

補助事業番号 2022M-198

補助事業名 2022年度 高規則性ナノホールアレイを用いた膜乳化による

単分散微粒子形成 補助事業

補助事業者名 東京都立大学 柳下 崇

## 1 研究の概要

Alの陽極酸化によって得られる高規則性ナノホールアレイを用いた膜乳化プロセスにより、ナノメートルスケールでサイズが制御された無機系材料からなる単分散ナノ粒子の作製プロセスの確立と、得られた微粒子をリチウムイオン二次電池の電極活物質に適用し、微粒子サイズが電池性能に与える影響を解明するとともに、電池性能の向上にむけた検討を行った。加えて、高規則性ナノホールアレイを口金とした極細ナノファイバーの紡糸プロセスの開発についても検討した。

## 2 研究の目的と背景

電池材料をはじめ様々な分野に応用が期待できるナノ粒子を作製する手法は、液相中で原料イオンを還元する方法やゾル-ゲル法、CVD法など様々な手法が報告されている。しかしながら、既存のナノ粒子作製法では、通常、サイズおよび形状が制御された微粒子を得ることは難しい。サイズおよび形状が揃ったナノ粒子が得られる場合においても、適用可能な材料が制限されるため、広範な材料に適用可能な手法は確立されていない。他方、規則的なナノ構造材料を出発構造とした鋳型プロセスによれば、比較的簡便に、サイズおよび形状を制御した微粒子を得ることができる。例えば、Alを酸性浴中で陽極酸化することにより得られる陽極酸化ポーラスアルミナの細孔内へめっき等の手法により物質の充填を行えば、細孔形状に対応したナノ粒子を作製することができる。しかし、鋳型内部に形成したナノ粒子を回収するためには、鋳型を溶解除去する必要があるため、鋳型の繰り返し利用が困難であり効率的な微粒子形成を行うことができない。もし、鋳型を溶解除去することなくナノ粒子を連続的に形成することが可能となれば、他の微粒子合成手法では困難な、広範な素材においてサイズおよび形状が制御されたナノ粒子を高スループットに作製可能な手法の実現が期待できる。

本研究では、陽極酸化ポーラスアルミナを乳化膜とする膜乳化法によって、サイズが制御された単分散ナノ粒子の効率的な作製手法確立を目的とした。また、得られた単分散ナノ粒子の応用として、Liイオン二次電池をはじめとする各種蓄電デバイスの電極材料への適用による電池性能の向上を試みた。膜乳化法とは、サイズの均一な細孔を有する多孔質膜を介して、分散相を連続相中に押し出すことにより、単分散な液滴形成が可能な手法であり、後処理により固化可能な溶液を分散相として用いれば、単分散な固化粒子を作製す

る手法としても有効である。得られる液滴サイズは、用いる多孔質膜の細孔サイズを変化させることで制御可能であるため、膜乳化法は規則的な鑄型構造を利用した高スループットな微粒子形成法ととらえることができる。本研究では、細孔径が10nmから1 $\mu$ mの範囲で制御可能な高規則性ポーラスアルミナを乳化膜として用いることで、広い範囲でサイズが制御された単分散微粒子の作製を行い、微粒子サイズが電池性能に与える影響について明らかにすることを目指した。

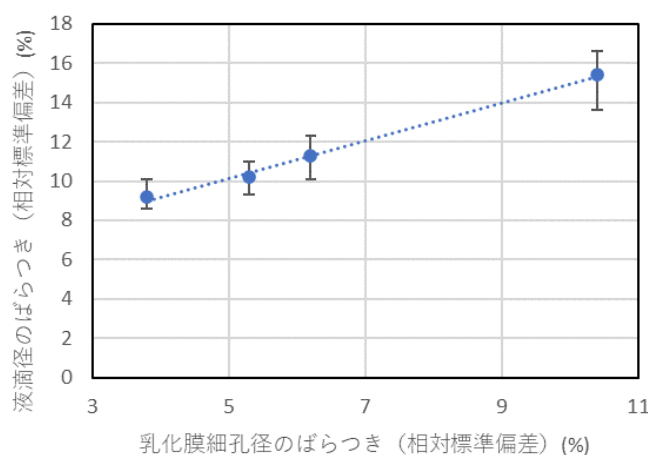
### 3 研究内容

#### (1) ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる微粒子形成と評価

(<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/MA/D2MA01017H>)

##### ① 膜乳化における細孔サイズ均一性が微粒子サイズ均一性に与える影響に関する検討

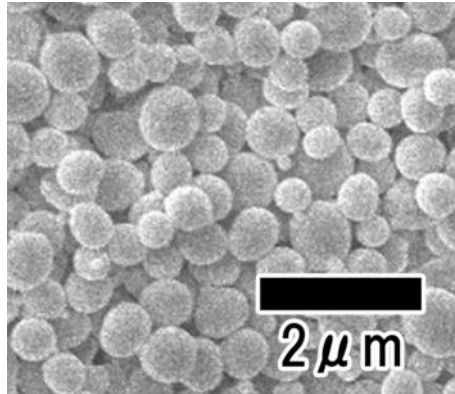
膜乳化プロセスでは、乳化膜の細孔を介して分散相を連続相中に押し出すことで、液滴形成を行うことができる。この手法によって得られる液滴のサイズは、乳化膜の細孔径に依存して変化する。このため、サイズの均一な細孔を有する乳化膜を用いれば、均一なサイズの液滴形成を行うことができる。これまでの検討において、乳化膜の細孔径を変化することにより得られる液滴サイズの制御が可能であることは明らかになっていたが、乳化膜の細孔サイズ均一性が、液滴サイズ均一性に与える影響については明らかになっていなかった。そこで、細孔サイズ均一性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナを作製し、これを乳化膜として用いることで、細孔径サイズ均一性が液滴サイズ均一性に与える影響を評価した。その結果、乳化膜の細孔サイズ均一性が高いほど、得られる液滴サイズ均一性も高くなることを示した。



乳化膜細孔径の均一性が膜乳化によって形成される液滴サイズ均一性に与える影響

## ② 膜乳化プロセスによるLiイオン二次電池正極活物質微粒子の形成と特性評価

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより、Liイオン二次電池の高電位正極として注目されているリン酸コバルトリチウム微粒子の作製を行った。また、ポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより、微粒子サイズの制御が可能であることを明らかにした。得られた微粒子を用いて、定電流充放電試験を実施した結果、微粒子サイズが小さい方が、繰り返し充放電にともなう性能劣化が抑制できることが示された。



膜乳化プロセスによって形成したリン酸コバルトリチウム微粒子

## ③ 陽極酸化ポーラスアルミナを口金としたナノファイバーの紡糸

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスの応用として、ポーラスアルミナの細孔を介してポリマー溶液を凝固液中に押し出すことによりナノファイバーの形成を行った。この時、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔形状を最適化することにより圧力損失の低下が可能となることを見出し、微細な細孔であっても高粘度なポリマー溶液が押し出せることを示した、これにより、直径が12nmのポリマーナノファイバーの紡糸に成功した。



陽極酸化ポーラスアルミナを口金としてナノファイバーが紡糸されるイメージ図  
Materials Advances誌 (RSC) のInside Front Coverに採用

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

ナノ粒子を作製するための方法は、これまでも様々な手法が報告されているが、材料を問わず直径が制御された単分散微粒子の作製が可能な方法は確立されていない。本プロセスでは、従来法で困難であった、サイズの制御された単分散微粒子の形成を広範な材料で行うことができることから、電池の電極材料の他、薬物キャリアーや磁性材料など、様々な機能性微粒子の作製手法としての応用展開が期待できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで、金属の陽極酸化によるナノホールアレイの形成と機能化に関する研究を進めてきた。その中で、膜乳化プロセスは、ナノホールアレイを用いて効率的に微粒子形成を行う手法として有望である。陽極酸化によって得られるナノホールアレイの応用として大きな期待をおいている。本研究では、膜乳化によって得られた微粒子がLiイオン二次電池の正極材料として利用できることを初めて明らかにすることができる。また、本プロセスで作製した微粒子のサイズが電池性能に影響を与えることも示すことができ、陽極酸化によって得られるナノホールアレイをエネルギーデバイスの形成に利用するための足掛かりとなる結果を得ることができた。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

Dependence of Size Distribution of Nanoparticles on Hole Size Uniformity in Membrane Emulsification

T. Yanagishita\*, Y. Maejima, and H. Masuda, Mater. Res. Express., 9, 086404 (2022).

Continuous Spinning of Polymer Nanofibers with Uniform Diameters Using Anodic Porous Alumina Spinneret with Holes of Different Diameters

T. Yanagishita\*, A. Koga, and H. Masuda, Mater. Adv., 4, 890 (2023).

Preparation of Size-controlled LiCoPO<sub>4</sub> Particles by Membrane Emulsification Using Anodic Porous Alumina and Their Application as Cathode Active Materials for Li-ion Secondary Batteries

T. Yanagishita, R. Otomo, and H. Masuda, submitted.

#### 7 補助事業に係る成果物

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京都立大学都市環境学部

(トウキョウトリツダイガクトシカンキョウガクブ)

住 所： 〒192-0397

東京都八王子市南大沢 1-1

担当者： 教授 柳下 崇 (ヤナギシタ タカシ)

担当部署： 環境応用化学科 柳下研究室

(カンキョウオウヨウカガクカ ヤナギシタケンキュウシツ)

E-mail: yanagish@tmu.ac.jp

U R L: <https://www.comp.tmu.ac.jp/yanagishita/>