

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810135

研究課題名(和文)液体論に立脚したナノポーラス電極におけるデンドライト抑制の物理機構

研究課題名(英文)Physical mechanism for suppression of dendritic growth using nanoporous electrodes based on liquid-state theory

研究代表者

深見 一弘 (FUKAMI, KAZUHIRO)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60452322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノポーラス電極を用い、金属電析を細孔内で高効率に進行させることによってデンドライト状析出を添加剤なしで抑制することに成功した。ナノポーラス電極によりデンドライト状析出を抑制するためには、細孔内に金属イオンを十分に供給する必要があることに加えて、放電反応には直接関与しない共存イオン種の適切な選択が必要であることを明らかにした。具体的には、共存するカチオンとしてテトラエチルアンモニウムイオンなどのイオン径が大きく電荷密度の低いものを用いることで細孔内への金属イオンの供給が更に促進されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The suppression of dendritic growth observed in electrodeposition has been achieved not by using additives but by using nanoporous electrodes as host matrices. In order to suppress dendritic growth using nanoporous electrodes, it is obvious that metal ions must be supplied effectively. In addition, coexisting ions must be selected appropriately. In particular, cations with a large ionic diameter and thus low charge density are preferable. Low charge density cations, e.x. tetraethylammonium cations, enhance the supply of metal anions such as [PtCl₄]²⁻.

研究分野：電気化学

キーワード：ポーラス電極 電析 デンドライト

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二次電池化に注目が集まっている。金属負極を利用するにあたり充電時に発生する金属デンドライトの抑制は重要課題の一つである。非線形ダイナミクスの観点からは、デンドライトは拡散が支配的になる条件下で成長する自己組織化パターンといえる。その物理機構を考えると、充電の電子移動反応と金属イオンの拡散による供給が共役する状況においては、デンドライト抑制は不可能といえる。物理機構に基づくデンドライト抑制が困難と考えられ、化学機構(添加剤や界面活性剤の吸着など)によるデンドライト抑制が検討されてきた。ところが、化学機構によるデンドライト抑制は特定の金属に対してのみ効果を発揮する場合が多い。負極として利用が見込まれる金属の候補は多数あり、それら全てにおいてデンドライト抑制を可能にするためには物理機構に基づくデンドライト抑制が再び求められていた。

2. 研究の目的

代表研究者らは、孔壁および金属イオンと溶媒分子の親和性に基づくメカニズムによって物質供給が進行することを既に報告していた。ナノ細孔電極を用い、溶媒と電析する金属イオンを適切に選択することでナノ細孔内における電析が拡散律速に達し難い系を設計できるはずと着想し、ナノポーラス電極の表面性状や、細孔内の溶液の状態を制御することによって充電中に発生するデンドライト析出を物理的に抑制することを目指した。

3. 研究の方法

比抵抗が $3\text{-}5\ \Omega\ \text{cm}$ の p 型シリコン (100) をフッ酸溶液中で陽極酸化することでマイクロポーラスシリコンを作製した。マイクロポーラスシリコンを用い、塩化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウムを $0.5\ \text{M}$ 含む水溶液に種々の濃度の K_2PtCl_4 を含む電解液を用いて白金の置換析出を行った。

実験結果を理論的に解析するために、分子性流体の積分方程式論を本電気化学系に適応させた。水分子は双極子と四極子を埋め込んだ剛体球として、白金錯イオンは2価のアニオン剛体球としてモデル化した。表面近傍における白金錯イオンの数密度分布等から細孔内における電解液の状態について考察した。

4. 研究成果

カリウムイオンやアンモニウムカチオンなどのイオンは一般的に電気化学的観点からは不活性な溶質である。白金の置換析出においても、それらのイオンは通常析出反応に寄与しないことが知られている。しかし、ナノ

細孔内におけるイオンの数密度分布は平板電極におけるそれとは全く異なることを報告してきた。この知見に基づき、共存するカリウムイオンやアンモニウムイオンも細孔内とバルク溶液中で異なる数密度分布を示すと考えられる。また、その結果として細孔内における白金析出挙動も共存イオンによって変化することが予想される。Figure 1には、カリウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオンをそれぞれ共存カチオンとして含む白金電解液を用いて、マイクロポーラスシリコン内に白金を電析した試料の断面SEM像を示す。カリウムイオンが共存する電解液では、細孔内での白金の析出には最低でも $10\ \text{mM}$ の $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が必要であることが分かる。一方、イオン半径の大きなテトラメチルアンモニウムイオンを共存させると、細孔内での白金析出に必要な閾値濃度が $8\ \text{mM}$ に低下した。更にイオン半径の大きなテトラエチルアンモニウムイオンの共存下では閾値濃度が $7\ \text{mM}$ へと更に低下した。この結果は、細孔内における白金析出に必要な局所 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 濃度が共存するカチオンによって異なることを示唆している。イオン半径が大きく、電荷密度の低いカチオンが共存すると細孔内での

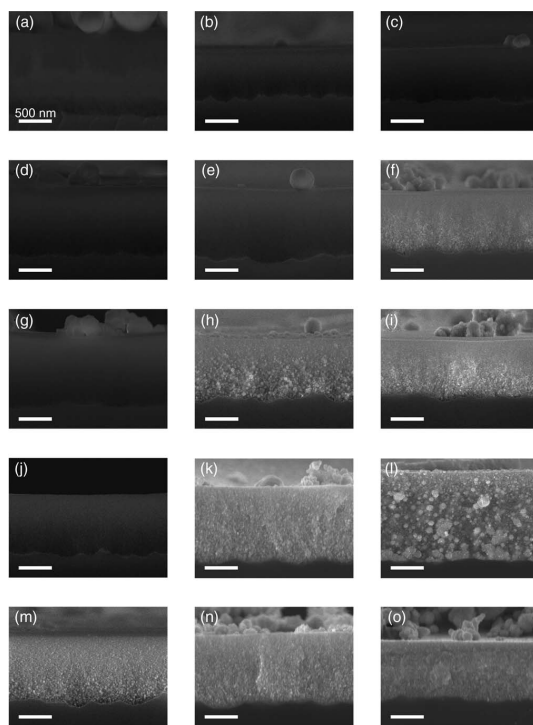


Figure 1. Cross-sectional SEM images of porous silicon after platinum displacement deposition. Samples on the left column, middle column and right column were prepared in $0.5\ \text{M}$ of KCl , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ solutions containing $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ at the five different concentrations: $0.006\ \text{M}$ (a, b, and c), $0.007\ \text{M}$ (d, e, and f), $0.008\ \text{M}$ (g, h, and i), $0.009\ \text{M}$ (j, k, and l), and $0.010\ \text{M}$ (m, n, and o), respectively. The scale bar indicates $500\ \text{nm}$.

局所 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 濃度が上昇しているものと推測される。

より詳細な分子論てき描像をあきらかにするために分子性流体の積分方程式を用い、疎水性表面（ポーラスシリコンの孔壁表面）近傍の各種イオンの数密度分布を解析した。カリウムイオンの存在下では、Figure 2 に示すように最表面に $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が高密度で存在し、その一層沖合にカリウムイオンが比較的高い密度で存在することが分かった。テトラエチルアンモニウムイオンのようにカチオンのサイズが大きい場合、Figure 3 に示すように、最表面において $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ も共存カチオンも高い密度で存在しうることが明らかとなった。

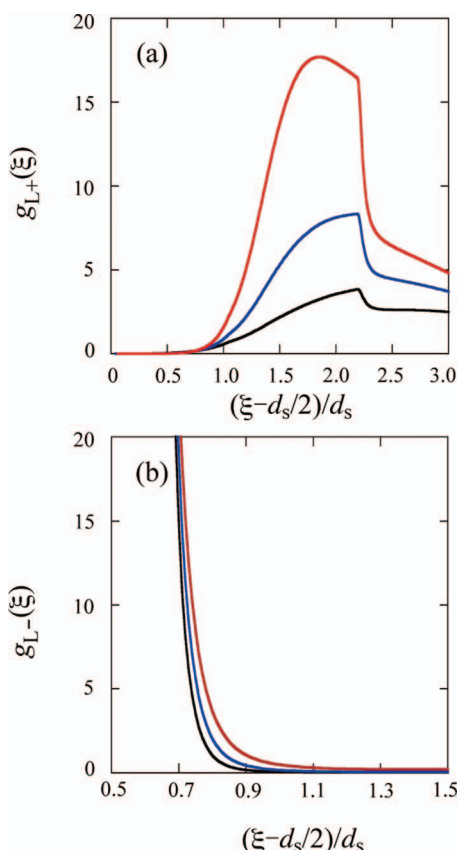


Figure 2. Normalized density profiles of cations (a) and anions (b) in the vicinity of the surface ($g_{L+}(\xi)$ and $g_{L-}(\xi)$, respectively; ξ is the distance from the surface in the surface-normal direction). Black: $C = 0.0245$ M, blue: $C = 0.0251$ M, and red: $C = 0.0254$ M. C is the concentration of X_2PtCl_4 in the bulk, and $d_+/d_s = 1.08$ (d_+ denotes the diameter of X^+). The contact values, $g_{L+}(d_+/2)$, in the three bulk concentrations are all zero and the contact position is at $(\xi - d_s/2)/d_s = 0.04$. The contact values, $g_{L-}(d_-/2)$ ($d_- = 2.16d_s$ denotes the diameter of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$), in the three bulk concentrations are 630.4, 1002, and 1606, respectively, and the contact position is at $(\xi - d_s/2)/d_s = 0.58$.

更に詳しく理論解析を行ったところ、細孔内の $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ が極めて高い局所濃度で安定す

る相転移的挙動を示すことが分かり、その閾値となるバルクの $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 濃度は共存するカチオン種によって変化することが分かった。Figure 1 で実験的に見出したように、理論解析によってもイオンサイズが大きく電荷密度の低いカチオンの方が、より低濃度で $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の相転移的挙動を示すことが明らかとなり、Figure 1 の実験結果を良く説明する解析結果が得られた。

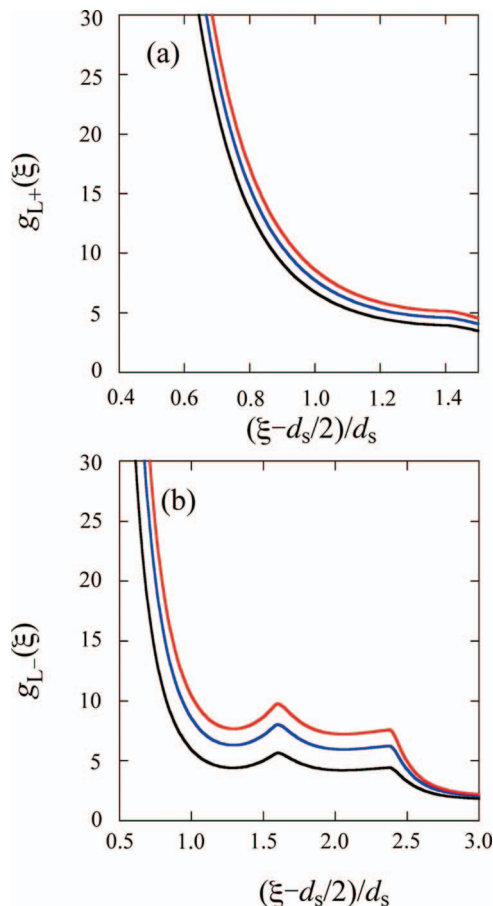


Figure 3. Normalized density profiles of cations (a) and anions (b) in the vicinity of the surface ($g_{L+}(\xi)$ and $g_{L-}(\xi)$, respectively; ξ is the distance from the surface in the surface-normal direction). Black: $C = 0.00681$ M, blue: $C = 0.00794$ M, and red: $C = 0.00824$ M. C is the concentration of X_2PtCl_4 in the bulk, and $d_+/d_s = 1.80$ (d_+ denotes the diameter of X^+). The contact values, $g_{L+}(d_+/2)$, in the three bulk concentrations are 172.7, 194.2, and 212.7, respectively, and the contact position is at $(\xi - d_s/2)/d_s = 0.40$. The contact values, $g_{L-}(d_-/2)$ ($d_- = 2.16d_s$ denotes the diameter of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$), in the three bulk concentrations are 36.56, 53.42, and 65.50, respectively, and the contact position is at $(\xi - d_s/2)/d_s = 0.58$.

ここで得られた結果は、ポーラス電極内に効率的に金属電析を行うための指針を与えるものである。白金に限らず様々な金属に適応可能である知見と考えられ、実際に亜鉛の電析析出においても、細孔内での電析が優先されることにより最表面での dendrite

析出が添加剤なしで達成しうることも確認した。

本研究において、液体論的観点から電気化学反応そのものを再考することによって、電解重合プロセスや陽極酸化プロセスによって新奇な高分子薄膜形成やシリコンの表面形状制御を可能にする派生技術の開発にも成功した。特に、陽極酸化による配列微細溝形成に関しては *ChemPhysChem* 誌の Inside cover に採択されるなどの高い評価を得た。

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 Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Takeshi Yamauchi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Lateral growth of polypyrrole electro-polymerized along hydrophobic insulative substrates. *ECS Electrochem. Lett.* 2014, 3, G5-G7. DOI: 10.1149/2.0021407eel
- ② Gonzalo Recio, Dario Gallach, Miguel Manso Silván, Kazuhiro Fukami, Raul J Martín Palma, German Castro, Álvaro Muñoz-Noval, Photoassisted immersion deposition of Cu clusters onto Porous Silicon: a Langmuir-Hill ligand-locus model applied to the growth kinetics. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 14905-14912. DOI: 10.1021/jp502108b
- ③ Ryo Koda, Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Takeshi Abe, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Masahiro Kinoshita, Effect of cation species on surface-induced phase transition observed for platinum complex anions in platinum electro-deposition using nanoporous silicon. *J. Chem. Phys.* 2014, 141, 074701/1-11. DOI: 10.1063/1.4892596
- ④ Kazuhiro Fukami, Tomoko Urata, Katharina Krischer, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Spontaneous formation of microgroove arrays on the surface of p-type porous silicon induced by a Turing instability in electrochemical dissolution. *ChemPhysChem* 2015, 16, 1613-1618. DOI: 10.1002/cphc.201500037

[学会発表] (計 28 件)

- ① 浦田智子, 深見一弘, Katharina Krischer, 作花哲夫, シリコンの陽極酸化時に形成される微細チューリングパターン, 第 30 回金属のアノード酸化部会 (ARS) コンファレンス, 平成 25 年 11 月 (青

森)

- ② 幸田吏央, 小山 輝, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, 共存イオン種に着目したマイクロ多孔質電極内の金属析出制御, 第 30 回金属のアノード酸化部会 (ARS) コンファレンス, 平成 25 年 11 月 (青森)
- ③ 小山 輝, 幸田吏央, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, ミクロポーラスシリコンへの白金置換析出にみられる孔内での反応促進, 第 30 回金属のアノード酸化部会 (ARS) コンファレンス, 平成 25 年 11 月 (青森)
- ④ 浦田智子, 深見一弘, Katharina Krischer, 作花哲夫, シリコンの陽極酸化におけるマイクログループの自己組織化的形成, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 平成 25 年 11 月 (岡山)
- ⑤ 幸田吏央, 小山 輝, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, ミクロ多孔質電極内の金属析出挙動における共存イオン種の影響, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 平成 25 年 11 月 (岡山)
- ⑥ 小山 輝, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, 疎水性基板表面に形成する液体の局所構造に着目した導電性高分子薄膜の二次元成長, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 平成 25 年 11 月 (岡山)
- ⑦ 深見一弘, 幸田吏央, 作花哲夫, ナノポーラス電極を用いた白金ナノ粒子の電気化学析出, 第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会, 平成 25 年 11 月 (京都)
- ⑧ 竹田直人, 浦田智子, 深見一弘, 作花哲夫, 北田 敦, 邑瀬邦明, ルゲート型ポーラスシリコン形成における溶媒の影響, 表面技術協会第 129 回講演大会, 平成 26 年 3 月 (千葉)
- ⑨ 幸田吏央, 小山 輝, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, 安部武志, 北田 敦, 邑瀬邦明, 木下正弘, ポーラスシリコンへの白金置換析出: 共存カチオンの影響, 電気化学会第 81 回大会, 平成 26 年 3 月 (大阪)
- ⑩ 小山 輝, 深見一弘, 幸田吏央, 西 直哉, 作花哲夫, 安部武志, 北田 敦, 邑瀬邦明, 木下正弘, ポーラスシリコンへの白金置換析出: 孔径と白金錯イオン径の影響, 電気化学会第 81 回大会, 平成 26 年 3 月 (大阪)
- ⑪ 鈴木湧也, 幸田吏央, 小山 輝, 深見一弘, 北田 敦, 安部武志, 邑瀬邦明, ナノポーラス電極を用いた亜鉛デンドライト析出の抑制: 錯体種の影響, 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, 平成 26 年 11 月 (足柄)
- ⑫ 幸田吏央, 小山 輝, 深見一弘, 西 直哉, 作花哲夫, 北田 敦, 安部武志, 邑瀬邦明, ナノポーラス電極を用いた亜鉛デンドライト析出の抑制: 共存イオンの影響, 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, 平成 26 年 11 月 (足柄)

- ⑬ 鈴木湧也, 浦田智子, 深見一弘, 北田敦, 作花哲夫, 邑瀬邦明, p 型シリコンの陽極酸化でみられる時空間パターンの温度依存性, 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス, 平成 26 年 11 月 (足柄)
- ⑭ 鈴木湧也, 幸田史央, 小山輝, 深見一弘, 北田敦, 安部武志, 邑瀬邦明, ナノ細孔を用いた亜鉛デンドライト抑制効果と錯体種の影響, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 平成 26 年 12 月 (神戸)
- ⑮ 小山輝, 深見一弘, 北田敦, 邑瀬邦明, 絶縁体表面に沿った白金薄膜の電解析出, 2014 年第 3 回関西電気化学研究会, 平成 26 年 12 月 (吹田)
- ⑯ 今岡勇仁, 小山輝, 深見一弘, 北田敦, 邑瀬邦明, ポーラスシリコン電極へのイオンの浸透挙動, 表面技術協会第 131 回講演大会平成 27 年 3 月 (横浜)
- ⑰ 鈴木湧也, 小山輝, 深見一弘, 北田敦, 安部武志, 邑瀬邦明, ナノポーラス電極への亜鉛電解析出と錯体種の関係, 表面技術協会第 131 回講演大会平成 27 年 3 月 (横浜)
- ⑱ 小山輝, 深見一弘, 北田敦, 邑瀬邦明, 電解析出による絶縁体表面に沿った白金薄膜の二次元成長, 電気化学会第 82 回大会, 平成 27 年 3 月 (横浜)
- ⑲ Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Takeshi Yamauchi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Two-dimensional growth of polypyrrole thin films on insulating substrates by electropolymerization. 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, March 2014, Kyoto, Japan
- ⑳ Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Yukio H. Ogata, Tetsuo Sakka, Suppression of zinc dendritic growth using microporous electrode caused by high efficiency of the deposition in confined nanopores. 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, March 2014, Kyoto, Japan
- ㉑ Yujin Imaoka, Akira Koyama, Ryo Koda, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Effect of Hydration Property of Pore Wall on Performance of Electric Double Layer Capacitors. 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 2014, Cancun, Mexico
- ㉒ Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Takeshi Yamauchi, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Effect of Hydration Property of Insulative Surfaces on Polypyrrole Thin Film Formation over the Surfaces. 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 2014, Cancun, Mexico
- ㉓ Yuya Suzuki, Tomoko Urata, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase,

Spatiotemporal Patterns Formed on p-Type Silicon Electrodes during Electrochemical Dissolution. 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 2014, Cancun, Mexico

- ㉔ 深見一弘 (依頼講演), 溶媒の観点からみた多孔質シリコンへの金属電析 -ナノ細孔の革新的利用法- 表面技術協会 ARS 部会第 85 回例会, 近畿大学, 2013 年 9 月
- ㉕ 深見一弘 (依頼講演) 溶媒の観点からみたナノポーラス電極への金属電析, 電気化学会電解プロセス研究会, 京都大学, 2013 年 9 月
- ㉖ 深見一弘 (依頼講演) ナノポーラス電極の電気化学におけるイオンの協同的振る舞い, 第 24 回非線形反応と協同現象研究会, 東京電機大学, 2014 年 12 月
- ㉗ 深見一弘 (依頼講演) ポーラスシリコンの電気化学: ポアの形成と利用, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 (於: Surtech 2015), 東京ビッグサイト, 2015 年 1 月
- ㉘ Kazuhiro Fukami (Invited talk) Porosification of silicon from the viewpoint of nonlinear dynamics, ECS 226th meeting, October 5-10, 2014, Cancun, Mexico

[図書] (計 1 件)

- ① Yukio H. Ogata, Kazuhiro Fukami *Handbook of Porous Silicon*, Porous Silicon and Electrochemical Deposition (Chapter 65-1), edited by L. Canham, Springer International Publishing, Switzerland, (2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
該当無し

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深見 一弘 (FUKAMI KAZUHIRO)
京都大学大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 06452322