

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04149

研究課題名（和文）新規複合ナノ構造体のデザインとその電気化学的反応機構解明による高機能化

研究課題名（英文）Design of functional nanostructures with high electrochemical performance

研究代表者

金 敬鎬（KIM, KYUNG HO）

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70608471

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：従来の貴金属ルテニウム系酸化物より安価である遷移金属系（ニッケル、銅、コバルトなど）酸化物（又は水酸化物）ナノ構造体の可逆的ファラデー反応を利用したスーパーキャパシタは二次電池の補完として有望である。本研究課題では、簡単かつ環境にもやさしい化学溶液堆積法に基づくウェットプロセスを用いた新規遷移金属系複合水酸化物（又は酸化物）ナノ構造体のデザインとその電気化学的反応機構の解明により機能性向上を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の成膜法により得られた粉末状のナノ構造体を用いた場合、ナノ構造体と添加物の混合比率に関する条件は確立されている一方、どのようなナノ構造体がスーパーキャパシタの電極材料として最適なのかはまだ知られていない。特に、不透明な添加物の使用はその応用展開を制限する。本研究では、添加物フリー複合ナノ構造体を基板上に直接成膜させることで、ナノ構造体の優れた電気化学的特性を要する分野への応用展開も可能である。

研究成果の概要（英文）：Supercapacitors based on the Faradaic oxidation/reduction reactions of cost-effective transition metal (cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), etc.) oxides/hydroxides electrode materials are promising energy-storage devices because of their safety, cost-effectiveness, and eco-friendliness. In this research project, it has been designed new transition metal composite hydroxide (or oxide) nanostructures using simple and facile wet chemical solution deposition method, and investigated their electrochemical reaction mechanism. The morphology and crystalline phase of hierarchical composite hydroxide (or oxide) nanostructures could be easily tunable by controlling the solution conditions (molar ratios, surfactants, etc), growth temperature & time, and post-annealing treatment.

研究分野：機能性ナノ材料

キーワード：ナノ構造体 水酸化物 酸化物 エネルギー貯蔵デバイス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・地球環境問題の解決策としてエネルギー貯蔵デバイスへの需要が高まる中、貴金属ルテニウム系酸化物より安価である遷移金属系（ニッケル、銅、コバルトなど）酸化物（又は水酸化物）ナノ構造体の可逆的ファラデー反応を利用したスーパーキャパシタは二次電池の補完として有望である。一方、その低いエネルギー密度や出力の安定性などの電気化学的特性の改善が必要である。

従来のウェットプロセスを用いてナノ構造体を作製する場合は、溶液中で均一核生成による成長、遠心分離・乾燥の工程後、粉末状の構造体を得る。その後、ナノ構造体と添加物（バインダー、導体）を混合したスラリーを金属板などの基板にコーティングする方法でスーパーキャパシタの電極材料として使用される。

本研究では、従来の作製法では困難であった均一核生成と不均一核生成により成長した異なるナノ構造体を組み合わせることで、新規ナノ構造を有する複合構造体をデザインすることが可能である。このような新規複合ナノ構造体のデザイン及び電気化学的特性の機能性向上は基礎的にも応用的にも極めて重要であり、新たなナノスケールデバイスの創出も可能である。

2. 研究の目的

簡単かつ環境にもやさしい化学溶液堆積法に基づくウェットプロセスを用いた新規複合ナノ構造体（水酸化物又は酸化物）のデザインとその電気化学的反應機構を解明し、スーパーキャパシタの性能向上を図る。さらに、ナノ構造体の優れた電気化学的反應を要する分野（エレクトロクロミック素子）への応用展開を図る。

3. 研究の方法

(1) ニッケルコバルト水酸化物（又は酸化物）薄膜構造体の成膜

ニッケルコバルト水酸化物構造体は、酢酸ニッケル四水和物 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及びヘキサメチレンテトラミン (HMT、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) を超純水に溶解させた後、フッ素ドープスズ酸化物 (FTO) 付きガラス基板を水溶液中に水平に設置し、 90°C 、2-8時間の条件で成長させた。その後乾燥 (90°C 、24時間) と熱処理 ($300\sim 450^\circ\text{C}$ 、1時間) を行った。

(2) 酸化銅構造体の成膜

酢酸銅一水和物 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、10 mM) とヘキサメチレンテトラミン (HMT、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 、10 mM) を超純水に溶解させた後ガラス基板を溶液中に水平に設置し、 80°C 、4時間の条件で堆積させた。その後乾燥 (90°C 、24時間) を行った。

(3) 評価方法

得られたナノ構造体試料の結晶構造を X 線回折 (XRD)、化学結合状態をフーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、透過率を分光光度計 (UV-Vis-NIR)、表面形態を電界放出形走査電子顕微鏡 (FESEM)、電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー (CV) で、それぞれ評価した。CV 測定には、対極に白金 (Pt)、参照電極に銀/塩化銀 (Ag/AgCl) を用い、電解液として水酸化カリウム水溶液 (KOH) を使用した。

4. 研究成果

(1) ニッケルコバルト水酸化物薄膜の成長時間依存性

図 1 は FTO 基板上に直接成膜させたニッケルコバルト水酸化物の異なる成長時間による FESEM イメージである。水溶液に用いた酢酸ニッケル四水和物、硝酸コバルト六水和物及びヘキサメチレンテトラミンの濃度は、それぞれ 7、3、5 mM である。得られる試料は空气中乾燥のみ行った。ナノ構造体は FTO 基板に対して垂直に配列したナノシート（幅、数十ナノメートル）が互いに相互接続した連続な薄膜構造であり、成長時間の増加に伴い薄膜の厚さは増加し、2時間と 8時間成長させた膜厚は、それぞれ ~ 1.0 と $\sim 1.3 \mu\text{m}$ である。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による測定した結果、ニッケルとコバルトは表面に均一に分布していることが分かった。

図 2 (a) は FTO 基板上に直接成膜させたニッケルコバルト水酸化物の異なる走査速度 ($2\sim 50 \text{ mV/s}$) で測定した CV 曲線である。水酸化物ナノ構造体の成

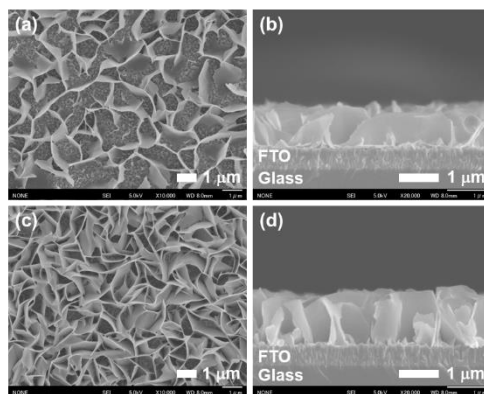


図 1 ニッケルコバルト水酸化物薄膜の表面 (a, c) 及び断面 (b, d) FESEM イメージ；(a, b) 2 時間、(c, d) 8 時間

長温度と時間は、それぞれ 90 °C、8 時間である。走査速度の増加に伴い得られた酸化・還元電流密度値の増加が見られた。比較的早い走査速度 50 mV/s まで酸化還元反応が対称的進行していることが確認できる。走査速度 2 mV/s で得られた質量と面積静電容量は、それぞれ約 528 F/g と 42.3 mF/cm² である。次に、走査速度 50 mV/s で CV サイクル耐久性を測定したところ、1500 サイクル目で約 94% の保持率を示しており、優れたサイクル耐久性が得られた (b)。更に、CV サイクル耐久性測定後の試料を FESEM 測定結果、ニッケルーコバルト水酸化物ナノシート構造体はその形態を維持していることも確認した。

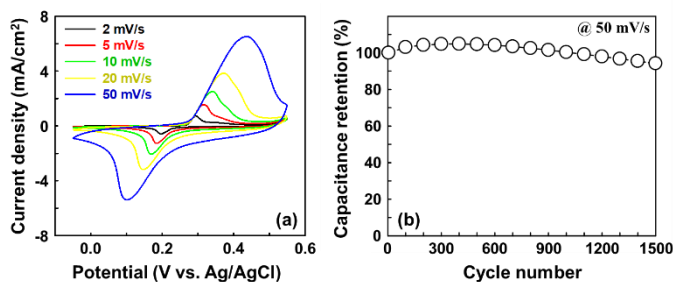


図 2 ニッケルーコバルト水酸化物薄膜の異なる走査速度による CV 曲線 (a) 及びサイクル耐久性試験 (b)

比較的簡単な溶液プロセスを用いて低い成長温度で基板上に直接成膜させた添加物フリーニッケルーコバルト水酸化物の場合、その基板に対して垂直に配列したナノシート構造により電気化学的反応において、ナノ構造体薄膜と基板の間で電子の輸送効率の向上により電気化学的特性の改善が期待できる。そして、広い表面積を有する多孔質ナノシート構造を有するニッケルーコバルト水酸化物薄膜はスーパーキャパシタの電極材料として有望である。

(2) ニッケルーコバルト酸化物薄膜の形態制御

図 3 には、FTO 基板上直接成膜させたニッケルーコバルト水酸化物の熱処理前・後の表面 FESEM イメージ (a-c) と写真 (d) を示す。水溶液調整に用いた酢酸ニッケル四水和物、硝酸コバルト六水和物及びヘキサメチレンテトラミンの濃度は、それぞれ 8、2、5 mM である。また、成長温度と時間は、それぞれ 90 °C、6 時間である。XRD と FTIR の測定結果より、熱処理前 (乾燥のみ) の試料はニッケルーコバルト水酸化物であり、空气中で熱処理を施した試料はニッケルーコバルト酸化物であることが分かった。多孔質ナノシート構造体は熱処理後 (300 °C) にもそのままの形態が維持される。一方、450 °C で熱処理した試料は、多孔質ナノシート構造は維持したまま、ナノシート表面にナノポアが観察され、脱水反応による影響と考えられる。得られた薄膜は熱処理により半透明 (水酸化物) からオレンジ色 (酸化物) まで容易に制御可能である。ニッケルーコバルト酸化物は酸化着色型エレクトロクロミック材料としての特性を有し、熱処理温度の制御により様々な色の実現が期待できる。

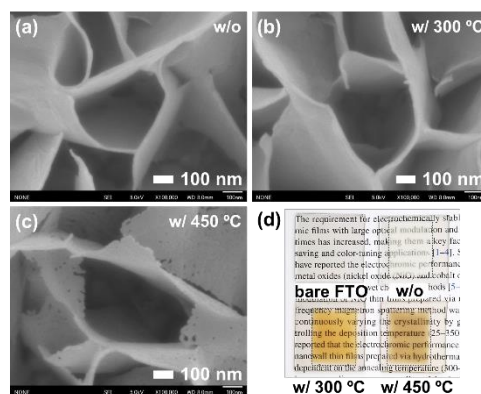


図 3 ニッケルーコバルト水酸化物 (a)、酸化物 (b, c) 表面 FESEM イメージ及び写真 (d) ; 熱処理前 (a)、熱処理後 (b, c)

更に、ニッケルーコバルト酸化物のナノシート構造体の形状は前駆体の含有量にも大きく左右される。ニッケル前駆体の含有量が多い場合、ナノシート同士が繋がり薄膜構造が形成される。一方、コバルトの含有量が多い場合にはナノシートが独立し、基板上にランダムに配布して成長する。

(3) 球状構造体酸化銅膜の成長制御

図 4 は溶液中で均一核生成により成長した後ガラス基板上に直接堆積させた添加物フリー酸化銅の FESEM イメージである。XRD 測定結果、比較的低温で成長した構造体は単斜晶系構造を有し酸化銅であることが分かった。サブナノ粒子が集合して三次元の球状構造体を形成し、HMT 添加によりその核生成・成長を制御することが可能である。水溶液調整に酢酸銅一水和物のみ使用した場合 (a, b)、得られた球状構造体の直径は約 1.7~2.4 μm である。また、矢印で示したように酸化銅構造体が堆積していないガラス基板がそのまま観察される。一方、HMT を添加することにより球状の酸化銅構造体はガラス基板上を覆うように分布し、膜の厚さも劇的に増加していることが分かった (c, d)。これは、HMT によって OH 基が供給され、球状構造体の核生成・成長が促進されると考えられる。サブナノ粒子が集合して三次元の

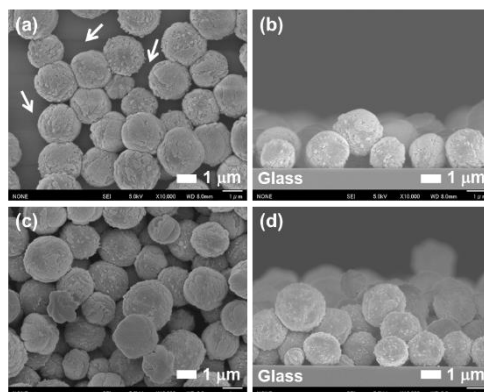


図 4 酸化銅の表面 (a, c) 及び断面 (b, d) FESEM イメージ ; (a, b) HMT 添加無、(c, d) HMT 添加有

球状を有する酸化銅構造体は、その広い表面積により電気化学的に活性にも有効であると考えられる。更に、添加物フリー球状構造体の酸化物膜の可視光領域において平均透過率はHMT添加により23%から0%まで低下し、遮光性が非常に高い酸化銅をより簡単に得られることが可能である。

<引用文献>

- ① Kyung Ho Kim, Misaki Morohoshi, and Yoshio Abe, Color modulation of electrochromic nanosheet-structured nickel-cobalt oxide thin films, *Applied Physics A*, 128, 2022, 507 (<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05657-z>).
- ② Kyung Ho Kim, Kodai Numata, Misaki Morohoshi, and Yoshio Abe, Morphological evolution of electrochromic nanosheet-structured nickel-cobalt oxide thin films, *Materials Letters*, 329, 2022, 133192 (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133192>).
- ③ Kyung Ho Kim, Kodai Numata, and Yoshio Abe, Color-tunable nanosheet-structured nickel-cobalt hydroxide and oxide thin films, *Journal of Electronic Materials*, 52, 2023, 4935 (<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10458-y>).
- ④ Kyung Ho Kim and Kodai Numata, Growth of vertically aligned nanosheet-like structured nickel-cobalt hydroxide thin films and their electrochemical properties, *Applied Physics A*, 129, 2023, 653 (<https://doi.org/10.1007/s00339-023-06888-4>).
- ⑤ Kodai Numata and Kyung Ho Kim, Electrochemical performance of nanosheet-like structured nickel-cobalt oxide thin films, *Proceeding of The International Display Workshops*, 30, 2023, 1022 (<https://doi.org/10.36463/idw.2023.1022>).
- ⑥ Keisuke Washo, Kodai Numata, and Kyung Ho Kim, Facile preparation of sphere-like structured copper oxide by a simple solution process, *Proceeding of The International Display Workshops*, 30, 2023, 1025 (<https://doi.org/10.36463/idw.2023.1025>).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kyung Ho Kim, Kodai Numata, Yoshio Abe	4. 巻 52
2. 論文標題 Color-tunable nanosheet-structured nickel-cobalt hydroxide and oxide thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 4935-4939
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-023-10458-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kyung Ho Kim, Kodai Numata	4. 巻 129
2. 論文標題 Growth of vertically aligned nanosheet-like structured nickel-cobalt hydroxide thin films and their electrochemical properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 653-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-023-06888-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Washo, Kodai Numata, Kyung Ho Kim	4. 巻 30
2. 論文標題 Facile preparation of sphere-like structured copper oxide by simple solution process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceeding of the International Display Workshops	6. 最初と最後の頁 1025-1027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.36463/idw.2023.1025	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kodai Numata, Kyung Ho Kim	4. 巻 30
2. 論文標題 Electrochemical performance of nanosheet-like structured nickel-cobalt oxide thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceeding of the International Display Workshops	6. 最初と最後の頁 1022-1024
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.36463/idw.2023.1022	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kim Kyung Ho, Morohoshi Misaki, Abe Yoshio	4. 巻 128
2. 論文標題 Color modulation of electrochromic nanosheet-structured nickel-cobalt oxide thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 507-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00339-022-05657-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Kyung Ho, Numata Kodai, Morohoshi Misaki, Abe Yoshio	4. 巻 329
2. 論文標題 Morphological evolution of electrochromic nanosheet-structured nickel-cobalt oxide thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 133192-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2022.133192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Keisuke Washo, Kodai Numata, Kyung Ho Kim
2. 発表標題 Facile preparation of sphere-like structured copper oxide by simple solution process
3. 学会等名 The 30th International Display Workshops (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kodai Numata, Kyung Ho Kim
2. 発表標題 Electrochemical performance of nanosheet-like structured nickel-cobalt oxide thin films
3. 学会等名 The 30th International Display Workshops (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------