

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2023年 4月10日

研究課題	グラフェンを利用した多機能バリアフィルムの開発	助成金額
		300万円
ふりがな	あらお よしひこ	研究助成申請年度
研究者氏名	荒尾 与史彦	2021年度
所属機関	早稲田大学 理工学術院	研究期間
		1年
役職	准教授	
連絡先	〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 59号館 317A TEL 03-5286-3263 E-mail arao@waseda.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

1.1 研究目的

直径3~4nmまで微細化されたセルロースナノファイバー(CNF)は、その優れた特性によって高強度フィルムやガスバリアフィルムなどが開発されており、内部を保護するフィルム材として期待される。TEMPO酸化CNFは既に量産化が確立されており、その応用が期待されている。しかしながら、強度の面ではCNFフィルムはアルミ等の軽金属材料に劣るなど、CNF単体は既存材料を置き換えることはできない。そこで本研究では、強度や電気伝導、バリア特性に優れたグラフェンと組み合わせることで、強度、バリア特性に優れた多機能フィルムを作り出す。具体的な材料作製プロセスを図1に示す。セルロースナノファイバー分散液とグラファイトを混ぜ合わせ、純せん断場を与えることができるロールミル装置を利用することでグラファイトの大面积薄層化を行い、得られたグラフェンとCNFの分散液についてフィルム成形を行うことで、多機能ナノハイブリッドフィルムを作製した。フィルムの強度評価と電子波シールド特性評価結果について報告する。



図1 ロールミルによるグラファイトの薄層化

1.2 グラファイト/セルロースナノファイバーフィルムの強度評価

市販のセルロースナノファイバー(CNF)とグラファイトを攪拌し、3本ロールミルによって剥離処理を行った。得られた分散液についてドクターブレード法によってフィルム化し、フィルムの引張試験を行った。まず、CNFを初期値の2wt%から1wt%に希釈し、グラファイトをCNFの10%となるよう混ぜ込んだフィルムについて強度評価を行ったところ、ほとんどのフィルムで強度上昇は得られなかった。その原因として、市販のCNFには繊維同士が絡み合ったダマが多く見受けられ、ダマによってCNFが分散剤として機能していないことが推察された。実際にCNFフィルムの引張強度は90MPa程度であり(図2)、研究で報告されている100~200MPaに届かない値であった。そこで、CNFを希釈する際に、CNFの静電反発力を高めることを目的としてpH11のKOH水溶液で希釈し高速攪拌したところ、ダマのない分散液が得られた。この分散液を用いることで、図2の高分散CNFの約160MPaの値が得られた。

ダマの内CNF分散液に対し、グラファイトを混ぜてロールミル処理を10, 20, 30回繰返し、フィルムを作製した。図2に示されるように、グラファイトを入れてロールミル処理を行うことで強度上昇が確認された。処理回数が増えるごとに強度は増加し、最大で193MPaの強度が得られた。しかしながら、期待した強度上昇(目標:500MPa)は得られず、材料の硬さの指標である弾性率は増加が確認されなかった。通常、柔らかいCNFより弾性率の高いグラフェンを複合化した場合、弾性率は向上するはずである。弾性率が向上しない原因として、グラファイトの薄層化が十分でなく、グラファイト間での層間すべりによって十分な荷重伝達がなされていないことが要因と考えられる。透過型顕微鏡で剥離グラファイトを観察したところ、パス数の増加によってグラファイトがより透明になり薄層化は確認されたものの、その厚みは10nm程度であり、この範囲の厚みではグラフェンの特性が十分に発揮されていないものと推察される。ロールミル処理の前に、グラファイトが剥離しやすくなるような処理が求められる。

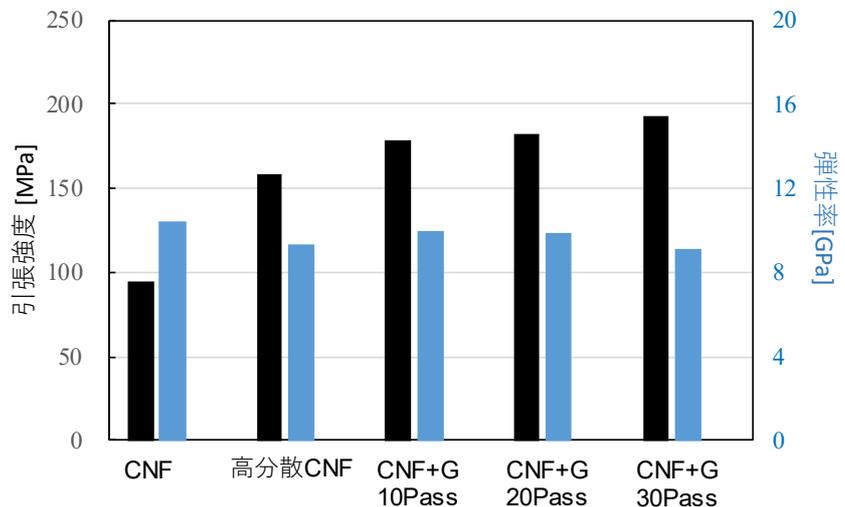


図2 CNFとグラファイトからなるフィルムの引張強度と弾性率

1.3 グラファイトフィルムの電磁波シールド特性

カーボンニュートラルに向けた高電圧、大電流によって動作する電気自動車の普及や自動車のIoT化が加速するにつれて、EMI (Electro Magnetic Interference: 電磁波障害) 対策が求められてきている。薄くて軽くて強い電磁波シールドフィルムができれば、部品の軽量化につながる。グラフェンは電気伝導性に優れ、ナノ構造であることにより電磁波シールド効果を期待できる。まず、前述したCNFとグラファイトを1:9で混ぜて、ロールミル処理をしたところ、10回の処理で約18dBのシールド特性が得られた。パス数を増加することでグラファイトが薄層化して電気伝導特性が向上し、それによってシールド特性の向上が確認された。具体的には、20回の処理で22dB、30回の処理で30.2dBの電磁波シールド効果があった。市販のフィルムの要求特性は30dB以上であるため、要求特性を満足するCNF/グラフェンフィルムを作製することができた。更なる電磁波シールド向上を狙って、バインダーをCNFから導電性ポリマーのPEDOT:PSSに変更したところ、約40dBまで向上することを確認した。電磁波シールドの特性は良好であるものの、強度の方は100MPa以下であるため、強度と更なる電磁波シールド特性の向上のために、より薄層化を進める工夫が必要となる。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では社会実装をみすえて、既に量産化されている CNF とグラファイトを材料とし、ロールミル処理によってグラファイトの大面积薄層化を進めることで、グラフェンの特性を真に発揮させ、強度、電磁波シールド、ガスバリア特性に優れる多機能なパッケージフィルムを開発することを目標とした。強度については、CNF 単体で 90MPa であったのを、分散処理を工夫することで 190MPa まで向上することができた。また、電磁波シールド特性については 30~40dB と一般的な要求レベルを超えるフィルムを作製することができた。本プロセスは室温低エネルギーであり、かつ作られた材料は水に分散させて再利用することができるため、低エネルギーで循環する高機能パッケージングの主材料となるポテンシャルを秘めている。強度については目標値である 500MPa の半分である。この目標値は機械材料の主材料である鉄鋼材料の強度値であり、これを超えることで、外部からの衝撃を緩和する高強度フィルムとなる。しかしながら、目標値の半分以下であり、この主要因はグラファイトの厚みが 10nm 程度であり、剥離が不十分であると推測される。更なる薄層化が達成され、1~5nm の所謂 FLG (Few Layer Grapheme: 数層グラフェン) の領域まで薄層化できれば、グラフェンの特性が発現され、更なる高強度化、バリア特性の向上が期待できる。そのためには、単にロールミルをするだけでは不十分であり、グラファイトの剥離が容易になるような前処理が不可欠である。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

・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