

補助事業番号 2022M-203

補助事業名 2022年度 ナノ素材を用いた軽量高強度シートの開発 補助事業

補助事業者名 早稲田大学 基幹理工学部 機械科学・航空宇宙学科 荒尾与史彦

1 研究の概要

グラフェン/セルロースナノファイバーのナノ素材からなる軽量高強度なシートを創り出すことで、機械材料の低エネルギー循環をうみだし、持続生産可能で環境に優しいもの作りに貢献する。

2 研究の目的と背景

SDGsの観点から、低エネルギーでリサイクル性の高い材料開発が求められてきている。セルロースナノファイバーは、天然資源である木材をナノレベルに分解することで得られる、環境負荷の小さい新素材である。セルロースナノファイバーをプラスチック材料に混ぜ込む、あるいはセルロースナノファイバーだけで高強度フィルムを作製する研究が数多くなされてきた。しかしながら、セルロースナノファイバーそれ自身は高強度であるものの複雑な絡み合い構造や凝集によって、期待した強度向上が得れておらず、構造部材への適用が進んでいない。

最高強度のナノ材料としてグラフェンが挙げられる。グラフェンは炭素原子1層のナノシートであり、強度は100GPaと見積もられており、汎用の機械材料の鉄鋼材料の200倍の強度を有する。また、グラフェンは天然資源である黒鉛を薄層化してられることも特徴の一つである。このグラフェンをセルロースナノファイバーと複合化させることで、高強度のシート材を創出する。

3 研究内容 <https://www.arao.amech.waseda.ac.jp/research/>

(1) ロールミルを利用したグラファイトの剥離手法の確立

セルロースナノファイバーは市販のTEMPO酸化型セルロースナノファイバー2wt%のものを、鱗片状天然黒鉛を混ぜ込んだ。図1に3本ロールミルを利用した鱗片状黒鉛の剥離の概要図を示す。ロールの隙間を狭めることで、液体がロール間を通過する際に圧縮力とせん断力を受ける。この圧縮力とせん断力により、層状鉱物であるグラファイトの結晶構造を壊さずに薄層化させることができる。

実際にロールミル処理を10パス、20パスと変化させ、得られたグラファイトを透過型顕微鏡(TEM)にて観察したところ、図2に示すように10パスでは黒色で透明でないグラファイトが、20パスでは透明で裏のTEMグリッドが透けて見える程に薄層化が進行した。実際に厚みは10nm程度であり、グラフェンナノプレートと呼ばれる状況まで薄層化できることを確認した。グラファイトナノプレートの粒径は、1-20 μ mであり、従来の超音波剥離法と比べて約10倍大きなグラフェンナノプレートが得られることを確認した。また、ラマン分光法により、グラファイト面内の欠陥を評価したところ、グラファイト面内にはダメージがほとんどなく、高結晶性のグラフェンナノプレートであることが分かった。3本ロールミル法で、セルロースナノファイバーを分散剤として用いることで、高品質なグラフェンナノプレートが得られることを実証した。

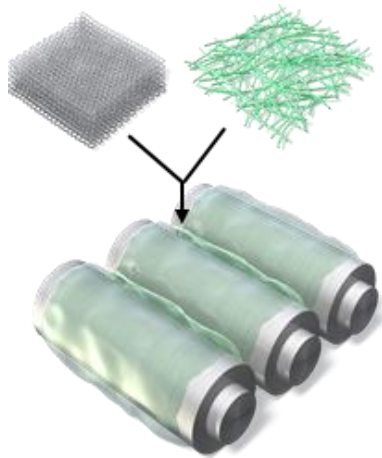


図 1 ロールミル法による
グラファイトの薄層化

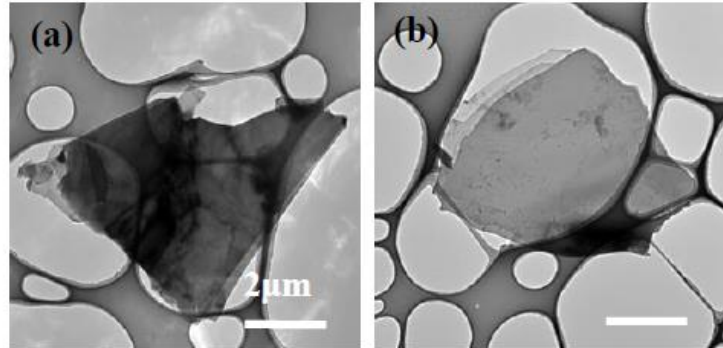


図 2 剥離されたグラファイトの TEM 画像 (a) 10 パス 処
理, (b) 20 パス処理

(2) グラフェンナノプレート/セルロースナノファイバーからなる高強度フィルムの作製

ロールミルによって得られた分散液を、ドクターブレード法によってフィルム化した。図3は得られたフィルムの断面図である。比較的大きなシートが面内方向に配向していることが確認された。一方で、シート内部に空隙があり、またシートが引き抜けるような状態で観察されていることから、剥離分散性が不十分であり内部に気泡があり、更にセルロースナノファイバーとグラフェン同士の相互作用が弱く、吸着力が小さいことが確認された。

グラフェン/セルロースナノファイバーの引張試験を行ったところ、セルロースナノファイバー単体では100MPa程度であったものが、グラファイトを10wt%添加して、ロールミル処理を施すことで、最大で250MPaまで増加した。これは、図2に示すようにグラファイトが薄層化され、強度向上で重要なパラメータであるアスペクト比(大きさ/厚みの比)が増加したことに起因する。目標とする1000MPaを達成することはできなかったが、グラフェンの剥離がまだ進行することや、内部の空隙をプレスによってつぶすことで、更なる高強度化をはかることができる。

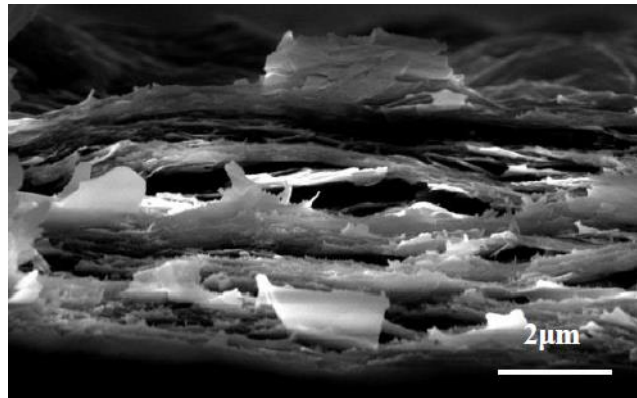


図 3 グラフェン/セルロースナノファイバーの
断面図

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究は天然素材のみを用いて、かつ室温低エネルギープロセスでシート材料を作ることがで

きる。グラフェンの剥離度が低いことや、シート内部の空隙、欠陥が多数あることにより、強度はまだ社会実装できるレベルではないが、グラファイトの剥離プロセスとシート化プロセスを最適化さえしていくことで、更なる高強度化が望める。また、ナノ素材のみからなる材料であるため、ナノ素材の相互作用を弱めれば簡単に形状を崩し、分散液にも戻すことができる。これを利用することで、リサイクルの容易な新しい機械材料をつくれるものと期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでにグラファイトを剥離してグラフェンを得るためのプロセスの研究を遂行してきた。今回は3本ロールミルを利用した新しい剥離手法に挑戦した。3本ロールミルでは衝突、衝撃による粉砕が発生しないため、比較的大きくて面内欠陥のないグラフェンが得られることを確認した。このようなグラフェンは機械的強度や熱伝導、バリア特性の向上に最適なフィラーとなる。実際に、10wt%の剥離グラファイトの添加によって、セルロースナノファイバーからなるフィルムの強度を約2.5倍向上させることに成功した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

・別一格, 小倉結太, 荒尾与史彦「ロールミルによる高強度グラフェンフィルムの作製」、第14回日本複合材料会議、2023年3月15日

・Yuta Ogura, Ichikaku Betsu, Yoshihiko Arao. Tensile strength of composite films of graphene exfoliated by roll milling, Carbon 2023, 7月発表

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 早稲田大学 基幹理工学部(ワセダダイガク キカンリコウガクブ)

住 所: 〒169-8555

東京都新宿区大久保3-4-1 59-317

担 当 者 准教授 荒尾 与史彦 (アラオ ヨシヒコ)

E - m a i l: arao@waseda.jp

U R L: 荒尾研究室 <https://www.arao.amech.waseda.ac.jp/>