

電気化学デバイスにおける 細孔構造内のイオン移動と挙動

Ionic transport and behavior in pore structure in electrochemical device

水畑 穰*

Minoru Mizuhata

Graduate School of Engineering, Kobe University

Abstract

Ionic behavior in shape-controlled porous silicon and the conduction in the solid-liquid coexisting composite with metal oxide powder as the solid phase are introduced. Focusing on widely used battery materials such as Si and LiClO₄, the behavior and reaction of the electrolyte among the solid surface with narrow space are focused. The results of the reaction rate change due to the formation of electric double layer, the lyophilicity of the solid phase, the change of ionic conduction in the solid phase gap, and the heterogeneity of the solvent are observed. Many results that the range of the influence of the solid phase based on the intermolecular interaction occurs in an extremely limited space of around 1 nm have been obtained. However little research has been carried out for the theoretical consideration that explains the influence of the solid over several tens of nanometers. It is required to more systematically discuss the correlation between the ionic transport phenomena and the surface properties of materials.

Key words : Porous silicon, Liquid phase deposition, Solid-liquid coexisting system, Heterogeneous solvent distribution

1 緒言

電気化学反応や界面現象におけるイオン移動の制御はその反応速度を促進する上で重要な要因である。イオンや分子の吸着に起因する帯電に基づく電気二重層キャパシターや電気化学反応を伴う電池、燃料電池な

ど、エネルギー貯蔵の方法は異なっても、その溶存種の移動や運動が反応を制御することは論を待たない。反応面積の増大や電解質溶液の保液性を保つため、微細な表面や細孔の構造を持つ電極や電解質マトリックス、セパレーター材料が利用されている場合にはその材料の選択において細孔径やその分布などの形状の最適化が求められる。特許などにおいてもそれらの構造のパラメータは電極活物質やセパレーター形状にお

* 神戸大学大学院工学研究科

ける最適化を通じて他の材料との差別化や優位性が示されていることが多い。最近ではシミュレーションによるイオン移動や固相側の構造の最適化予測も図られているが、これまでの開発の経緯から経験的な取り扱いに終始しており、飛躍的な改善が難しい技術でもある。

一方、学術的には電極界面における反応場は界面電気化学の分野で発展し、コロイド化学の分野における理論的發展と関連しながら研究が行われてきた。最も一般的な理論として、異相界面における帯電と拡散について論じる電気二重層理論やコロイド粒子間相互作用から分散安定性を議論する上で欠かすことのできない DLVO 理論等が提案されるとともに、それらの理論を実測値として取り扱うため、界面動電現象を利用した電気泳動法や流動電位法を用いるゼータ電位の測定が行われている¹。しかしながら、理論的な展開と電気化学現象には溶存種の性質が大きく影響している。すなわち、単にイオンがもつ電荷や溶媒の誘電率などの物性パラメータだけでなく、イオン・溶媒分子の個々の物性や挙動、あるいは相互作用を考慮する必要がある。

我々は、このような界面電気化学の立場からイオン移動に関係する電解質溶液の構造や物性に関する研究を行い、固液界面近傍における液相中のイオン・溶媒間相互作用について多くの特異性を見いだしてきた。さらに、これらの結果を電極界面における物質反応、電気化学反応に適用し、モデル電極による構造最適化を通して、これまで経験的に得られてきた最適パラメータに関する理論的な裏付けを行ってきた^{2,3}。

本論文ではそれらのうち、形状制御を施した多孔質シリコンにおける電気化学反応と金属酸化物粉末を固相とする固液共存系コンポジットにおけるイオン伝導について得られた知見を紹介し、その考え方を紹介する。

2 多孔質シリコンを基材とした電極材料における電気化学反応と細孔内イオン移動

多孔質シリコン (Porous Silicon; 以下 PSi) はシリコン単結晶から Si を HF 溶液内で陽極酸化により溶出させて作製する⁴。溶出の際の電流分布に起因する細孔が発達し、孔径が比較的揃ったシリコンの構造体が形成される。この PSi の充填率は反応量に相関し、細孔径も再現性良く制御できるため、nm レベルの細孔内における電解質の反応に関する知見を得るのに適当なモデルとなり得る。ここでは、グラフェンコート

PSi を用いた電気二重層キャパシター^{5,6}における容量に対する細孔径の影響およびシリコンそのものが反応種となるリチウムイオン二次電池用負極を想定した PSi/TiO₂ コンポジット電極における反応について検討し、細孔内における電解質の反応・吸着挙動に与える影響について紹介する。

2.1 カーボン被覆多孔質シリコンからなるキャパシター電極容量の構造依存性⁷

電気二重層キャパシター (Electronic double layer capacitor; EDLC) は多孔質材料表面へのイオンや分極性分子の吸着による帯電を利用した蓄電デバイスであり、材料を多孔化するることによって吸着面積を増大させ、容量を増加させるような試みがなされている。中でも PSi は比表面積の大きさに加え、細孔のサイズを制御することができることから、EDLC 電極における吸着挙動を知る上では検討しやすい材料であるとともに、回路基板への直接実装に向けた検討も行われている⁵。とりわけ、PSi 表面に CVD によってグラフェン被覆させることで電気化学特性が大幅に向上することが知られており、その細孔構造と容量との関連は非常に興味深い⁶。一方、2 nm 以下の細孔径として定義されるマイクロ孔を有する多孔質電極は、大きな表面積を持つものの電解質イオンの移動が阻害されることや電気二重層の重なりなどにより二重層容量が減少し、その表面積を十分に利用できないという問題がある⁸。そこで、本研究では基材となる多孔質 PSi にカーボン被覆を施し、その容量と構造に関する依存性について検討した結果を述べる。

エタノールおよび 5 wt% HF 水溶液により表面処理を施した n 型 Si (100) ウエハ (抵抗率 0.02 Ω cm) をメタノールおよび水を溶媒とする HF 溶液 (体積比 HF 母液 : H₂O : EtOH = x : 1 - x : 1 (x = 0.5 - 1)) に浸漬し、Hg-Xe ランプ (200 W) 照射下において Si を陽極酸化によりエッチングし多孔質 Si (PSi) 基板を作製した。作製した PSi を Ar (1000 sccm[†])、H₂ (200 sccm) フロー下にて昇温し、650 - 850°C 中の所定の温度で 10 sccm の流量で C₂H₂ ガスを混合し、20 分間反応させカーボンを被覆した⁵。電極の容量測定には 2 極式セルを用い、作用極及び対極には PSi もしくはグラフェン被覆 PSi (以下 GPSi)、電解液には 4 級アンモニウム系イオン液体である、ビストリフルオロスルホアミドトリメチルプロピルアンモニウム (TMPATFSA)

[†] sccm : 標準状態下の体積流量 (cm³ min⁻¹) に換算した流速 (Standard cubic centimeter per minute)

を用いた。

得られた試料の表面における見かけの孔径に対する試料作製時の溶媒組成, PSi 作製時の電流密度, 作製後のラフネスファクター, ミクロ孔体積分率, GPSi の容量を Table 1 にまとめた。ミクロ孔とは IUPAC により細孔径が 2 nm 以下の細孔として定義される。表中のミクロ孔の体積分率 (Volume fraction of micropore) はそれぞれの試料の全細孔体積に対する 2 nm 以下の細孔体積の積算値の割合として算出した。作製した GPSi は Fig. 1 に示すように作製時の溶媒組成および電流密度により変化する。HF 溶液中での陽極酸化における溶媒組成を変化させることにより 5 nm から 72 nm までの細孔径のものが多く分布する GPSi が作製されたことが確認された。これらの試料の細孔内部には内壁までカーボンが分布している。Fig. 2 に示すように細孔分布の結果において何れも 2 nm 程度の細孔径が著しく強く認められ, PSi 表面に

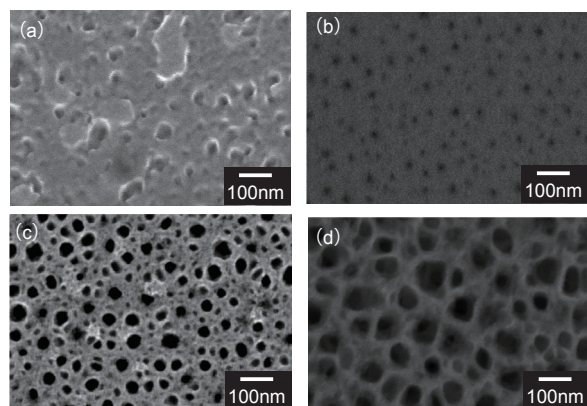


図1 グラフェンコート多孔質シリコン (GPSi) の SEM 像。

見かけの細孔径: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, (d) 72 nm。

Fig. 1 SEM images of Graphene coated porous silicon (GPSi).

Apparent pore size: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, and (d) 72 nm.

マクロ孔が生成した場合においても細孔内部においてメソ孔が発達し, さらにそれぞれの試料において Table 1 に示すようにミクロ孔が発達していることが示された。これらの試料について Fig. 3 に CV による電流応答, Fig. 4 に定電流 PSi 及び PSi の放電曲線より放電容量を計算したところ, カーボンの被覆後にお

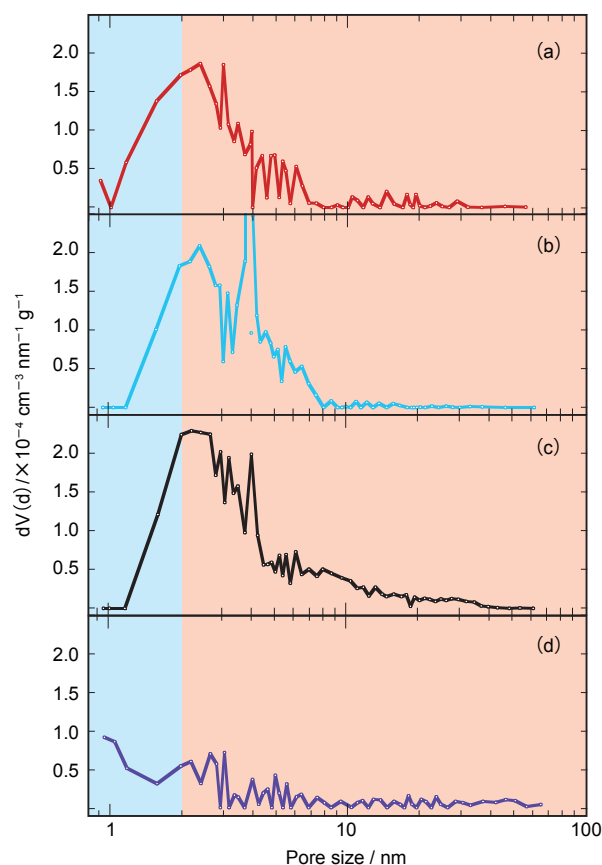


図2 グラフェンコート多孔質シリコン (GPSi) の細孔分布。

見かけの細孔径: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, (d) 72 nm。

Fig. 2 Pore distribution of Graphene coated porous silicon (GPSi).

Apparent pore size: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, and (d) 72 nm.

表1 GPSi サンプルの試料作製時のパラメータ。

Table 1 Preparation parameter of GPSi samples.

Apparent pore size / nm	H ₂ O fraction In reaction Solvent; x	Current density / mA cm ⁻²	Roughness factor (RF)	Volume ratio of micropore / %	C/RF / μF
5	1	10	342	21.8	0.69
7	1	150	327	12.2	4.82
35	0.6	150	422	10.3	5.98
72	0.5	150	408	11.3	4.24

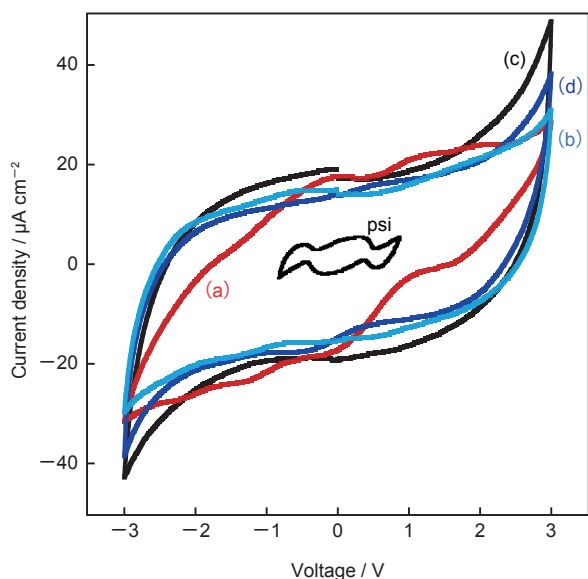


図3 PSi および GPSi のサイクリックボルタモグラム.
見かけの細孔径：(a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, (d) 72 nm. スキャン速度：25 mV s⁻¹
Fig. 3 Cyclic voltamograms of PSi and Graphene coated porous silicon (GPSi).
Apparent pore size: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, and (d) 72 nm. Scan rate: 25 mV s⁻¹.

いて放電容量の大幅な向上がみられ、その容量は見かけの細孔径に依存することが明らかとなった。すなわち、見かけの細孔径が 35 nm の試料において最も電流量が大きく、また充電容量も大きくなった。試料のラフネスファクターやグラフェンコート後の違いは認められるものの、必ずしも相関は高くなく、メソ孔の寄与が最も大きい 35 nm の試料が最も適切な設計条件になっている。電位変化によるイオンの吸着において、表面に形成する電気二重層の形成が非常に重要である。その形成に要する空間としてはミクロ孔の寄与よりもメソ孔の寄与が大きいことがわかる。

2.2 TiO₂ コート多孔質シリコン負極の調製と電気化学特性⁹

シリコンはリチウムと金属間化合物を形成し、



の反応による高容量の負極材料として実用化が進んでいる。この反応の充放電過程における可逆性を確保するには Li との反応における大きな体積変化に対して、Si の形状の変化に集電体との接触や充填状態が維持できることが要求され、そのためのバインダーの選択が重要になっている。この Si の構造変化を緩和すると

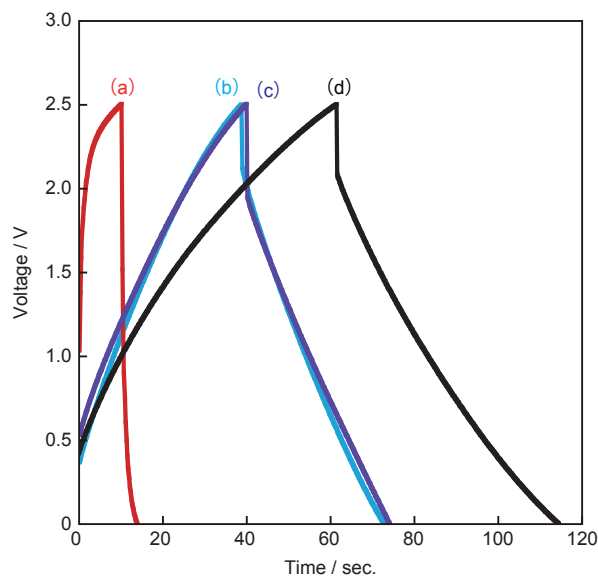
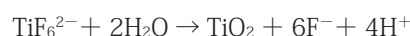


図4 グラフェンコート多孔質シリコン (GPSi) の定電流充放電曲線.
見かけの細孔径：(a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, (d) 72 nm. 電流密度：25 mA cm⁻¹
Fig. 4 Galvanostatic charge/discharge curves for graphene coated porous silicon (GPSi).
Apparent pore size: (a) 5 nm, (b) 7 nm, (c) 35 nm, and (d) 72 nm. Current density: 25 mA cm⁻¹.

ともに、表面親液性を改善し電解液溶液をナノオーダーの微細構造内へ十分に浸透させるため、Si と他の金属との合金化¹⁰や水溶性バインダーの選択¹¹などが試みられている。電解液を細孔内部まで浸透させるため親液性に優れた表面を得るため、低抵抗P型 Si(100) ウエハ (3 - 4 mΩ cm) からエタノール (50%) - 水 (50%) 混合溶媒系の HF 溶液中にて陽極酸化により Fig. 5 にしめすような多孔質シリコンを調製した。多孔質シリコンの表面には Fig. 5 (b) に示すように無数の細孔が見られるが、表面像から観察されるこの細孔の見かけの直径 (mean diameter) は 7.4 nm であった。さらに多孔質シリコン (PSi) 上に、様々な反応促進剤を用いた液相析反応により金属酸化物を析出させ、PSi/TiO₂ ナノ複合材料の調製を行った。この際、PSi 表面の細孔構造を維持しつつ、細孔壁に TiO₂ を析出させるため、溶媒組成および PSi の表面を酸化し固相置換法による液相析出法を用いた。この方法は



の反応に必要な加水分解の駆動力を表面酸化によりできた SiO₂ との置換により TiO₂ を作製する方法である¹²。表面を酸化状態にするため、熱酸化し、フッ化

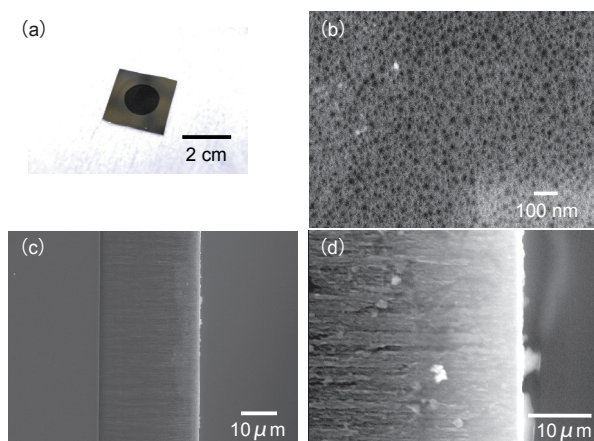


図5 HF/H₂O/EtOH 混合溶液中で陽極酸化を施したSi基板の外観およびSEM像, (a) 外観, (b) 表面, (c) 断面.

Fig. 5 Photo and SEM images of silicon wafer anodized in HF/H₂O/EtOH mixed solution for 10 min, (a) photo image, (b) top surface, and (c, d) cross section images.

チタン酸溶液に所定時間浸漬させ、酸化させたシリコン表面のSiO₂をフッ素捕捉剤として用い、LPD法によりPSi表面にチタン酸化物を析出させることができる。同様に、PSi基板を作製し、その後電解液をH₂TiF₆-EtOH(59%)-H₂O(41%)とし、定電位にて陽極酸化を行い、チタン酸化物を析出させた。

SEM-EDX測定結果より、熱酸化処理を施した基板上にLPD反応を行った場合のみ、細孔内部まで酸化チタンの析出が認められた。H₂TiF₆を電解液としたPSi定電位陽極酸化においても、PSi微細構造を維持した複合材料の調製が確認された。PSiを30 min定電位陽極酸化にて析出したTi量及び基板全体の質量減少をFig. 6に示した。Ti析出量はPSi 300 mV vs Ag/AgCl印加時に極大を示し、TiO₂の析出が十分に進行する条件であることがわかった。次に、作製した試料をリチウムイオン二次電池の負極とし、電気化学特性の評価を行った結果をFig. 7に示した。PSi/TiO₂ナノ複合材料は、従来のPSiより優れた充電容量を示すことが確認された。これは試料における濡れ性の改善により、電極の反応場が増加したことに起因すると考えられる。さらに陽極酸化により作製した複合材料は、その微量なSi酸化物由来する良好なサイクル特性を示した。これにより、Fig. 8に示すような概念により、PSi/TiO₂ナノ複合材料の細孔表面に親液処理を行うことによって、安定化を図れることが明らかとなった。

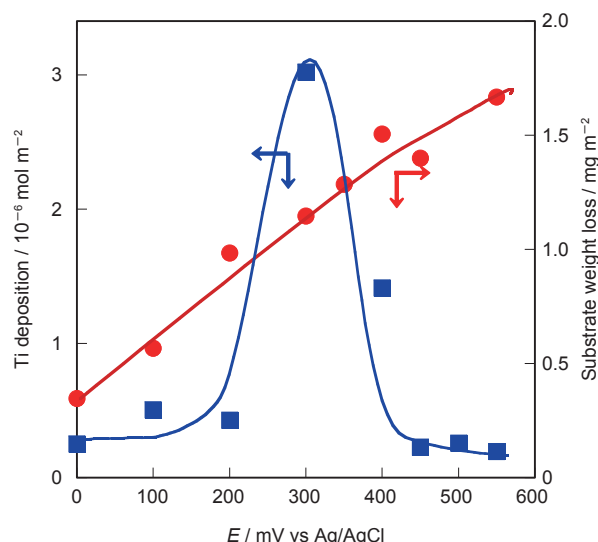


図6 各電位で多孔質シリコンを定電位陽極酸化したときのTi析出量と基板の質量減少。反応時間：30 min.

Fig. 6 The applied potential dependence of deposition amount of titanium and substrate weight loss caused by structure deforming of porous silicon during oxidation reaction in higher potential.

Reaction time: 30 min

3 固液界面における2元系溶媒の特異的な不均化現象¹³

電池用電解質は電気伝導率の向上や電位窓の拡大等を目的として混合溶媒が用いられることが一般的である。現状のリチウムイオン電池においては炭酸エチレン(EC)-炭酸ジエチル(DEC)を主成分とする混合溶媒が一般的に知られているが、学術的には炭酸プロピレン(PC)-1,2-ジメトキシエタン(DME)系のように高誘電率溶媒と低粘性溶媒とを混合した場合、塩の解離の促進と電解液の粘性低下の相乗効果によって電気伝導率が向上することが広く知られている¹⁴。しかしながら、実用上の電解液は電極活物質やセパレーターなどの多孔体と共存する電解質中におけるイオン伝導は固相との相互作用により変化し、溶媒の添加に与える影響が見られる。例えば、LiClO₄塩をPC-DMEに溶解させ、LiCoO₂粉体と混合した固液共存系において、電気伝導率測定や分光分析を行うと、固相近傍でのイオン伝導に対するDMEの添加効果を知ることができる。

所定の混合比に調製したPC-DME混合溶媒に、LiClO₄を溶解させた電解質溶液をLiCoO₂と所定の液相体積分率となるように混合することで試料とした。この試料を加圧成形し、インピーダンス測定および拡

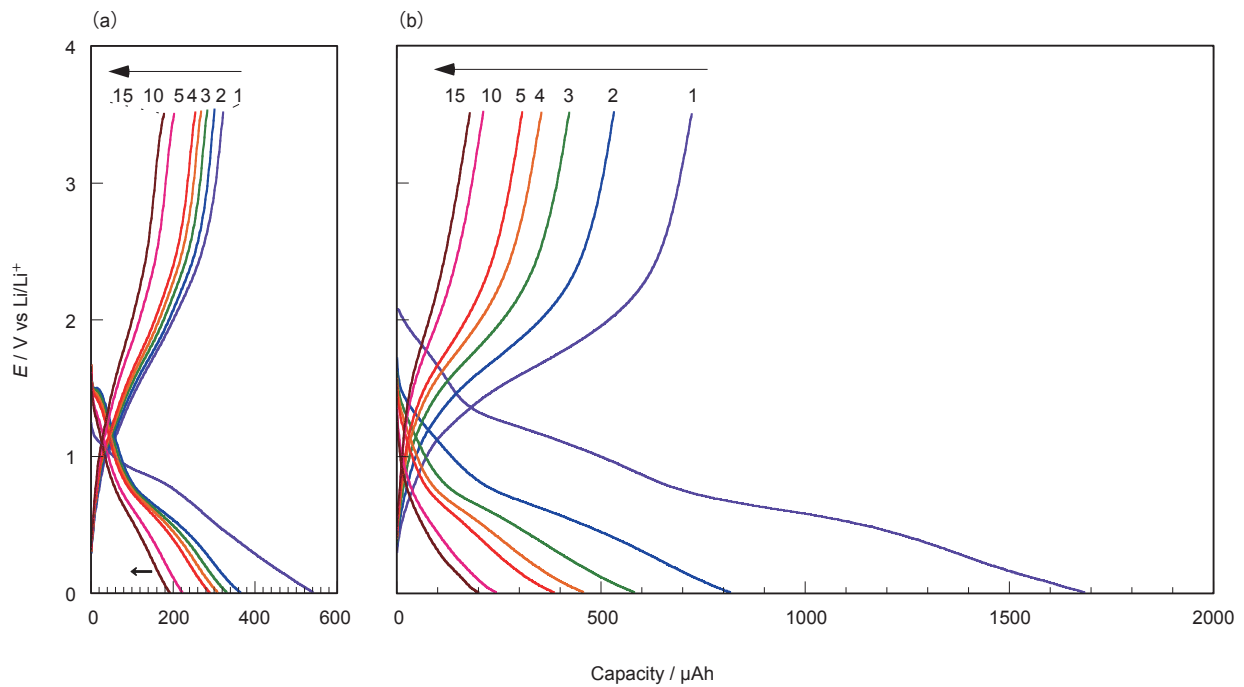


図7 (a) PSi および (b) TiO₂ コート PSi の 500 μA, 0.01–3.50 V vs Li/Li⁺ における 15 サイクルの充放電曲線。
 Fig. 7 Charge/discharge curves of (a) PSi and (b) TiO₂ coated PSi on the voltage range of 0.01–3.50 V vs Li/Li⁺ at 500 μA for 15 cycles.

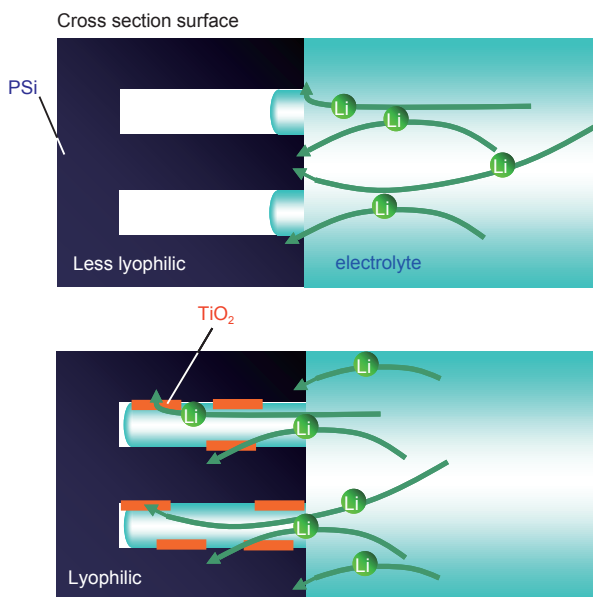


図8 PSi- 電解質界面と PSi/TiO₂- 電解質界面の模式図。
 Fig. 8 Schematic drawing of the relation of PSi-electrolyte interface and PSi/TiO₂-electrolyte interface.

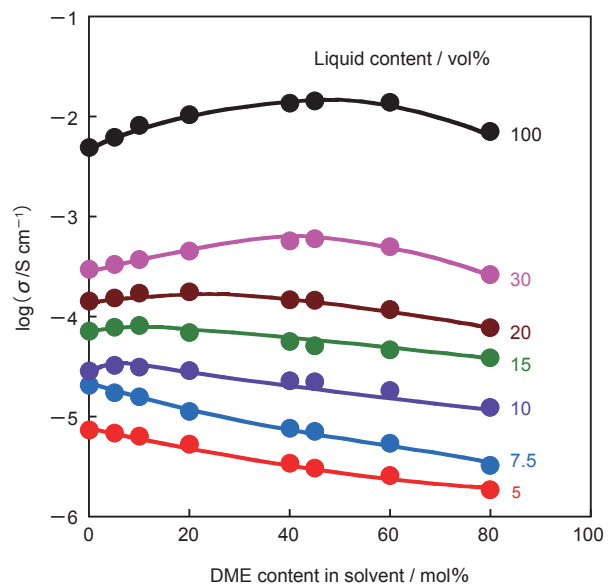


図9 LiCoO₂ / 1 mol L⁻¹ LiClO₄ -PC_{1-x}DME_x系における 25°Cの電気伝導率の DME モル分率依存性。
 Fig. 9 Electrical conductivities with various DME content in solvent for LiCoO₂ / 1 mol L⁻¹ LiClO₄ -PC_{1-x}DME_x solution coexisting systems at 25°C.

散反射による赤外分光分析を行った。

$\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ との共存系における各液相体積分率での電気伝導率の DME モル分率依存性を Fig. 9 に示した。電解質溶液中では DME を添加していくと体積比 1 : 1 で電気伝導率が最大値を示すが、固相体積分率の増加とともに、電気伝導率の最大値は DME 含有率の低い方にシフトすることが確認された。電気伝導率の温度依存性から算出したイオン伝導の活性化エネルギーについても、Fig. 10 に示すように固相近傍では DME を添加するにつれて活性化エネルギーが上昇し、イオン伝導が抑制されていることが確認された¹³。

この系に対して赤外分光分析を行うと、 Li^+ イオンの溶媒和の状態が固体近傍で変化することを明らかにすることができる。一般に Li^+ イオンの周囲には溶媒分子が配位するが、DME と PC が共存する場合は DME の方が優先的に配位し、PC の配位数が減る傾向にある。本来であれば、DME の配位状態を観察するには DME のドナー原子である O が関係する C-O-C 逆対称伸縮振動を見ることが望ましいが、PC と共存する場合は PC の C-O-C の伸縮振動とピークが重複し、極めて波形解析が困難であるため、PC の配位数変化から間接的に DME の配位状態について検討を行

った¹⁵。

所定の液相分率における FTIR 測定により算出された $\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ での PC の平均溶媒和分子数の DME のモル分率依存性を Fig. 11 に示した。バルクでは Li^+ イオンに対する DME の優先的溶媒和が DME の添加とともに進むため PC の平均溶媒和分子数は大幅に減少する¹⁰。しかし、固相を混合し、固相近傍のみ電解質溶液を存在させるようにした場合には DME を添加してもバルク溶液と比べ、PC の平均溶媒和分子数は大きく減少しないことが確認された。このことから DME と固相との相互作用が相対的に強く、リチウムイオンが DME から脱溶媒和し PC と溶媒和することが予測される。我々の行った定量 NMR¹⁶ やずり粘性測定¹⁷ においても DME 分子が固相との相互作用の増大による Fig. 12 で示すような概念図で説明できるような溶媒の不均一分布を示す結果を得ており、固相近傍では DME が固体と強く相互作用するため、DME が添加されても電解液の粘性低下が生じにくいいため、固相表面近傍が主な導電経路となる固相間隙中の電気伝導率においては、DME 添加の効果が得られにくいことが示唆される。

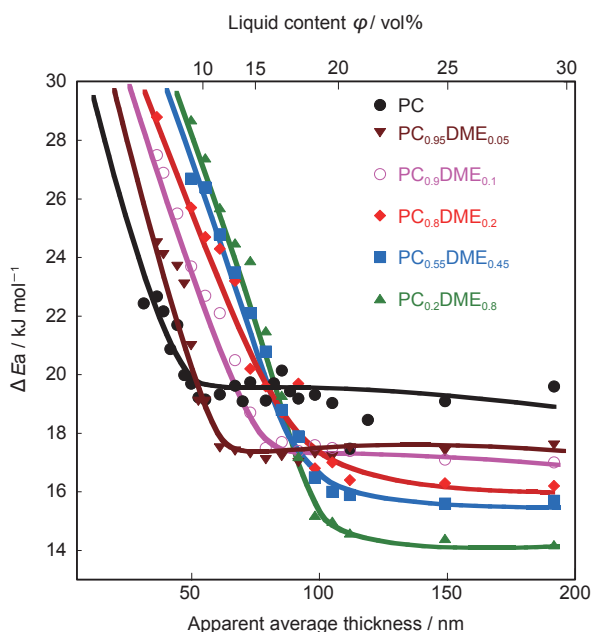


図 10 種々の DME モル分率の $\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ 系におけるイオン伝導の活性化エネルギー。

Fig. 10 Activation energy of conduction with various DME content in solvent for $\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ solution coexisting systems.

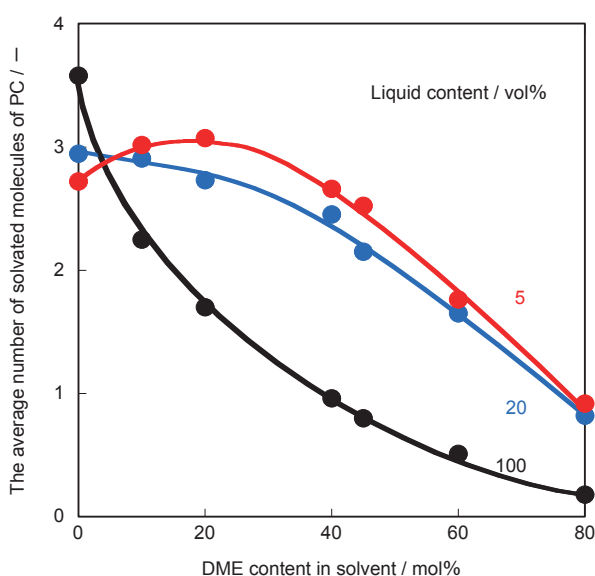


図 11 $\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ 系における PC の平均溶媒和分子数の DME モル分率依存性。

Fig. 11 The average numbers of solvated molecules of PC with various DME content in solvent for $\text{LiCoO}_2 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{PC}_{1-x} \text{DME}_x$ solution coexisting systems.

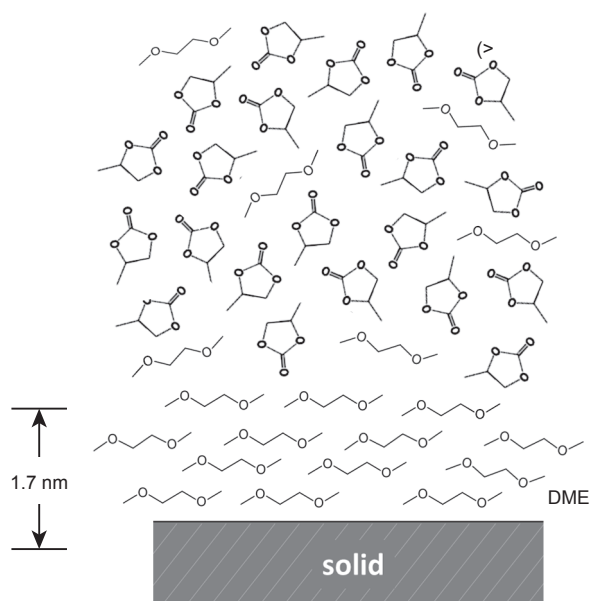


図 12 親液性固体表面における PC-DME 二元系溶媒の不均一な分布の模式図 (参考文献 16, 17).

Fig. 12 Schematic drawing of heterogenic distribution of the binary solvent PC-DME on lyophilic solid surface (Ref.16, 17).

4 まとめ

Si や LiClO_4 等の広く用いられている電池材料を対象にその間隙における電解質の挙動や反応を取り上げ、電気二重層の形成や固相の親液性による反応速度の変化、また固相間隙におけるイオン伝導の変化や溶媒の不均一化に関する結果について紹介した。取り上げた個々の現象は、従来よく知られた界面電気化学や動電現象により説明されるクーロン力や双極子相互作用に関係するものもあるが、固相表面の形状や分子間相互作用により説明される近接相互作用にも影響を受ける。一方、シミュレーションによって固体の影響を解明しようとする研究も数多く存在し、その結果は様々な固体表面を想定できることから興味深い。しかしながら、分子間相互作用に基づく固相の影響の及ぶ範囲は 1 nm 前後の極めて限られた空間で生じるといった結果が多く¹⁸、数 10 nm におよぶ固体の影響を十分に説明できる理論的解明はまだ充分ではない。今後、様々な実験事実の積み上げと材料の表面物性との相関をより体系的に解明することが求められている。本研究のアプローチがその一助になれば幸いである。

文献

1. 足立泰久, 小林幹佳, L. Feng, 辻本陽子, 山下祐司, オレオサイエンス, **13**, 299 (2013).
2. 水畑穰, 日本接着学会誌, **44**, 401(2008)
3. 水畑穰, *Electrochemistry*, **76**, 831 (2008)
4. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mater. Sci. Eng.*, **39**, 93 (2002).
5. L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss and C. L. Pint, *Sci. Rep.*, **3** : 3020 DOI:10.1038/srep03020 (2013).
6. S. Leyva-García, D. Lozano-Castelló, E. Morallónb, and D. Cazorla-Amorós, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 4570 (2016).
7. Y. Takiguchi, M. Matsui, H. Maki, and M. Mizuhata, *ECS Trans.*, **80** (10), 1399 (2017).
8. Y. Kitazumi, O. Shirai, M. Yamamoto, K. Kano, *Electrochim. Acta*, **112**, 171 (2013).
9. M. Mizuhata, A. Katayama, H. Maki, *J. Fluorine Chem.*, **174**, 62 (2015).
10. H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, and T. Hirono, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012030 (2009).
11. B. Liu, P. Soares, C. Checkles, Y. Zhao, and G. Yu, *Nano Lett.*, **13**, 3414(2013).
12. T. Hasegawa, S. Matsumoto, and M. Mizuhata, *Chem. Lett.*, **41**, 1262 (2012).
13. Y. Suzuki, H. Maki, M. Matsui, and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, **87**, 294 (2019).
14. Y. Matsuda, H. Nakashima, M. Morita and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2552 (1981).
15. N. Chapman, O. Borodin, T. Yoon, C. C. Nguyen, and B. L. Lucht, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2135(2017).
16. M. Takemoto, H. Maki, M. Matsui, and M. Mizuhata, *ECS Trans.*, **80(10)**, 1381(2017).
17. M. Mizuhata, N. Kunikata, Y. Suzuki, H. Maki, M. Matsui, K. Kurihara, and M. Kasuya, *Okinawa Colloids 2019*, #5E15(2019).
18. H. Yi, X. Zhang, Y. Zhao, L. Liu, S. Song, *Surf. Interface Anal.*, **48**, 976(2016).