層交換多層グラフェンの二次電池特性における合成温度効果

Synthesis temperature effects on the secondary battery characteristics of multilayer graphene formed by layer exchange

^o鈴木大成¹,村田博雅¹,加登裕也²,吉澤徳子²,末益崇¹,都甲薫¹
1. 筑波大学,2. 産業技術総合研究所
^oT. Suzuki¹, H. Murata¹, Y. Kado², N. Yoshizawa², T. Suemasu¹, K. Toko¹
1. Univ. of Tsukuba, 2. AIST
E-mail: s1711018@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^[1-3]。本研究では、MLG の品質が負極特性に与える影響を調査するため、熱処理温度により MLG の品質 を制御しリチウムイオン二次電池作製と負極特性評価を行った。

【実験方法】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。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】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))。熱処理温度で G/D 比に差が見られないのは高温ほど結晶性が向上する一方、凹凸由来の欠陥成分が増加するためだと考えられる。

Fig. 3 に層交換 MLG の充放電特性を示す。充放電曲線は傾斜のついた形状となり、100 サイクル後もグラファイトの理論容量(372 mAh g⁻¹)以上の放電容量(420 mAh g⁻¹)を保持した。これは層交換 MLG の欠陥が Li の脱挿入サイトとして働くことに起因する。また、熱処理温度が高いほど、サイクル初期の充放電容量および 0.1 V 以下のプラトー領域が増大した。これは、MLG の結晶性の向上を反映していると考えられる。





Fig. 2. (a) Raman spectra obtained from the front side of the annealed sample. (b)–(d) SEM images of the sample annealed at 600-1000 °C



Fig. 3. Galvanostatic charge-discharge cycle of the (a) 800 °C and (b) 600 °C sample measured at a current rate of 6.7 μ A cm⁻².

[1] H. Murata et al., Appl. Phys. Lett. 111, 243104 (2017). (Highlighted by Nature Index.)

[2] H. Murata et al., Sci. Rep. 9, 4068 (2019). (Top 100 downloaded papers in Sci. Rep.)

[3] H. Murata et al., ACS Appl. Energy Mater. 3, 8410 (2020). (Selected as Supplementary Journal Cover.)