

層交換条件が多層グラフェンの負極特性に与える影響

Effects of layer exchange conditions on the anode properties of multilayer graphene

○鈴木大成, 末益崇, 都甲薫

筑波大院 数理物質

○T. Suzuki, T. Suemasu, K. Toko

Univ. of Tsukuba

E-mail: s2120279@s.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多層グラフェン(Multilayer graphene: MLG)は高い電気・熱伝導度や柔軟性を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。我々はこれまでに、金属誘起層交換により高配向な MLG を絶縁基板上に低温合成するとともに、層交換合成した MLG のリチウムイオン二次電池負極動作を実証した^[1,2]。本研究では、① 熱処理温度および② 膜厚が層交換 MLG のリチウムイオン二次電池負極特性に与える影響を調査した。

【実験方法】① Ta 箔上に非晶質炭素(a-C)層と Ni 層を各 100 nm 堆積後、600–1000 °C の熱処理を施し、層交換を誘起した。② Ta 箔上に a-C 層と Ni 層を各 25–500 nm 堆積後、600 °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。Ta 箔上 MLG を金属 Li と対向させ、電解液 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】① Ni 除去後の試料表面のラマンスペクトルから、MLG に起因した 3 つのピークが得られた (Fig. 2(a))。これより、すべての試料で層交換が発現し、MLG が Ta 箔上に直接合成されたことが判る。SEM 像から、MLG の構造が熱処理温度に強く依存し、高温ほど凹凸が増すことが判る (Fig. 2(b)–(d))。Fig. 3 に層交換 MLG の充放電特性を示す。充放電曲線は熱処理温度が高いほど傾斜のついた形状となった。

② Fig. 4 に各膜厚の充放電特性を示す。膜厚が大きいほどプラトー領域が増大した。これは MLG 層数が増加したことで、層間への Li の蓄積が増加したためと考えられる。一方、プラトー以外の容量は膜厚による大きな変化が見られなかった。膜厚 500 nm の試料では、100 サイクル後の放電容量が 190 mAh g⁻¹ となり、初期放電容量の 89%を維持した。

以上の結果から、多様なポテンシャルを持つ欠陥起因のインターカレーションサイトは MLG 表面に存在し、MLG 内部はリチウムイオン電池負極として十分に機能することが強く示唆された。

[1] H. Murata *et al.*, Sci. Rep. **9**, 4068 (2019). [2] H. Murata *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. **3**, 8410 (2020).

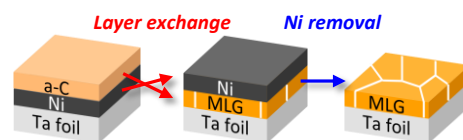


Fig. 1. Schematic of the sample preparation.

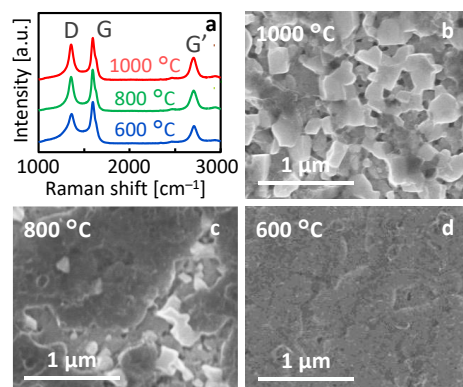


Fig. 2. (a) Raman spectra obtained from the 100-nm-thick samples annealed at 600–1000 °C. SEM images of the samples annealed at (b) 1000 °C, (c) 800 °C, and (d) 600 °C.

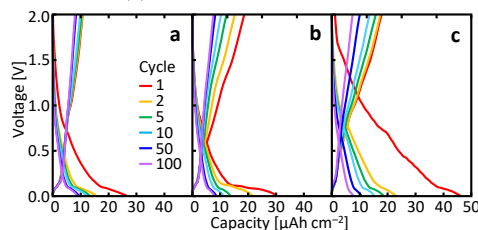


Fig. 3. Galvanostatic charge/discharge cycles for the 100-nm-thick samples annealed at (a) 600 °C, (b) 800 °C, and (c) 1000 °C at a current rate of 1C.

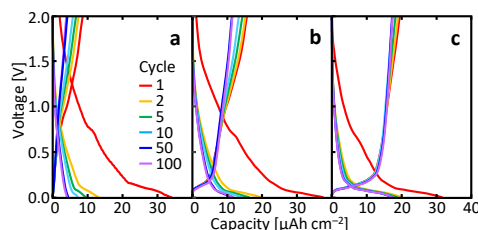


Fig. 4. Galvanostatic charge/discharge cycles for the (a) 25-nm-thick, (b) 200-nm-thick, and (c) 500-nm-thick samples annealed at 600 °C at a current rate of 1C.