

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248052

研究課題名(和文)陽極酸化にもとづく規則細孔配列ナノテンプレートの作製とエネルギーデバイスへの応用

研究課題名(英文)Preparation of Ordered Anodic Porous Alumina Templates and Their Applications for Energy devices

研究代表者

益田 秀樹 (Masuda, Hideki)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：90190363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルスケールの細孔が規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナは、各種ナノデバイス構築のための出発材料として期待できる。本申請課題では、微細孔が規則配列したポーラスアルミナの作製条件範囲の拡大、得られた微細周期ポーラス構造にもとづいた新規な高スループット鋳型プロセスによるナノ構造体の形成とLiイオン二次電池の電極材料への応用を目的に研究を実施した。検討の結果、各種陽極酸化条件の最適化により、規則化可能な条件範囲の拡大を実現した。また、高スループット鋳型プロセスにもとづき作製したSnナノワイヤをLiイオン二次電池の負極に適用した結果、繰り返し充放電特性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the conditions for the formation of long-range ordered hole arrangement in anodic porous alumina, which is formed by anodization of Al in acidic solution, were examined. And the high through-put template processes using ordered anodic porous alumina were also studied. The nanostructured materials obtained by the present study were applied for the Li ion batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：ポーラスアルミナ 鋳型プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

ナノメータースケールの細孔がマトリクス中に規則配列したポーラス構造材料は、ナノデバイス構築のための出発構造材料として、近年、重要度が増している。Al を酸性電解液中でアノード酸化することにより形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、ポーラス構造材料の代表的な素材であり、そのユニークな幾何学構造から様々な応用が検討されている。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列の規則性は陽極酸化条件に依存するが、適切な陽極酸化条件で作製することにより細孔が長距離に渡って理想配列した構造が得られることが申請者らにより見出されたことを契機に、ナノ構造材料として、とりわけ様々なナノ構造を形成するためのテンプレートとしての利用が活発化している。陽極酸化ポーラスアルミナを応用したナノデバイス研究開発が活発化している一方で、ナノデバイスを構築する上で重要なシングルナノメータースケールの微細な細孔を有し、高い規則性を有するポーラスアルミナの形成条件は明らかになっていない。同時に、細孔配列の規則化メカニズムも未だ解明されていない。申請者は、最近の研究で、これまで規則化構造の下限とされてきた周期 60 nm (細孔径 ~ 30 nm) に対し、細孔周期 25 ~ 30 nm (細孔径 10 ~ 15 nm) の規則配構造が自己組織化的に形成される条件を発見した。

微細孔が規則配列したポーラスアルミナの有望な応用分野の一つとして、各種エネルギー変換デバイスを作製するための鋳型材料があげられる。高効率なエネルギー変換デバイスを構築する上で、異相界面のナノ構造の高度な制御が重要な課題とされる。このような要請を満たすアプローチの一つに、自己組織化構造と鋳型プロセスの組み合わせによる異相界面の形成法が挙げられるが、これまでの検討では、実用レベルのエネルギーデバイスの作製に至った事例はない。これは、これまでの検討例では、鋳型は使い捨てであり、高スループットにナノ構造の形成が可能なプロセスが確立されていなかったことによる。申請者らは、これまでの検討で、ポーラスアルミナのナノ構造にもとづく高スループット鋳型プロセスを提案してきた。このようなプロセスの例として、ポーラスアルミナを口金とし、軟化点温度に加温した金属を押し出すことでナノワイヤの押し出し形成を行う手法をあげることができる。このようなプロセスに基づけば、高スループットにナノワイヤの形成が可能となる。本手法にもとづいて Li イオン二次電池の高容量負極材料の候補である Sn ワイヤを作製し、充放電特性の評価を行った結果、良好な充放電繰り返し特性を示すことが確認されている。これは、バルク Sn で問題となる充放電時の体積膨張をナノワイヤ化により緩和することが可能になったことに加え、ワイヤ化による有効

な導電チャンネルの確保による、極微細な細孔を有するポーラスアルミナとこれらのプロセスを組み合わせることで、より高効率なナノ界面の構築が可能になるものと期待される。

### 2. 研究の目的

本申請課題では、微細孔が規則配列したポーラスアルミナの作製条件範囲の拡大と、それらの知見にもとづき細孔配列規則化メカニズムの解明、更には、得られた微細周期ポーラス構造にもとづきナノ構造を高スループットに形成可能な新規鋳型プロセスの確立を目的として検討を行った。また、本手法によって得られたナノ構造体を、エネルギーデバイス、とりわけ高容量二次電池として重要度を増している Li イオン二次電池の電極材料への応用について検討した。

### 3. 研究の方法

陽極酸化ポーラスアルミナの規則化条件の拡大に関しては、従来のアノード酸化条件の範囲を超えた、より広範囲な条件下でアノード酸化を実施し、微細孔が規則配列する条件の探索を行った。低化成電圧領域における化成電圧を高精度に制御するため、従来の 2 電極系から参照電極を用いた 3 電極系に替え、より精度の高い陽極酸化を試みた。また、細孔配列に地金 Al の純度、結晶性が及ぼす効果を検討するため微量不純物を制御した Al 地金を調整し、陽極酸化挙動・細孔配列規則化挙動の検討を行った。

ポーラスアルミナにもとづくナノワイヤの高スループット形成に関しては、ポーラスアルミナを口金として用いることで、Li イオン電池における高容量負極材料として利用可能な種々の金属素材のナノワイヤの高スループット形成に関し検討を行った。具体的な手法としては、ポーラスアルミナ口金を加温条件下で金属に押し付けることにより、細孔内へナノワイヤを連続的に押し込む手法、あるいは、溶融金属を加圧しポーラスアルミナ口金を介しておしだすことで、高速に金属ナノワイヤの形成を行う手法について検討した。

ポーラスアルミナを用いた高スループット鋳型室セスにより形成されたナノ構造体のエネルギーデバイスへの応用として、Sn ナノワイヤの Li イオン二次電池用負極への応用について検討を進めた。

### 4. 研究成果

微細孔を有する高規則性ポーラスアルミナの形成において、従来の 2 電極系から参照電極を用いた 3 電極系に替えることにより、精度よく陽極酸化電圧制御が可能な設備を構築した。この結果、陽極酸化電圧が 1.0 V 以下の条件下では、陽極酸化初期の電位掃引操作が細孔配列の規則性向上に影響を及ぼすことが示唆された。また、新規な陽極酸化条件として非水系の電解液を用いたポーラ

スアルミナの形成条件探索について検討を進めた。グリセリンにカリウム塩を添加した電解液を用いて陽極酸化を行った結果、微細な細孔周期を有するポーラスアルミナが形成できることを確認した。この他、二層アノード酸化による規則化条件の探索についても検討を進めた。あらかじめ、安定な化成電圧条件下において陽極酸化を行い、引き続き目的電圧条件下で陽極酸化を行うと、一層目のポーラスアルミナ層が電流抑制層として機能することを見出した。これにより、Al 素地に直接陽極酸化を行うことが困難な高温あるいは高濃度電解液を用いた場合においても安定な陽極酸化を実現することが可能となった。このような二層アノード酸化プロセスにもとづき様々な条件下において細孔配列規則化挙動の検討を行った結果、規則化可能な条件範囲の拡大に成功した。

陽極酸化に用いる地金中に含まれる微量不純物元素がポーラスアルミナの細孔配列規則性に与える影響について検討を行った結果、地金中に含まれる ppm オーダーの不純物元素が細孔配列規則性に大きな影響を与えることが明らかとなり、微量不純物を含まない高純度 Al 地金を用いた場合には、同一条件下で陽極酸化を行った場合に細孔配列規則性が向上することが示された。

本検討にて得られた高規則性ポーラスアルミナを用いた高スループット鑄型プロセスとして、押し込み加工、押し出し加工プロセスによるナノワイヤの連続形成について検討を行った。ポーラスアルミナを加温条件下において、Sn にプレスすることにより細孔内に Sn を押し込むことで、ポーラスアルミナの細孔径に対応した直径を有する Sn ナノワイヤを得ることが可能であった。押し出し可能においては、アスペクト比が 80 を超えるナノワイヤの形成も確認された。また、熔融金属をポーラスアルミナを介しておしだすことで紡糸を行う、熔融紡糸プロセスにおいて、口金のサイズと押し出し圧力について検討を進めた結果、微細な直径を有する Sn ワイヤを連続的に紡糸できることがわかった。本検討によって得られた Sn ワイヤを負極活物質とした Li イオン二次電池の作製と特性評価についても検討を進めた。直径の異なる Sn ワイヤを用いて、電池性能評価を行った結果、直径が微細な Sn ワイヤを用いたほうが高井放電容量を示すことが確認され、電池性能が向上することが示された。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

1. T. Yanagishita, T. Hidaka, M. Suzuki, and H. Masuda, Polymer Lenses Antireflection Structures Prepared Using Anodic Porous Alumina, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有,

34, 021804-1-5 (2016).

2. T. Kondo, N. Kitagishi, T. Yanagishita, and H. Masuda, Surface-Enhances Raman Scattering on Gold Nanowire Array Formed by Mechanical Deformation Using Anodic Porous Alumina Molds, Applied Physics Express, 査読有, 8, 062002-1-3 (2015).
3. T. Yanagishita, and H. Masuda, Carbon Nanofiber Arrays from High-Aspect Polymer Pillar Prepared by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina, Mater. Lett., 査読有, 160, 235-237 (2015).
4. T. Kondo, S. Nagao, T. Yanagishita, N. T. Nguyen, K. Lee, P. Schmuki, and H. Masuda, Ideally Ordered Porous TiO<sub>2</sub> Prepared by anodization of Pretextured Ti by Nanoimprinting Process, Electrochem. Commun., 査読有, 50, 73-76 (2015).
5. 益田秀樹, 柳下 崇, 近藤敏彰, 陽極酸化ポーラスアルミナの機能化に関する新展開, 表面技術, 査読無, 65, 414-417 (2014).
6. 柳下 崇, 益田秀樹, 高規則性ポーラスアルミナの作製と応用, 静電気学会誌, 査読無, 30, 243-246 (2014).
7. T. Yanagishita, M. Masui, N. Ikegawa, and H. Masuda, Fabrication of Polymer Antireflection Surfaces by Injection Molding Using Ordered Anodic Porous Alumina Mold, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 32, 021809-021809-5 (2014).
8. T. Yanagishita, M. Kawamoto, K. Nishio, and H. Masuda, Fabrication of Monodisperse Particles by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina Molds, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 32, 11802-11802-2 (2014).
9. T. Yanagishita, T. Endo, K. Nishio, and H. Masuda, Fabrication of Silica Moth-Eye Structures by Photo-Nanoimprinting Using Ordered Anodic Porous Alumina, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, 018002-018002-2 (2014).
10. T. Yanagishita, M. Imaizumi, K. Nishio, and H. Masuda, Fabrication of Porous Si Particles by Electrochemical Etching, ECS Solid State Lett., 査読有, 2, P117-P119 (2013).

〔学会発表〕(計15件)

1. H. Masuda, T. Yanagishita, and T. Kondo, Preparation of Monodisperse Nanoparticles Based on Membrane Emulsification Using Highly Ordered Anodic Porous Alumina, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Nanoparticles/ Nanomaterials and Applications (Invited kectrure), 2016年1月21日,ポルトガル

2. 柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹, 陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノ規則構造の形成とエネルギーデバイスへの応用, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第92回例会(依頼講演), 2015年9月25日, 首都大秋葉原サテライトキャンパス, 東京都, 千代田区
3. 石井崇之, 柳下 崇, 益田秀樹, 陽極酸化ポーラスアルミナにおける自己組織化条件の検討, 第132回表面技術協会講演大会, 2015年9月9日, 信州大, 長野県, 長野市
4. H. Masuda, and T. Kondo, and T. Yanagishita, Fabrication of Micro- and Nanostructures for Energy Conversion Using Anodic Porous Alumina, ECS 227<sup>th</sup> Meeting (Invited lecture), 2015年5月24日, アメリカ
5. T. Yanagishita, and H. Masuda, Fabrication of Monodisperse Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Ordered Anodic Porous Alumina, 2015 EMN Droplets (Invited lecture), 2015年5月7日, タイ
6. 曾徳, 近藤敏彰, 谷口慶介, 益田秀樹, 電気化学第82回大会, 2015年3月15日, 横浜国立大, 神奈川県, 横浜市
7. 高井秀彰, 柳下 崇, 粟田浩昭, 魚津吉弘, 益田秀樹, ポーラスアルミナを口金とした紡糸プロセスによるナノファイバーの形成, 第34回表面科学学術講演会, 島根県立産業交流会館, 島根県, 松江市
8. 谷口慶介, 柳下 崇, 益田秀樹, バレル電解プロセスによるポーラス微粒子の作製, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 2014年10月14日, 船堀, 東京都, 江戸川区
9. 石井崇之, 柳下 崇, 益田秀樹, 2層アノード酸化プロセスによる安定化成範囲の拡大と規則構造の形成, 第130回表面技術協会講演大会, 2014年9月22日, 京都大, 京都府, 京都市
10. 粟田浩昭, 柳下 崇, 魚津吉弘, 西尾和之, 益田秀樹, 高規則性ポーラスアルミナを口金としたナノファイバーの作製と直径制御, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月28日, 名古屋国際会議場 愛知県, 名古屋市
11. 近藤敏彰, 高木悠衣, 西尾和之, 益田秀樹, ポーラスアルミナメンブレンを口金とした溶融紡糸法による金属マイクロワイヤーの高スルーブット形成, 2014年電気化学第81回大会, 2014年3月29日, 関西大, 大阪府, 吹田市
12. H. Masuda, T. Yanagishita, K. Nishio, Fabrication of Porous Spheres by Electroetching of Si, PSST2014, 2014年3月12日, スペイン
13. 谷口慶祐, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀

樹, 押し出し加工によるSnナノワイヤーの高スルーブット形成とLiイオン二次電池負極特性, 2013年電気化学秋季大会, 2013年9月24日, 東工大, 東京都, 目黒区

14. 高木悠衣, 近藤敏彰, 西尾和之, 益田秀樹, ポーラスアルミナを口金とする金属ワイヤーの溶融紡糸, 2013年電気化学秋季大会, 2013年9月24日, 東工大, 東京都, 目黒区
15. H. Masuda, T. Kondo, T. Yanagishita, and K. Nishio, Fabrication of Ordered Metal Nanostructures for Plasmonic Devices Using Anodic Porous Alumina, 223st ECS Meeting (Invited lecture), 2013年5月15日, カナダ

〔図書〕(計3件)

1. 柳下 崇, 益田秀樹(分担), 技術情報協会, 「光」の制御技術とその応用 事例集 (2014).
2. 柳下 崇, 益田秀樹(分担), 技術情報協会, スマートフォン・タッチパネル部材の最新技術便覧 (2013).
3. 益田秀樹, 柳下 崇(分担), 技術情報協会, 薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/masuda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益田 秀樹 (MASUDA Hideki)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
研究者番号: 90190363

(2) 研究分担者

柳下 崇 (YANAGISHITA Takashi)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授  
研究者番号: 50392923

西尾 和之 (NISHIO Kazuyuki)  
東京工科大学・工学部・教授  
研究者番号: 00315756

(3) 連携研究者

近藤 敏彰 (KONDO Toshiaki)  
首都大学東京・都市環境学部・助教  
研究者番号: 20513716