

令和 3 年 4 月 21 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18844

研究課題名（和文）フレキシブル全固体薄膜二次電池の実現に向けたグラファイト負極の革新合成技術

研究課題名（英文）Synthesis of graphite anodes for flexible all-solid-state thin-film rechargeable batteries

研究代表者

都甲 薫 (Toko, Kaoru)

筑波大学・数理解物質系・准教授

研究者番号：30611280

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：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、「究極の電池形態」といえる。本研究では、研究代表者の見出した炭素と金属の「層交換現象」を用いることで、プラスチックの耐熱温度以下におけるグラファイト薄膜の合成、およびそのリチウムイオン電池負極動作を実証した。当初の研究計画を完遂したことに加え、目標を上回る負極性能が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車や携帯機器のバッテリーの革新を目指し、二次電池の全固体化・薄膜化の研究が活発化している。本研究は、従来電池として実績のある炭素負極を用いたフレキシブル二次電池の実現につながる成果である。また、「層交換」は、従来の多層グラフェンの合成技術とは異なるメカニズムに基づいた合成法であり、特に多層グラフェンの膜厚を広いレンジで制御できる点はユニークである。今後、様々な分野への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：The flexible all-solid-state thin-film rechargeable battery is light and soft, and thereby, can be installed anywhere. Moreover, the battery performance can be improved easily by stacking. Therefore, this will be the best form of rechargeable battery. In this study, by using the "layer exchange phenomenon" between carbon and metal thin films, which was found by the principal investigator, the synthesis of graphite thin films below the heat-resistant temperature of plastic substrates and their anode operation for lithium-ion batteries were demonstrated. In addition to completing the original research plan, the anode performance exceeded the target values.

研究分野：電気電子材料

キーワード：二次電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車や携帯機器のバッテリーの革新(大容量化、高エネルギー密度化、軽量化、安全化)を目指し、二次電池の全固体化・薄膜化の研究が活発化している。中でも、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、「究極の電池形態」といえる。その実現には、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。

現行の二次電池の負極であるバルク・グラファイトは、高温(3000)で合成される。したがって、弱耐熱基板(ガラス、プラスチック)を用いる薄膜電池への応用は不可能とされてきた。もし任意の基板上にバルク品質のグラファイト膜を合成できれば、薄膜電池の負極として堅実な候補となる。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまで、プラスチック上にIV族半導体を低温合成する「金属誘起層交換」を開発した。金属との「層交換(図1)」を通して非晶質半導体を結晶化する技術である。本研究は、シーズ技術を炭素に応用することでグラファイト膜をプラスチック上に合成する革新技術を開発し、バルク・グラファイト級の負極特性を実証することを目的とする。

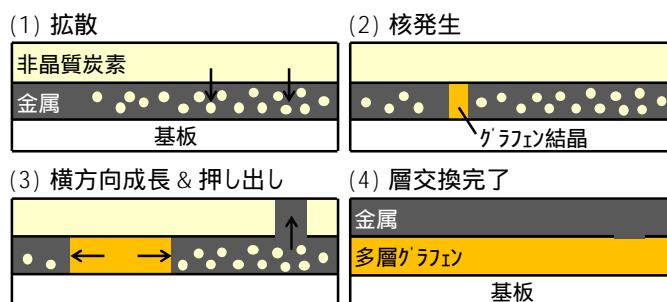


図1. 層交換現象のメカニズム概要

3. 研究の方法

以下に示す通り、(1) 金属種の決定 (2) 高品質/高導電率化 (3) 電池負極特性の評価の3項目を遂行する。

(1) グラファイトの低温合成に向けた層交換金属の探索

層交換の温度は金属の種類に依存する。そこで、グラファイトの低温層交換に適した金属種を探索し、プラスチック(ポリイミド)の耐熱温度(400)以下でグラファイト膜を合成する。

層交換には、「金属と炭素が化合物を作らないこと」「金属中に炭素が固溶できること」の2点が重要となる。炭素との層交換が期待される金属を試行し、グラファイト膜の低温合成に適した金属を明らかにする。

(2) グラファイト膜の高品質・高導電率化

負極活物質として十分な導電率をもつグラファイトを実現する。グラファイトはシート状結晶の積層体であるため導電率に異方性があり、粒界において劣化する。大粒径化と高配向化が導電率の向上の指針となる。層交換膜の高品質化に向け、以下を検討する。

金属と炭素の相互拡散を制御して大粒径化を実現するには、金属と炭素に適切な拡散速度を与える界面層の選択が重要となる。半導体で実績のある Al_2O_3 や SiO_2 等の化学的に安定な界面層の導入を検討する。

合成条件(層交換温度やグラファイト膜厚)と結晶性、および導電率の相関を明らかにする。

(3) 導電膜上グラファイトの合成と電池負極特性の評価

グラファイト薄膜の負極応用には、グラファイト裏面に集電体(金属膜)を設ける必要がある。そこで、非晶質炭素と金属の初期位置を逆転した「逆層交換」により、自己組織的に下部電極を形成する。

負極試験として一般的な二極式組み立て型電池(電解液: LiPF_6 系溶液、正極: LiCoO_2 、セパレータ: ポリエチレン製樹脂)を試作し、充放電特性(充放電容量、サイクル特性、クーロン効率)を評価する。

4. 研究成果

(1) Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Pd, Ag, W, Ir, Pt, Au の全 15 種の金属について、炭素との固相反応を検討した。本実験では SiO₂ ガラス基板を用い、非晶質炭素 / 金属層の構造をスパッタリング堆積して熱処理を施した。その結果、炭素 / 金属の固相反応は(1)層交換、(2)一部結晶化、(3)炭化物形成、(4)未結晶化の 4 種に分類された(図 2)。層交換温度は Ni において最低温となり、プラスチックの耐熱温度以下(350 °C)でグラファイト薄膜(多層グラフェン)を合成した。

(2) 導電率は層交換温度には依存しない一方、多層グラフェンの膜厚に対してはピーク値をもち、50 nm で最大となることが分かった。また、炭素 / Ni 薄膜界面に極薄 Al₂O₃ 層を設けることで、多層グラフェンの結晶粒径が約 1 桁拡大し、高い導電率(2700 S cm⁻¹)を達成した。

(3) 薄膜電池の負極応用にあたっては、「負極活物質(多層グラフェン) / 集電体(金属) / 基板」構造が必要となる。そこで、非晶質炭素と Ni の堆積順を逆転させた「逆層交換」を検討した。SiO₂ 層の挿入でうまくコンタミを抑制し、プラスチック基板上において負極構造の自己組織化に成功した(図 3)。

層交換合成した多層グラフェンの負極特性を評価するため、本実験では従来型(液体電解質)のリチウムイオン電池を試作した。その結果、多層グラフェンは良好な充放電特性を示し、実用レベルのサイクル特性(容量維持率>80% @100 サイクル、クーロン効率 99%)が得られた(図 4)。3000 で合成されたグラファイト負極と遜色のない優れた性能である。

以上、炭素をベースとしたフレキシブル薄膜電池の実現に大きく貢献する発見・成果である。本研究をご支援いただいた日本学術振興会に感謝申し上げます。

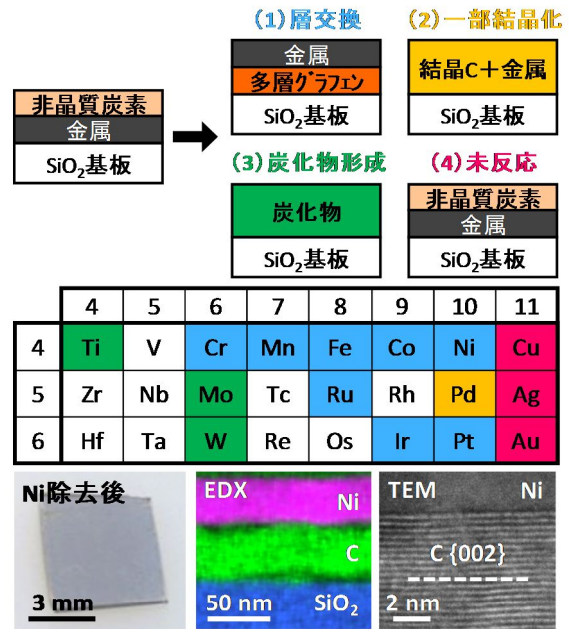


図 2. 非晶質炭素/金属の固相反応分類と Ni 層交換試料の写真および断面像

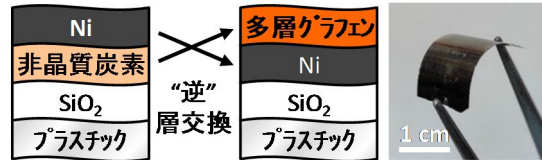


図 3. プラスチック上に合成した多層グラフェン

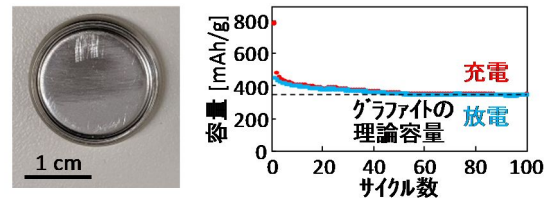


図 4. 作製したコイン電池とサイクル特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 H. Murata, Y. Nakajima, Y. Kado, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Multilayer Graphene Battery Anodes on Plastic Sheets for Flexible Electronics | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials | 6. 最初と最後の頁 8410 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01030 | 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 H. Murata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 22 |
| 2. 論文標題 Impact of the carbon membrane inserted below Ni in the layer exchange of multilayer graphene | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 CrystEngComm | 6. 最初と最後の頁 3106 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE00394H | 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 H. Murata, K. Nozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 350 °C synthesis of high-quality multilayer graphene on an insulator using Ni-induced layer exchange | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 55502 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab839d | 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 H. Murata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Impact of Amorphous-C/Ni Multilayers on Ni-Induced Layer Exchange for Multilayer Graphene on Insulators | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 14251 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b01708 | 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 - |

| | |
|--|--------------------|
| 1. 著者名 Y. Nakajima, H. Murata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Low-Temperature (400 °C) Synthesis of Multilayer Graphene by Metal-Assisted Sputtering Deposition | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 6677 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00420 | 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 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 Y. Nakajima, H. Murata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Fe-Induced Layer Exchange of Multilayer Graphene for Rechargeable Battery Anodes | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 25501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab5e3a | 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 Y. Nakajima, H. Murata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Sueamsu, and K. Toko | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Metal Catalysts for Layer Exchange Growth of Multilayer Graphene | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces | 6. 最初と最後の頁 41664-41669 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b14960 | 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 H. Murata, Y. Nakajima, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 High-Electrical-Conductivity Multilayer Graphene Formed by Layer Exchange with Controlled Thickness and Interlayer | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 4068-1-5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-40547-0 | 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17件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 11件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木大成, 村田博雅, 加登裕也, 吉澤徳子, 末益崇, 都甲薫 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Ni-Induced Layer Exchange of Multilayer Graphene on Plastic Substrate for Flexible Rechargeable Battery Anode |
| 3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村田 博雅, 中島 義基, 加登 裕也, 吉澤 徳子, 末益 崇, 都甲 薫 |
| 2. 発表標題 多層グラフェンの層交換合成と二次電池応用 |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村田 博雅, 中島 義基, 加登 裕也, 吉澤 徳子, 末益 崇, 都甲 薫 |
| 2. 発表標題 金属誘起層交換合成によるグラファイト薄膜の合成と薄膜二次電池応用 |
| 3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中島 義基, 村田 博雅, 加登 裕也, 吉澤 徳子, 松村 亮, 深田 直樹, 未益 崇, 都甲 薫 |
| 2. 発表標題 多層グラフェンの金属誘起層交換合成と薄膜二次電池応用? |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会? (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Multilayer graphene: Layer-exchange synthesis of multilayer graphene for flexible carbon electronics |
| 3. 学会等名 2019 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 High-quality multilayer graphene formed by thickness-controlled metal-induced layer exchange |
| 3. 学会等名 2019 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Yoshiki Nakajima, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Comprehensive study of metal-induced layer-exchange for high-quality multilayer graphene |
| 3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 H. Murata, Y. Nakajima, T. Suemasu, and K. Toko |
| 2 . 発表標題 Improving Crystal and Electrical Properties of Multilayer Graphene on Insulator formed by Ni-Induced Layer Exchange |
| 3 . 学会等名 The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 Y. Nakajima, H. Murata, T. Suemasu, and K. Toko |
| 2 . 発表標題 Transfer Free Synthesis of Multilayer Graphene on Insulator: Comprehensive Study of Carbon/metal Solid-phase Reaction |
| 3 . 学会等名 The 5th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 Y. Nakajima, H. Murata, T. Suemasu, and K. Toko |
| 2 . 発表標題 Expansion of Solid-phase Interactions between Carbon and Metals: Layer Exchange for Multilayer Graphene on Insulator |
| 3 . 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 K. Toko and T. Suemasu, |
| 2 . 発表標題 Low-temperature synthesis of group IV semiconductors on insulators |
| 3 . 学会等名 MRS Spring Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中島 義基, 村田 博雅, 末益 崇, 都甲 薫 |
| 2. 発表標題 多層グラフェンの合成に向けた炭素/金属固相反応の包括的研究 |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 中島 義基, 村田 博雅, 末益 崇, 都甲 薫 |
| 2. 発表標題 層交換の新展開：多層グラフェンのFe誘起成長 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Yoshiki Nakajima, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Guidelines for metal selection to induce layer exchange growth of multilayer graphene |
| 3. 学会等名 2018 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiromasa Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Low-temperature synthesis of multilayer graphene on glass by Ni-induced layer exchange |
| 3. 学会等名 2018 European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yoshiki Nakajima, Hiromasa Murata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko |
| 2. 発表標題 Metal-induced Layer Exchange for Multilayer Graphene on Insulator: Effects of Metal Species |
| 3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 都甲薫 | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 8 |
| 3. 書名 リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発動向「全固体二次電池負極に向けた多層グラフェンの新規合成技術」 | |

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|