

# 無電解めっき触媒を含む電界紡糸ナノファイバーを鋳型とする 極細酸化ニッケルチューブの作製とその応用

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)

## Preparation of Nickel Oxide Tubes from Electrospinning and Electroless Plating Techniques and Their Application to Electrochemical Capacitors

Hiromori TSUTSUMI<sup>a</sup><sup>a</sup> Graduate School of Medicine, Yamaguchi University (2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)**Keywords** : Nickel Oxide Tube, Electrospinning, Electroless Plating, Electrochemical Capacitor

### 1. はじめに

バルクの示す物性と、これを微細化していったナノ粒子、ナノチューブなどの示す物性が大きく異なることが、さまざまな材料を用いて調製した系において報告されている。例えば、炭素原子からなるフラーレン、カーボンナノチューブやグラフェンが、バルクの炭素材料(グラファイトや無定形炭素など)とは異なる物性を示すことを数多くの研究者が報告している<sup>1)</sup>。

炭素以外の元素から形成される微細構造材料についても、調製方法の発達とともに、さまざまなナノチューブやナノ粒子が調製されており、その特異的な性質に対する知見が集約されつつある。このトピックスでは、金属あるいは金属化合物からなり、その内・外径がナノメートル~マイクロメートルサイズのチューブ(以下、極細チューブ)に焦点を絞り、その調製方法や応用分野について概説するとともに、我々が最近行っている無電解めっき法と電界紡糸法を組み合わせた金属あるいは金属酸化物極細チューブの調製方法とその応用について紹介する。

### 2. 金属あるいは金属化合物極細チューブの調製方法と機能

炭素以外から構成される極細チューブについては、多くの研究者が、さまざまな調製方法を開発、得られた極細チューブの機能について研究を行っている<sup>2)</sup>。調製方法を分類し、表1にまとめて示す。大別すると、チューブ構造を形成させる際に、鋳型を用いる場合と鋳型を用いない場合がある。鋳型を用いる場合には、鋳型に有機化合物を用いる例として、低分子化合物の集合により形成される繊維状分子集合体を用いる方法<sup>3)~7)</sup>、中性子線などにより高分子薄膜に貫通孔を開けた薄膜を鋳型に用いる方法<sup>8),9)</sup>、カーボンナノチューブ<sup>10),11)</sup>やカーボンナノファイバー<sup>12)</sup>を鋳型に用い、その表面に金属層を析出させる方法、各種の方法で紡糸された極細繊維を鋳型に用いる方法<sup>13),14)</sup>、タバコモザイクウイルスを鋳型に用いる例<sup>15)</sup>などが報告されている。無機物を鋳型に用いる方法も多く報告されており、酸化アルミニウム皮膜などの多孔質酸化皮膜などが頻りに鋳型として利用されている<sup>16)~24)</sup>。また、金属ナノワイヤーなどを鋳型に用い、その表面に別種の

表1 極細チューブ構造の調製方法

鋳 型	鋳型の種類	鋳型への金属層の析出方法など	
有	有機物	分子集合体	無電解めっき
		微細孔を持つ高分子膜	電解めっき
		極細繊維	光触媒を用いた析出
		カーボンナノチューブ	蒸着
		カーボンナノワイヤー	原子層析出法
	無機物	タバコモザイクウイルス	
		酸化アルミニウム薄膜	
		酸化チタン薄膜	
		金属ナノワイヤー	
無		アノード酸化反応による方法(TiO <sub>2</sub> チューブ)	
		原子層析出法	
		酸化反応による体積変化による孔形成	

金属を析出させた後、ナノワイヤーを構成している金属を除去する方法<sup>25)</sup>も報告されている。

一方、鑄型を用いない場合には、金属を原子層析出させる方法を採用することが多い。棒状の極細金属を調製した後、これを空気中で加熱し、酸化することで棒状構造内部に、中空部分を形成させる方法<sup>26),27)</sup>も報告されている。材質がチタンに限られるものの、チタン板を一定条件下でアノード酸化することで、酸化チタンナノチューブが基板上に配列形成されることが報告されている<sup>28)~30)</sup>。

ある材料を極細チューブにすることにより得られる特性としては、高い比表面積に基づく特性、チューブの持つ形状(内径、外径の大きさなど)に基づく特性、一次元構造が作り出す空間の特性、チューブ壁の厚さに基づく特性、チューブ構造に由来する電子状態の特性などが挙げられる<sup>2)</sup>。これらの特性を活かす形で、さまざまな分野への展開が行われている。例えば、高い比表面積を活かした高感度・高選択性の化学あるいは生物化学センサー<sup>11),22),31)</sup>、リチウムイオン二次電池などの電極材料<sup>10),32)</sup>、ガス貯蔵材料<sup>33)</sup>への応用例が報告されている。また、チューブの作り出す微小空間に他の物質を閉じ込めて実現した微小温度計<sup>34)</sup>、この空間に薬物を貯蔵させ、徐々に放出する方法を用いたドラッグデリバリーシステム<sup>35),36)</sup>、チューブ構造の特異性を活かしたエレクトロクロミック素子<sup>37)</sup>、極小トランジスタなどのエレクトロニクスデバイスへの応用<sup>38)</sup>などが、報告されている。

### 3. 電界紡糸法と無電解めっき法の組合せによる極細酸化ニッケルチューブの調製とその応用

我々は、金属や金属化合物からなる極細チューブを調製する方法として、電界紡糸法により紡糸した極細繊維を鑄型とし、これに無電解めっきを行い、後から鑄型を除去する方法について検討を行ってきた(図1)<sup>39)~41)</sup>。この方法において、極細チューブの内径・外径といった大きさを左右するのが、鑄型繊維の繊維径であり、目的に応じたさまざまな大きさのチューブを調製するためには、鑄型繊維の径をいかに制御するか、という点が重要となる。通常、高分子化合物を極細繊維にする方法としては、径の極めて細いノズルを用い、そこから高分子化合物の溶液あるいは融液を押し出すことで紡糸する方法が一般的であるが、繊維径を変えるためには、口径の異なるノズルを複数個用意する必要がある。また、このような微細口径を持つノズルを精度良く作るためには、かなりのコストと時間が必要となる。そこで、我々は、さまざまな繊維径を持つ極細繊維を比較的簡単な方法で紡糸可能な電界

紡糸法<sup>42),43)</sup>を用いることとした。図2に電界紡糸装置の概要を示す。電界紡糸法は、1930年代にアメリカで考案されたものの、その後、あまり注目されていなかった紡糸法である。しかしながら、簡単な装置で、繊維径が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紡糸できることから近年注目を集めている。図2に示すように、注射針を備えた注射器に紡糸したい高分子化合物の溶液あるいは、融液(紡糸液)を充填する。この注射針と対向する形で、数cm離れた場所に金属板を置き、この金属板と注射針の間に10kV~20kV程度の高電圧を印加する。紡糸液の表面張力よりも、印加電圧による静電引力が強くなると、注射針の先端から紡糸液が飛び出し、対向する金属板上に極細繊維が不織布状に堆積する。なお、条件によっては、繊維状にならずに、金属板上に高分子化合物が微粒子状に噴霧される場合もある。電界紡糸法では、高分子化合物の構造、分子量、紡糸液の粘性、印加電圧、紡糸液の送液速度、注射針と金属板間の距離などにより、繊維径が変化する。また、条件によっては、極細繊維の所々にビーズ状構造ができる場合もある。

電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせた方法による極細酸化ニッケルチューブの調製概要を示すとともに、この極細酸化ニッケルチューブの応用例として、電気化学キャパシタ電極としての可能性について検討した結果を紹介する。図3に、この方法で調製可能であった極細チューブのサイズ範囲を示す。図3(a)は、内径0.2 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ の範囲のチューブを調製する場合、図3(b)は、内径1 $\mu\text{m}$ ~4 $\mu\text{m}$ の範囲のチューブを調製する場合の鑄型繊維の調製に用いる高分子化合物を示したものである。図からも明らかのように1種類の高分子化合物では、さまざまなサイズの鑄型繊維を紡糸することが困難であったので、数種類の高分子化合物を使い分け

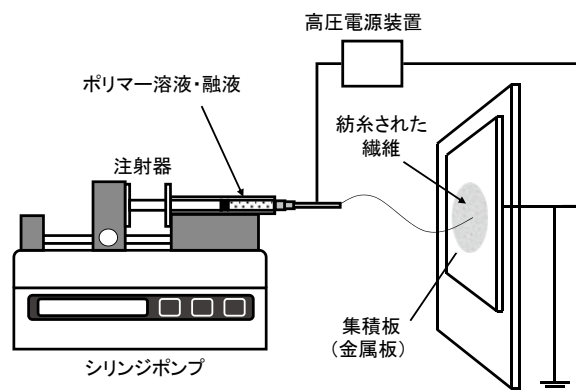


図2 電界紡糸装置の概略図

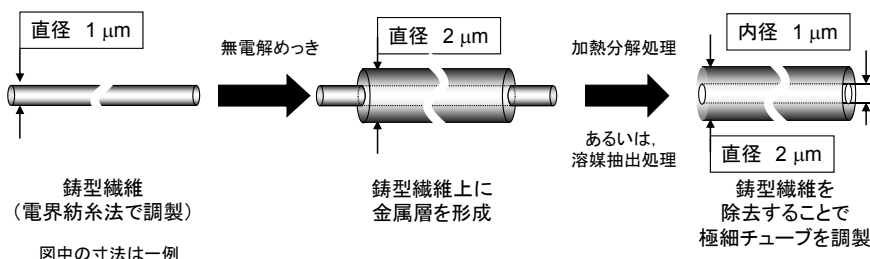


図1 鑄型繊維を用いた金属あるいは金属化合物極細チューブの調製方法

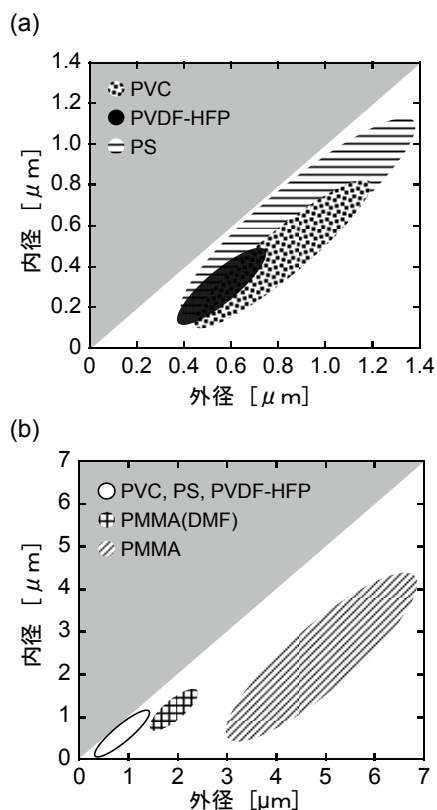


図3 調製可能であった極細酸化ニッケルチューブの内径と外径の範囲

PVC ポリ塩化ビニル, PVDF-HFP フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体, PS ポリスチレン, PMMA ポリメタクリル酸メチル, PMMA (DMF) PMMA を *N,N*-ジメチルホルムアミドに溶解させて紡糸した鋳型を用いた場合

ることで、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$  の範囲の内径、 $0.4\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$  の範囲の外径を持つ極細酸化ニッケルチューブを調製することが可能となった。

なお、鋳型繊維の除去を空気中における加熱分解ではなく、鋳型繊維を形成している高分子化合物の良溶媒(例えば、ポリスチレンでは、テトラヒドロフランなど)に、無電解めっき後の不織布を浸漬することによっても、除去可能であり、極細ニッケルチューブ(正確には、Ni-P チューブ)を調製することも可能であった。なお、鋳型繊維を空気中において加熱分解処理を行った場合には、得られる極細酸化ニッケルチューブ表面に新たに微細な凹凸が形成された。これは、無電解めっきにより形成された Ni-P 層の P が空気中の酸素により酸化され、十酸化四リンとして昇華するためであることが、加熱処理後の各種分析により明らかとなった<sup>39)</sup>。

このようにして得られた極細酸化ニッケルチューブの応用として、電気化学キャパシタ用電極としての可能性について検討を行った。極細酸化ニッケルチューブからなる不織布を、そのまま電極と用いることを当初試みたが、機械的強度の問題があり、後述するように発泡ニッケルを集電体として用い、この上に極細酸化ニッケルチューブからなる不織布を固定化する方法を行った。調製した極細酸化ニッケルチューブなどの SEM 観察結果を図4に示す。図4(a)は、この極細酸化ニッケルチューブを電極として用いるための支持体として用いた発泡ニッケル、図4(b)は、鋳型として用いた無電解めっき触媒として塩化パラジウムを含むポリ(メタクリル酸メチル)鋳型繊維、図4(c)は、極細酸化ニッケルチューブからなる不織布を発泡ニッケル上に固定化した状態、図4(d)は、発

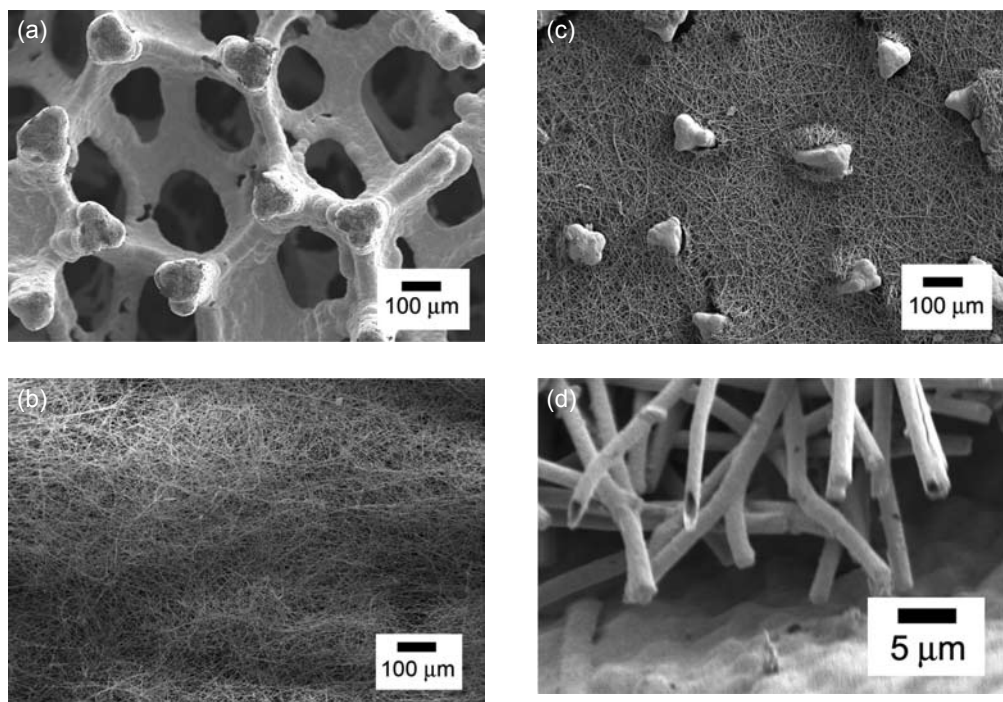


図4 極細酸化ニッケルチューブなどの SEM 観察結果

- (a) 電極支持体を用いた発泡ニッケル
- (b) 鋳型繊維(塩化パラジウムを含むポリ(メタクリル酸メチル)繊維)
- (c) 発泡ニッケル上に固定化した極細酸化ニッケルチューブ
- (d) 発泡ニッケル上に固定化した極細酸化ニッケルチューブの拡大像

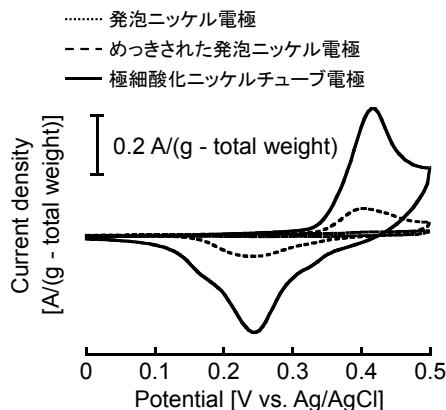
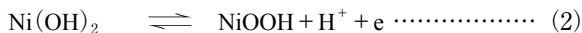
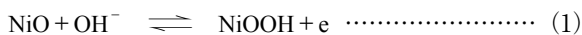


図5 各電極のサイクリックボルタモグラム  
電解液  $1 \text{ mol/dm}^3$  水酸化カリウム水  
溶液, 電位走査速度  $5 \text{ mV/s}$

泡ニッケル上に固定化された極細酸化ニッケルチューブの拡大画像である。これらのSEM観察結果からも明らかなように、極細酸化ニッケルチューブを泡ニッケル上に固定化した電極が調製できた。

この電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムを図5に示す。比較のため、泡ニッケルのみからなる電極、泡ニッケルに無電解めっき処理及び酸化処理を行った電極の結果も併せて示す。電解液として  $1 \text{ mol/dm}^3$  の水酸化カリウム水溶液を用いた。縦軸は、電極の総単位重量あたりの値としている。極細酸化ニッケルチューブ電極の電流応答は、他の2つの電極に比べて明瞭な酸化還元ピークを示した。この酸化還元ピークは、以下の式の反応に対応していると考えられる<sup>44), 45)</sup>。



また、ボルタモグラムから算出された各電極の容量は、極細酸化ニッケルチューブ電極が  $33 \text{ F/(g-total weight)}$  であったのに対し、熱処理を行った泡ニッケル電極およびめっきを行った泡ニッケル電極は、それぞれ  $1.4 \text{ F/(g-total weight)}$  および  $15 \text{ F/(g-total weight)}$  であった。この結果より、静電容量は泡ニッケルにめっきを行うことで増加し、さらに極細酸化ニッケルチューブを電極表面に固定化することで飛躍的に増加することが明らかとなった。また、見かけの静電容量 ( $33 \text{ F/(g-total weight)}$ ) を極細酸化ニッケルチューブの単位重量あたりの値に換算すると、 $298 \text{ F/(g-plated Ni)}$  となり、文献値 ( $129 \sim 337 \text{ F/g}$ )<sup>46)~48)</sup> と比較しても十分に大きな容量となった。

#### 4. おわりに

カーボンナノチューブに比べ、やや目立つことの少ない金属あるいは金属化合物極細チューブに関する調製方法やその機能について概観するとともに、我々が取り組んでいる無電解めっき触媒を含む極細繊維を電界紡糸法により調製し、これに無電解めっきを施した後、鋳型繊維を除去することで得られる金属あるいは金属化合物極細チューブについて、電気化学キャパシタへの応用を含めて紹介した。同様な手法で、他の金属あるいは金属化合物からなる極細チューブを調製す

ることは原理的に可能であり、今後、その種類を増やし、その機能についても検討を行う予定である。

#### 謝 辞

本トピックスで述べた我々の成果の一部は、科学研究費補助金(21560883)により行われた結果が含まれており、ここに記して感謝する。

(Received August 19, 2011)

#### 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) M. Lee, T. W. Kim, C. Bae, H. Shin, J. Kim; *JOM*, **62**, 44 (2010).
- 3) G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao; *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2118 (2003).
- 4) Q. Ji, T. Shimizu; *Chemical Communications*, 4411 (2005).
- 5) K. Hanabusa, T. Numazawa, S. Kobayashi, M. Suzuki, H. Shirai; *Macromolecular Symposia*, **235**, 52 (2006).
- 6) M. Kogiso, Y. Zhou, T. Shimizu; *Advanced Materials*, **19**, 242 (2007).
- 7) J. H. Jung, T. Shimizu, S. Shinkai; *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3979 (2005).
- 8) D. Jeong, J. Lee, H. Shin, J. Lee, J. Kim, M. Sung; *Journal of the Korean Physical Society*, **45**, 1249 (2004).
- 9) X. Yu, C. Cao, X. An; *Chemistry of Materials*, **20**, 1936 (2008).
- 10) N. Du, Z. Hui, J. Yu, P. Wu, C. Zhai, Y. Xu, J. Wang, D. Yang; *Chemistry of Materials*, **21**, 5264 (2009).
- 11) N. Du, H. Zhang, B. Chen, X. Ma, Z. Liu, J. Wu, D. Yang; *Advanced Materials*, **19**, 1641 (2007).
- 12) H. Ogihara, S. Masahiro, Y. Nodasaka, W. Ueda; *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 1587 (2009).
- 13) X. Chen, K. M. Unruh, C. Ni, B. Ali, Z. Sun, Q. Lu, J. Deitzel, J. Q. Xiao; *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 373 (2011).
- 14) J. Huang, T. Kunitake; *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 11834 (2003).
- 15) M. Knez, A. Kadri, C. Wege, U. Gösele, H. Jeske, K. Nielsch; *Nano Letters*, **6**, 1172 (2006).
- 16) X. Ren, C. H. Jiang; *Solid State Communications*, **151**, 51 (2011).
- 17) X. P. Shen, H. J. Liu, L. Pan, K. M. Chen, J. M. Hong, Z. Xu; *Chemistry Letters*, **33**, 1128 (2004).
- 18) L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li, L. D. Zhang; *Small*, **2**, 548 (2006).
- 19) M. Tagliazucchi, R. D. Sanchez, H. E. Troiani, E. J. Calvo; *Solid State Communications*, **137**, 212 (2006).
- 20) H. Watanabe, T. Kunitake; *Chemistry of Materials*, **20**, 4998 (2008).
- 21) R. E. Cochran, J. J. Shyue, N. P. Padture; *Acta Materialia*, **55**, 3007 (2007).
- 22) R. Artzi-Gerlitz, K. D. Benkstein, D. L. Lahr, J. L. Hertz, C. B. Montgomery, J. E. Bonevich, S. Semancik, M. J. Tarlov; *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **136**, 257 (2009).
- 23) M. D. Dickey, E. A. Weiss, E. J. Smythe, R. C. Chiechi, F. Capasso, G. M. Whitesides; *ACS Nano*, **2**, 800 (2008).
- 24) C. L. Cheng, J. S. Lin, Y. F. Chen; *Journal of Alloys and Compounds*, **476**, 903 (2009).
- 25) D. S. Kim, Y. Yang, H. Kim, A. Berger, M. Knez, U. Gösele, V. Schmidt; *Angewandte Chemie - International Edition*, **49**, 210 (2010).
- 26) Y. Ren, S. Y. Chiam, W. K. Chim; *Nanotechnology*, **22**, Article number 235606 (2011).

- 27) 仲村龍介, 中嶋英雄 ; 金属, **80**, 757 (2010).
- 28) S. Yeonmi, L. Seonghoon ; *Nano Letters*, **8**, 3171 (2008).
- 29) N. K. Allam, K. Shankar, C. A. Grimes ; *Advanced Materials*, **20**, 3942 (2008).
- 30) W. Chanmanee, A. Watcharenwong, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar ; *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 965 (2008).
- 31) A. Liu ; *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, 167 (2008).
- 32) L. Li, X. Yin, S. Liu, Y. Wang, L. Chen, T. Wang ; *Electrochemistry Communications*, **12**, 1383 (2010).
- 33) K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. R. W. Daud ; *Chemical Engineering & Technology*, **33**, 213 (2010).
- 34) 板東義雄 ; *Materials Integration*, **17**, 34 (2004).
- 35) S. J. Son, X. Bai, S. B. Lee ; *Drug Discovery Today*, **12**, 657 (2007).
- 36) S. D. Caruthers, S. A. Wickline, G. M. Lanza ; *Current Opinion in Biotechnology*, **18**, 26 (2007).
- 37) Y. C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, S. Berger, P. Schmuki ; *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 16154 (2008).
- 38) O. Hayden, R. Agarwal, W. Lu ; *Nano Today*, **3**, 12 (2008).
- 39) 町田悟史, 堤 宏守 ; 表面技術, **61**, 435 (2010).
- 40) 町田悟史, 堤 宏守 ; 表面技術, **60**, 357 (2009).
- 41) 堤 宏守, 小野秀仁 ; 銅と銅合金, **49**, 172 (2010).
- 42) S. Ramakrishna, K. Fujiwara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma ; An Introduction to electrospinning and Nanofibers (World Scientific Pub Co. Inc., 2005).
- 43) A. L. Andradý ; Science and Technology of Polymer Nanofibers (Wiley-Interscience, 2008).
- 44) K. W. Nam, K. B. Kim ; *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, A346 (2002).
- 45) H. Inoue, Y. Namba, E. Higuchi ; *Journal of Power Sources*, **195**, 6239 (2010).
- 46) S. K. Meher, P. Justin, G. R. Rao ; *Electrochimica Acta*, **55**, 8388 (2010).
- 47) A. I. Inamdar, Y. Kim, S. M. Pawar, J. H. Kim, H. Im, H. Kim ; *Journal of Power Sources*, **196**, 2393 (2011).
- 48) J. Zhu, J. Jiang, J. Liu, R. Ding, H. Ding, Y. Feng, G. Wei, X. Huang ; *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 578 (2011).