18114

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる 単分散ナノ微粒子の創製と高性能蓄電デバイスへの応用

Preparation of Monodisperse Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Ordered Anodic Porous Alumina and Its Application to Batteries

研究代表者 Research leader: 柳下 崇 Takashi YANAGISHITA

東京都立大学大学院都市環境科学研究科 准教授

Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University,
Associate Professor

E-mail: yanagish@tmu.ac.jp

抄 録

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより、Li イオン二次電池用の単分散正極活物質微粒子の作製を行った。金属塩とモノマーを溶解した水溶液を分散相として、細孔サイズの均一なポーラスアルミナ膜を介して連続相中に押し出すことにより、サイズの揃った液滴形成を行った後、各液滴を重合固化することで前駆体微粒子を得た。得られた微粒子に、熱処理を行うことで正極活物質微粒子の作製が可能であった。また、得られる微粒子のサイズは、乳化膜として用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることによって制御可能であった。本検討で得られた微粒子を用いて定電流充放電試験を行った結果、各微粒子は正極として機能することが確かめられ、また、微粒子サイズの変化に伴って電池性能も変化する様子が確認された。

ABSTRACT

Monodisperse particles of cathode active material for Li-ion secondary batteries were obtained by membrane emulsification using highly ordered anodic porous alumina. The membrane emulsification was carried out by injecting a dispersed phase containing monomer and metal salts into a continuous phase through the uniform-sized holes in the anodic porous alumina membrane. The obtained emulsion droplets were solidified and heat-treated for the preparation of monodisperse particles of cathode active material. From electrochemical measurements, it was confirmed that the obtained particles acted as cathode active material for Li-ion secondary batteries. It was also observed that the properties of the batteries depended on the particle size.

研究背景と目的

ナノメータースケールでサイズが制御された単分散ナノ粒子は、様々な応用が期待できる機能性材料である。このようなナノ粒子を用いて作製される各種機能性デバイスは、微粒子サイズに依存して性能が変化するため、そのデバイス特性の最適化を図るためには、サイズ制御性とサイズ均一性を両立したナノ粒子作製手法の確立が重要となる。これまでに、ナノ粒子の作製には、液相中で金属微粒子を還元析出させる方法や、CVD法、噴霧熱分解法など、様々な手法が検討されてきた。例えば、液相還元法を用いればAuナノ粒子をはじめ、いくつかの素材において、サイズが制御された単分散ナノ粒子の作製が可能であることが報告されているが、素材ごとに合成条件の最適化が必要であることに加え、適用可能な素材も制限されるといった問題点があった。また、その他の手法においても、サイズ制御性に課題があるなど、素材を問わず単分散ナノ粒子の作製が可能な手法は確立されていない。

我々のグループでは、これまでに、高規則性陽極酸化ポラスアルミナを用いた膜乳化プロセスについて検討を進めてきた。膜乳化プロセスとは、図1に示したようにサイズの均一な細孔を介して連続相を分散相中に押し出すことで、液滴形成を行う手法であるが、得られる液滴サイズが、乳化膜の細孔径に依存して変化するという特徴を有する。そのため、細孔径が

均一な乳化膜を用いて膜乳化を行うと、単分散な液滴を形成が可能となる。加えて、細孔径の変化によって、得られる液滴サイズの制御を行うこともできるため、サイズが制御された単分散液滴の形成手法として有効である。また、各液滴は、微小な試験管として用いることも可能であるため、後処理により固化可能な溶液を分散相として用いれば、単分散固化粒子の形成も可能となる。膜乳化法は、もともと、シラスポラスガラス（SPG）膜の応用研究として見出された手法であり、現在でも、SPG膜を用いた膜乳化が広く検討されている。しかしながら、SPG膜では、ナノスケールで細孔径を精密に制御することが困難であるため、直径が100 nm以下の単分散液滴の形成を行うことは容易ではない。一方、アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポラスアルミナは、作製条件を変化させることによって細孔径を10 nm～1 μmの範囲で制御することが可能であり、また、陽極酸化条件の最適化によってサイズの揃った細孔が三角格子状に規則配列したホールアレー構造を得ることもできる（図2）^[1]。また、得られる試料の膜厚は、陽極酸化時間によって制御することが可能であるため、長時間の陽極酸化を行えば、フィルターメンブレンとして使用可能な機械強度を持った試料の作製を行うこともできる。これらの特徴から、細孔が規則的に配列した陽極酸化ポラスアルミナは、膜乳化法に

Fig. 1 Schematic drawing of membrane emulsification.

Fig. 2 Ordered anodic porous alumina.

よって微細な単分散液滴を作製するための乳化膜として有望な素材であるという。これまでの、検討において、様々な分散相を用いた膜乳化について検討を進めてきており、単分散エマルション、更には、サイズ均一性に優れたポリマーあるいは金属酸化物微粒子の作製が可能であることを報告してきている^[2]。このようにして得られた単分散固化粒子は、様々な応用が期待できるが、その有望な応用分野の一つとしてリチウムイオン二次電池の電極材料があげられる。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、小型化が可能なことから、近年、スマートフォンやノートパソコンなど、各種モバイル機器の電源として使用されている。現状においても、これら電子機器の小型化、長寿命化へのニーズが高く、更なる電池性能の向上が求められている。電池性能向上に向けて、電極材料や電解質など、様々な検討が進められている中で、本研究では、正極活物質に注目して検討を行った。現在、実用的に用いられているリチウムイオン二次電池には、マイクロメートルスケールのサイズが不揃いな正極活物質微粒子が用いられている。このような微粒子のサイズを微細化し、更には、サイズ均一性の向上が可能になれば、正極活物質内部におけるリチウムイオンの拡散距離が減少されるため高速充放電の実現や、電子伝送性が課題となっている次世代正極材料の活用が期待できる。そこで、本研究では、高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる、リチウムイオン二次電池用電極活物質微粒子の形成について検討を行った。

研 究 方 法

乳化膜として用いた高規則性ポーラスアルミナの作製は、既報のテクスチャリングプロセスを用いた^[3]。あらかじめ、過塩素酸とエタノールの混合溶液中で、 0.1 mA/cm^2 の定電流条件下、浴温 10°C 以下において、4 分間電解研磨処理を施し、鏡面化を行った。陽極酸化の際の細孔発生の開始点を付与するために、表面に規則的

な突起パターンを有するモールドを用いたテクスチャリング処理を行い、アルミニウム表面に窪みパターンの形成を行った。本検討では、突起が 500 nm 周期で規則配列したモールドを用いた、テクスチャリング処理を施したアルミニウム板は、 0.1 M リン酸水溶液、浴温 0°C 、化成電圧 200 V において、90 分間陽極酸化を行った。スルーホールメンブレンの作製には、高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化を適用した^[4]。本手法では、一旦、陽極酸化を行った試料を、再度、高濃度硫酸溶液中で陽極酸化を行うことで皮膜底部に溶解性の高いアルミナ層の形成を行う。このような溶解性の異なる二層構造を有する試料にエッチングを行うと、溶解性の高い皮膜底部が選択的に溶解除去されメンブレンの剥離と貫通孔化を同時に達成することができる。本検討では、リン酸中で陽極酸化を行った試料を、引き続きの濃硫酸中、浴温 0°C 、化成電圧 200 V で 1 時間陽極酸化を行った。その後、 $10 \text{ wt\%}$ リン酸水溶液、浴温 30°C 中でエッチングすることによって、スルーホールメンブレンを得た。膜乳化法によってサイズの均一な液滴を連続的に形成するためには、膜表面が分散相で濡れないことが重要となる。そこで、得られたスルーホールメンブレンは、膜乳化に先駆けて、オクタデシルトリクロロシラン溶液を用いて疎水化処理を施した。膜乳化には、アクリルアミドモノマー、 N,N' -メチレンビスアクリルアミド、光重合開始剤を溶解した水溶液中に金属塩を添加したものを分散相として用い、連続相には、界面活性剤を含むケロシン溶液を用いた。得られたエマルションに紫外線照射を行うことで液滴を重合固化させた後、遠心分離により回収、洗浄した。膜乳化によって作製した前駆体微粒子に電気炉で焼成処理を施すことで正極活物質微粒子を得た。得られた微粒子の電極特性は、コインセルを用いた定電流充放電測定により評価した。コインセルの作製にはアセチレンブラックを導電助剤、バインダーに PVDF を用いて、混合比を $90:5:5$ の割合で混ぜたのち、Al 集電箔上に塗布し合剤電極を作製し

た。電気化学測定は、対極に Li 箔、電解液に 1 M の LiFP6 を含む EC・DEC 混合液を用いて行った。

研 究 成 果

図 3 には、膜乳化で得られた LiCoO_2 前駆体微粒子を 700°C 、 800°C 、 900°C で熱処理し、XRD 測定を行った結果を示す。どの熱処理条件においても LiCoO_2 に由来する回折パターンが観察されたが、 800°C 以上の温度では Co_3O_4 の不純物が析出している様子が確認された。よって、 700°C を最適な熱処理温度として検討を進めた。図 4 には、熱処理後の LiCoO_2 微粒子の観察結果を示す。比較的サイズの揃った微粒子が形成されている様子が観察された。熱分析の結果から、微粒子内部に存在する有機成分は 550°C 付近で消失することが確かめられて

Fig. 3 XRD patterns.

Fig. 4 SEM image of LiCoO_2 particles obtained by membrane emulsification.

おり、球形状の LiCoO_2 微粒子が得られていることが確認された。得られた微粒子サイズを SEM 像より測長した結果、平均粒子径は 540 nm であった。また、細孔径を変化させることで、得られる微粒子サイズの制御も可能であり、細孔径を 290 nm とした際には、平均粒径 540 nm の微粒子が得られ、乳化膜の細孔径を 240 nm とした際には、 420 nm の微粒子を得ることができた。

図 5 には、得られた微粒子を用いて定電流充放電測定を行った結果を示す。図 5 に示した結果は、充放電レートを 0.5 C として測定を行った結果であるが、本検討で得られた微粒子が正極として機能している様子が確認できる。

LiCoO_2 の他、 LiNiCoAlO_2 、 LiCoPO_4 等についても検討を進めた結果、いずれの場合においてもサイズの制御された単分散微粒子が得られることが分かった。また、 LiCoPO_4 において、微粒子サイズを変化させて、正極特性の評価を行った結果、微細な微粒子を用いたの方が、サイクル特性が向上する様子が確認された。

結論

高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより、サイズの制御された単分散正極活物質微粒子の作製を行った。その結果、 LiCoO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 LiCoPO_4 等の素材からなる微粒子形成が可能であることが示された。得られた正極活物質微粒子を用いて、定電流充

Fig. 5 Discharge-charge curves.

放電試験を行った結果、各微粒子は、正極として機能することが確かめられ、また、 LiCoPO_4 においては、微粒子サイズの微細化に伴い充放電時のサイクル特性が向上する様子も確認された。

参考文献

- [1] Masuda H., Fukuda K., Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, 268 (1995) 1466–1468.
<https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [2] Yanagishita T., Maejima Y., Nishio K., Masuda H., Monodisperse nanoparticles of metal oxides prepared by membrane emulsification using ordered anodic porous alumina, *RSC Advances*, 4 (2014) 1538–1542.
<https://doi.org/10.1039/c3ra43476a>
- [3] Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H., Nakao M., Tamamura T., Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 2770–2772. <https://doi.org/10.1063/1.120128>
- [4] Yanagishita T., Masuda H., High-throughput fabrication process for highly ordered through-hole porous alumina membranes using two-layer anodization, *Electrochimica Acta*, 184 (2015) 80–85.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.019>

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 大友 良々歌, 柳下 崇, 益田 秀樹, “膜乳化

法による Li イオン二次電池用正極活物質微粒子の形成と評価”, 第9回 CSJ 化学フェスタ 2019 (Tokyo, Oct. 15–17, 2019) P3-100.