

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630303

研究課題名(和文) 金属酸化物/炭素ナノコンポジットキャパシタの創製と界面特性の理解

研究課題名(英文) Fabrication of metal oxides/carbon nanocomposite capacitors and understanding of role of interface

研究代表者

馬淵 守 (Mabuchi, Mamoru)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：00358061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケル(水)酸化物とカーボンナノチューブ(CNT)をコンポジット化することにより、電気化学キャパシタ電極を創製した。ステンレス箔を基材とし、市販の多層CNTを電気泳動法で膜状に堆積させ、CNT表面にパルスメッキ法でニッケル粒子を微細に析出した後、熱処理によってニッケルを酸化させた。これを作用極として電気化学測定によりキャパシタとしての容量を測定した結果、熱処理中に微粒子粗大化を抑えつつ酸化反応を進めることが高容量化に有効であると示唆された。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical capacitor electrodes were made of nickel oxides, nickel hydroxides and carbon nanotubes (CNT). Electrophoretic deposition of CNT onto stainless steel substrate was conducted to form CNT membrane. Formed CNT membrane was then decorated with nickel nanoparticles using pulse electroplating technique, which was followed by annealing in air for oxidation of the nickel. Electrochemical measurement of the CNT/NiOx electrodes revealed that the higher capacitance is achieved by the final moderate annealing which prevents the coarsening of Ni-species particles and promotes oxidation of nickel to form nickel oxides.

研究分野：金属材料

キーワード：ニッケル 炭素 電気化学キャパシタ

### 1. 研究開始当初の背景

蓄電デバイスは種々の発電方式から供給される電力の緩和・最適化設計に不可欠であり、エネルギー供給構造の変革を考える上で重要な構成要素である。蓄電を担うキャパシタの構成材料として、大きな比表面積を有するカーボンナノチューブ (CNT) が有望視されている。特に多層 CNT はすでに量産技術も確立されており、コストの面で多材料に比べ有利である。

さらに、この多層 CNT を微細な酸化ニッケル粒子と複合化することで酸化還元キャパシタ (擬キャパシタ) としての性能を付与でき、この複合キャパシタには高い性能を期待できる。しかしこれまでの CNT / 酸化ニッケル複合キャパシタの研究では、CNT の直径や酸化ニッケル粒径が粗大である、CNT と酸化ニッケル粒子が均一に混ざっていないなどの例が多く、十分な性能を発揮できていないといえる。

### 2. 研究の目的

上記の背景を受け、本研究ではキャパシタ容量を増加させることを目的とし、CNT と NiO の均一な複合化条件、さらにはキャパシタとしての容量が大きくなる作製条件を模索した。

### 3. 研究の方法

量産されている多層 CNT として CNano Technology 社の FloTube 9000 を用いた。この多層 CNT に対し  $15.6 \text{ mol L}^{-1}$  硝酸と  $18 \text{ mol L}^{-1}$  硫酸の混酸を用いて  $333 \text{ K}$  にて 8 時間の酸処理を行った。この酸処理により CNT 表面に原子欠陥やカルボキシル基が導入されて親水性が増し、純水中に容易に分散できるようになる。

この酸処理済みの多層 CNT を  $1 \text{ g L}^{-1}$  の濃度で蒸留水中に分散させ、以下の条件で室温での電気泳動を行った。陽極はステンレス (SUS316L) 箔 (厚さ  $20 \mu\text{m}$ )、陰極は白金板とし、露出面積は  $20 \times 25 \text{ mm}^2$ 、電極間隔は  $20 \text{ mm}$  とした。電極間に  $30 \text{ V}$  の電圧を  $90$  秒間印加した。これにより陽極のステンレス箔上に多層 CNT がネットワークを形成しながら膜状に集積する。このあと、(わずかとは予想されるが) ステンレス箔の表面を酸化して不活化し、CNT 表面へのニッケルの優先的な析出を促進するために大気中で熱処理に供した。

次にこの CNT 膜を基板としたニッケルのパルスめっきを行うことで、ニッケルのナノ粒子を CNT 表面上に析出させた。Fig. 1 にパルスめっきの電流プロファイルを示す。最大電流密度は  $3$  もしくは  $0.03 \text{ A cm}^{-2}$  となるように設定し、最大電流密度が  $3 \text{ A cm}^{-2}$  のときは  $0.5$  秒間、最大電流密度が  $0.03 \text{ A cm}^{-2}$  のときは  $50$  秒間パルス電流を印加した。めっき浴組成は硫酸ニッケル六水和物 ( $240 \text{ g L}^{-1}$ )、塩化ニッケル六水和物 ( $45 \text{ g L}^{-1}$ )、ホウ酸 ( $35 \text{ g}$

$\text{L}^{-1}$ )、サッカリン ( $2.4 \text{ g L}^{-1}$ ) とし、対極にはニッケル板を用いた。めっきの際の温度は  $323 \text{ K}$  とした。蒸留水で洗浄後乾燥した CNT / ニッケル複合試料の一部を大気中で熱処理に供し、ニッケルを酸化させた。

試料の微細構造を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察するとともに、エネルギー分散型 X 線分光 (EDXS) 測定により元素分析を行った。また、X 線光電子分光 (XPS) 分析により表面のニッケル種 (酸化物・水酸化物) の同定を試みた。さらに、X 線回折 (XRD) 分析で結晶相の同定を試みた。

サイクリックボルタンメトリ (CV) ならびにクロノポテンシオメトリ (CP) により、作製した CNT / ニッケル複合試料の電気化学キャパシタとしての性能を評価した。標準的な三極式の電解セル (基準電極: 飽和カロメル電極、対極: 白金板、作用電極: 試料) を用い、電解液は  $6 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化カリウム水溶液とした。

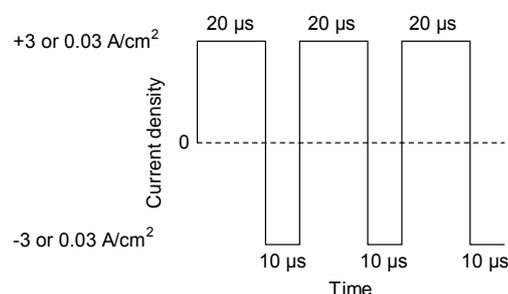


Fig. 1. Time profile for pulsed electrodeposition of Ni on CNTs.

### 4. 研究成果

Fig. 2 (a) にパルスめっき前の多層 CNT 電気泳動膜の SEM 写真を示す。平均直径  $13 \text{ nm}$  の多層 CNT が 3 次元的にネットワークを形成していた。Fig. 2 (b) は最大電流密度  $0.03 \text{ A cm}^{-2}$  でパルスめっきを行った試料の SEM 写真である。直径約  $50 \text{ nm}$  の粒子が CNT の間に析出していた。一方、最大電流密度  $3 \text{ A cm}^{-2}$  でパルスめっきを行った試料の SEM 観察結果 (Fig. 2 (c)) によれば、直径約  $7 \text{ nm}$  の微細粒子が CNT 表面を均一に覆っていることがわかった。EDXS 分析からはニッケルが検出され、この微細粒子がニッケル種であることが示唆される。これらのように、高電流密度のパルスめっきにより、CNT 表面にニッケル種のナノ粒子を析出できることがわかった。

Fig. 2 (c) に示した試料を  $523 \text{ K}$  で 1 時間および  $72$  時間大気中熱処理した試料の SEM 写真をそれぞれ Fig. 3 (a) および (b) に示す。Fig. 2 (c) と Fig. 3 を比べれば、1 時間の熱処理では粒子の大きさはほとんど変化しないが、 $72$  時間の熱処理では粒子が粗大化していることがわかる。ニッケル種の粒子が  $72$  時間という長時間の熱処理により焼結し、粗大化したことが推測される。一方で、これら熱

処理した試料の XRD 分析ではニッケル種に由来する結晶相は検出されなかった。このことからニッケル種の粒子は熱処理後も非晶質であることが示唆される。

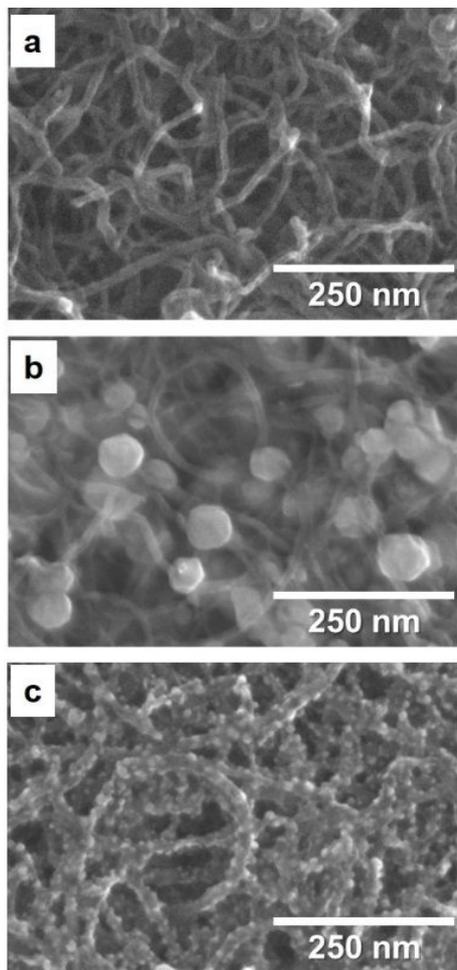


Fig. 2. SEM images of (a) electrophoretically deposited CNTs prior to pulsed electrodeposition of Ni, (b) CNT/Ni nanocomposite fabricated by pulsed electrodeposition of Ni at  $0.03 \text{ A cm}^{-2}$ , (c) CNT/Ni nanocomposite fabricated by pulsed electrodeposition of Ni at  $3 \text{ A cm}^{-2}$ .

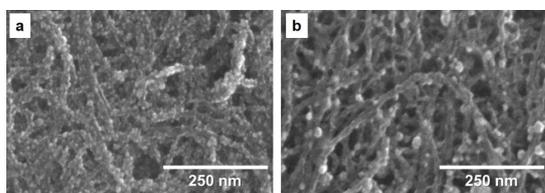


Fig. 3. SEM images of CNT/Ni(OH)<sub>y</sub> nanocomposite fabricated by pulsed electrodeposition of Ni at  $3 \text{ A cm}^{-2}$  and annealed in air at 523 K for (a) 1 and (b) 72 h.

これらの観察・分析結果から、今回用いた CNT の電気泳動とニッケルのパルスめっきの組み合わせにより、二つの材料を効果的にナノ複合化できることがわかる。

Fig. 3 (a) に示した試料(パルスめっき時の最大電流密度  $3 \text{ A cm}^{-2}$ 、その後の熱処理温度 523 K、熱処理時間 1 時間)を作用極として

用いた CV 曲線を Fig. 4 に示す。酸化還元反応に相当するピーク対が見られた。走査速度を上げると酸化ピークは高電位に、還元ピークは低電位に移動した。これらのピーク対は電気化学キャパシタの素材に共通するものであり、対称なピーク形状は良好なサイクル特性を示唆する。他の条件で作製した CNT / ニッケル種ナノ複合試料も同様な CV 曲線を示した。

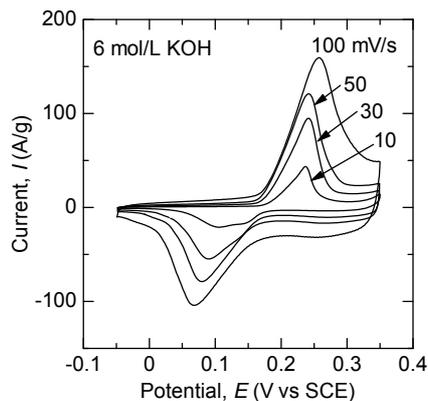


Fig. 4. CV curves of CNT/Ni(OH)<sub>y</sub> nanocomposite fabricated by pulsed electrodeposition at  $3 \text{ A cm}^{-2}$  and annealed in air at 523 K for 1 h. Scan rates were 10, 30, 50, 100  $\text{mV s}^{-1}$  as indicated.

種々の試料の CV 測定結果からキャパシタ容量を求めた結果、パルスめっき時の最大電流密度の高い試料が高い容量を示すこと、またパルスめっき後の熱処理の条件によって容量が変わり、試した中では 523 K・1 時間の熱処理が最適であった。

また、CP 測定で得られた曲線 (Fig. 5) も他の電気化学キャパシタと同様の傾向を示し、容量を計算すると最大で  $676 \text{ F g}^{-1}$  であった。CP 測定では充放電の繰り返し試験も行い、20,000 サイクルまでは容量が持続することを見出した。

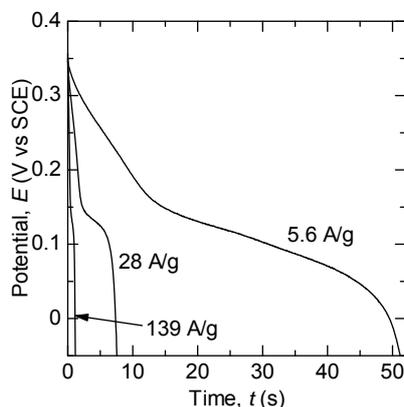


Fig. 5. Galvanostatic discharge curves of the CNT/Ni(OH)<sub>y</sub> nanocomposite fabricated by pulsed electrodeposition at  $3 \text{ A cm}^{-2}$  and annealed in air at 523 K for 1 h.

熱処理 (523 K) の時間が異なる試料の XPS 分析結果 (Fig. 6) 結果から、熱処理前の試料では金属ニッケルと水酸化ニッケルが試料表面に露出しているが、1 時間熱処理後の試料表面は水酸化ニッケルと少量の酸化ニッケルで構成され、72 時間熱処理後の試料では酸化ニッケルの量がより多くなっていることがわかる。水酸化ニッケルの酸化還元反応よりも酸化ニッケルの酸化還元反応のほうが電気化学キャパシタの容量としては有利であると言われているが、今回はその結果と合致しない。これは Fig. 3 で示したように 72 時間の熱処理でニッケル種の粒子が粗大化していることに起因すると考えられる。すなわち、酸化状態よりも粒子の微細化が容量増大のカギであるということが示唆される。

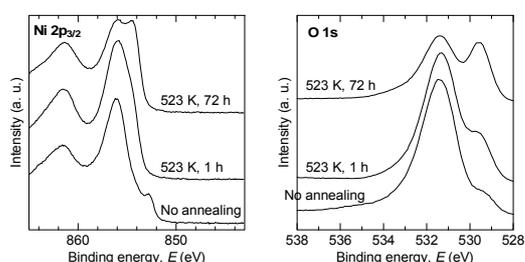


Fig. 6. X-ray photoelectron spectra of CNT/Ni nanocomposites fabricated at  $3 \text{ A cm}^{-2}$  with and without subsequent annealing for oxidation of Ni.

## 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1件)

Masataka Hakamada, Akitoshi Moriguchi and Mamoru Mabuchi, “Fabrication of carbon nanotube/ $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$  nanocomposite by pulsed electrodeposition for supercapacitor applications”, *Journal of Power Sources* **245**, 324–330, 2014. (査読有)

(doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.144)

〔学会発表〕(計1件)

森口明利、袴田昌高、馬淵守、パルスめっきを活用したCNT/ $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$  ナノコンポジット電極の創製、日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会、金沢大学 (金沢)、2013 年 9 月 18 日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

馬淵 守 (MABUCHI, Mamoru)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：00358061

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

袴田 昌高 (HAKAMADA, Masataka)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：30462849