

研究論文

電界紡糸法による無機系ナノファイバーの シンクロトロン光による評価

村瀬晴紀^{*1}、行木啓記^{*2}、村井崇章^{*3}、杉山信之^{*3}

Synchrotron Radiation Analysis of Electrolytic Spinning Inorganic Nanofibers

Haruki MURASE^{*1}, Hirofumi NAMEKI^{*2}, Takaaki MURAI^{*3},
and Nobuyuki SUGIYAMA^{*3}

Research Support Department^{*1*3} Mikawa Textile Research Center^{*2}

触媒材料である酸化チタンの比表面積を向上させる手法のひとつに、ナノ粒子を繊維状に成型し、ナノファイバー化する手法がある。この材料はナノ粒子で構成されており、粒子径や繊維径、化合物相の評価が困難である。本研究ではシンクロトロン光小角 X 線散乱(SAXS)、X 線回折(XRD)、X 線吸収微細構造(XAFS)により、酸化チタンナノファイバーを評価する手法を検討した。その結果、粒子径・繊維径の見積もり、結晶相の同定、結晶相・非晶質相の割合の見積もりが可能であった。

1. はじめに

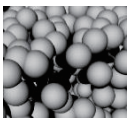
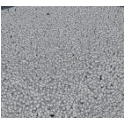
光触媒である酸化チタンは、環境触媒としての用途や工業的な利用など幅広く活用されており、その触媒性能向上は重要な研究課題となっている。例えば酸化チタンそのものの性能向上のため、結晶系の制御が重要である。代表的な結晶系に、アナターゼとルチルがあるが、光触媒としてはより高活性なアナターゼであることが求められる。また、光触媒反応は表面で起こるため、比表面積や流体を流す際のフローの向上など、流体との接触機会を増やすことが重要となる。

比表面積の向上のために、ナノ粒子化などの粒子を細かくする手法がある。しかし、単純なナノ粒子化だけでは、目がつまり、フローが悪化するケースが考えられる。そこで粗大粒子やハニカム状の構造体に担持するなどの方法がとられる。別の手法として、このナノ粒子を表 1 に示すようにナノファイバー状に成型する手法がある。粒子径や繊維径を制御することで、触媒材料のみで、比表面積を確保しながらフローの向上が図れる。

あいち産業科学技術総合センター三河繊維技術センターでは、電界紡糸法を用いて酸化チタン系のナノファイバーを得る手法を報告した¹⁾。この手法は作製時の濃度や温度等の条件によりナノファイバーの構造が変化することが予想されるため、既存の機器で分析可能な触媒性能や比表面積だけでなく、シンクロトロン光を用いたより発展的な分析も作製条件検討には重要であると考えられる。

そこで本研究では、酸化チタンナノファイバーの作製条件へフィードバックすることを目標とし、シンクロトロン光を用いたナノサイズ試料の繊維径、粒子径、結晶相の評価手法の検討を行った。

表 1 粒子状触媒とナノファイバー状触媒の特徴

触媒形状	粒子状		ナノファイバー状
イメージ図			
粒子径	大	小	小
比表面積	小	大	大
流体フロー	○	×	○
触媒性能	△	○	◎

2. 実験方法

2.1 試料作製

ポリビニルブチラール(PVB)の 2-メトキシエタノール溶液をビーカー内で攪拌し、Ti 濃度が 6.6、9.5、12.3wt%になるようにチタンテトライソプロポキシドを滴下した。30 分間攪拌後、(株)メック製電界紡糸装置 NANON-03 を用いて紡糸した。シート状に巻き取り、前駆体である PVB-チタン系複合体を作製した。作製した前駆体を昇温速度 0.2、0.5、10℃/min、到達温度 500℃の条件で電気炉により空気焼成し、自然冷却することで酸化チタンナノファイバーを作製した。

^{*1} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室(現あいちシンクロトロン光センター) ^{*2} 三河繊維技術センター

^{*3} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室

2.2 SAXS による粒子径・繊維径の評価

粒子径・繊維径の評価は、シンクロトロン光および実験室系の装置により小角 X 線散乱(SAXS)測定で行った。高角度側を高輝度なシンクロトロン光で測定し、低角度側は高分解能測定に対応する実験室系の装置で行った。シンクロトロン光による SAXS 測定を、あいちシンクロトロン光センターBL8S3で行った。波長は 1.5 Å、検出器は R-AXIS、カメラ長は 4 m、露光時間は 10 秒とした。実験室系装置での SAXS 測定は、Rigaku 製 Smart-Lab で行った。入射 X 線は CuK α 線を 4 結晶モノクロメータで高分解能にし、検出器はシンチレーションカウンタを用いた。試料はどちらも厚さ 7.5 μm のカプトンフィルムに挟み、測定に用いた。測定の結果は、シンクロトロン光での測定結果を補う形で実験室系装置での測定結果を延長した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察での結果を参考とし、試料の形状を仮定して、粒子径と繊維径を個別にフィッティング²⁾を行うことで求めた。

2.3 XRD による結晶相・非晶質相の評価

結晶相の定性、定量と非晶質相の定量を、XRD 測定で行った。通常の XRD 装置では、ナノ粒子はピーク強度が弱く評価に十分な S/N 比を得られないことが多い。シンクロトロン光での XRD 測定は高輝度であり、ナノ粒子でも S/N 比のよい結果が得られるため、あいちシンクロトロン光センターBL5S2で行った。測定の条件は、波長は 1 Å、検出器は PILATUS、測定範囲は $2\theta=0.1\sim95^\circ$ 、測定時間は 10 min とした。試料は乳鉢で粉砕後、 $\phi 0.5$ mm のホウケイ酸ガラス製キャピラリーに詰めて測定した。結晶相の定量は、試料はアナターゼとルチルの混合物であると仮定して、非晶質相のハローとバックグラウンドを差し引いたパターンから RIR 法で行った。RIR 値はアナターゼ $I/I_c=4.95$ 、ルチル $T/I_c=3.55$ を用いた。非晶質相の定量はハローと結晶質ピークの面積比から算出した。

2.4 XAFS による結晶相・非晶質相の評価

XRD での評価は非晶質相の詳細な構造までは把握できない。そこで、チタン周りの詳細な構造情報が得られる手法として XAFS 測定を検討した。あいちシンクロトロン光センターBL11S2で、Ti の K 吸収端近傍の XAFS 測定(透過法)を行い、酸化チタンナノファイバーの結晶相と非晶質相を含む詳細な化学状態を検討した。試料は窒化ホウ素を用いて適切に希釈し、ペレットを作製して用いた。化学状態の定性のために、ビームラインで用意されているアナターゼとルチルの酸化チタンの試薬を測定したスペクトルデータと比較した。また、このスペクトルデータを用いて各相の定量を行った。各状態の割合が線形にスペクトル強度に反映されると仮定して、フィッ

ッティングによって求めた(Linier Combination Fitting: LCF)。

3. 実験結果及び考察

3.1 粒子径・繊維径の評価

この酸化チタンナノファイバーは、透過型電子顕微鏡による観察結果では、図 1 に示すように、粒子状のものが繊維状に集まった形状となっていた。図 2 は、SAXS で測定した結果のうち、代表として昇温速度 0.2°C/min の結果である。低角度側と高角度側のデータはおよそ $q=0.06\text{ nm}^{-1}$ 付近で結合した。 $q=0.5\text{ nm}^{-1}$ (A)付近および 0.02 nm^{-1} (B)付近に、構造に由来すると思われるピークが見られた。図 2 の(A)が粒子形状に由来する構造、(B)が繊維形状に由来する構造と考えられる。各試料について粒子および繊維のモデルを仮定してフィッティングを行い、(A)付近の構造から粒子径、(B)付近の構造から繊維径を求めた。

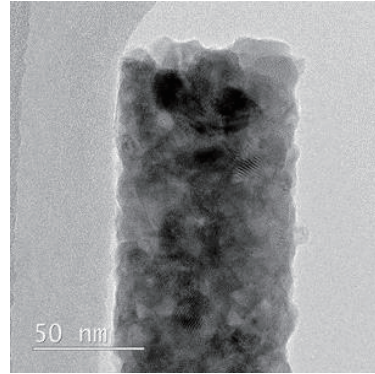


図 1 TEM 観察の結果
(昇温速度 0.2°C/min、Ti6.6%の試料)

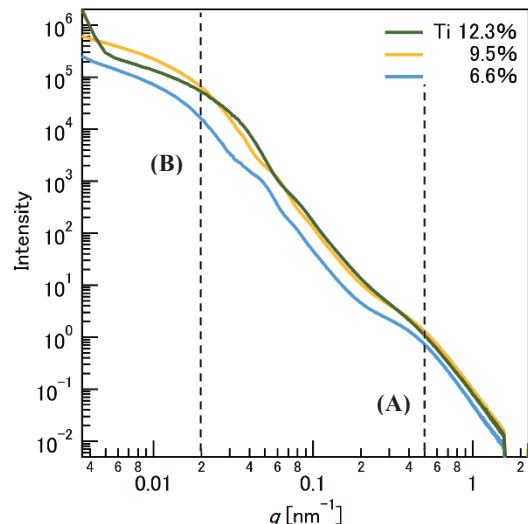


図 2 SAXS 測定の結果(昇温速度 0.2°C/min の試料)

図 3 に粒子径、図 4 に繊維径の結果を示す。粒子径は昇温速度ごとに評価すると、0.5°C/min のときに大きくなる傾向が見られたが、概ね 4~5 nm 程度であった。繊維径も 0.5°C/min のときに大きくなる傾向を示し、また、

Ti 濃度が 12.3%のものが他のものよりも細くなった。原料の Ti 濃度が濃いものが、繊維径が細くなる傾向が示唆されたものの、傾向にばらつきがある。

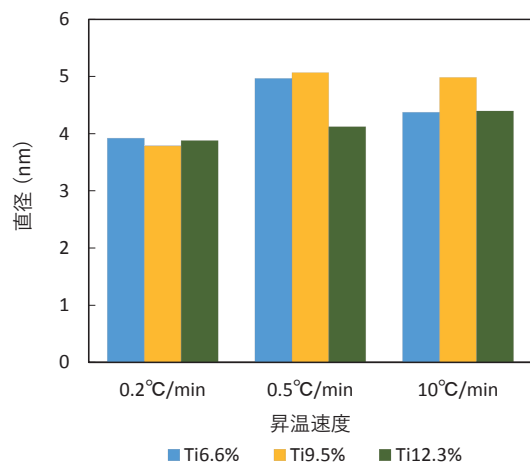


図3 粒子径の解析結果

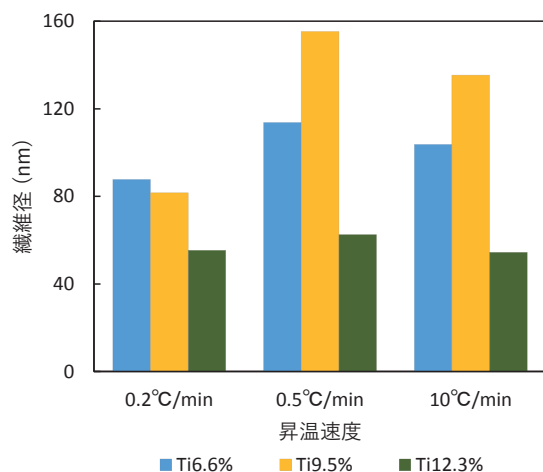


図4 繊維径の解析結果

3.2 XRD による結晶相・非晶質相の評価

図5にXRDで測定した結果のうち、代表として昇温速度 0.2°C/minの結果を示す。主としてアナターゼのピークが見られたが、わずかにルチルのピークも存在していた。また、非晶質相と思われるハローも見られた。

図6はXRD測定の結果から、アナターゼとルチル、非晶質相の定量を行った結果である。昇温速度 0.2°C/minでは原料の Ti 濃度によらずアナターゼの割合が 90%以上であり、ルチルが 2%以下となった。昇温速度が 0.5°C/min と 10°C/min では、昇温速度 0.2°C/min と比較するとアナターゼの割合が少なく見積もられ、80~90%であった。非晶質相よりもルチルの割合が多くなる傾向を示した。

各昇温速度において、原料の Ti 濃度とアナターゼの割合には相関は見られない。このため、原料の Ti 濃度は、今回の濃度範囲内では生成する酸化チタンの結晶相に影響を与えず、昇温速度が影響を与えていると考えられる。しかし、同一の昇温速度においても、原料の Ti

濃度による相関は見られないが同程度の値とはなっており、ばらつきが大きい。特に昇温速度 0.5°C/min、原料の Ti 濃度 9.5%ではルチルが 16%となっている。これは今回試料の条件として設定した昇温速度以外にも、結晶相に影響を与える条件がある可能性を示唆している。

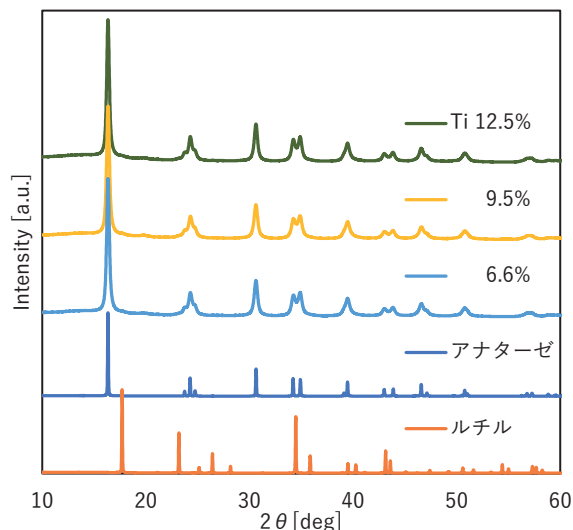


図5 XRD 測定の結果(昇温速度 0.2°C/min の試料)

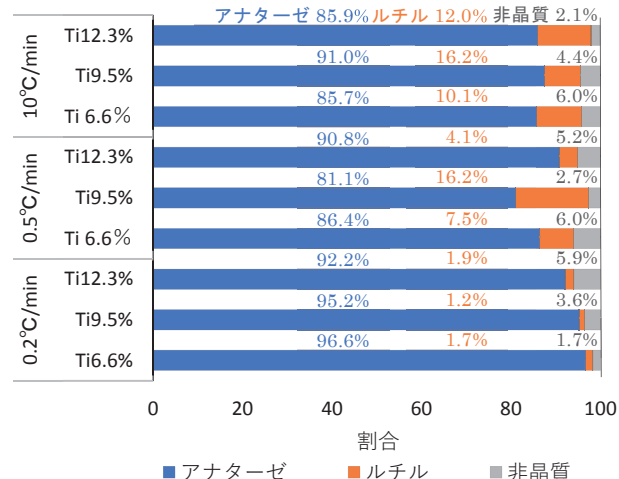


図6 RIR 法による各相の割合の見積もり

3.3 XAFS による結晶相・非晶質相の評価

図7にXAFSで測定した結果のうち、代表として昇温速度 0.2°C/minの結果を示す。吸収端近傍のスペクトルはアナターゼのものに近く、XRDと同様に主成分はアナターゼであると見積もられた。しかし、4990 eV 付近などにアナターゼでは見られないピークがあり、純粋なアナターゼではないことがわかる。XAFSのスペクトルをアナターゼとルチルの試薬のスペクトルを用いて、LCFによってフィッティングした。図8に各相の定量結果を示す。測定や解析手法の違いにより、XRDの結果とは異なった値となった。XAFSでは結晶相と非晶質相の区別は困難なため、非晶質相であってもどちらかの相もしくは両方に割り振られている。こちらも昇温速度ごとに原料の Ti 濃度による相関は見られず、ばらつき

が大きい結果となった。XAFS からも試料の条件として設定した昇温速度以外に、結晶相に影響を与える条件がある可能性を示唆している。

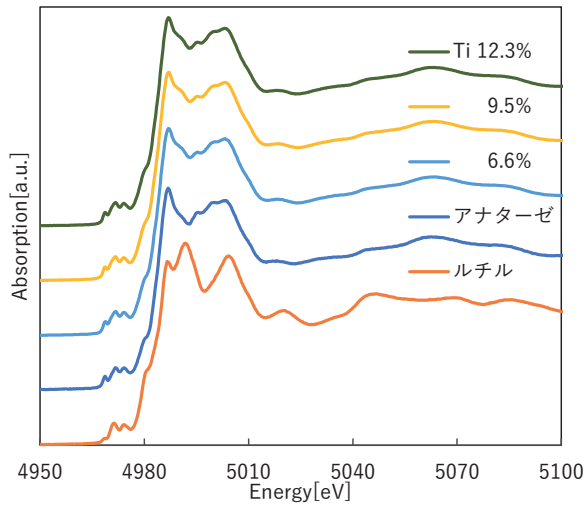


図 7 XAFS 測定の結果(昇温速度 0.2°C/min の試料)

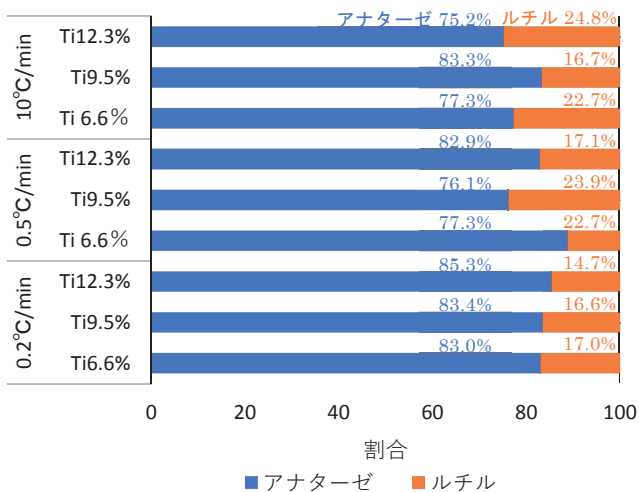


図 8 LCF 法による各相の割合の見積もり

3.4 測定手法の評価

粒子径・繊維径の見積もりでは、SAXS と TEM を併用することにより、試料全体の傾向を把握することができた。この試料では SAXS に現れるピークが弱く、試料全体で繊維径や粒子径にばらつきが大きいと考えられる。各径を直接観察できる TEM は有効な手法だが、一度に評価できる量が限られるため、試料全体を把握することは困難であると考えられる。このため、一部の試料を TEM で観察し、SAXS の解析に反映させる今回の手法は有効であったと考えられる。

酸化チタンの結晶相の見積もりでは、XRD のピーク幅が繊維径から予想される値より小さかったため、XRD での評価が有効であった。一方、XAFS は、XRD で見られた非晶質相を含めて解析を行うには有効な手段

であると考えられるが、今回の LCF 解析では XRD よりばらつきが多い結果となった。LCF 解析では、フィッティングを行う際に用いる標準化合物と試料中に含まれる化合物が、結晶相だけでなく不純物、格子欠陥などの状態も含め、完全に同じである必要がある。今回のように作製した試料などでは、完全に一致する標準化合物が入手できず、代用として近いと思われる化合物を用いることになるので、正しい結果を与えない原因となる。XRD での解析が困難な場合に、活用すべき手法であると考えられる。

3.5 粒子径・繊維径に影響を与える因子

今回検討した条件では、原料の Ti 濃度が繊維径に影響を与え、濃度が濃いものの繊維径が細くなる傾向が示唆された。しかしばらつきが大きく、原料の Ti 濃度以外にも要因があると考えられる。粒子径や、結晶相・非晶質相の種類と割合についても、昇温速度や原料の Ti 濃度と相関は明確にならず、今回検討を行った条件以外の要因が影響している可能性がある。例えば、原料の吸湿状態や保管温度、焼成過程の昇温だけでなく冷却過程などが考えられる。今後、より検討条件を精査した試料作製を行う必要がある。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) シンクロトロン光での測定により、粒子径・繊維径の見積もり、結晶相の同定、結晶相・非晶質相の割合の見積もりが可能であった。
- (2) 繊維径は原料の Ti 濃度が高いものが細くなる傾向が見られたが、他の要因も影響している可能性がある。粒子径と結晶相・非晶質相の種類と割合に明確な傾向は見られず、作製条件はこれらに影響を与えないか、もしくは今回検討した項目以外の因子が関係していると考えられる。

謝辞

本研究の実施に当たって、シンクロトロン光での測定にご協力頂いた、あいちシンクロトロン光センター・ビームライン担当者 加藤氏、中西氏、佐久間氏にお礼申し上げます。

文献

- 1) 行木啓記, 小林孝行: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 98(2020)
- 2) Jan Ilavsky, Pete R. Jemian: J Appl Crystallogr, **42**, 347(2009)