

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630402

研究課題名(和文)イオン交換法を用いた高比表面積VN/Cナノ複合粒子の合成

研究課題名(英文)Synthesis of VN/C nanoparticles with high surface area using ion-exchange method

研究代表者

鄭 国斌 (ZHENG, Guobin)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40346929

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はVNナノ粒子-多孔質炭素複合電極の開発をした。レソルシノールとホルムアルデヒド樹脂にスルホン酸基を導入したsRF樹脂の合成に成功した。炭素化後のsRFCはメソ細孔の容積が大きく増え、優れたキャパシタ特性を発現した。一方で、sRFC中にバナジウムイオンを導入効果がほとんど現れなかった。酸化バナジウムナノファイバー複合体の新規合成法を開発した。窒化処理により10nm以下VNナノ粒子複合体が得られ、VNの容量は約300F/gに近い値が得られた。また、レソルシノールの代わりにタンニン酸を用い、メソ細孔が高度に発達している多孔質炭素THCを合成し、優れたキャパシタ特性が発現した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at the development of VN/Carbon nanocomposite electrode for supercapacitor. By adding phenolsulfonic acid in resorcinol-formaldehyde solution, sRF resin with sulfonic acid groups was synthesized. The sRFC, which was obtained by carbonization and activation of sRF, had high volume of mesopores and showed very high specific capacitance. However, VN/sRFC was not successfully obtained because only small amount of vanadium was introduced into sRF resin. V2O5 nanofibers were synthesized from ion-exchanged HVO3 with addition of CNTs and other N-compounds such as urine or dicyandiamide. After nitridation at relatively low temperature, VN nanoparticles of around 10 nm were synthesized. The capacitance of VN in CNT/VN reached near 300 F/g. On another work, considering small pores in sRF resin, we developed a technology to synthesize highly porous carbon using tannic acid, which showed very high capacitance and excellent charge/discharge behavior.

研究分野：セラミックス材料学

キーワード：窒化バナジウム スーパーキャパシタ 多孔質炭素 イオン交換

1. 研究背景

持続可能な社会の実現に向けて、太陽光や風力等再生可能エネルギーの利用が高まっている現在、各種二次電池やスーパーキャパシタ等エネルギー貯蔵デバイスの役割がますます重要になる一方である。速い充放電速度、高出力、長寿命などの優れた特性をもつスーパーキャパシタは、多孔質炭素/電解液界面の電気二重層を利用する電気二重層キャパシタや、遷移金属酸化物表面のレドックス反応を利用する擬キャパシタがある。エネルギー密度を向上させるため、高比表面積の炭素や遷移金属化合物のナノサイズ化が研究開発の重要なポイントとなっている。

擬キャパシタ電極用の遷移金属化合物には Rh, Mn, V, Ni 等の酸化物が挙げられる。近年、窒化バナジウム (VN) が注目されている。Choi らは、静電容量 1000 F/g の優れた特性を持つナノサイズ VN の合成を報告した。また、グラフェン、ナノチューブ等ナノカーボンと遷移金属酸化物の複合化により前者の良好な導電性と高比表面積および後者のナノサイズ化を同時に実現しようとする研究も多く報告されている。炭素と VN を複合化する場合、窒化処理の過程で VN 粒子の凝集や粗大化とともに性能の低下が問題となる。一方、我々はゾルゲル法を用いてレソルシノール (R) とホルムアルデヒド (F) から RF 樹脂のナノ粒子を合成し、高比表面積を持つ炭素ナノ粒子の開発に成功した。このような炭素ナノ粒子の微細孔の中に VN を合成することにより、この VN/C ナノ粒子複合材は高比表面積の炭素の電気二重層によるエネルギー貯蔵と VN の表面のレドックス反応によるエネルギー貯蔵の両方を備えるハイブリッド構造で、高い特性が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、炭素ナノ粒子の中に VN を生成させるために、炭素ナノ粒子の前駆体である RF 樹脂ナノ粒子に陽イオン交換能を持たせ、イオン交換により RF 樹脂ナノ粒子内部にバナジウムイオンを浸透させ、その後の炭素化・窒化処理で高比表面積を持つ VN/C ナノ複合材を作製し、高性能なスーパーキャパシタの電極として利用することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 炭素ナノ粒子の前駆体 RF ナノ粒子にイオン交換機能を持たせるために、合成時レソルシノールとホルムアルデヒドのほかにフェノールスルホン酸等を添加し、共重合反応を行う。合成した sRF 樹脂粒子を KOH と混合、炭素化処理により、高表面積多孔質炭素を合成した。また、 VO_4^{3-} の水溶液中にイオン交換を行い、 NH_3 雰囲気中の炭素化・窒化処理により、VN/C 複合材の合成を行った。

(2) NH_4VO_3 溶液の陽イオン交換により HVO_3 溶液を作製し、その中に尿素、HMTA またはジシアンジアミドなど窒素化合物を添加し、ゾルゲル反応により V_2O_5 のナノファイバーを生成した。また、CNT を添加し、CNT/ V_2O_5 が得られた。得られた前駆体を NH_3 (20 ml min^{-1}) 雰囲気下で、 550°C で 5 h 窒化処理を行い、VN ナノ粒子や CNT/VN ナノ複合材を得た Ag/AgCl を参照電極、白金を対極、1M H_2SO_4 を電解質溶液とした三極セルを用い、VN や CNT/VN 複合材の定電流充放電試験および CV を行い、キャパシタ特性を評価した。

(3) sRFC にバナジウムの担持量が小さいため、VN の効果があまり現れなかった。そのため、タンニン酸をレソルシノールの代わりに用いられ、大きな細孔を持つ炭素を合成する。市販の軽質 MgO 粒子および、合成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ コロイドをテンプレートとして用い

られた。テンプレートの分散液にタンニン酸(T)とヘキサメチレンテトラミン(H)を溶解させ、85°Cで1時間攪拌した後、85°Cの乾燥器に24時間保持した。ろ過・洗浄・乾燥後、得られたTH/MgOやTH/Mg(OH)₂を900°Cの窒素中に熱分解した。希塩酸を用いて炭素化生成物中に含まれたテンプレートのMgO粒子を除去し、多孔質炭素を得た。

4. 研究成果

(1)得られたsRFCの粒子径は数μmで、一般条件下で合成したRFC粒子(0.1-0.2μm)より大きい。これはフェノールスルホン酸の添加により、強い酸性の条件で反応を行ったためだと考えられる。sRFC粒子の表面にはメソ細孔がSEMで観察された(図1a)。賦活したRFCに比べ、賦活したsRFCは高いキャパシタ特性は図1より判った。

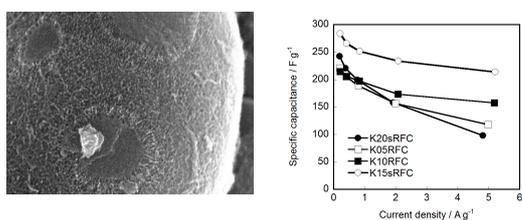


図1. sRFC粒子のSEM写真(左)と比静電容量

ただし、sRF樹脂にイオン交換によりバナジウムイオンを導入できる量が少ないため、VNの効果はほとんど現れなかった。

(2) VNナノ粒子とCNT/VNナノ複合材
180°Cでの水熱法でVO₂ナノロッドやナノファイバーを合成した(図2左)。750°Cでの窒化処理によりVNナノ粒子の多孔体が得られた(図2右)。

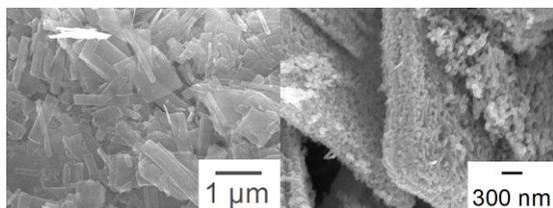


図2.VO₂ナノロッドとVNナノ粒子

グラフェンの添加により、VN/Graphene複合

体を作製した。ただし、得られたVNやVN/Graphene複合体の電気容量は低かった。その原因は窒化処理温度が高くVN粒子が大きいことだと考えられる。

そのため、前駆体の合成方法を変え、まずイオン交換によりバナジン酸が得られ、そのゾルゲル反応にカーボンナノチューブやほか窒素の化合物を添加により酸化バナジウムのナノファイバーの複合体を合成した。550°Cでの窒化処理により窒化バナジウムの10nm以下のナノ粒子と複合体の合成に成功した。

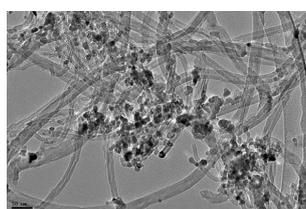


図3 CNT/VNナノ複合材

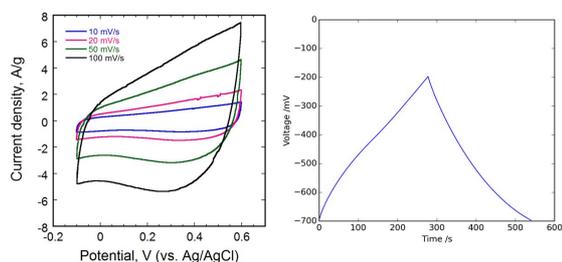


図4 1 M H₂SO₄中のCNT/VNのCV曲線(左)と充放電曲線。

図4のCV曲線と充放電曲線からCNT/VN複合材は優れた充放電特性を示し、その容量は約50 F/g、その中にVNの含有量は20%しかなく、VNの容量は178 F/gに相当する。また添加物に尿素を用いた時に得られたCNT/VN複合材中のVNの容量は293 F/gに達している。VNとCNTの複合化により、VNの凝集を防ぎ、より高い電気容量と充放電特性を示すことは明らかになった。

(3) MgO粒子やMg(OH)₂コロイドを単独にテンプレートを用いて得られた炭素C10とC01に比べ、MgO粒子とMg(OH)₂粒子の混合物を用いて得られた炭素(C21, C11, C12)は

メソ細孔がより発達していることが図 5 a の N₂ 吸着等温線から明らかになった。図 5b, c は C11 の充放電曲線と CV 曲線を示し、図 5d は静電容量を示した。

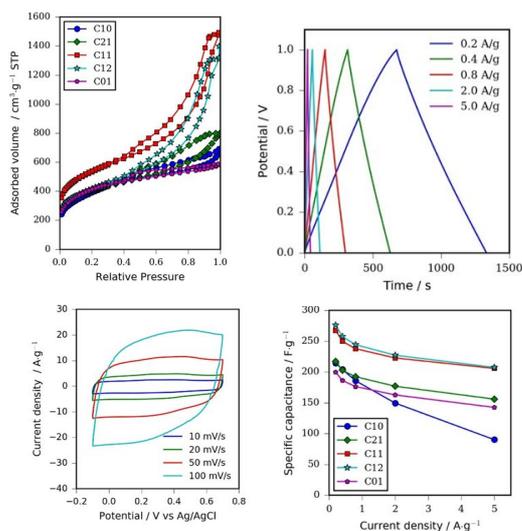


図 5 (a) N₂ 吸着等温線、(b) C11 の充放電曲線、(c) C11 の CV 曲線、(d) 比静電容量と充放電電流。

C11 と C12 は 276 F/g の静電容量を示し、高い表面積と静電容量を示した。これは高い表面積とメソ細孔容積のためだと考えられる。

C11 や C12 に VN を導入する実験をしようと考えているが、時間的に間に合わなかった。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) 鄭国斌, 有吉慎也, 佐野秀明、タンニン酸を原料とした炭素多孔体の合成、第 5 4 回セラミックス基礎科学討論会、

2016.1.7, グランデはぐくれ(佐賀県佐賀市)

- (2) Guobin Zheng, Shinya Ariyoshi, Hideaki Sano, Fabrication of porous carbon from tannic acid using MgO and Mg(OH)₂ as template, 第 4 2 回炭素材料学会年会、2015.12.2, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)
- (3) Guobin Zheng, “Synthesis and electrochemical properties of CNT/VN nanocomposites”, The 32nd international Japan-Korean Seminar on Ceramics, 2015.11.20, Hotel New Otani Nagaoka(Nagaoka, Japan).
- (4) 鄭国斌、鎌田尚弥、佐野秀明、VN/C ナノ複合材の作製と電気化学キャパシタ特性、日本セラミックス協会九州支部合同研究発表会、2015.11.6, アバンセ(佐賀県佐賀市)
- (5) 井上祐貴、佐野秀明、鄭国斌、タンニン酸を用いた好評面積多孔体の開発、日本セラミックス協会九州支部合同研究発表会、2014.11.7, ウェルとばた(福岡県北九州市)
- (6) 上野太裕、佐野秀明、鄭国斌、グラフェン/VN ナノ複合材のキャパシタ特性、日本セラミックス協会九州支部合同研究発表会、2014.11.7, ウェルとばた(福岡県北九州市)
- (7) 和田遼祐、佐野秀明、鄭国斌、VN/C ナノ多孔体のキャパシタ特性、日本セラミックス協会九州支部合同研究発表会、2014.11.7, ウェルとばた(福岡県北九州市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鄭国斌 (ZHENG, Guobin)
長崎大学・工学研究科・准教授
研究者番号：40346929

(2) 連携研究者

佐野秀明 (SANO, Hideaki)
長崎大学・工学研究科・助手
研究者番号：10253634