

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20436

研究課題名（和文）フレキシブルデバイスの実現に向けた革新的多層グラフェン構造の創製

研究課題名（英文）Fabrication of multilayer graphene for flexible devices

研究代表者

村田 博雅（Murata, Hiromasa）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：10909576

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：フレキシブル全固体薄膜二次電池の実現に向けて、層交換合成した多層グラフェン負極の開発を目標とし、研究を推進した。研究に着手した当初、層交換現象が発現しないという予期せぬ問題に直面した。これを機に、これまで注目していなかった初期の非晶質炭素の膜質と層交換現象の関係を詳細に調査した。その結果、非晶質炭素の密度と酸素濃度が層交換発現温度と合成される多層グラフェンの結晶性に強い影響を及ぼすという、層交換現象における重要知見を明らかにするとともに、層交換現象の再現に成功した。また、金属箔上に層交換合成した多層グラフェン負極を用いてコインセルを作製したところ、良好な負極特性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の冷却時における金属触媒からのグラフェンの析出合成とは異なり、層交換現象では熱処理中に多層グラフェンが合成される。この成長機構により、膜厚制御した多層グラフェンを低温合成できるという他手法には無い優れた特徴をもち、多様なデバイスへの展開が期待できる。本技術に関して、本研究により新たな原理が明らかとなった。これは今後の多層グラフェンの層交換現象に関する研究に広く適用できる知見であり、本研究で実証した二次電池負極をはじめとして、多様なグラフェンデバイスの実現可能性を拓げるものである。

研究成果の概要（英文）：In this research, we investigated the development of a multilayer graphene anode using the layer exchange phenomenon to build a flexible all-solid-state thin-film rechargeable battery. At the beginning of this research, an unexpected problem happened; the layer exchange phenomenon between amorphous carbon and nickel did not occur and multilayer graphene did not form. Then, we investigated the relationship between the initial amorphous carbon and the layer exchange phenomenon in detail, which had not been focused before. As a result, we found that the density and oxygen concentration of the initial amorphous carbon have a significant impact on the layer exchange temperature and the crystal quality of resulting multilayer graphene. This is an important finding for further research on layer exchange of multilayer graphene. In addition, coin cell equipped with multilayer graphene anode formed by layer exchange demonstrated good anode properties.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：多層グラフェン 層交換 フレキシブルデバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、ウェアラブルデバイスの市場が急速に拡大しているが、電解液を保護するために固いパッケージを必要とする二次電池が、その汎用性を制限している。そのような中、全固体および薄膜リチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。

もし、フレキシブルな基板にリチウムイオン薄膜二次電池を作製できれば、多様なフレキシブルデバイスを実現する革新的な二次電池の創出となる。フレキシブル全固体薄膜二次電池を実現するためには、プラスチックのような柔らかい基板に負極、固体電解質、正極を合成する必要がある。

全固体電池の研究は日本がリードしており、負極にリチウム合金を用いた製品が実用化され始めた。しかし、充放電過程のリチウム析出による性能劣化が課題となっており、液体二次電池の負極であるグラファイトが改めて注目されている。従来の電解液を用いた二次電池の負極として実績のあるグラファイトだが、バルクのグラファイトは1000℃をはるかに超える高温で合成されており、薄膜においても基板上への直接合成に600℃以上の高温プロセスが必要となる。そこで、本研究では、薄膜電池応用に向けてプロセス温度の点で課題となっている多層グラフェン負極の開発を推進する。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、多層グラフェンの層交換合成技術を開発してきた。本手法は、非晶質炭素と金属との層交換を通じて、多層グラフェンを基板上に直接・低温合成することが可能である(図1)。本手法においては熱処理中に多層グラフェンが成長するため、冷却時の金属からのグラフェン析出を利用する従来法とはグラフェンの成長機構が大きく異なる。この特有な成長機構により、従来法では困難であった厚い多層グラフェンの合成も容易であり、プラスチック(ポリイミド:耐熱温度400℃)上への厚い多層グラフェンの合成を達成している。

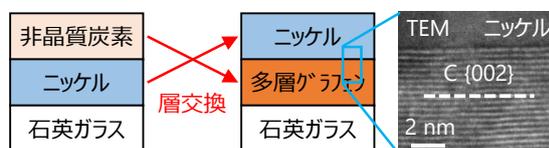


図1 多層グラフェンの層交換現象。

また、これまでに層交換法により合成した多層グラフェンを用いて負極特性の評価を行った。金属箔上に非晶質炭素とニッケルを成膜した後に熱処理により層交換を誘起し、多層グラフェン/ニッケル/金属箔という構造を作製した。リチウム金属を対向させたハーフセルを作製し、本試料の負極特性を評価したところ、高速で充放電を行った際に容量が著しく劣化した。これは、リチウムイオンの脱挿入が高速充放電に追従しきれていないことが原因である。この課題の解決には、多層グラフェン構造を制御してリチウムイオンの脱挿入サイトを増やす技術が必要となる。そこで本研究では、これまでの基板面に平行方向に(002)配向した多層グラフェン構造ではなく、基板の垂直方向に(002)配向した多層グラフェン構造を作製するとともに、負極動作を実証することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 非晶質炭素が多層グラフェンの層交換現象に及ぼす影響の解明

研究代表者は、研究遂行にあたり、新たに着任したグループにおいてははじめに実験環境を整備した。その中で、本研究の鍵となる非晶質炭素およびニッケル成膜用のスパッタリング装置を立ち上げ、層交換を検討したところ、層交換が発現しないという問題が発生した。全く予期せぬ現象であったが、これまで注目していなかった非晶質炭素の諸特性に注目して、原因を解明したことで、層交換を再現するに至った。この過程で、多層グラフェンの層交換現象に広く有用な重要知見を得ることができ、当初計画にはない進展が生まれた。本知見を得るために実施した研究の方法について以下に記す(図2)。

石英ガラス基板上にニッケル(膜厚50nm)および非晶質炭素(膜厚50nm)をスパッタリング装置により成膜した。本研究では、非晶質炭素の膜密度と酸素濃度をスパッタリング圧力により制御した。また、非晶質炭素の膜密度および酸素濃度は、X線反射率測定(XRR)およびX線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。成膜後、真空中で熱処理(600-800℃、10min)することで層交換を誘起し多層グラフェンを基板上に合成した。層交換発現の有無は、目視およびRaman分光法により判断した。多層グラフェンの微細構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。

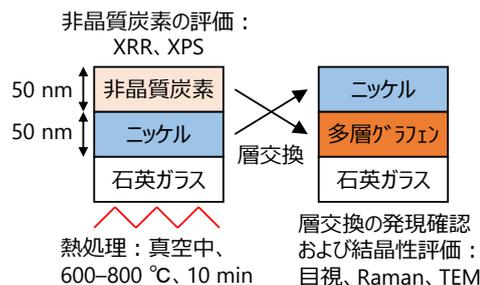


図2 実験の概要。

(2) 二次電池負極特性の評価

層交換現象の再現に成功した後、多層グラフェン負極応用に着手した。金属箔上にニッケル(膜厚 50 nm) および非晶質炭素(膜厚 50 nm) をスパッタリング装置により成膜した。その後、熱処理により層交換を誘起し、ニッケルをウェットエッチングにより除去することで、金属箔上に多層グラフェン(膜厚 100 nm) を合成した。ここで、本実験においては、多層グラフェンの負極特性を評価するために金属箔を用いた。電池作製においては、はじめに、多層グラフェン/金属箔を直径 10 mm の円形に打ち抜き、乾燥処理(真空中で 120 °C、12 h 保持)を施した。その後、多層グラフェン/金属箔、セパレータ、リチウム金属を用いてコインセルを作製した(図 3)。金属箔上に合成した多層グラフェンの微細構造は断面 TEM 観察により評価し、多層グラフェン負極の特性は、マルチポテンショ/ガルバノスタットを用いて評価した。

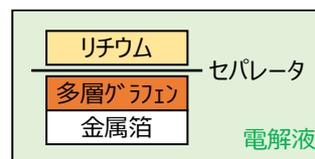


図 3 作製したコインセルの概略図。

4. 研究成果

(1) 非晶質炭素が多層グラフェンの層交換現象に及ぼす影響の解明

熱処理(600 °C)前/後の試料(非晶質炭素のスパッタリング圧力 2 Pa)について、目視、Raman 分光法、TEM 観察により評価した結果を図 4 に示す。ここで、本実験で用いた石英ガラス基板は透明であるため、試料の裏面側からの目視観察および Raman スペクトル取得が可能である。熱処理前は試料の裏面側がニッケルに由来した金属色であったが(図 4 (b))、層交換が発現したことを反映して、熱処理後は試料の裏面側が多層グラフェンに由来した黒色へと変化した(図 4 (c))。このように、層交換法においては試料の色

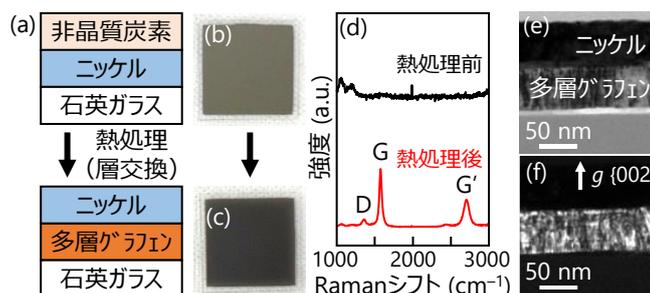


図 4 熱処理前/後の試料の評価。(a)層交換の概略図。試料裏面側の写真:(b)熱処理前、(c)熱処理後。(d)熱処理前/後の試料裏面側のRamanスペクトル。熱処理後の試料の断面TEM像:(e)明視野像、(f)暗視野像。

が重要な情報となる。また、Raman スペクトルにおいて、熱処理前の試料の裏面側からは炭素由来のピークが得られなかったが、熱処理後の試料の裏面側からは多層グラフェンに起因した 3 つのピークが得られた(図 4 (d))。以上のことから、多層グラフェンの発現を確認した。熱処理後の試料について、断面 TEM 像を図 4 (e, f) に示す。明視野像(図 4 (e))において、ニッケル/多層グラフェンの積層構造が確認でき、層交換により多層グラフェンが基板上に直接合成されたことが確認できる。また、暗視野像(図 4 (f))において、多層グラフェンが明るいコントラストを示しており、{002}配向していることが確認できる。

非晶質炭素のスパッタリング圧力に対する密度と酸素濃度をプロットしたグラフを図 5 に示す。密度は、スパッタリング圧力 0.1 Pa から 2 Pa にかけて急激に減少し、2 Pa 以上ではほぼ一定となった。一方で、酸素濃度は、2 Pa 以下では低い値を示したが、3 Pa 以上のとき急激に増加した。

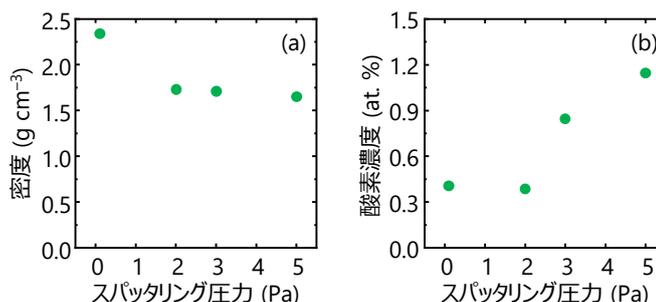


図 5 非晶質炭素の(a)密度と(b)酸素濃度。

層交換が発現した試料について Raman スペクトルから D/G ピーク強度比を算出し、スパッタリング圧力ごとにプロットしたグラフを図 6 に示す。Raman スペクトルにおける D/G ピーク強度比は多層グラフェンの結晶性を表しており、スパッタリング圧力が上昇するほど、結晶性が向上することが示唆された。これは、非晶質炭素中の酸素濃度が上昇したことで、多層グラフェンの結晶核の生成が抑制された結果、ドメインが拡大したことに起因すると考えられる。また、600 °C、10 min の熱処理で層交換が発現した条件はスパッタリング圧力 2 Pa のみである。これは、2 Pa のとき、非晶質炭素が低密度と低酸素濃度を両立していることに起因する。IV 族半導体の層交換における研究で、非晶質半導体層が低結晶性のときに層交換が発現することが判っており、また、多層グラフェンの層交換における研究で、成膜後の試料を大気暴露すると多層グラフェンの合成温度が上昇することが判っている。今回の結果は、これらの結果と一致するものである。

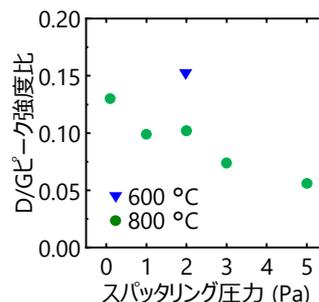


図 6 多層グラフェンの D/G ピーク強度比。

以上より、多層グラフェンの層交換現象において、非晶質炭素の密度と酸素濃度が、多層グラフェンの合成温度と結晶性に強く影響するキーパラメータであることを明らかにした。

(2) 二次電池負極特性の評価

金属箔上に合成した多層グラフェンの断面TEM像と充放電特性を図7に示す。これより、基板に垂直方向に(002)配向した多層グラフェンが合成したことが確認できる。また、0.1 V以下に現れるプラトー領域はグラフェン層間にリチウムイオンが脱挿入したことを示唆しており、100 サイクルにわたり充放電が行われたことが判る。ここで、初期サイクルにおいて2回目以降のサイクルよりも高い充電容量を示しているが、これは固体電解質界面の形成に起因するものである。また、得られた充放電容量から算出したクーロン効率は、100 サイクル後も約 90%を示すなど、良好な負極特性が得られた。

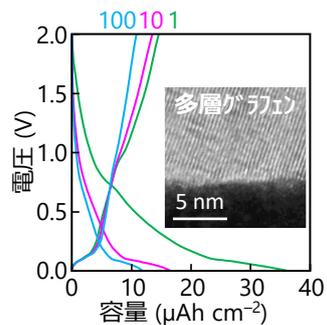


図7 多層グラフェン負極の断面TEM像と充放電特性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Murata Hiromasa, Toko Kaoru, Murakami Katsuhisa, Nagao Masayoshi	4. 巻 22
2. 論文標題 Impact of the Density and Oxygen Concentration of Initial Amorphous Carbon on Layer Exchange of Multilayer Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7564 ~ 7568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c01083	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 -

1. 著者名 Suzuki Taisei, Murata Hiromasa, Kado Yuya, Ishiyama Takamitsu, Saitoh Noriyuki, Yoshizawa Noriko, Suemasu Takashi, Toko Kaoru	4. 巻 14
2. 論文標題 Thickness Dependency of Battery Anode Properties in Multilayer Graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 54670 ~ 54675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c14152	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 -

1. 著者名 Toko Kaoru, Murata Hiromasa	4. 巻 32
2. 論文標題 Layer exchange synthesis of multilayer graphene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 472005 ~ 472005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ac1d05	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 H. Murata, K. Toko, K. Murakami, M. Nagao
2. 発表標題 High quality multilayer graphene synthesis by controlling amorphous carbon density in layer exchange
3. 学会等名 The 22nd international vacuum congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田博雅
2. 発表標題 グラファイト薄膜の金属誘起層交換合成とデバイス応用
3. 学会等名 日本表面真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会第174回定例研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田博雅
2. 発表標題 金属誘起層交換による多層グラフェン合成と薄膜二次電池応用
3. 学会等名 CPC研究会（招待講演）
4. 発表年 2021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

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