電界紡糸法と無電解めっき法の組合せによる 金属あるいは金属化合物極細中空繊維の調製

堤 宏 守^a^a 山口大学 大学院創成科学研究科 (〒 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

Preparation of Micrometer-Sized Metal or Metal Compound Hollow Fibers with Combining Electrospinning and Electroless Plating Techniques

Hiromori TSUTSUMI^a^a Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University(2-16-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)**Keywords** : Electrospinning, Electroless Plating, Metallic Hollow Fiber, Micrometer-Sized Tube

1. はじめに

化学反応を制御したり、比表面積を増加させ触媒活性を高めたりする方法の1つとして、微小な空間を積極的に創出し、これを利用することが検討されている。このような微小空間を創り出すことが可能な材料形状の1つに微細な中空繊維を挙げることができる¹⁾。中空繊維の特徴として、比表面積を高くすることが可能になる点がある。例えば、見かけの大きさがほぼ同じで、同体積(同重量)の形状であれば、図1に示すように、中空円筒の方が球の約1.9倍の表面積を有している。このような特徴を持つ微細中空繊維(あるいは、微細チューブ)を創り出す方法については、数多くの研究が行われている^{2)~6)}。その作製方法に注目すると、鋳型を必要とする方法と必要としない方法に大別される。鋳型を必要とする方法は、鋳型を準備する段階が余分に必要となるという欠点を有するものの、調製される中空繊維の中空部分の内径や形状が鋳型の外径や

形状に依存することになり、中空繊維を特徴付ける因子を制御することが可能になるというメリットを有している。本解説では、電界紡糸法について簡単に解説すると共に、電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせることで調製可能な金属あるいは金属化合物極細中空繊維について紹介する。

2. 電界紡糸法について

電界紡糸法は、1930年代にアメリカで開発された紡糸法であるものの、その後は、あまり注目されていなかった。近年、マイクロメートルサイズからナノメートルサイズの繊維を簡便な装置で紡糸することができることから、数多くの研究が行われている。例えば、SciFinderTMを用いて、電界紡糸法に関連する語句 electrospinning あるいは、electrospun をキーワードとして含む文献(含む特許等)を検索すると、2000年には、18件であったものが、2005年(570件)、2010年(2776件)、2015年には、5137件と急増しており、様々な分野への

図1 見かけはほぼ同じ大きさで、同一重量・体積を有する球と円筒の表面積の比較

図2 電界紡糸装置の概略図

応用が検討されていることが分かる^{7)~9)}。

電界紡糸装置は、図2に示すように、紡糸を行いたい高分子化合物の溶液あるいは融液を充填した注射器、この注射器と対向する位置に設置した集積板(通常、金属板)、注射器と集積板の間に高電圧(通常、数kV～数10kV)を印加するための電源装置から構成されている。その紡糸過程は、以下のように説明されている。

- (1) 注射器の先に形成された液滴表面が、高電圧の印加により帯電する。
- (2) 液滴表面の電荷同士の反発力により、液滴が円錐状に変形する。
- (3) 電荷同士の反発力が、液の表面張力よりも大きくなると、円錐状になった液滴の先端から溶液(あるいは融液)が、集積板に向かって放出される。
- (4) 放出されながら、形成されている電場によって、さらに繊維状に液滴が引き延ばされ、(表面積が広がるのに伴い溶液の場合には、その溶媒が蒸発しながら)、集積板上に繊維が堆積する。
- (5) (1)～(4)を繰り返して、集積板上に極細繊維からなる不織布が形成される。

なお、当初は、研究者が自作した紡糸装置を用いた報告が多かったものの、現在では、実験用の電界紡糸装置が数社から販売されている。また、電界紡糸法において課題となっている生産性の低さを改善する工夫を取り入れた電界紡糸装置も数多く提案されている^{10)~12)}。

3. 金属あるいは金属化合物微細中空繊維の調製とその応用

この章では、電界紡糸法により鑄型となる極細繊維を紡糸

した後、この鑄型極細繊維上に無電解めっきを施すことで、表面に金属被膜を有する極細繊維を調製、さらに鑄型を除去することで、中空構造を有する極細繊維を調製する方法について紹介する。

図3に一連の工程を模式的に示す。鑄型となる極細繊維を調製する際に利用する紡糸液には、次段階の無電解めっきを進行させるための触媒(通常、塩化パラジウム(PdCl_2))を添加し、これを用いて電界紡糸を行っている。 PdCl_2 の良溶媒と使用する高分子化合物の良溶媒が一致しない場合もあり、その場合には、混合溶媒等を用いる工夫が必要となる。このようにして調製した紡糸液を用いて電界紡糸を行うことで、 PdCl_2 を含む鑄型極細繊維を作製する。次に、この鑄型極細繊維からなる不織布を、無電解めっき浴に浸漬することで、鑄型極細繊維の表面上に金属を析出させる。ある程度、金属が析出したところで、めっき浴から不織布を引き上げると、表面に金属被膜を有する極細繊維が調製される。鑄型となっている極細繊維の除去方法は、(1)鑄型を構成している高分子化合物の良溶媒を用いる方法、(2)熱処理により鑄型を分解させて除去する方法があり、それぞれ一長一短がある。(1)の場合には、めっきされた層は、溶媒との反応が起こらなければ、めっきされたまま残るため、無電解めっきにより析出した金属(あるいは、金属化合物や合金)の中空極細繊維が作製可能である反面、完全に鑄型を溶出するためには時間がかかることや、溶媒が入り込めない場所の鑄型を完全には除去できない等が問題点として挙げられる。(2)の場合には、鑄型の完全な除去は、比較的容易である一方、空气中で熱処理を行うと、めっきされた金属層は、金属酸化物等に変化するという問題点を有している。これは見方を変えれば、鑄型を除去する際の雰囲気や方法を工夫することで金属、金属酸化物、あるいは、その他の金属化合物からなる極細中空繊維を調製できることになり、極細中空繊維の使用目的や用途によって、(1)あるいは(2)を使い分けることが重要と考えられる。

3. 1 酸化ニッケル微細中空繊維

汎用高分子化合物の1つであるポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)を用いて電界紡糸を行い、得られた極細繊維を鑄型に用いて酸化ニッケル微細中空繊維を調製した例を紹介する^{6), 13), 14)}。図4に調製した酸化ニッケル極細中空繊維のSEM観察像を示す。これは、鑄型にPMMAを用いて作製したものであり、やや太めの鑄型繊維を用いたために、内径の大きな中空繊維が得られている。なお、用いる鑄型繊維の繊維径に比例して中空繊維の中空部分の内径が大きくなること

図3 極細繊維を鑄型に用いた場合の金属あるいは金属化合物極細中空繊維の調製方法

図4 鋳型にPMMAを用いて調製した酸化ニッケル極細中空繊維のSEM観察像

や、PMMA以外の鋳型繊維を用いても同様に中空繊維が調製できることも確認している。なお、調製した酸化ニッケル極細中空繊維の壁面に微細な凹凸が形成されているのは、今回用いた無電解ニッケルめっき浴では、鋳型繊維表面にニッケル-リン合金が析出しており、鋳型除去のための空気中における熱処理により五酸化二リンが生成、これが昇華したために形成されたものと考えられる。なお、このようにして調製した酸化ニッケル中空極細繊維を電気化学キャパシタ用電極として評価したところ、 298F g^{-1} (酸化ニッケル単位重量あたり)と比較的高容量を有する電極として機能することが明らかとなった⁶⁾。

3.2 酸化銅微細中空繊維

同じ手法を用いて、酸化銅からなる微細中空繊維も調製可能である¹⁵⁾。図5に同様な手法で調製した酸化銅からなる微細中空繊維のSEM観察像を示す。酸化銅微細中空繊維においても、中空部分の内径は、鋳型繊維の繊維径に比例して大きくなることを確認している。

この硫化銅微細中空繊維の触媒機能について検討を行った。暗所において過酸化水素存在下、酸化銅を触媒とする有機化合物分解反応について検討を行った¹⁶⁾。ここでは、分解を行う有機化合物として、難分解性有機化合物のモデル化合物として汎用されている色素(メチルオレンジ, MO)を用いて検討した結果を図6に示す。比較のために、市販の粉末状酸化銅を熱処理したものを加えた系についても検討を行った。暗所、過酸化水素存在下では、触媒が存在しない場合には、

図5 鋳型にPMMAを用いて調製した酸化銅極細中空繊維のSEM観察像

ほとんど分解は起きないのに対して、酸化銅存在下では、MOの分解が起きていることが分かる。さらに、酸化銅中空微細繊維を加えた系の方が、粉末状酸化銅を加えた系よりも、同一反応時間における色素の分解率が高いことが明らかとなった。反応終了後の酸化銅をそれぞれ回収して観察すると、粉末状酸化銅は、粒子同士が凝集していたのに対して、酸化銅中空微細繊維は、攪拌による粉砕は起こっているものの、各破片は凝集しておらず、高比表面積を有する状態が保たれたものと推察され、このために高い活性を維持できたものと考えられる。

3.3 硫化銅中空繊維

ここまで述べてきた金属化合物極細中空繊維は、鋳型としてPMMA等の有機高分子化合物を用いた例を紹介してきた。ここでは、有機高分子化合物以外のものを鋳型として用いた例を紹介する。

硫黄は、通常の状態では、環状8員環(S_8)を形成している。この硫黄を加熱溶融すると、環が開裂し、ピラジカル($\cdot S_8 \cdot$)が生成し、さらにこのピラジカル同士が結合して、硫黄原子が直線状に連なったポリマー状の硫黄が形成されることが知られている¹⁷⁾。この直鎖状の硫黄(ポリマー硫黄あるいは不溶性硫黄と呼ばれる)を電界紡糸法により繊維化すると共に、これを鋳型として硫化銅中空繊維を調製した¹⁸⁾。

図7に、鋳型とした硫黄繊維(a)、無電解銅めっき浴に硫黄繊維を1時間浸漬したもの(b)、及び、鋳型硫黄繊維を二硫化炭素への浸漬処理により除去して調製した硫化銅中空繊維(c)のSEM像をそれぞれ示す。図7(a)に示すように、硫黄繊維表面は、やや粗くなっているものの、比較的平滑な状態を呈していた。淡黄色を呈している硫黄繊維不織布を無電解銅めっき浴に浸漬すると、徐々に褐色から黒色を呈するようになった。この状態になった不織布をSEM観察すると、図7(b)のように、表面形状が図7(a)とは異なっていた。EDSによる表面分析やXRD測定から、無電解銅めっき浴に浸漬した硫黄繊維の表面には、硫化銅が析出していることが明らかとなった。硫化銅により表面が被覆された硫黄繊維からなる不織布を二硫化炭素(硫黄の良溶媒)中に浸漬する処理

図6 暗所、過酸化水素存在下におけるメチルオレンジ濃度の経時変化(市販の粉末状酸化銅、本研究で調製した酸化銅中空微細繊維を用いた場合の比較)

図7 (a) 鑄型に用いた硫黄繊維, (b) 無電解銅めっき浴に硫黄繊維を1時間浸漬したもの, (c) 鑄型となっている硫黄繊維を二硫化炭素浸漬処理により除去して調製した硫化銅中空繊維のSEM観察像

を行うと, (c) のような硫化銅中空繊維が得られた。なお, 還元剤(ホルムアルデヒド)を含まない浴を用いた実験を行ったところ, 硫化銅の硫黄繊維表面上への析出が起らないこと等から, 硫化銅による被覆は, 以下のような機構により起こるものと推察された。

- (1) 無電解銅めっき浴内の銅イオンが, 硫黄繊維表面近傍で, 浴内のホルムアルデヒドにより銅へと還元される。
- (2) 生成した銅が硫黄繊維表面に付着する。
- (3) 付着した銅は, 繊維を形成している硫黄と反応し, 硫化銅となり繊維表面上に被覆される。

図8に得られた硫化銅中空繊維の硫化銅層のSEM像を示す。硫化銅層には, 微細な孔が存在しており, この孔を通じて, 浴の液が硫黄繊維表面に達することで上記の(1)~(3)の反応が継続的に起こるものと推察された。なお, 浴に浸漬する時間を3時間以上とすると硫化銅層の成長が止まることから, この機構が支持された。模式的には, この硫化銅層の成長と成長停止の機構は, 図9のようになっていると推察された。

このようにして調製した硫化銅被覆硫黄繊維や硫化銅中空繊維は, リチウム二次電池用正極材料としての可能性を有しており, 現在, さらなる検討を行っている。

4. おわりに

今回紹介したものの他, 既にビスマス¹⁹⁾からなる極細中空繊維の作製も報告しており, 基本的には, 無電解めっき可

図8 硫化銅中空繊維の硫化銅層表面の拡大SEM像

図9 硫黄繊維上における硫化銅層の成長と成長停止の機構

能な金属であれば同じ方法で微細中空繊維が調製可能である。ある程度完成された技術である無電解めっきに^{20), 21)}, 電界紡糸法から得られる極細繊維を鋳型として組み合わせることで, 新しい展開が可能になると考えており, 使用目的に適したサイズの金属や金属化合物からなる中空繊維を調製可能な方法として, この電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせた本手法の検討を続けている。

(Received January 27, 2016)

文 献

- 1) 篠原久典, 齋藤弥八; フラーレンとナノチューブの科学(名古屋大学出版会, 2011).
- 2) K. J. C. Van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai; *Angewandte Chemie - International Edition*, **42**, 980 (2003).
- 3) M. Remškar; *Advanced Materials*, **16**, 1497 (2004).
- 4) R. Tenne; *Nature nanotechnology*, **1**, 103 (2006).
- 5) 清水敏美, 木島 剛; 有機・無機・金属ナノチューブ(フロンティア出版, 2008).
- 6) 堤 宏守; 表面技術, **62**, 667 (2011).
- 7) S. Ramakrishna, K. Fujiwara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma; *An Introduction to electrospinning and Nanofibers* (World Scientific Pub Co. Inc., 2005).
- 8) 本宮達也; 図解よくわかるナノファイバー(日刊工業新聞社, 2006).
- 9) A. L. Andraday; *Science and Technology of Polymer Nanofibers* (Wiley-Interscience, 2008).
- 10) A. L. Yarin, E. Zussman; *Polymer*, **45**, 2977 (2004).
- 11) W. Tomaszewski, M. Szadkowski; *Fibres Text. East. Eur.*, **13**, 22 (2005).
- 12) M. R. Badrossamay, H. A. McIlwee, J. A. Goss, K. K. Parker; *Nano Letters*, **10**, 2257 (2010).
- 13) 町田悟史, 堤 宏守; 表面技術, **60**, 357 (2009).
- 14) 町田悟史, 堤 宏守; 表面技術, **61**, 435 (2010).
- 15) 堤 宏守, 小野秀仁; 銅と銅合金, **49**, 172 (2010).
- 16) T. Ben-Moshe, I. Dror, B. Berkowitz; *Applied Catalysis B: Environmental*, **85**, 207 (2009).
- 17) S. Oae; *Organic Chemistry of Sulfur* (Plenum Press, New York and London, 1975).
- 18) H. Nakamoto, H. Tsutsumi; *Materials Letters*, **136**, 26 (2014).
- 19) 能勢英樹, 堤 宏守; 表面技術, **63**, 191 (2012).
- 20) 電気鍍金研究会; 無電解めっき: 基礎と応用(日刊工業新聞社, 1994).
- 21) 縄舟秀美, 松岡政夫, 電気鍍金研究会; 現代無電解めっき(日刊工業新聞社, 2014).