

## 研究論文

# 無機・有機複合体を用いた 電界紡糸法による多孔質酸化チタン系ナノファイバーの作製

行木啓記\*1、小林孝行\*2

## Preparation of Electrospun Porus Nanofiber of TiO<sub>2</sub> System from Inorganic-Organic Hybrid

Hirofumi NAMEKI\*1 and Takayuki KOBAYASHI\*2

Mikawa Textile Research Center\*1 \*2

ポリマーをアルコキシドで直接架橋させた無機・有機複合体を用い、その溶液を用いた電界紡糸によりナノファイバーを作製、焼成しポリマー除去することで、酸化チタン系ナノファイバーから成るシート状生成物を得た。この多孔質ナノファイバーにおける微細構造は、焼成時の条件により大きく変わり、有機物の分解過程に大きく依存すると推定された。この熱処理条件および組成の最適化を検討し、結果として BET 比表面積が約 85m<sup>2</sup>/g の多孔質酸化チタン系ナノファイバーを得ることができた。酸化チタンは各種触媒材料に広く使われており、本開発のナノファイバーによれば、構造的な面から触媒性能の向上が図られることから、関連分野への応用が期待される。

### 1. はじめに

酸化チタンは光触媒性能を有することから、実用化材料として期待されており、すでに各種材料へ応用されている。ただし、反応に利用されるエネルギーが紫外領域であるため、太陽光や夜間室内での蛍光灯下では非効率となり、現在でも実用化への障壁となっている。

そのような背景から、これまで性能向上への取り組みが数多くなされてきた。例えば、酸素の一部を意図的に欠損させる、あるいは Ti (IV) の一部を 5 価金属 (Nb あるいは Ta) で置換することなど化学的な組成制御による方法や、多孔質化や細孔制御等の構造的な制御などで、活性向上が試みられてきた。

構造制御での触媒活性の向上を図るためには、触媒反応に関わる表面の割合、すなわち比表面積を大きくすることが基本である。比表面積を大きくするためには、前述のとおり表面に細孔を設ける多孔質化が主体であるが、特に気相や液相の流通系では、繊維構造とした上で繊維径を細くする方法もある。繊維径がサブミクロン以下の極細繊維はナノファイバーと呼ばれ、ナノオーダーレベルでの特異な性質を示すことから、研究開発も盛んに行われ各種応用への検討も行われている。

ナノファイバーを製造する方法としては、電界紡糸法などの各種方法があるが、ナノレベルの制御が必要であることから、溶液相からのボトムアップが主となる。

そのため、ナノファイバーの対象材料としては、主として有機高分子やそれを炭化して得られるカーボンナノファイバーが主流であり、酸化チタンなどの無機系ナノファイバーは比較的少ない。

この酸化チタンナノファイバーについては、粉体や薄膜等、他形態に比べかなり少ないものの報告がなされており、溶液原料としてアルコキシドを用いたゾルゲル法<sup>1)</sup>やナノ粒子コロイド溶液を用いた方法<sup>2)</sup>が報告されている。これらの方法では、アルコキシドの反応に伴う構成粒子の粗大化や凝集などが起こりやすく、それにより得られたナノファイバーの比表面積が小さくなるため、反応制御が困難である。

本県では、過去にアルコキシドと有機高分子とを直接架橋させた無機・有機複合体の研究開発を行った<sup>3)</sup>。ここではアルコキシド間の縮合反応が起こりにくく、微細な分散状態を確認した。この複合体を原料として用いて紡糸・焼成することで、微細粒子で構成された、比表面積が大きく触媒活性の高いナノファイバーが得られると期待される。

本研究では、この無機・有機複合体条件をナノファイバー紡糸条件用に最適化し、得られた複合体を焼成することで、比表面積の大きい多孔質ナノファイバーの作製を目指した。

\*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室 \*2 三河繊維技術センター 産業資材開発室 (現産業科学技術課)

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

原料としてポリビニルブチラール (PVB) (Butvar® B-98 : 平均分子量 40,000-70,000 水酸基量 (PVA 換算) 18.0-20.0 wt %) の 2-メトキシエタノール溶液を攪拌し、そこへ所定量のテトライソプロピキシチタン ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) およびペンタエトキシニオブ ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) の 2,4-ペンタンジオン溶液を滴下した。ここで Nb については、電池関連への用途も想定して導電性向上を目的として系へ加え、Ti と Nb の比率は 92.5:7.5 (モル比) とした。ただし、今回の報告は NF 作製法について述べており、導電性については言及していないので、(なおかつ、焼成物の XRD では純酸化チタンのアナターゼ構造あるいはルチル相のみであり、Nb が入っていても構造的に酸化チタンに準じている) 以降 Ti+Nb 酸化物を酸化チタン系成分として述べることにする。

滴下直後の溶液は黄色であったが、5 分程度反応させると薄黄色へと変化した。そのまま溶液を 30 分程度攪拌した後、(株)メック製電界紡糸装置 NANON-03 を用い、前駆体である PVB-酸化チタン系複合体のナノファイバーシートを作製した。得られたナノファイバーシートを所定の温度条件で空気中にて焼成し、目的とする酸化チタンナノファイバーシートを得た。

### 2.2 各種評価

前駆体である PVB-酸化チタン系複合体の熱分解挙動については、熱重量分析装置 ((株)リガク製 Thermoplus TG8120) により、所定温度条件にて評価した。得られた酸化チタン NF について、紡糸状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子(株)製 JSM-6010) および透過型走査顕微鏡 (TEM) (日本電子(株)製 JEM-2100F) にて観察

した。また、結晶状態は X 線回折装置 ((株) Rigaku 製 Mini-Flex)、比表面積および細孔分布はマイクロトラック・ベル(株)製 Bell-sorp Mini を用いて評価した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 電界紡糸における組成範囲最適化

表 1 に、仕込み組成と紡糸液、紡糸および焼成後の状態を示す。計算架橋度については、構造中のアルコキシドが全て PVB と反応したとして、Ti および Nb 原子 1 つに対し PVB 鎖の水酸基が 2 つ架橋したと仮定して計算した。

まず、酸化チタン系成分比率 (架橋量) を 8.8% に固定し、初期 PVB 溶液濃度を変化させた場合には (#1, #2, #3, #6, #8, #9)、PVB 溶液濃度が 11.3% 以下の薄い範囲では粘性のある溶液が得られ、良好な紡糸液と考えられた。一方、PVB 濃度が 13.8% 以上の場合には溶液がゲル化し、紡糸液として不適であった。同じように水酸基架橋によりゲル化するポリビニルアルコール (PVA) -ホウ酸系では PVA 濃度が薄いとゲル化しないという報告があり<sup>4)</sup>、本結果はこれと同様の傾向であった。この報告によれば PVA 高濃度でのゲル化は、架橋に関与するホウ酸イオン量の増大によるとされる。

一方、PVB 濃度を 11.3% に固定し、酸化チタン系成分比率 (架橋度) を変えた場合には、少なくとも比率が 4.6~12.3% (架橋度 52.4~149.6%) の範囲では溶液がゲル化することはなく、紡糸可能な溶液が得られた。

次に紡糸可能な試料 #1~#7 の溶液を用いて電界紡糸を行った。酸化チタン系成分比率を 8.8% に固定し (架橋度 104.8%) 初期 PVB 濃度を変化させた系列では (#1, #2, #3, #6)、濃度が 10.6% 以上の場合にナノファイバーが形成された。溶液の紡糸可否に係る曳糸性については、複

表 1 仕込み組成と紡糸液、および紡糸後の状態

	PVB 溶液濃度/%	PVB 比率/wt%	酸化チタン系成分比率/wt%	計算架橋度/%	紡糸液状態	紡糸状態
#1	7.4	91.2	8.8	104.8	○	×
#2	9.6	91.2	8.8	104.8	○	×
#3	10.6	91.2	8.8	104.8	○	○
#4	11.3	95.4	4.6	52.4	○	○
#5	11.3	93.4	6.6	76.1	○	○
#6	11.3	91.2	8.8	104.8	○	○
#7	11.3	87.7	12.3	149.6	○	○
#8	13.8	91.2	8.8	104.8	×	—
#9	17.6	91.2	8.8	104.8	×	—

雑な要因により影響を受けるが、少なくとも粘度は主たる要因である。高分子化合物は一般的に溶液濃度を高くすると粘度が増大する。本系列では高分子である PVB の架橋量は一定で溶液濃度変化によらず同一の重合度と仮定すれば、濃度を高くすれば単純に粘度も大きくなるから、高濃度試料 (#3,#6) では曳糸性が良好となり上記結果になったと考えられる。

一方、PVB 濃度を 11.3% に固定し、酸化チタン系成分比率(架橋度)を変えた場合 (#4~7)、少なくとも表中の組成範囲では、すべての試料でナノファイバーが形成された。

### 3.2 焼成時昇温速度条件による相違

組成として計算架橋度が 100% に近く、良好な紡糸状態で得られた試料 #6 を選択し、その前駆体試料について昇温速度を変えて熱重量分析を行った。得られた結果を図 1(1)~(3) に示す。

得られた TG および DTA 曲線は昇温速度の違いにより大きな相違を示した。徐々に昇温した場合 (3) 昇温速度: 0.5°C/min)、DTA 曲線は 230°C 付近にピークを持った緩やかな形状を示した。これに対応し、TG 曲線も 400°C 程度まで緩やかな減少を示し、450°C 以上でほぼ一定となった。このことは、徐々に昇温した場合は、比較的緩やかに熱分解が進行したことを示す。

一方、急速に昇温した場合 ((1) および (2) 昇温速度: 5, 10°C/min)、250°C 付近で DTA 曲線が急激に立ち上がり、10 分程度高い値を示した後急速に減少、立ち上がり時と同レベルでほぼ一定となった。TG 曲線はこれに連動し、DTA 曲線の立ち上がりと共に急激に減少し、DTA が立ち上がりレベルに戻った後はほぼ一定となった。

このことは、急速に昇温した場合には、250°C 前後から爆発的な熱分解が起こり、試料が一気に反応し終了したことを示す。

両者とも昇温速度の違いによらず 450°C 以上では重量は一定となり、この温度以上では有機物残渣がすべて分解、消失したと考えられる。また、酸化チタンは 550~800°C でアナターゼからルチルへの結晶相転移が起こるとされ、一般的にはアナターゼの方が触媒性能は高いとされている。以上のことから、今回の焼成温度については 500°C に設定した。

この焼成後の酸化チタン系ナノファイバーについて、試料 #6、昇温速度 10°C/min で得られた試料の、走査型および透過型電子顕微鏡像を図 2 に示す。低倍率では良好なファイバー構造が観察されたが、拡大すると 1 つのファイバーはナノオーダーの微結晶が多数集まることにより形成されていることが示された。これは、ゾルゲル法など他の方法での報告と同じ結果である。

図 3 に、各温度条件で焼成した酸化チタン系ナノファイバー試料の吸脱着等温線、およびそれらより求めた比表面積を示す。

吸脱着等温線の形状は、昇温速度 10°C/min と 0.5°C/min とでは形状が異なった。吸脱着等温線の形状は細孔形状と関連があるとされ、昇温速度の違いでの細孔径形状の相違が示された。

一方、比表面積については、昇温速度 10°C/min の場合で 500°C において 85m<sup>2</sup>/g となった。通常のゾルゲル法では 50m<sup>2</sup>/g 程度であり、本結果はこれよりも 1.5 倍以上高い。一方同じ焼成温度でも昇温速度 0.5°C/min の場合には 26m<sup>2</sup>/g 程度とかなり低い値を示した。

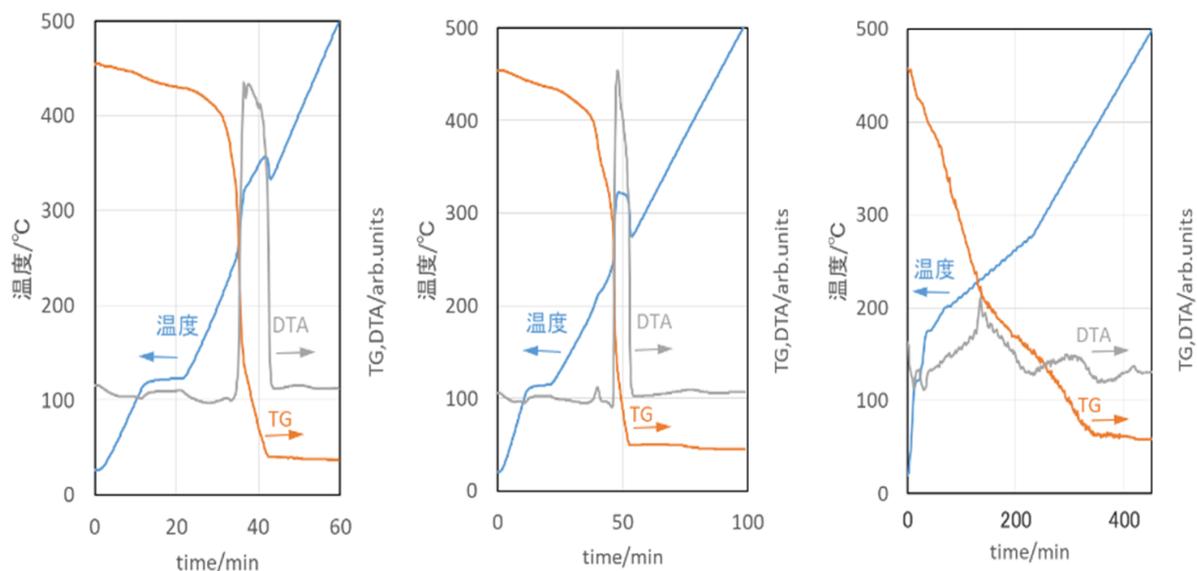


図 1 前駆体 PVB-酸化チタン系複合体の TG および DTA 曲線

(1) 昇温速度 10°C/min (2) 昇温速度 5°C/min (3) 昇温速度 0.5°C/min

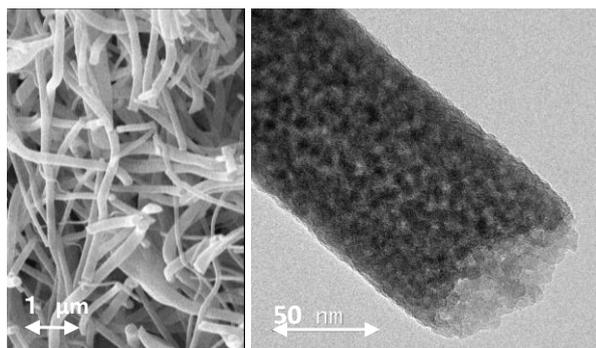


図2 酸化チタン系ナノファイバーの電子顕微鏡像  
(1)SEM像(低倍) (2)TEM像(高倍)

図4に、昇温速度  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  および  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の X線回折パターンを示す。拡大図において、 $2\theta = 25^{\circ}$  付近のピークはアナターゼ相由来で、 $2\theta = 27^{\circ}$  のピークはルチル相由来である。青で示す昇温速度  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の試料では、アナターゼに加え高温相のルチルの生成が認められた。一方、赤で示す昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の場合では、アナターゼのみ検出された。設定した焼成温度は両条件とも  $500^{\circ}\text{C}$  であり、この温度範囲では通常ルチルは生成しない。昇温速度  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  では、熱分析で示された熱暴走により試料部が設定値よりも高温になったと推定される。

結晶子の大きさを示すピークの半値幅は、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の方が  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  よりも狭かった。これは昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の方が、結晶子サイズが大きいことを示す。このことは、より高温まで達していると思われる  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の方が結晶子は小さいことを示しており、結晶成長に単純な熱的要因以外に有機物分解過程が大きく関与していると推定される。

これに関して、類似の反応機構である PVA-ホウ酸系においても、熱処理条件の違いによる構造の相違が報告されている。

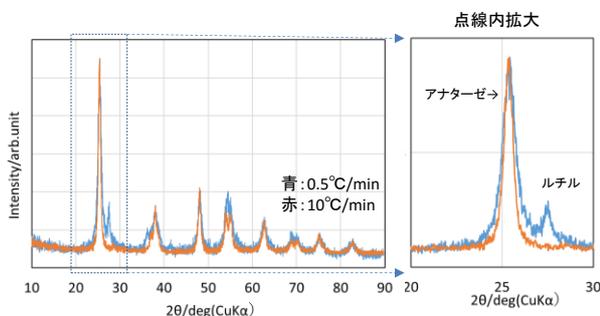


図4 酸化チタン系ナノファイバーの X線回折パターン

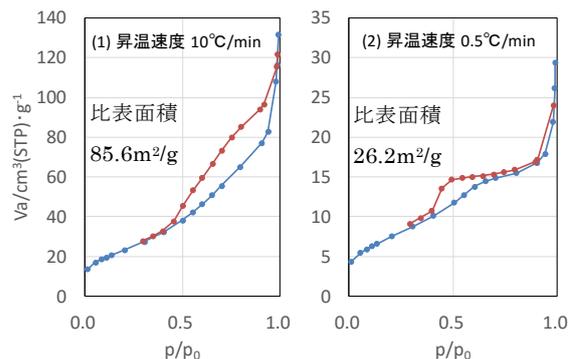


図3 酸化チタン系ナノファイバーの吸脱着等温線および比表面積

Kakiageらは、窒化ホウ素の PVA-ホウ酸複合体において、 $600^{\circ}\text{C}$ の本焼成の前に  $250^{\circ}\text{C}$ の低温処理を行うと、得られた炭素-ホウ酸前駆体における炭素マトリックス中に分散するホウ酸粒子について、径は変わらないもののその平均距離が小さくなると述べている<sup>5)</sup>。これについては、有機物の熱分解とガラス転移との温度的な兼ね合いにより起こるとされている。本研究の場合でも、昇温速度を変えると無機粒子間の距離が変化し、これが細孔形状や比表面積の変化を引き起こしている可能性もある。今後、本系でも詳細な検討を行って機構を解明することで、比表面積の向上への指針を得ることが可能と考える。

#### 4. 結び

本研究独自の上述の方法により、従来のゾルゲル法よりも高い比表面積を示す酸化チタン系ナノファイバーを得ることができた。ファイバーの細孔構造は、熱処理時の有機物の分解過程に大きく変化した。この分解機構を解明し作製条件へフィードバックすることで、更なる比表面積の向上も期待できる。

#### 文献

- 1) C. Tekmen, A. Suslu, U. Cocen : *Materials Letters* **62**, 4470(2008)
- 2) Claas Wessel, Rainer Ostermann, Roland Derschd Bernd M. Smarsly : *Journal of Physical Chemistry C* **2**,362(2011).
- 3) 特開2007-119635
- 4) H. Ochiai, Y. Fujino, Y. Tadokoro, I. Murakami : *Polymer* **21**, 485(1980).
- 5) M.Kakiage, N. Tahara, S. Yanagidani, I. Yanase, H. Kobayashi : *Journal of the Ceramic Society of Japan* **119**,425(2011)