

氏名(本籍地)	村田 博雅
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 9780 号
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

多層グラフェンの低温合成と二次電池応用に関する研究

主査	筑波大学 准教授	博士(工学)	都甲 薫
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	山田 洋一
副査	筑波大学 教授(連係大学院)	博士(工学)	深田 直樹

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、フレキシブル全固体薄膜電池の実現に向けて、層交換法による多層グラフェンの低温合成およびリチウムイオン二次電池負極応用を行った研究について記述したものである。

第1章では、序論として、多層グラフェンの特徴および期待される応用先について述べられ、その中で、フレキシブル全固体薄膜電池の負極材料として、多層グラフェンが有望であることが示されている。

第2章では、はじめに、多層グラフェンの従来の合成法がまとめられており、絶縁基板上に高品質な多層グラフェンを直接・低温合成する技術が未だ開発されていないことが述べられている。また、そのような技術的な課題を解決するアイデアとして、金属誘起層交換法が挙げられており、IV族半導体分野における層交換法の実績が示されている。さらに、リチウムイオン二次電池の原理および全固体電池の構造についても言及されており、フレキシブル全固体薄膜電池の実現に向けて、低温プロセスの観点で負極(多層グラフェン)合成温度が高いことがボトルネックであることが述べられている。

第3章では、多層グラフェンの層交換合成に向けて、炭素と層交換する金属触媒を調査し、炭素・金属の固相反応を整理している。相図から層交換の可能性が示唆された15種の金属について検証することで、炭素・金属の固相反応を(1)層交換発現(Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Ru, Ir, Pt)、(2)炭化物形成(Ti, Mo, W)、(3)一部結晶化(Pd)、(4)非反応(Cu, Ag, Au)の4つに分類し、さらに、固相反応の分類と周期表における元素配置の傾向を炭素固溶度の観点から説明している。特に、層交換を発現した8種の金属触媒について、層交換発現温度と多層グラフェンの結晶性の関係を調査しており、Niを金属触媒に用いることで、最も低温で均一な多層グラフェンを合成できることを明らかにしている。

第4章では、Ni誘起層交換成長について、多層グラフェンの高品質化・膜厚制御・低温合成を実証している。はじめに、高品質化に関して、C原子のNi層への拡散を制御する界面層を導入することで、多

層グラフェンの大粒径化を達成している。これにより、電気伝導度を 1 桁向上することに成功している。つづいて、交換前の C と Ni 膜厚を制御することで膜厚 5–200 nm の多層グラフェン合成に成功し、さらに、C/Ni 層の酸化を抑制することで低温 (350 °C) での層交換に成功している。以上の検討により、Ni 誘起層交換による高品質な多層グラフェンのプラスチック耐熱温度以下での低温・大面積合成が初めて達成されている。

第 5 章では、層交換合成した多層グラフェンをリチウムイオン二次電池負極に応用している。Ni 誘起層交換による電極構造 (多層グラフェン/集電体 (Ni)/プラスチック) の自己組織的形成 (350 °C) を達成しており、また、合成した多層グラフェンについて良好な負極特性が得られている。グラファイトの理論容量を上回っている点については、多層グラフェンの欠陥における Li の貯蔵が要因であると考察し、層交換により合成した多層グラフェンの利点を見出している。このように、フレキシブル二次電池の実現に大きく貢献する成果が得られている。

以上のように、本論文では、層交換による高品質多層グラフェンの低温合成を達成するとともに、リチウムイオン二次電池の負極動作を実証している。層交換により、高品質多層グラフェンの膜厚制御・低温合成を初めて実現しており、デバイス応用に向けた革新的な多層グラフェン合成技術の創出と言える。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

多層グラフェンは電氣的・機械的な特性に優れることから、一般には透明電極や配線・排熱材料への応用が期待されている。本論文では、多層グラフェンの新たな応用先としてフレキシブル全固体薄膜電池を提案されている。この実現には高品質な多層グラフェンをフレキシブルな基板上に低温・直接合成する技術が必要とされるが、従来法ではこのような多層グラフェン膜の合成が困難であり、本論文の研究結果がそのブレイクスルーとなっている。

本論文では、革新的な多層グラフェン合成技術として層交換法に注目している。層交換法はこれまで IV 族半導体薄膜の結晶成長の分野で研究されており、炭素への応用はこれが初めてである。炭素の層交換にあたり、本論文では、層交換の可能性のある金属触媒を相図から理論的に予想し、実験により検証している。この検証の結果、Ni を触媒とした層交換により、均一な多層グラフェンを合成できることを見出している。また、試料構造や熱処理工程を制御することで多層グラフェンの高品質化 (粒径: 数 μm 、電気伝導度: 2700 S cm^{-1})・膜厚制御 (5–200 nm)・低温化 (350 °C) を実現しており、プラスチック上への高品質な多層グラフェン合成を達成している。炭素の層交換を世界に先駆けて実証し、これまでにない革新的な多層グラフェン合成技術を創出したことは高く評価できる。

さらに、層交換合成した多層グラフェンの負極としてリチウムイオン二次電池試験セルを作製し、負極特性を評価している。層交換による負極構造の自己組織的形成を達成しており、また、グラファイトの理論容量を上回る容量が得られている。この要因として多層グラフェンの欠陥における Li の貯蔵を挙げて考察している。このように、低温で基板上に直接合成した多層グラフェンの負極特性を初実証している。学術的にも重要な知見であり、本論文の独創的成果として高く評価できる。

〔最終試験結果〕

2021年2月24日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。