

# 電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせる調製した 極細ビスマスチューブ

能勢 英樹<sup>a</sup>, 堤 宏守<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> 山口大学 大学院医学系研究科(〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1)

## Micrometer-sized Bismuth Tubes Prepared by Combining Electrospinning Technique and Electroless Plating Method

Hideki NOSE<sup>a</sup> and Hiromori TSUTSUMI<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Medicine, Yamaguchi University(2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)

**Keywords** : Micrometer Sized Tube, Bismuth, Electrospinning Technique, Electroless Plating Method

### 1. 緒 言

金属や金属化合物からなる極細チューブの調製とその機能評価に注目した研究が数多く行われてきている<sup>1)</sup>。調製されている金属や金属化合物の例としては、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)や各種金属酸化物などが報告されており、極細チューブの調製方法にも様々な方法が報告されている<sup>1),2)</sup>。例えば、鋳型となる極細繊維を電界紡糸法により紡糸し、この鋳型繊維上に無電解めっきを施した後に、この鋳型繊維を除去する方法により、Au<sup>3)</sup>、Ag<sup>4)</sup>、Cu<sup>3)</sup>、酸化銅<sup>5)</sup>、Ni<sup>3)</sup>、酸化ニッケル<sup>6),7)</sup>、などからなる極細チューブが調製できることが報告されてきている。この調製方法の特徴の1つとして、チューブ内径を鋳型繊維径の制御により種々変えることが可能な点がある<sup>3),8)</sup>。

ビスマス(Bi)やBiを含む化合物は、熱電発電素子、ガスセンサー、光エレクトロニクス素子、透明電極、触媒などへの応用を目指した研究が多く行われている。さらにBiやその化合物の形状を一次元(極細ワイヤあるいは極細チューブ)的に制御した構造を構築することにより熱電効果などの発現においてバルクとは異なる特性を示すことや、この構造サイズに物性が依存することなど明らかになっている<sup>9)</sup>。

しかしながら、BiやBiを含む化合物からなる極細チューブの調製方法に関する報告は、Biシートから調製する方法<sup>10)</sup>、多孔質酸化アルミニウム皮膜を鋳型として線状構造を形成後、エッチングにより中空構造を形成させる方法<sup>11)</sup>、塩化ビスマス水溶液に亜鉛粉末を添加、Biに還元する方法<sup>12)</sup>などが報告されているのみである。先述したような中空構造の鋳型となる繊維を紡糸し、その繊維表面に無電解BiめっきによるBi層形成、次いで鋳型繊維の除去を行う方法で、極細Biチューブを調製した例は報告されていない。本論文では、電

界紡糸法により極細鋳型繊維を調製し、この極細鋳型繊維表面に無電解Biめっきを施すことによりBi層を形成させた。さらに鋳型繊維を構成しているポリマーの良溶媒による溶解処理により鋳型繊維を除去することにより、Biチューブを調製した。鋳型繊維径とBiチューブの内径などの関連について調査を行った結果を報告する。

### 2. 実験方法

鋳型繊維の調製方法は既報の方法<sup>5)~7)</sup>に準じ電界紡糸法により行った。電界紡糸は文献<sup>13),14)</sup>を参考に装置を自作して行った。高圧電源には、キャピラリーゾーン電気泳動用高圧電源(松定プレジジョン, HCZE-30PN0.25)を用いた。鋳型繊維調製には、高分子化合物として、ポリ塩化ビニル(PVC)あるいはポリスチレン(PS)を用いた。紡糸液は、このPVCあるいはPSを13 wt.%, 無電解めっきの触媒として作用する塩化パラジウム(PdCl<sub>2</sub>)を0.12 wt.%含むテトラヒドロフラン(THF)-*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)混合溶液を用いた(PVCの場合、THF:DMF = 6:4 (v/v); PSの場合、THF:DMF = 7:3 (v/v))。電界紡糸の条件は、印加電圧12 kV、送液速度1 mL/h、針先と基板間の距離10 cmとした。鋳型繊維は不織布状に得られ、今回、主に用いた鋳型繊維の繊維径は、約0.5 μm(PVC)、約0.7 μm(PS)であった。

Biの無電解めっきは文献記載の方法<sup>15),16)</sup>を参考に、表1に示すような組成を有するめっき浴を用いて行った。めっき時間は、15分間、30分間あるいは60分間とした。

無電解Biめっきを行った鋳型繊維からの鋳型の除去は、鋳型繊維の成分であるPVCあるいはPSの良溶媒(PVC: THF, PS: トルエン)に、Biめっきを行った不織布を室温下、20分間浸漬することにより行った。極細チューブの形態把握は、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-7600F)あるいはキーンエンス, VE-9800)観察により行い、チューブ構成物の分析は、粉末X線回折測定装置

\* E-mail : tsutsumi@yamaguchi-u.ac.jp

(XRD, RIGAKU Ultima IV Protectus, Cu K $\alpha$ 線,  $\lambda = 0.154178$  nm)を用いて行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 鋳型繊維の調製

電界紡糸法により得られた鋳型繊維からなる不織布のSEM観察結果を図1に示す。図1から明らかなように、今回の紡糸条件では、鋳型繊維径は、比較的揃っており、また、ビーズ状構造は観察されなかった。後述するめっき時間を30分間とした際に用いた鋳型繊維の平均繊維径は、PVCを用いたものでは、 $0.58 \mu\text{m}$  (標準偏差  $0.18 \mu\text{m}$ , 以下同様)、PSを用いたものでは、 $0.72 \mu\text{m}$  ( $0.16 \mu\text{m}$ )、であった。この鋳型繊維からなる不織布に対して、次に無電解ビスマスめっきを行った。

#### 3.2 鋳型繊維への無電解ビスマスめっき処理

無電解Biめっき浴の組成(表1)は、文献<sup>15),16)</sup>を参考に決定し、鋳型繊維からなる不織布への無電解Biめっきを行った。めっき時間を15, 30あるいは60分間として実験を行った。図2にめっき時間を30分間として得られた不織布のSEM観

察結果を示す。SEM観察結果に基づいて算出したBiめっき後の平均繊維径はPVCを鋳型に用いた場合、 $0.77 \mu\text{m}$  ( $0.23 \mu\text{m}$ )、PSを鋳型に用いた場合、 $0.88 \mu\text{m}$  ( $0.17 \mu\text{m}$ )となり、鋳型繊維よりも、平均繊維径が大きくなった。増えた平均繊維径に基づいて算出されたBi皮膜の平均厚さは、PVCを鋳型に用いた場合 $0.10 \mu\text{m}$ 、PSを鋳型に用いた場合 $0.08 \mu\text{m}$ となった。

めっき後の不織布のXRD測定の結果を図3に示す。Biに対応するピークが観測され、鋳型繊維表面にBiがめっきされていることが明らかとなった。実験条件によっては、めっき浴中の塩化ビスマスに基づくピークも見られることもあった(図3(a))。これは鋳型繊維の溶解除去後(図3(b))には、これらのピークが観測されなかったことから、無電解Biめっき処理後の水洗処理が不十分であり、不織布に付着していた塩化ビスマスが完全に除去できていなかったためと考えられる。

#### 3.3 鋳型繊維の除去によるビスマスチューブの調製

鋳型繊維の除去方法には、熱分解による方法と鋳型繊維の良溶媒に浸漬し溶解する方法を取り得るが、Biの融点( $271.3 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>17)</sup>がポリマーの熱分解に必要な温度(約 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ )よりも低いため、ここでは後者の方法を用いた。鋳型繊維の良溶媒として、PVCの場合にはTHF、PSの場合にはトルエンをそれぞれ使用した。得られたBiチューブのSEM観察結果を図4に示す。ややチューブ側面が粗くなる傾向が見られるものの、中空構造を保ったまま、鋳型繊維を除去できていることが明らかとなった。中空部分の内径は、PVCを用いたもので、 $0.46 \mu\text{m}$ 、PSを用いたもので、 $0.55 \mu\text{m}$ となり鋳型繊維の繊維径の大きさを反映する傾向がみられるものの、やや径が縮小する傾向にあった。これは、めっきの

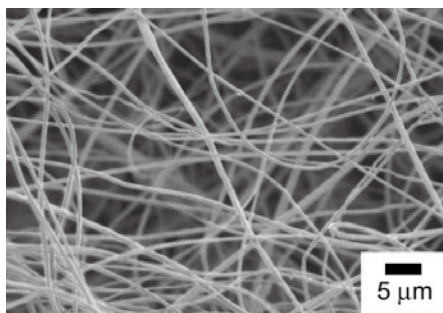
Table 1 Content and condition<sup>a)</sup> of electroless bismuth plating bath

chemical	concentration (mol/l)
BiCl <sub>3</sub>	0.06
EDTA-2Na <sup>b)</sup>	0.10
Citrate-3Na <sup>c)</sup>	0.10
N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub>	0.17
SnCl <sub>2</sub>	0.03

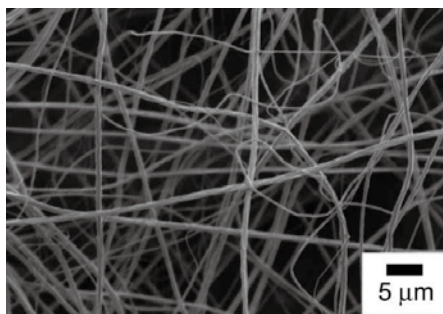
a) pH 9, 50 °C

b) ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate

c) trisodium citrate dihydrate

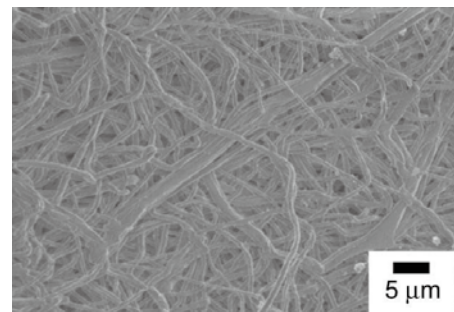


(a)



(b)

Fig. 1 SEM images of electrospun fibers, (a) PVC and (b) PS fibers.



(a)



(b)

Fig. 2 SEM images of bismuth (Bi) plated fibers for 30 min, (a) Bi-plated PVC fibers and (b) Bi-plated PS fibers.

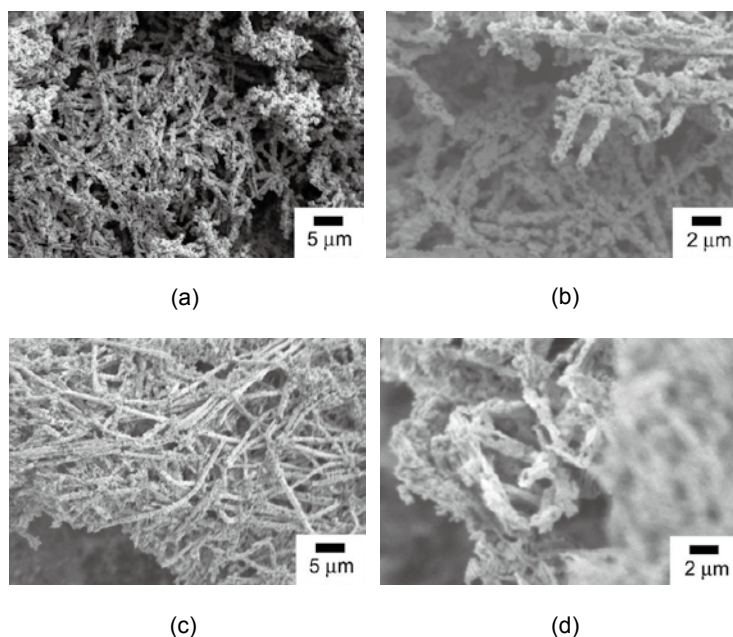


Fig. 4 SEM images of (a) Bi tubes prepared from PVC fibers, (b) the expanded image of (a), (c) Bi tubes prepared from PS fibers, (d) the expanded image of (c).

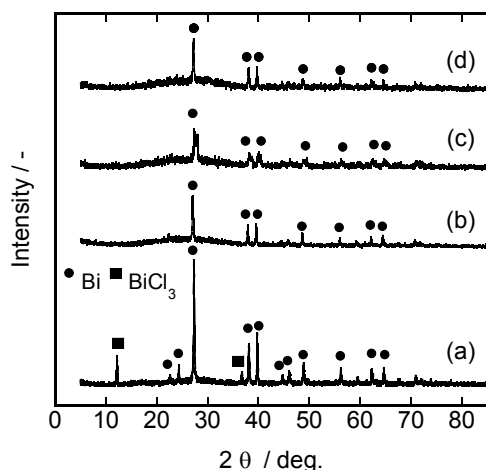


Fig. 3 XRD patterns of (a) Bi plated PVC fibers, (b) Bi tubes prepared from PVC fibers, (c) Bi plated PS fibers, and (d) Bi tubes prepared from PS fibers. Bi plating time was 30 min.

際にめっき層にかかっていた力が鋳型繊維除去にともない支えを失い、チューブを収縮させるためと推察される。

#### 4. 結 言

無電解めっき触媒として塩化パラジウムを含む極細繊維を電界紡糸法により調製することが可能であった。さらに、この鋳型繊維からなる不織布に対して、無電解Biめっきを施すことが可能であり、析出層は、XRD測定からBiであることが明らかとなった。さらに鋳型繊維を、その良溶媒を用いて除去することにより、極細Biチューブを調製することが可能であった。また、得られた極細チューブの内径は、鋳型繊維径に依存していた。

#### 謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(21560883)を用いて行われた。

(Received November 30, 2011; Accepted January 27, 2012)

#### 文 献

- 1) M. Lee, T. W. Kim, C. Bae, H. Shin, J. Kim; *JOM*, **62**, 44 (2010).
- 2) S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal; *Progress in Materials Science*, **52**, 699 (2007).
- 3) F. Ochanda, W. E. Jones; *Langmuir*, **21**, 10791 (2005).
- 4) F. Ochanda, W. E. Jones Jr.; *Langmuir*, **23**, 795 (2007).
- 5) H. Tsutsumi, H. Ono; *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-base Materials and Technologies*, **49**, 172 (2010).
- 6) S. Machida, H. Tsutsumi; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 357 (2009).
- 7) S. Machida, H. Tsutsumi; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 435 (2010).
- 8) H. Tsutsumi; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 667 (2011).
- 9) M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus; *Materials Science and Engineering C*, **23**, 129 (2003).
- 10) Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang; *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9904 (2001).
- 11) L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li, L. D. Zhang; *Small*, **2**, 548 (2006).
- 12) B. Yang, C. Li, H. Hu, X. Yang, Q. Li, Y. Qian; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**, 3699 (2003).
- 13) A. L. Andrad; *Science and Technology of Polymer Nanofibers* (Wiley-Interscience, 2008).
- 14) S. Ramakrishna, K. Fujiwara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma; *An Introduction to electrospinning and Nanofibers* (World Scientific Pub Co. Inc., 2005).
- 15) A. Senda, Y. Takano, T. Nakagawa; *Hyomen Gijutsu*, **44**, 145 (1993).
- 16) 千田厚生, 中川卓二, 高野良比古; 特開平5-214549 (1993).
- 17) 日本化学会編; 化学便覧 基礎編, p. 37 (丸善, 2003).