

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第 号	氏 名	
主 論 文 題 目 : エレクトロスピンニング法によるナノファイバーマット/ 膜 の最適化及び機能化			
<p>(内容の要旨)</p> <p>本論文ではエレクトロスピンニング法によるナノファイバーマット/ 膜 の最適化及び機能化を行い、均一な不織布シート、センシング機能をもつナノファイバ膜、ナノファイバーマットをコーティングした機能性膜、及びポリオキソメタレートナノチューブなどの新機能材料を得ることを目的とした。</p> <p>まず、第一に均一なナノファイバーマットを作製するために、マルチジェットエレクトロスピンニング法を開発した。これは、ポリビニルアルコール (PVA) と酢酸セルロース (CA) とを複数の別々のシリンジから、重量組成比を変えてターゲット基板に射出することにより、均一な生分解性マットをつくるものである。ノズルと基板との間には20KVを印加しながら作製した。PVAとCAの組成比を変えることで、マットの強度や物理的、化学的組成を自在に変化させることが可能になった。マットのモルフォロジー、分散性、力学的強度は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、赤外線分光分析法 (FT-IR)、及びX線解析法で調べた。その結果、シリンジの数の比を調整するというきわめて簡単な物理的方法により、作製されるマット中の特定の官能基の量、すなわち化学的組成を調整することが可能になった。また、物理的な強度はPVAの量を増加させることで上昇した。こうしたナノファイバの組成が詳細に制御できるため、官能基の量まで新規作成されたマットは、フィルター応用やバイオ分野での応用が可能であると考えられる。</p> <p>第二に、ナノファイバをガスセンサの感応膜として応用した。水晶振動子マイクロバランス上にナノファイバをエレクトロスピンすることで、高感度アンモニアガスセンサを試作した。ファイバ径は100~400nmである。感応膜としてポリアクリル酸 (PAA) とPVAの質量比を調整することで、センサとしての感度及び湿度応答性を調整することがはじめて可能になった。このセンサの感度は、PAAの量及び相対湿度によって影響を受けることがわかった。センサとしての感度は従来報告されている連続的な膜を用いて作製した感応膜よりも高いことが判明した。これは、ナノファイバが持つ空孔および高表面積がセンシングデバイスに有効であることを示す。</p> <p>アンモニアガスセンサに関してはppbレベルでの検知を行うことが要求されるが、これを満たすためには感応膜の更なる最適化が必要である。これを達成するために、PAA単体をナノファイバに形成することを試みた。エレクトロスピンを行う際のPAAの溶媒を水とエタノールの混合溶媒とし、水とエタノールの比率を適切に変化させることにより、PAA単体のナノファイバを形成することが可能となった。このようにして作製したセンサは、同量のPAAをキャストすることにより作製したセンサと比較したところ、4倍の感度を持つことが判明した。相対湿度40%の条件下で、このセンサは130ppbという低濃度のアンモニアガスを検知することができた。このセンサの応答量はナノファイバのモルフォロジー、アンモニアガス濃度、ナノファイバの膜厚及び測定環境の相対湿度に依存することがわかった。また、センサの安定性についても評価を行った。</p>			

最後に、ナノファイバー上に交互積層法により均一に金属酸化物ナノ粒子をコーティングすることにより、機能性ナノファイバーマットを作製した。アナターゼ型に結晶化したTiO₂ナノ粒子とPAAをCAナノファイバ上に交互に積層した。この際・TiO₂は正電荷を持ち、PAAは負電荷を持つため、CAナノファイバ上にTiO₂ / PAAが静電引力により自発的に形成された。

このハイブリッドナノファイバーマットはXRD、FT-IR、FE-SEM、TEM及びBETにより評価された。TiO₂のアナターゼ結晶相は、CAナノファイバーマット中においても保持されていた。更に、TiO₂が膜中で適度に凝集を起こすことにより、このナノファイバは高表面積を持っていた。ナノファイバーの直径はTiO₂ / PAAを各5層吸着させることにより344nmから584nmに増大し、BET法による比表面積は2.5m²/gから6.0m²/gに増大した。LbL法自体が触媒場、フィルタ及びセンサデバイスに関して大きな可能性を持っており、ハイブリッドナノファイバーマットはこれらのデバイスの性能を大きく向上させることができると考えられる。更に、テンプレートであるCAを溶解あるいは熱分解させることにより、LbL膜のナノチューブが作製できる可能性もある。

更に、ポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) と PAA を LbL 法により CA ナノファイバー上に製膜し、高分子電解質多層膜 (PEM) を作製した。PAH / PAA の PEM の形状は、溶液の pH や、積層回数により多様に変化することが知られている。CA ナノファイバー上に作製された PEM は、FT-IR、FE-SEM 及び AFM により評価された。溶液の pH を変化させて種々の PEM をナノファイバー上に作製したところ、PAH の pH を 7.5 に、PAA の pH を 3.5 に調整した PEM (PAH7.5 / PAA3.5) は、PAH と PAA の pH をそれぞれ 5 に調整したもの (PAH5 / PAA5) に比べて薄膜の成長が速いことがわかった。CA ナノファイバは PEM 中に埋め込まれる形状で存在していた。ナノファイバーの直径は、PAH 及び PAA の層数を増やすに従って増加していた。ナノファイバーの表面は、PEM の層数を増加されるに従って凹凸を増していた。

更に、ケジン型ポリオキソメタレート (H₄SiW₁₂O₄₀) を含むLbL膜をナノファイバー上に形成後、焼成を行うことにより、ナノチューブを作製することに成功した。この時、PAH を正電荷材料として用い、負電荷を持つH₄SiW₁₂O₄₀と交互に積層した。このナノチューブはSEM、TEM、FT-IR及びWAXDにより評価された。このナノチューブの形状は、溶液のpH及び層数(ディッピング回数)に依存していた。このチューブの壁厚は、焼成後に約50nmであった。更に、チューブ形成後においてもケジン型ポリオキソメタレート

(H₄SiW₁₂O₄₀) の性質は維持されていることがFT-IR及びWAXDにより示された。

このように、交互積層法とナノファイバーとの融合により、新規高機能材料が誕生した。この構造を採用することにより、様々な新機能材料の創生が可能であることを示した。