

専攻名 ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻  
 学籍番号 201830090  
 学生氏名 村田 博雅  
 学位名 博士(工学)  
 指導教員 都甲 薫

博士論文題目 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

## 1. はじめに

自動車や携帯機器の電源として、様々な種類の電池が開発されてきた。IoT の普及により、近年では電池の小型化に期待が寄せられており、二次電池の薄膜化・全固体化の研究が盛んに行われている。特に、軽くて柔らかい「フレキシブル全固体薄膜二次電池」は、どこにでも設置できることに加え、積層による高性能化が容易であり、革新的な二次電池の形態である(図 1)。全固体電池の研究は日本がリードしており、負極に Li 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 Li 析出による性能劣化が本質的な課題となっており、現行の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<sup>[1]</sup>。フレキシブル全固体薄膜電池の実現には、柔らかい基板上に負極・正極・電解質を合成する技術が必須となるが、バルク・グラファイトは高温(3000 °C)で合成されるため、低温プロセスの点で「負極」がボトルネックになっている。

グラフェンおよび多層グラフェン(グラファイト薄膜)の合成法として、これまで機械的剥離法<sup>[2,3]</sup>・SiC 熱分解法<sup>[4,5]</sup>・化学気相成長法<sup>[6-10]</sup>、金属触媒を用いた固相成長法<sup>[11-15]</sup>などが研究されてきた。しかしながら、大面積への厚膜多層グラフェンの低温合成は困難であった。そのため、比較的厚い膜が必要とされる二次電池の負極応用は検討されてこなかった。

本研究では、これまで IV 族半導体の分野で開発されてきた金属誘起層交換法<sup>[16-21]</sup>を炭素へ応用し、多層グラフェンの層交換合成を検討した。加えて、層交換多層グラフェンの負極動作実証のため、リチウムイオン二次電池試験セルの作製および負極特性評価を行った。

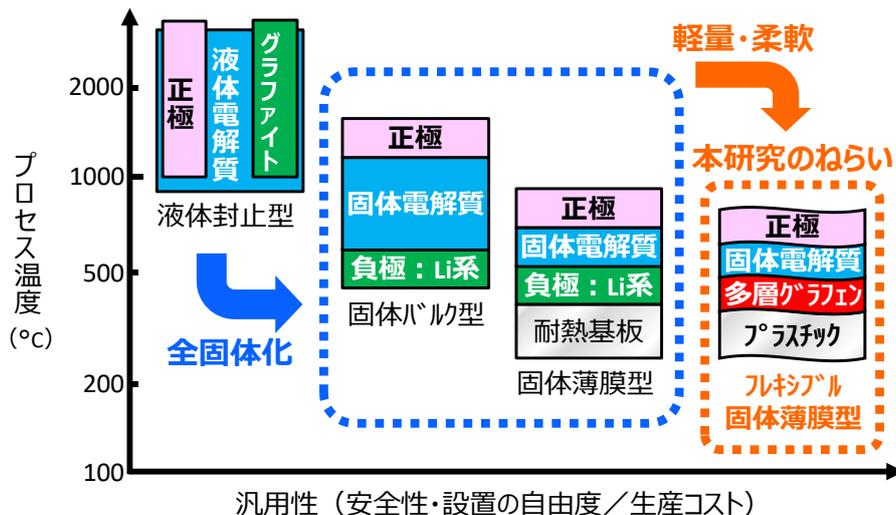


図 1. リチウムイオン二次電池の現状と本研究のねらい。

## 2. 炭素・金属層の固相反応

二次電池負極へ応用可能な多層グラフェン (Multilayer graphene: MLG) の合成に向けて、相図から炭素と層交換する可能性が示唆された金属について炭素の層交換を検討した。

RF マグネトロンスパッタにより金属 (Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Ru, Ir, Pt, Ti, Mo, W, Pd, Cu, Ag, Au) および非晶質炭素 (a-C) を各 50 nm ずつ石英ガラス基板上に堆積した。その後、石英管アニール炉を用いて Ar 雰囲気中で試料を熱処理 (600–1000 °C, 1 h) した。

実験の結果、炭素・金属の固相反応は、(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 つのグループに分類された (図 2)。

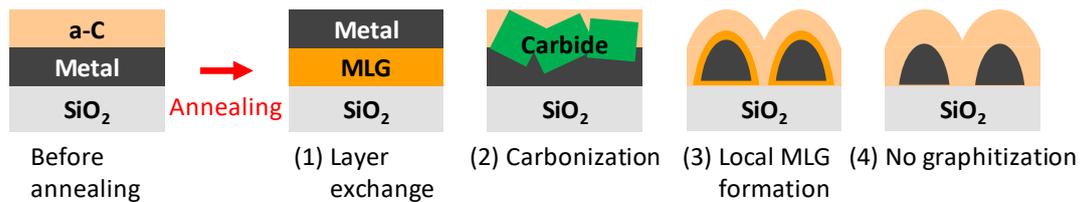


図 2. 炭素・金属の固相反応の分類.

層交換合成された多層グラフェン (グループ (1)) の結晶性をラマンスペクトルにより評価した (図 3)。ラマンスペクトルにおける G/D ピーク強度比は、多層グラフェンの結晶性を表す<sup>[25]</sup>。1000 °C 熱処理した試料全てで多層グラフェンが形成した一方で、600 °C 熱処理した試料では Co, Ni, Fe 試料でのみ多層グラフェンが形成した。このように層交換発現温度は金属触媒種に強く依存しており、Ge の Al 誘起層交換において同様の現象が確認されている<sup>[22–24]</sup>。また、多層グラフェンの結晶性は合成温度と金属種に強く依存する。ほとんどの金属で、低温熱処理では比較的結晶性の低い多層グラフェンが形成し、高温熱処理では結晶性の高い多層グラフェンが形成する傾向が得られた。これは高温ほど結晶粒内の欠陥が減少するためだと考えられる。

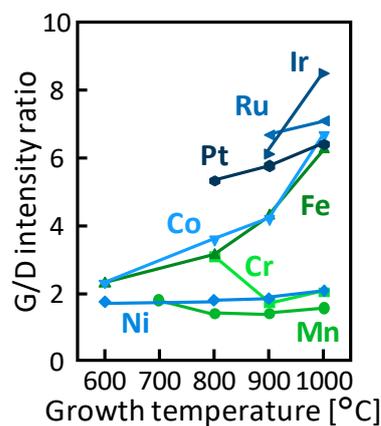


図 3. 各層交換金属に対する G/D ピーク強度比の合成温度依存性.

炭素・金属の固相反応の分類を周期表にまとめる (図 4)。一般に、前期遷移金属は安定な炭化物を形成するため<sup>[26,27]</sup>、前期遷移金属である Ti, Mo, W は層交換を発現せずに炭化物を形成した。一方で、後期遷移金属は炭素固溶体を形成するため<sup>[28,29]</sup>、後期遷移金属である 8–10 族の金属は、多層グラフェンの核生成に十分な炭素を固溶し、層交換が発現した。図 4 と金属中の炭素固溶度の関係から<sup>[30–32]</sup>、炭素固溶度の高い金属は低温で層交換を発現したと推察される。これは、層交換が炭素原子の金属中への拡散・固

溶から始まることから説明できる<sup>[33,34]</sup>。11 族金属については、最外殻 d 軌道が閉殻であるため炭素との反応性が低く、層交換が発現しなかった。ここで、8–10 族の金属の中でも Pd は例外的に層交換を発現しなかった。これは、Pd が 11 族金属同様、最外殻 d 軌道が閉殻であり、炭素との反応性が低いためである<sup>[30]</sup>。

	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

図 4. 炭素・金属固相反応の分類と周期表。  
青: (1)層交換発現、緑: (2)炭化物形成、  
黄: (3)一部結晶化、(4)赤:非反応。

### 3. デバイス応用に向けた多層グラフェンの Ni 誘起層交換成長

デバイス応用に向けては、多層グラフェンの高品質化・膜厚制御が必要となる。本研究では、層交換を発現した 8 種の金属 (Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Ru, Ir, Pt) のうち、最も低温で均一な多層グラフェンが得られた Ni に注目した。層交換においては、界面層 (Interlayer: IL) を非晶質半導体/金属界面に挿入することで、結晶半導体薄膜を高品質化することが可能である<sup>[21]</sup>。そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面層の a-C/Ni 界面への挿入を検討した。また、層交換により合成される半導体結晶膜厚は、初期金属膜厚に依存することを利用し、多層グラフェンの膜厚制御を検討した。

RF マグネトロンスパッタにより Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm)、a-C を石英ガラス基板上に堆積した。Ni 膜厚  $t$  は 5、10、20、50、100、200 nm とし、C:Ni = 3:2 の膜厚比となるように a-C を堆積した。ここで、比較のために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面層を挿入していない試料も作製した。製膜後、石英管アニール炉を用いて Ar 雰囲気です料を熱処理することで層交換を誘起し、上部層の Ni は硝酸 (2%) を用いて除去した (図 5)。

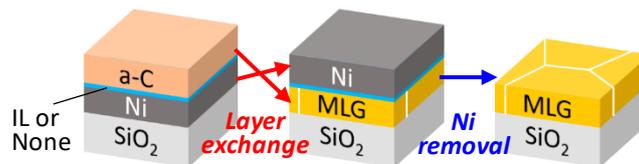


図 5. 試料作製手順。

ラマンスペクトルから、界面層の有無および a-C/Ni 膜厚にかかわらず全ての試料において、多層グラフェンに由来した 3 つのピーク (D、G、G') が出現している (図 6 (a,b))<sup>[11]</sup>。これは、全ての試料で層交換が発現し、基板上に多層グラフェンが形成したことを示唆する。図 6 (c) から、G/D ピーク強度比が界面層の有無および  $t$  に強く依存することが判る。界面層を挿入していない試料では、 $t = 100$  nm で G/D ピーク強度比が最大値 7 となる。界面層を挿入した試料では、 $t \leq 20$  nm のとき、G/D ピーク強度比は界面層を挿入していない試料と同等の値をとる。一方で、 $t \geq 50$  nm のとき、G/D ピーク強度比は劇的に向上し 20 を上回る。界面層の挿入による劇的な G/D ピーク強度比の変化は、多層グラフェンのドメイン径の拡大に由来すると考えられる。層交換多層グラフェンの G/D ピーク強度比は、転写や高温 CVD により形成された多層グラフェンよりも低い<sup>[37]</sup>、一方、金属触媒を用いて形成された多層グラフェンの中では極めて高い値である<sup>[11]</sup>。

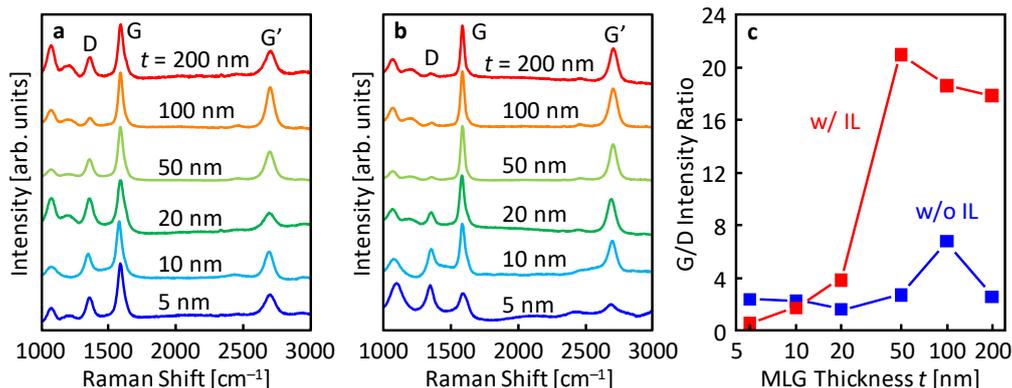


図 6. Ni 除去前の (a) 界面層無し・(b) 界面層有りの試料裏面のラマンスペクトル.  
 (c) (a) および (b) のラマンスペクトルから算出された G/D ピーク強度比の  $t$  依存性.

#### 4. 層交換合成多層グラフェンのリチウムイオン二次電池負極応用

フレキシブル全固体薄膜電池の実現のためには、多層グラフェンをプラスチックの耐熱温度(ポリイミド: 400 °C)以下で合成する必要がある。層交換発現温度の低減のためには、試料の酸化抑制が鍵となる。また、実際に多層グラフェンを負極として用いるためには、基板との界面に集電体層(金属層)が必要となる。a-C と Ni の初期位置を逆転させた「逆層交換」を用いることで、多層グラフェン/集電体/基板構造が得られると期待される。以上のことから、本章では逆層交換によるプラスチック基板上負極構造の低温形成および負極動作実証を検討した。

RF マグネトロンスパッタにより、プラスチック(ポリイミドフィルム: 30  $\mu\text{m}$ )上に、 $\text{SiO}_2$ 、a-C、Ni 層を各 100 nm 堆積した。 $\text{SiO}_2$  層は、プラスチック基板からの不純物の拡散を防ぐ目的で挿入した。従来はスパッタ製膜後に石英管アニール炉に搬送して熱処理を施していたが、層交換発現温度の低減のため、スパッタ装置において製膜直後にステージ加熱による熱処理(350 °C、3 h)を施した(図 7(a))。

350 °C、3 h 熱処理した結果、試料はプラスチック基板由来の柔軟性を保持しており、また、断面 TEM の明視野像と EDX マッピングから層交換の発現が確認できる(図 7(b-d))。多層グラフェン中の Ni 残留量は EDX の検出下限(~1%)以下であった。金属残留量は C 中の Ni の固溶限によって決まっており、金属残留量が少ないことが層交換法の特徴の 1 つである<sup>[7]</sup>。

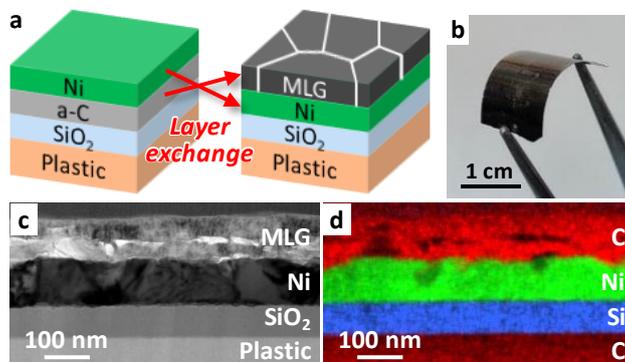


図 7. プラスチック試料の (a) 作製手順、(b) 写真、断面 TEM の (c) 明視野像と (d) EDX マッピング.

多層グラフェンの負極特性を評価するため、金属箔上に多層グラフェンを合成した(図 8 (a))。本研究では、Li との反応性の観点から、金属箔として Mo 箔を使用した。ここで、SiO<sub>2</sub> 基板やプラスチック基板上における層交換と同様に、Mo 箔上においても層交換が発現した(図 8 (b))。

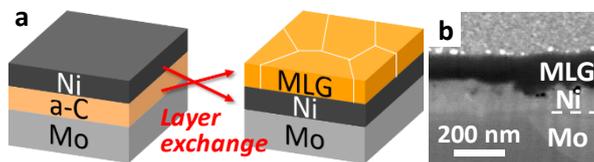


図 8. Mo 試料の (a) 作製手順と (b) FIB-SEM 像.

電気化学測定にあたり、試料を円形(直径 10 mm)に打ち抜き、コイン型セル(ハーフセル)を作製した。コイン型セルは、多層グラフェン/Ni/Mo 箔、Li 箔、セパレータ(Celgard 2400)、電解液(1 mol L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC(1:1 in volume))を用いて作製した。

CV 測定において 0.06 V に 2 つピークが出現する(図 9 (a))。これは、多層グラフェンへの Li の挿入に起因しており<sup>[38]</sup>、Mo 箔のみの試料(図中の点線)では観察されない。多層グラフェンと Mo 単体の CV 曲線の一部は重なっていることから、電気二重層容量の割合が高いことが判る。図 9 (b)から、多層グラフェンが 100 サイクルにわたって負極動作していることが確認できる。初期の放電容量は非常に大きくなっているが、これは 0.73 V 付近で固体電解質界面(SEI)が形成したことによるものである<sup>[39]</sup>。今回得られたなだらかな充放電曲線は、リチウムが低結晶性炭素に貯蔵されるときに一般的に観察される現象である<sup>[40]</sup>。低結晶性炭素では、グラフェン層間のみならず粒界などの隙間に Li が貯蔵される。そのため、充放電時の電位が変化し続けることで、充放電曲線はなだらかな形状となる。ただし、0.1 V 以下のとき、容量が急激に増加する。これは、図 9 (a)の結果と一致しており、高配向した多層グラフェンへの Li の挿入に起因するものである。これらのことから、層交換合成した多層グラフェンには結晶性の高い領域と低い領域の両方が含まれることが示唆される。異なる 3 つの電流密度で測定した充放電曲線から 5 サイクル目のみを取り出したものを

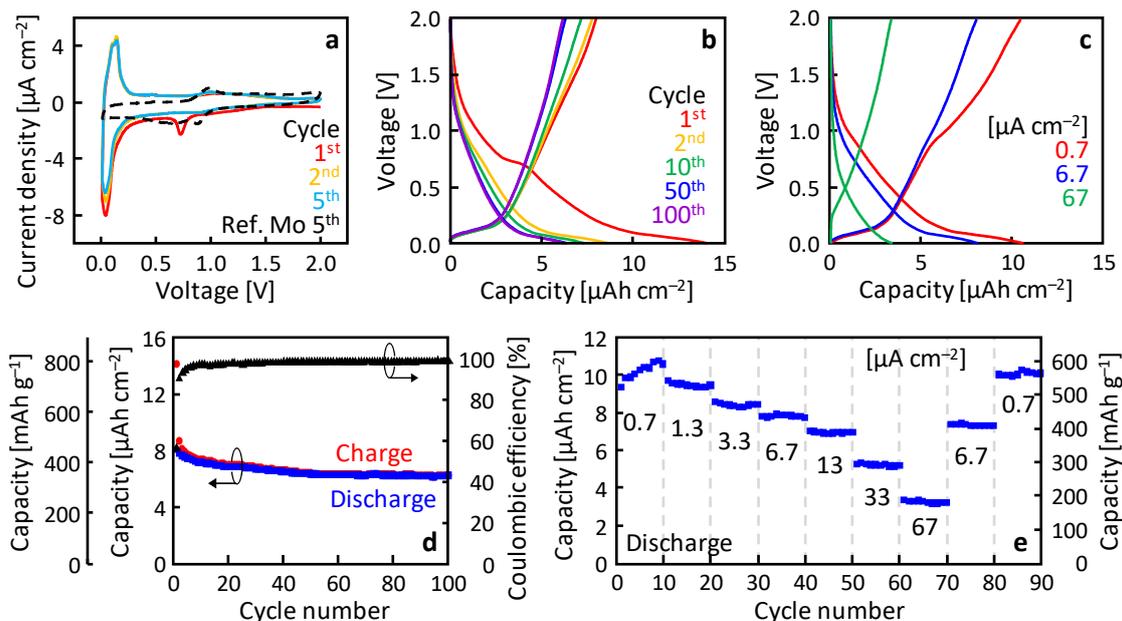


図 9. 層交換合成多層グラフェンの負極特性. (a) サイクリックボルタモグラム(CV) (掃引速度: 50  $\mu\text{V s}^{-1}$ ). (b) 充放電曲線(電流密度: 6.7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ). (c) 充放電曲線(5 サイクル目). (d) サイクル特性(電流密度: 6.7  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ). (e) 電流レート特性.

図 9(c) に示す。プラトー領域は充放電測定時の電流密度によって大きく異なっており、低い電流密度においてより明確なプラトーが出現している。これは、低い電流密度において、より多くの Li が多層グラフェン層間へ挿入されたことを示唆している。図 9(d) に電流密度  $6.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  で測定した際のサイクル特性を示す。100 サイクル後の放電容量は  $6.2 \mu\text{Ah cm}^{-2}$  であり、初期放電容量 ( $8.0 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ ) の 77% である。1 サイクル目には不可逆容量が発生するため、クーロン効率 は 57% に留まっているが、100 サイクル後に約 99% に到達する。図 9(e) に示すレート特性から、 $67 \mu\text{A cm}^{-2}$  で測定したときの放電容量が  $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  で測定したときの放電容量の 32% であることが判った。また、 $13 \mu\text{A cm}^{-2}$  以下で測定したときの容量は、グラファイトの理論容量 ( $372 \text{mAh g}^{-1}$ ) よりも高くなる。これは、層交換合成多層グラフェンが低結晶性炭素であることに起因すると考えられる<sup>[41]</sup>。2 回目に  $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  で測定したときの容量は、1 回目の  $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$  で測定したときの容量までほぼ回復しており、層交換合成多層グラフェンが高い容量回復率を持つことが示された。以上から、層交換多層グラフェンは良好な負極特性を持つことが示された。

本研究により、(1) 炭素と金属の層交換現象の初実証、(2) 絶縁基板上における均一かつ厚膜な多層グラフェン合成、(3) プラスチック基板上へ低温 ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 展開、(4) 低温合成された炭素膜の負極動作の初実証、という成果が得られた。フレキシブル全固体薄膜電池の実現に向けて大きく貢献する成果である。

## 参考文献

- [1] Y.-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J.H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, and I.T. Han, *Nat. Energy* **5**, 299 (2020).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] X. Liang, Z. Fu, and S.Y. Chou, *Nano Lett.* **7**, 3840 (2007).
- [4] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrhl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, and T. Seyller, *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
- [5] E. Rollings, G.H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A. V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, and A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2172 (2006).
- [6] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
- [7] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, and S.-S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
- [8] B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K.I. Ikeda, and S. Mizuno, *Carbon* **50**, 57 (2012).
- [9] P.W. Sutter, J.I. Flege, and E.A. Sutter, *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008).
- [10] P. Sutter, J.T. Sadowski, and E. Sutter, *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (2009).
- [11] M. Sato, M. Takahashi, H. Nakano, Y. Takakuwa, M. Nihei, S. Sato, and N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 04EB05 (2014).
- [12] K. Ueno, S. Sano, and Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 026501 (2019).
- [13] M. Kosaka, S. Takano, K. Hasegawa, and S. Noda, *Carbon* **82**, 254 (2015).
- [14] J. Kwak, J.H. Chu, J.-K. Choi, S.-D. Park, H. Go, S.Y. Kim, K. Park, S.-D. Kim, Y.-W. Kim, E. Yoon, S. Kodambaka, and S.-Y. Kwon, *Nat. Commun.* **3**, 645 (2012).
- [15] R.S. Weatherup, C. Baetz, B. Dlubak, B.C. Bayer, P.R. Kidambi, R. Blume, R. Schloegl, and S. Hofmann, *Nano Lett.* **13**, 4624 (2013).

- [16] O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier, A.B. Sproul, and S.R. Wenham, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3214 (1998).
- [17] K. Toko and T. Suemasu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 373002 (2020).
- [18] P.I. Widenborg and A.G. Aberle, *J. Cryst. Growth* **242**, 270 (2002).
- [19] Z.M. Wang, J.Y. Wang, L.P.H. Jeurgens, and E.J. Mittemeijer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125503 (2008).
- [20] T. Sadoh, J.H. Park, R. Aoki, and M. Miyao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03CB01 (2016).
- [21] M. Kurosawa, N. Kawabata, T. Sadoh, and M. Miyao, *Appl. Phys. Lett.* **95**, (2009).
- [22] K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 072106 (2012).
- [23] J.-H. Park, K. Kasahara, K. Hamaya, M. Miyao, and T. Sadoh, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252110 (2014).
- [24] R. Yoshimine, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **122**, 215305 (2017).
- [25] P. K. Chu and L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **96**, 253 (2006).
- [26] Z. Zou, L. Fu, X. Song, Y. Zhang, and Z. Liu, *Nano Lett.* **14**, 3832 (2014).
- [27] Q. Wang, K. E. German, A. R. Oganov, H. Dong, O. D. Feya, Y. V. Zubavichus, V. Y. Murzin, *RSC Adv.* **6**, 16197 (2016).
- [28] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocevski, J. Rusz, K. A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. S. Vinogradov, N. Martensson, A. B. Preobrajenski, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026101 (2012).
- [29] X. Hu, T. Björkman, H. Lipsanen, L. Sun, and A. V. Krasheninnikov, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3263 (2015).
- [30] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **21**, 3324 (2011).
- [31] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, *Chem. Vap. Depos.* **19**, 297 (2013).
- [32] C.M. Seah, S.P. Chai, and A.R. Mohamed, *Carbon* **70**, 1 (2014).
- [33] Z. Wang, L. Gu, L.P.H. Jeurgens, F. Phillipp, and E.J. Mittemeijer, *Nano Lett.* **12**, 6126 (2012).
- [34] B. I. Birajdar, T. Antesberger, B. Butz, M. Stutzmann, and E. Spiecker, *Scr. Mater.* **66**, 550 (2012).
- [35] S.-J. Byun, H. Lim, G.-Y. Shin, T.-H. Han, S.H. Oh, J.-H. Ahn, H.C. Choi, and T.-W. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 493 (2011).
- [36] K. Gumi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FD12 (2012).
- [37] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B.H. Hong, *Nature* **457**, 706 (2009).
- [38] M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **421**, 79 (1997).
- [39] P. Novák, F. Joho, R. Imhof, J.-C. Panitz, and O. Haas, *J. Power Sources* **81–82**, 212 (1999).
- [40] Y. Kado, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Appl. Electrochem.* **45**, 273 (2015).
- [41] K. Zaghib, F. Brochu, A. Guerfi, and K. Kinoshita, *J. Power Sources* **103**, 140 (2001).