

ポーラスガラスのナノ細孔構造と形状を複製したカーボンモノリス電極の作製

(¹東北大・²赤川硬質硝子工業所・³愛知工業大学・⁴信州大学)

○増山 貴裕¹、田邊 香²、畔柳 修平²、糸井 弘行³、野崎 功一⁴、干川 康人¹、京谷 隆¹

Preparation of a porous carbon monolith replicating the shape and nanostructure of porous glass/(Tohoku Univ.¹, Akagawa Glass Co., Ltd.², Aichi Institute of Technology³, Shinshu Univ.⁴) Takahiro Mashiyama¹, Kaori Tanabe², Kuroyanagi Shuhei², Itoi Hiroyuki³, Nozaki Kouichi⁴, Yasuto Hoshikawa¹, Takashi Kyotani¹/ Porous carbon monolith (PCM) with continuous nanopores, high surface area and high conductivity is very attractive as a porous electrode for various applications. However, the control of the monolith shape is very difficult. If the PCM shape can be freely controlled like a glass, the application field of the PCM as a porous electrode would be significantly widened. In this study, we fabricated a glass in various shapes (bowl, twist, and spring) by lampworking, prepared a porous glass (PG) from each of the shaped glasses, and used PG as a template for the preparation of PCM. The nanoframework structure of an original PG is largely maintained even in the lampworked ones. With the carbon coating by the acetylene CVD and the subsequent HF treatment, PCMs with various shapes were obtained and they completely replicate both the shape and the nanoframework of the PG templates even after the removal of the glass substrate. A plate-like PCM heat-treated at 1800 °C (H-PCM) was used as a porous carbon monolith electrode for a supercapacitor and its performance was evaluated.

1. 緒言

多孔質カーボンモノリス (PCM)は、シームレスな一体構造による優れた導電性や高比表面積を有する多孔質電極材料としての応用が期待されている。しかしながら既存の PCM はモノリス形状の制御が難しく、マクロサイズの電極デバイスへの応用は困難である。これまで我々はポーラスガラス (PG)を鋳型とすることでそのマクロ形状とナノ細孔構造を複製した PCM の作製に成功している[1]。そこで今回は様々な形状に加工したガラスを PG 化し、それを炭素被覆の鋳型とすることで、既存の手法では作製不可能な形状を持つユニークな PCM の作製を試みた。また、PCM の多孔質電極としての性能も評価した。

2. 実験

ガラス細工によりホウケイ酸ガラスをお椀型、ツイスト型、バネ型などの形状に加工した。その後熱処理を施し SiO₂相と Na₂O-B₂O₃相に相分離させ、酸処理することで PG を得た。PG をトリメチルシリル化し、アセチレンを炭素源とした CVD 法により 600 °C で炭素被覆を行った。続けて降温せずに窒素雰囲気下で 900 °C の熱処理を行い炭素被覆 PG を作製した。これをフッ化水素酸 (HF)で処理することで PG を溶解除去し、炭素だけで構成される PCM を得た。さらにこの試料を真空下 1800 °C, 1 h 熱処理することで高温処理多孔質カーボンモノリス (H-PCM) を得た。平板の H-PCM については 1 M 硫酸水溶液中で三極セルを用いて定電流充放電測定を行い、電極としての性能を評価した。

3. 結果と考察

元のガラスは透明で PG 化することで白色不透明になるが、形状には変化は見られなかった (Fig.1(a))。HF 処理後に得られた各形状の PCM の写真 (Fig.1(b)) から、過去に報告した比較的シンプルな平板や筒状だけでなく[1]、複雑な形状に作られたお椀型、ツイスト型、バネ型の PCM も同様に元の PG 形状を維持することが確認された。1800 °C 熱処理を行った H-PCM では、バネ型は歪みが見られたが、他の形状では元の PG, PCM と同じ形状のものが得られた。

ツイスト型の炭素被覆 PG の断面 SEM 像では、平板のものと変わらず 50~100 nm の細孔が確認できた (Fig.2(a))。しかしパーナーによるガラス加工の影響により、細孔の一部が崩れている箇所も見られた (Fig.2(b))。ツイスト型の H-PCM の断面 SEM 像 (Fig.2(c)) からは、炭素被覆 PG のナノ構造を維持し、かつガラス骨格の除去に伴い生成した 70 nm 程度のナノ細孔を合わせ持つ構造であることが確認できた。窒素吸脱着測定から、H-PCM の BET 比表面積は平板 (310 m²/g) とツイスト型 (360 m²/g) の間に大きな差は見られず、形状加工した H-PCM も元の PG 内部のナノ構造をほぼ残していると考えられる。

平板 H-PCM の静電容量は電流密度 50 mA/g のとき 20 F/g であり、20000 mA/g という高い電流密度でも 17 F/g を維持した。このように、H-PCM は高い導電性を有し、かつ連続的なナノ細孔を持つため円滑なイオンの輸送が可能な電極であることが分かった。本発表では、鋳型 PG の細孔サイズを変えた際の電極特性に与える影響についても加えて報告する。

参考文献 [1] 増山貴裕, 田邊香, 干川康人, 京谷隆, 他, 第 44 回炭素材料学会年会 P I 28

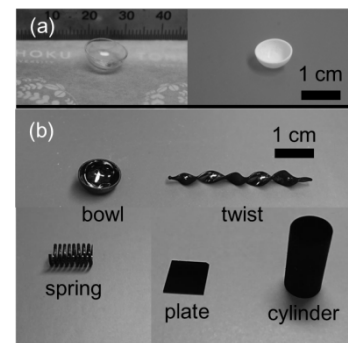


Fig. 1 Pictures of bowl-like glass and PG (a) and various shape of PCMs (b)

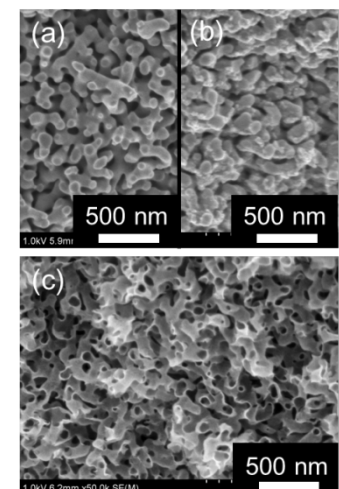


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of a twist-like carbon-coated PG (a,b) and its H-PCM (c)