

多層グラフェンの層交換合成と二次電池応用

Layer-exchange synthesis of multilayer graphene and its application to secondary batteries

1. 筑波大学, 2. 産総研, °村田博雅¹, 中島義基¹, 加登裕也², 吉澤徳子², 末益崇¹, 都甲薫¹

1. Univ. of Tsukuba, 2. AIST, °H. Murata¹, Y. Nakajima¹, Y. Kado², N. Yoshizawa², T. Suemasu¹, K. Toko¹

E-mail: s1830090@s.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多層グラフェン(Multilayer graphene: MLG)は高い電気・熱伝導度を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。我々は、炭素膜の「層交換」を開拓し、絶縁基板上に高品質 MLG を低温合成してきた[1-6]。本研究では、層交換可能な金属種を整理するとともに、幅広い膜厚における MLG 合成を試み、さらに二次電池への応用を検討した。

【実験方法】SiO₂ 基板上に金属層と非晶質炭素(a-C)層(5-200 nm)をスパッタ堆積後、N₂ 雰囲気中で 500-1000 °C の熱処理を施し、層交換を誘起した。Ni 除去には硝酸を用いた。MLG 層の二次電池負極特性評価のため、Mo 箔上に a-C 層と Ni 層(各 100 nm)を堆積後、600 °C の熱処理を施し、「逆層交換」を誘起した。Mo 上 MLG を金属 Li と対向させ、電解液に 1M LiPF₆ in EC/DEC(1:1 v/v)を用いた二極式セルを作製し、充放電試験を行った。

【結果・考察】炭素/金属の固相反応は(1)層交換発現、(2)炭化物形成、(3)一部結晶化、(4)未結晶化の4種に分類された(Fig. 1)。特に Ni を用いると低温(500 °C)で MLG が合成された。Ni 試料において、a-C と Ni 膜厚を 5~200 nm に変調したところ、全試料から MLG 起因のラマンピークが出現し、層交換の発現が示唆された(Fig. 3(a))。MLG の結晶性を表すラマンスpekトルの G/D 比は $t = 100$ nm で最大となった(Fig. 3(b))。ここで、 $t \leq 10$ nm の試料は透過性を持ち、導電率は 600 S/cm を示した。 $t = 10$ nm 試料の断面 TEM 観察を行った結果、高品質 MLG が均一に形成されていることが判った(Fig. 4)。また、「逆層交換」により、MLG/Ni から成る活物質/電極構造が自己組織的に低温形成された。MLG の充放電曲線は傾斜のついた形状となった(Fig. 5(a))。これは層交換 MLG が黒鉛に比べ、粒界や非晶質部が多いことに起因する。初期クーロン効率 は 59%と低い一方で 100 サイクル後にはほぼ 100%となり、初期放電容量(468 mAh/g)の 84%で安定した(Fig. 5(b))。以上、低温合成 MLG の負極動作を実証した。

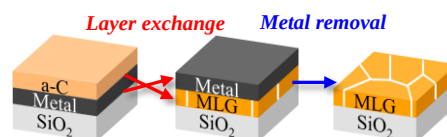


Fig. 1. Schematic of the sample preparation.

	4	5	6	7	8	9	10	11
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Fig. 2. Periodic table colored by the classification of interactions between transition metals and a-C: blue shows Group (1) layer exchange, green shows Group (2) carbonization, yellow shows Group (3) local MLG formation, and red shows Group (4) no graphitization.

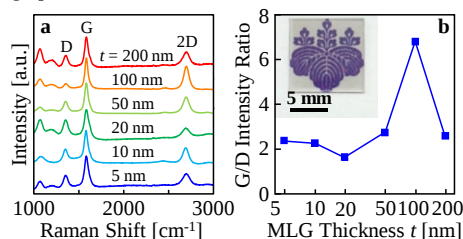


Fig. 3. (a) Raman spectra obtained from the back side of the samples annealed at 800 °C. (b) G/D intensity ratio of the samples determined by the Raman spectra shown in (a), as a function of t . The insertion in (b) shows the optical micrograph of the sample for $t = 5$ nm after Ni removal.

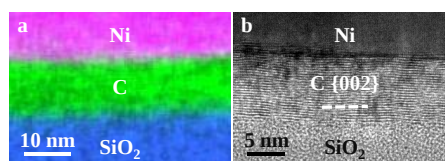


Fig. 4. Characterization of the cross-section of the sample for $t = 10$ nm before Ni removal. (a) EDX elemental map. (b) High resolution lattice image.

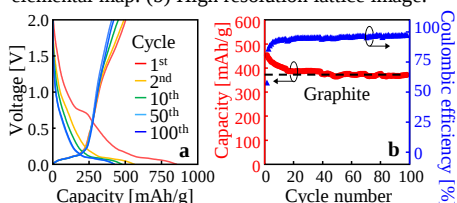


Fig. 5. (a) Galvanostatic charge-discharge cycles measured at a rate of 1C. (b) Discharge capacity and coulombic efficiency as a function of cycle number.

- [1] H. Murata, Appl. Phys. Lett., **110**, 033108 (2017).
(Highlighted by Nature Index).
[2] H. Murata, Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 05DE03 (2017).
[3] H. Murata, Appl. Phys. Lett., **111**, 243104 (2017).

- [4] H. Murata, ACS Omega, **4**, 14251 (2019).
[5] H. Murata, Sci. Rep., **9**, 4068 (2019).
[6] H. Murata, ACS Appl. Mater. & Interfaces, **10**, 41664 (2018).