (2013). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.52.110126

[学会発表](計 26 件)

1. 大谷智博, 永田雅人, 福中康博, 本間敬之, 電析亜鉛のスポンジ構造形成に着目した電極反応過程の解析, *電気化学会第 83 回*

大会, 大阪, 2016.3.29.

2. 永田雅人, 大谷智博, 福中康博, 本間敬之, ZnO 形成過程に着目した Zn アノード反応の解析, *表面技術協会第 133 回講演大会*, 東京, 2016.3.22.
3. 阿部純也, ヴォダルツジギー, 本間敬之, 電析 CoPt ナノドットアレイの微細構造制御に向けた初期析出解析, *表面技術協会第 133 回講演大会*, 東京, 2016.3.22.
4. 定岡佑典, 國本雅宏, 本間敬之, 金電析プロセスにおけるシアン錯体解離反応の理論的解析, *表面技術協会第 133 回講演大会*, 東京, 2016.3.22.
5. Y. Fukunaka, T. Wakatsuki, T. Homma, Coupling phenomena between micro-morphological evolution and ionic mass transfer rate during Ag electro-deposition in AgNO₃ aqueous solution, 228th Meeting of The Electrochemical Society, Phoenix, AZ, USA, 2015.10.14.
6. S. Wodarz, T. Otani, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, T. Homma, Electrochemical nucleation & growth process: analysis on microstructure and deposition process, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, Kyoto, 2015.9.16.
7. S. Wodarz, J. Abe, T. Homma, Growth Control of Electrodeposited CoPt Nanodot Arrays, 13th International Fischer Symposium, Lübeck, Germany, 2015.6.8.
8. 本間敬之, 新規な電気化学的ナノ構造形成プロセスの開拓と実践, *電気化学会第 82 回大会*, 横浜, 2015.3.15.
9. 大谷智博, 福中康博, 本間敬之, 初期析出

- 過程に着目した亜鉛電析挙動の解析, 表面技術協会第 131 回講演大会, 横浜, 2015.3.4.
10. 横道拓哉, 國本雅宏, 中井浩巳, 本間敬之, 水素電極反応に対するナトリウムの影響の理論的解析の試み, 表面技術協会第 131 回講演大会, 横浜, 2015.3.4.
 11. M. Kunimoto, T. Yokomichi, H. Nakai, T. Homma, Theoretical analysis of additive effect of heavy metals in Au electrodeposition, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Okinawa, 2014.11.6.
 12. S. Wodarz, T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, Analysis of the initial stage of CoPt electrodeposition process at nanopatterned substrate, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Okinawa, 2014.11.5.
 13. T. Homma, T. Yamamoto, M. Nakamura, M. Kunimoto, M. Saito, M. Yanagisawa, In situ surface enhanced Raman spectroscopy analysis of the electrochemical deposition processes using plasmon antenna sensors, 2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.9.
 14. M. Kunimoto, T. Naito, H. Nakai, T. Homma, Reaction mechanism of thiourea as suppressor in electroless Cu deposition process, 2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.8.
 15. T. Homma, S. Wodarz, D. Nishiie, T. Otani, Fabrication of FePt and CoPt magnetic nanodot arrays by electro-deposition process, 2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.6.
 16. S. Wodarz, T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, G. Zangari, Characterization of electrodeposited Co-Pt nanodot array at initial deposition stage, 2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.6.
 17. 定岡佑典, 國本雅宏, 中井浩巳, 本間敬之, CoPt 電析プロセスにおける錯体の作用の理論的解析, 表面技術協会第 130 回講演大会, 京都, 2014.9.22.
 18. Y. Fukunaka, T. Wakatsuki, T. Homma, Coupling phenomena between micro-morphological evolution and ionic mass transfer rate during Ag electrodeposition in AgNO₃ Aqueous Solution, 65th International Society of Electrochemistry, Lausanne, Switzerland, 2014.9.3.
 19. M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, DFT analysis of catalytic reaction of H₂PO₂⁻ as a reductant for electroless deposition process, Postsymposium of The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, 2014.6.7.
 20. H. Inari, Y. Konishi, R. Alkire, T. Homma, Y. Fukunaka, Gravitational effects on the initial stage of Cu electrodeposition, 225th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, FL, USA, 2014.5.13.
 21. 関 健司, 國本雅宏, 中井浩巳, 本間敬之, 無電解 Ni-P めっき反応に対するチオ尿

素の促進効果の理論的解析,表面技術協会
第129回講演大会.千葉,2014.3.13.

22. 内藤健博, 國本雅宏, 中井浩巳, 本間敬之, 無電解 Cu めっき反応に対するチオ尿素の添加効果の解析, 表面技術協会第129回講演大会, 千葉, 2014.3.13.

23. A. A. Akhmaddireja, 齋藤美紀子, 福中康博, 本間敬之, Electrodeposition conditions of ZnO thin films from zinc acetate bath for thermo electronic devices 表面技術協会第129回講演大会, 千葉, 2014.3.13.

24. J. Komadina, Y. Ishibashi, Y. Tsuyuki, Y. Zhang, Y. Fukunaka, P. A. Pianetta, T. Homma, Electrolyte-electrode interfacial study for Si electrodeposition in ionic liquid, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, CA, USA, 2013.10.31.

25. M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, DFT analysis on cathodic reaction of Au thiosulfate complex at Au(111) Surface, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, CA, USA, 2013.10.30.

26. T. Homma, S. Wodarz, B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, Electrochemical fabrication of nanostructures - analysis, control, and design of deposition processes, 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, CA, USA, 2013.10.29.

[図書](計0件)

[産業財産権](計0件)

[その他](計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間敬之(HOMMA, Takayuki)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号 80238823

(2) 研究分担者

福中康博(FUKUNAKA, Yasuhiro)
早稲田大学・ナノライフ創新研究機構・教授
(H27年度より招聘研究員)
研究者番号 60111936

(3) 連携研究者

齋藤美紀子(SAITO, Mikiko)
早稲田大学・ナノライフ創新研究機構・教授
研究者番号 80386739

國本雅宏(KUNIMOTO, Masahiro)
早稲田大学・ナノライフ創新研究機構・助教
研究者番号 60619237