

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：14303
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04689
研究課題名（和文）スーパーキャパシタ用PVDF/炭酸カリウム/遷移金属酸化物混合物の電極材料の開発

研究課題名（英文）Development of PVDF/potassium carbonate/transition metal oxide electrode materials for supercapacitors

研究代表者
朱 文亮（Zhu, Wenliang）

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：50827516
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：この研究では、PVDF/炭酸カリウム混合物の電極材料において、製造条件の変化により、PVDF 脱フッ化水素反応のメカニズムを解明し、活性炭素の生成機構を明らかにした。従って、最高の材料性能を達成するために、製造手順を制御し、最適化された合成プロセスを見つけた。それに基づいて、遷移金属（Co&Ni）酸化物の添加による電気化学性能の増加ができ、カーボンハイブリッド複合電極材料とそのスーパーキャパシタ用デバイスが作成された。研究成果として、2つの論文が国際ジャーナルに掲載され、1つの論文が投稿中、もう1つの原稿が準備中です。研究成果はいくつかの国内、国際会議でも発表されました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低コストの絶縁体混合物から伝導性のカーボンベースのナノ複合材料への変化は非常に新規性が高くであり、ポリマーマトリックスに活性炭を組み込む新しい可能性を示した。炭素の形成機構を明らかにすることは、PKC/遷移金属カーボンハイブリッド複合電極を最高水準の性能にする製造手順の指針となる。多孔質な構造、低コスト、簡単な製造手順、又はデバイスの高い性能により、固化された電極で作られるパーコレーション化合物デバイスは革新的で、柔軟なエネルギー貯蔵媒体として期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, we elucidated the mechanism of PVDF dehydrofluorination reaction and clarified the generation process of activated carbon by changing the manufacturing conditions in a hybrid electrode material consisting of PVDF/potassium carbonate. Accordingly, to achieve the best material performance, the manufacturing procedure was well investigated and an optimized synthesis process was found. Based on that, further enhancement of electrochemical performance could be achieved by the addition of transition metal (Co&Ni) oxides, and the supercapacitor assembled with the developed carbon hybrid composite electrode material showed superior performance.

As the research results, two papers have been published in international journals, one paper currently submitted, and another manuscript in preparation. The research contents were also presented at several national and international conferences.

研究分野：構造材料および機能材料関連

キーワード：カーボンハイブリッド化合物電極材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

PVDF/炭酸カリウム(PKC)複合材料は、熱処理中の PVDF 脱フッ化水素反応と活性炭素界面の形成により、パーコレーション閾値でかなり高い誘電率と導電率を示し、更に、低コスト、簡単な製造手順、高い柔軟性、軽量、曲げに依存しない性能、遷移金属酸化物とのハイブリッド複合材料への適合性など、多くの顕著なメリットを持つ。PKC 複合材料をベースにした全固体スーパーキャパシタは、優れた電気化学性能を示し、ポータブル、フレキシブル、ウェアラブルなエネルギー貯蔵アプリケーションを可能にする。熱処理中に複雑な反応が存在するので、活性炭素の生成機構を明らかにし、アプリケーションを実現するためにナノコンポジット電極の性能を効率的に最適化する必要がある。

2. 研究の目的

ラマン分光法等を用いて、カーボンハイブリッド化合物の微細構造や活性炭素の生成機構を明らかにし、微細構造変化が材料性質に及ぼす影響を関連付け、最高の材料性能を発揮するために制作手順を制御し、最適化することを目標とする。上記を発展させ、カーボンハイブリッド化合物電極材料及びその超コンデンサへのデバイスを作成する。

3. 研究の方法

この研究では、様々な条件下で作られたカーボンハイブリッド系化合物について体系的かつ綿密な研究を行い、微細構造や性質の評価を行った。下記の実験条件を変更して、一連のカーボンハイブリッドを製造した：i> さまざまな原材料の混合物、ii>熱処理の温度と時間、iii>反応を制御するための原材料への KOH の添加。そして、製品の化学組成、微細構造、又は表面形態を、さまざまな手法 (Raman, XPS, XRD, FTIR, SEM & TEM 等) で分析した。誘電率や電気伝導率などの複合材料の関連特性が測定され、PKC 電極を固化したポリ(ビニルアルコール)で組み立てることによってコンデンサを作成した。デバイスの電気化学的性能は、サイクリックボルタンメトリー、定電流充放電測定、電気化学的インピーダンス分光法などによって分析された。

最適化された合成プロセスに基づいて、PKC /遷移金属酸化物ハイブリッド複合材料の製造は、PKC に遷移金属酸化物/ 水酸化物 (CoO, NiO, Co(OH)₂, Ni(OH)₂ など) を添加することによって行われ、デバイスの電気化学性能を向上させることを目指す。

4. 研究成果

PKC 複合材料における PVDF 脱フッ化水素反応と活性炭素の生成メカニズム、添加物の効果を解明し、合成プロセスの最適化を実現した。その後、遷移金属酸化物の添加による PKC システムの材料性能の最大化を実施した。この遷移金属酸化物ハイブリッド複合材料をベースにした全固体スーパーキャパシタは、

優れた電気化学性能を示した。

研究成果としては、国際ジャーナルに2本の論文が掲載されており、1本は現在投稿中、もう1本は原稿準備中です。

研究内容の会議での発表について、2021年に新型コロナの影響で、国内・国際会議に出席できず、2022年5月に京都で行われた純正・応用化学セミナー、2023年3月に野田市で行われた日本化学会第103春季年会、2023年5月に大阪で行われた The Inaugurate World Chemistry Congress 2023 (IWCC-2023) 国際会議、2023年8月に中国の厦門で行われた The 4th Int'l Conference on Advanced Functional Materials 国際会議、2024年3月に船橋市で行われた日本化学会第104春季年会に発表しました。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhu Wenliang, Hoshida Naoki, Jati Galih Nurcahyo Pangeran, Yoshida Yumi, Adachi Kaoru, Zhu Jiliang, Ihara Manamu, Marin Elia, Pezzotti Giuseppe	4. 巻 32
2. 論文標題 The role of water on dehydrofluorination in PVDF/K2C03 percolative composites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 103884 ~ 103884-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtcomm.2022.103884	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 該当する

1. 著者名 Zhu Wenliang, Okada Kohei, Hoshida Naoki, Yoshida Yumi, Martucci Alessandro, Zhu Jiliang, Marin Elia, Pezzotti Giuseppe	4. 巻 8
2. 論文標題 Effect of Carbonate Source on the Dehydrofluorination Process in Polyvinylidene Fluoride/Alkali Metal Carbonate Composites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 14944 ~ 14951
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c06857	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Haonan Zhang, Yumi Yoshida, Elia Marin, Giuseppe Pezzotti, Wenliang Zhu
2. 発表標題 Microstructural Analysis and Performance Evaluation of Carbon Hybrid Electrode Materials
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Wenliang Zhu, Naoki Hoshida, Haonan Zhang, Yumi Yoshida, Elia Marin, Giuseppe Pezzotti
2. 発表標題 Microstructural Analysis of Activated Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitors
3. 学会等名 The Inaugurate World Chemistry Congress 2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Wenliang Zhu, Haonan Zhang, Naoki Hoshida, Yumi Yoshida, Jiliang Zhu, Elia Marin, Giuseppe Pezzotti
2. 発表標題 Correlation of microstructure and performance in activated carbon hybrid electrode materials
3. 学会等名 The 4th Int'l Conference on Advanced Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朱 文亮
2. 発表標題 顕微ラマン分光法による材料の微細構造と残留応力の解析
3. 学会等名 純正・応用化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wenliang Zhu, Kohei Okada, Naoki Hoshida, Yumi Yoshida, Jiliang Zhu, Elia Marin, Giuseppe Pezzotti
2. 発表標題 On the formation of activated carbon in PVDF/alkali metal carbonate composites
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
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
研究 分担 者	吉田 裕美	京都工芸繊維大学・分子化学系・教授	
	(Yoshida Yumi)		
	(40314306)	(14303)	

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			
イタリア	University of Padua			
中国	Sichuan University			