

荒尾与史彦研究室

高アスペクト比ナノシートの生産手法の確立とその応用

1. 研究目的

グラファイトや窒化ホウ素などの層状鉱物は、面内の強度は高いものの、層間はファンデルワールス力で弱く結合しているため、外力を付加することで剥離が進んで厚み10nm以下のナノシートを得ることができる。特に原子1層まで薄層化したグラファイトは「グラフェン」と呼ばれ、通常のグラファイトとは異なる特異な電気的特性を発現することが知られている。グラファイトナノシートや窒化ホウ素ナノシートは強度に優れ、かつ熱伝導も高いために、機械材料と複合化させることで、高強度化や高熱伝導化をはかることができる。

他の材料とナノシートを複合化する際に、ナノシートのアスペクト比（大きさ/厚み）が最も重要なファクターとなる。アスペクト比が高いほど母材からナノシートへの応力伝達効率が大きくなり、ナノシート本来の高い機械的特性を発揮することができる。一方で多層シートで厚い場合は、層間で滑りが発生し、応力が内部まで伝わらないといった問題点がある。そのため、可能な限り面内の大きさを保ちつつ、剥離を進行させるプロセス開発が求められる。

本研究では、ナノシートの高アスペクト比を達成させるために、2種類の方法を試みた。一つは層状鉱物を熱処理して層間を広めることで、剥離しやすい構造へ変容させることを試みた。もう一つは、従来の超音波やせん断攪拌など複雑な応力を与えて結晶を壊しながら剥離を進行させるのではなく、圧縮力とせん断力をかけることで、結晶を壊さずに層状鉱物を剥離する方法を検討した。いずれの手法においても結晶サイズが500nm以上でかつ厚みが10nm以下の高アスペクト比ナノシートを得ることができた。

2. 研究成果

2. 1 高アスペクト比窒化ホウ素ナノシートの創出

層状鉱物である窒化ホウ素を剥離し、高アスペクト比窒化ホウ素ナノシート（Boron Nitride Nanosheet, BNNS）を得るために、図1のようなプロセスを構築した⁽¹⁾。まず前処理として窒化ホウ素を空气中で1000℃で加熱することで、窒化ホウ素の端部と表面に水酸基が吸着し、層間がひらいた構造になることを見出した。この状態で、窒化ホウ素を分散させるのに適した溶媒である水/IPAの混合溶液に浸し、圧力ホモジナイザーで高せん断力を付与することで、高いアスペクト比を有するナノシートを取り出すことに成功した。

熱処理なしでは大きさ148nmで厚み5.7nmのアスペクト比27のBNNSが得られたのに対し、1000℃の熱処理を9時間与えることで、大きさ600nmで厚み0.7nmのアスペクト比850の高アスペクト比を有するBNNSの生産に成功した。熱処理を与えるた窒化ホウ素を分析した結果、SEM

観察により端部がひらいた構造となることを確認した。またFT-IR分析では、水酸基が熱処理後に確認され、空気中に含まれる水分によって窒化ホウ素表面に水酸基が吸着したものの推測された。吸着した官能基とひらいた層間により、液相剥離において容易に剥離分散が可能となり、高いアスペクト比を有するBNNSを得ることができた。

高アスペクト比BNNSをエポキシ樹脂に添加し、エポキシ樹脂の機械的特性の向上を試みた。図2は引張試験によって得られた応力ひずみ線図であり、今回作製したBNNS、市販のグラフェンナノプレート（GnP）を0.5wt%添加した試験片の結果である。今回我々が作製したBNNSを用いることで、エポキシ樹脂の弾性率を約40%向上させることができた。これは他の文献と比較してもトップデータに近い値である。市販のGnPと比べても、弾性率と強度の向上が得られていることが確認できる。今回提案した手法で得られたBNNSは、プラスチック材料の強度を向上させるための添加材として有用であることが確認された。

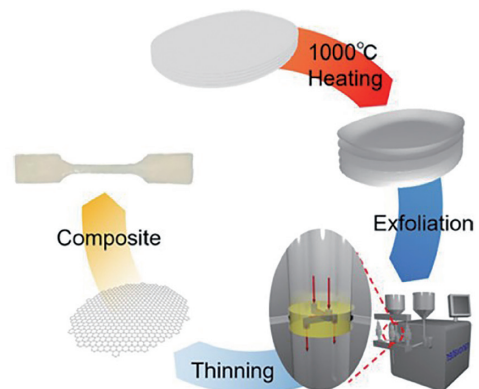


図1 熱処理よりによって層間を拡張し、高せん断を付与することで高アスペクト比ナノシートを得る手法

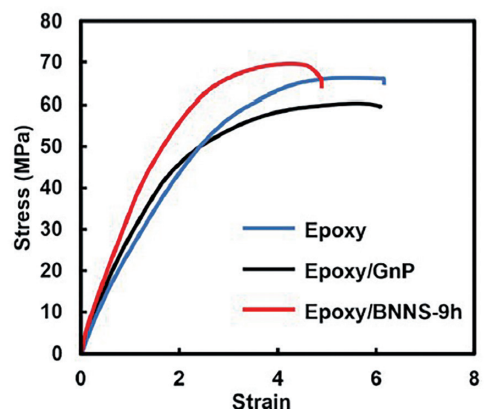


図2 高アスペクト比窒化ホウ素ナノシート（BNNS）添加によるエポキシの引張特性の向上

2. 2 高アスペクト比グラファイトナノシートを用いた 高熱伝導フィルムの作製

熱処理等の事前処理を行わず、天然黒鉛を機械的処理のみで高アスペクト比グラファイトナノシートを作製する手法を検討した。その中で図3に示すような3本ロールミル法が有効であることを見出した。ロール間で圧縮力を生み、またロールの速度差によりせん断力を付与することができる。溶液はある程度の粘度が必要であり、またグラファイトナノシートの再凝集を防いで分散安定性を保持するために、カルボキシメチルセルロースを添加した。ロール間を10回通すことで、黒色で均一なスラリーを得ることができ、TEMの観察により大きさは $5\mu\text{m}$ 程度、厚みが 6nm 程度の大粒径かつ薄いグラファイトナノシートを作製することが確認された。

得られたスラリーをドクターブレード法によってPETフィルム上に成膜して乾燥することで、グラファイトナノシートが面内に配向したフィルムを得ることができた。このフィルムを更に熱プレスすることで、ボイドの少ない緻密なフィルムとなった。図4にグラファイトの含有率に対する、フィルムの熱伝導を調査した結果を示す。図4よりグラファイトの含有率が85%の場合、熱伝導率は約 $300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ となり、アルミニウム ($240\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) を超える高い熱伝導を得ることができた。市販のグラフェンナノプレートを分散させて成膜したところ、熱伝導率は $100\text{-}200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であり、ロールミルで剥離処理をして得られたものの方が高い熱伝導率を示すことが分かった。この理由として、市販のものは薄く均一であるため界面の面積が大きく、界面でのフォノン散乱により高い熱伝導率が得られなかったものと考えられる。一方でロールミルで処理したものは、厚いナノシートと薄いナノシートが混在しており、厚いナノシートは界面でのフォノン散乱を抑えられ高い熱輸送を得ることができ、一方で薄いナノシートは分散をよくして熱輸送のネットワーク構造を形成したものと推測される。グラフェンナノプレートの生産には酸や高温の処理が必要となり環境負荷が大きい。一方で、本研究で提案する三本ロー

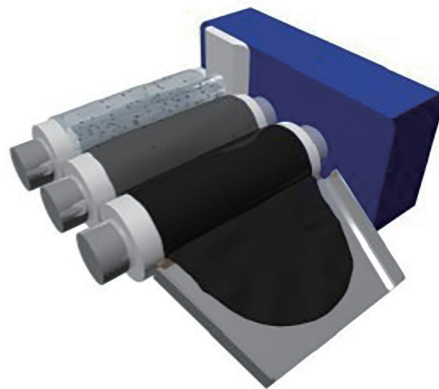


図3 三本ロールミル法によるグラファイトの薄層化

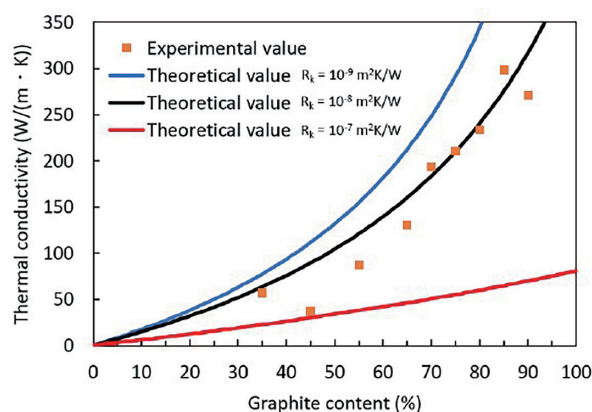


図4 グラファイト含有率と熱伝導率の関係

ルミル法による剥離は、室温プロセスでかつ酸などの薬品を用いないため、環境負荷の極めて小さい手法であるといえる。

3. 参考文献

- (1) Y. Bie, T. Miyase, Y. Arao, Production of high-aspect-ratio boron nitride nanosheets via oxygen doping and exfoliation by micro fluidization, *J. Mater. Sci.* 58 (2023), 17512-17526.

著書・論文

Y. Bie, T. Miyase, Y. Arao Production of high-aspect-ratio boron nitride nanosheets via oxygen doping and exfoliation by micro fluidization J. Mater. Sci. 58 (2023), 17512-17526.
--

講演・発表

Tensile strength of composites films made of graphene exfoliated by roll milling Carbon 2023, 2023. 7. 18.
Preparation of high aspect ratio graphene using bead milling and its application as nanofiller in epoxy resin Carbon 2023, 2023. 7. 18.
The influence of transducer frequency on ultrasonic pitch-catch measurement of fiber reinforced plastic 23th International Conference on Composite Materials, 2023. 8. 1.
ロールミルにより剥離したGNPを用いた電磁波シールドフィルムの作製 日本材料科学会 2023年度学術講演大会, 2023. 5. 18.
ビーズミルを用いたメラミン修飾GNPの作製とエポキシ樹脂へのフィラーとしての利用 日本材料科学会 2023年度学術講演大会, 2023. 5. 18.
グラフェンの製造方法とエポキシ中でのグラフェンの剥離分散 エポキシ樹脂協会 第46回公開講座, 2023. 8. 3.
3本ロールミルを用いたエポキシ中でのグラフェン作製方法とグラフェン/エポキシナノコンポジットの機械的特性 第68回FRP CON-EX 2023, 2023. 10. 26.
短炭素繊維ポリプロピレン複合材への官能基化グラフェンナノプレートレットの添加による機械特性の向上 日本機械学会 関東支部 第30期講演会, 2024. 3. 14.
3本ロールミルで剥離したグラフェンによる電磁波シールドフィルムの作製 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13.