

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05730

研究課題名(和文) 貝殻を模倣したグラフェン積層構造高機能材料の開発

研究課題名(英文) Development of functional composite material of shell laminar structure by nanocarbon such as graphene

研究代表者

雨宮 隆 (AMEMIYA, Takashi)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：60711520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：貝殻の強靱な積層体構造から着想を得て、グラフェン塊などのナノサイズカーボンを用いた樹脂基複合材料を作製し、単体および薄膜積層体での機械的特性を中心に評価を行った。溶融混練方法により作成した複合材料で、ナノカーボンの混合率がわずか3wt%の場合に、樹脂単体に比べて約20%の引張強度の向上が得られ、薄膜積層構造においては最大で40%近く向上するという結果が得られた。ナノカーボン材を、より安価で効率的に生産する方法については、木質ペレットやプラスチックを原料として、熱分解ガス化プロセスと組み合わせた化学気相成長(CVD)法によるナノカーボン生成が技術的に可能であることが実験的に確かめられた。

研究成果の概要(英文)：In this study, resin composite materials with nanosized carbon such as graphene and carbon nanotube as a filler were prepared, and evaluated mainly on the mechanical properties in the form of single body and thin film lamination. A mechanical melt-kneading method was used for mixing and producing composite samples. As a result of experiments, it was found that when the mixing ratio of nanocarbon was only 3 wt%, the tensile strength was improved by about 20% compared with resin alone, and in the thin film layered structure, the maximum value was evaluated as improved by nearly 40%.

Another research was conducted on a method for producing nano-carbon materials at lower cost and more efficiently than in the past. It was confirmed that it is possible to efficiently synthesize nano carbon material by using inexpensive wood pellets or plastics as input materials by a combination of pyrolysis gasification process and chemical vapor deposition (CVD) process.

研究分野：樹脂複合材料開発、熱分解ガス化、廃棄物リサイクル

キーワード：樹脂基複合材料 グラフェン カーボンナノチューブ ナノカーボンCVD法 熱分解ガス化

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェン塊などのナノサイズのカーボンをフィラーとして添加した樹脂基複合材料は、樹脂の軽量性を生かしながら高強度・高靱性・高熱伝導性といった高機能を具備できる可能性があり、このような材料が実現すれば、小型で効率的な熱輸送部材や熱交換器の材料として利用価値が高く、省エネおよび温暖化防止に寄与することが期待される。

しかし、ナノサイズのカーボンを作成する方法として現在行われているのは、高純度の炭化水素ガスを高温下で触媒に接触させ成長させる方法や、高エネルギープラズマ化して基板表面上に成長させる方法など、いずれもコストと時間がかかる生産性が低い手法が主であることから、グラフェンやCNT(カーボンナノチューブ)など(以下合わせてナノカーボンと称す)のフィラー材料の供給価格は非常に高く、また工業用材料として量的に供給するには不向きである。そこで、より安価で効率的なナノカーボンの製造方法が必要となっている。

一方、新しい構造物や新素材の開発に生物の持つ優れた機能やミクロな構造的特徴を応用しようとするバイオミメティクス研究が多方面で進んでいる。例えばあわびの貝殻は、炭酸カルシウムの薄板とタンパク質の積層構造により高い強度と靱性を兼ね備えている。この構造を模倣した積層構造体をナノカーボン樹脂基複合材料に応用し、高機能複合材料を実現することを考えた。

### 2. 研究の目的

(1)安価なナノカーボンを生成する方法として、エタノールおよび木質やプラスチックなどの安価な原料から得られた炭化水素ガスを原料として、化学気相成長(CVD)法によりグラフェン塊やCNTを製造することを試み、そのために必要なプロセス条件を、実験データを踏まえて確立する。

(2)上記で製造したナノカーボンをフィラーとして樹脂に混合した樹脂基複合材を作り、単体および積層構造を持つ複合材料サンプルの機械的・熱的性能の評価を行い、より優れた性能が得られるフィラー混合条件等を明らかにする。

### 3. 研究の方法

前項に記した目的2(1)(2)に対応する研究項目を下記(1)(2)に分けて実施した。

#### (1)種々の原材料からのナノカーボン生成

研究の目的2(1)を達成するために、図1に概略を示すような熱分解装置とナノカーボン生成装置の組み合わせで構成されるベンチスケール実験システムを用い、各種原材料を高温でガス化した炭化水素ガスよりCVD法により連続的にグラフェン塊の作製を試みた。原材料としては、エタノール、木質バイオマスペレット、プラスチック(ポリ

プロピレン、以下PP)ペレットを用い、これらの生成温度条件を調べた。木質ペレット及びPPペレットは、安価なナノカーボンの作成原料として、廃棄物バイオマスまたは廃棄プラスチックを利用することを想定した模擬材料である。

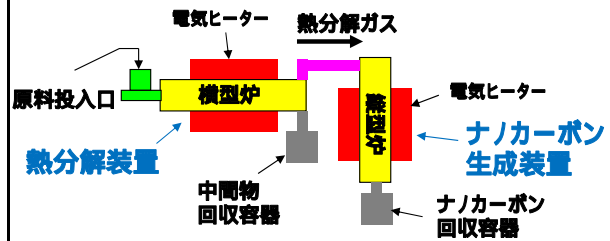


図1 ベンチスケール実験装置

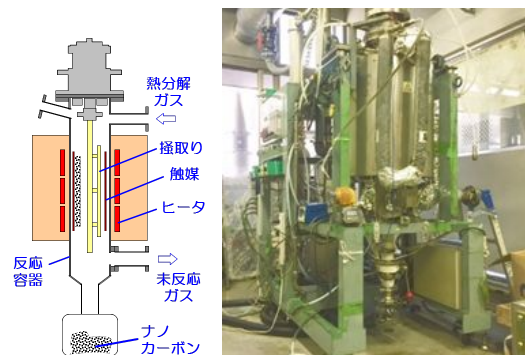


図2 ナノカーボン生成装置

#### (2) ナノサイズカーボン樹脂基複合材料の特性評価

研究の目的2(2)を達成するために、本項目では、上記(a)のナノカーボン生成装置で生成したナノカーボンをフィラーとする複合材料を作製し、特性評価を行う。ナノカーボンは一般に凝集性が高いため、樹脂へのフィラーの分散方法が重要となるが、従来から研究が行われているような液化状態で薬剤を用いて分散させ、その後固体に成形する手法では製品作成効率が低いことから、複合材料の経済性や工業的生産性の問題が生じると考えられる。また、ナノカーボンを数%の高濃度で混合した複合材料の作製事例は少ない。そこで、本研究では、薬材等を使用せずに機械的な分散が可能な溶融混練法を用いて、ナノカーボン樹脂基複合材を作製することとした。

複合材料サンプルは、まず(積層化しない)単体にて評価を行い、その後多層化した積層体の評価を行った。単体での評価では、ポリカーボネート(PC)のマトリックスに対し、フィラーは、エタノールから合成したナノカーボン(ここではNCと略す)のほかに、比較対象として、カーボンブラック(CB)およびG/D比が高いCNTを用いた複合材料試料を作成し、機械的及び熱的な特性を比較した。

次に、積層体試料の作成においては、ドクターブレード法により膜状に成形した複合材料素材を多段積層し熱圧縮することで試

験片を成形し、機械的特性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 種々の原材料からのナノカーボン生成

ガス化した無水エタノールをナノカーボン生成装置に投入し、700~800 程度の高温度下で CVD 法により鉄触媒表面に生成した繊維状のナノカーボンの SEM 画像を図 3 に示す。

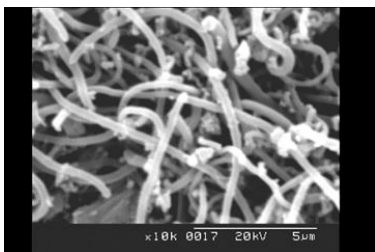


図 3 繊維状のナノカーボン SEM 画像

なお、メタノールを原料として行った同様の試験ではナノカーボンの生成は極めて少なかった。

更に原料として、木質バイオマスペレット及びプラスチックペレット (PP) を用いた熱分解ガスによる実験でもナノカーボンの生成が確認された。特に CVD 金属触媒としてニッケルを用い、650 -750 の温度条件の下で最も生成が進むことが観察された。PP を原料とする生成ナノカーボンの SEM 観察例を図 4 に示す。図 4 では、はっきりとカーボンの多重層が観察され、このナノカーボンがグラファイトの薄膜 (グラフェン) から成り立っていることがわかる。

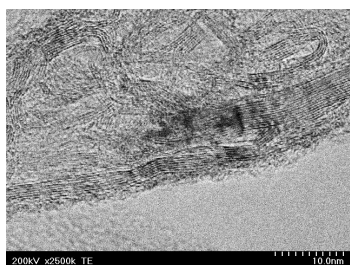


図 4 PP 原料のナノカーボンの SEM 観察例

なお、プラスチック原料の熱分解ガスからナノカーボンの生成が確認されたのは他に例が無く、今回の研究によって、廃プラのような廃棄物を原料とする、安価なナノカーボンの生産方法の可能性が示された。また、本実験においては、熱分解ガス化プロセスで、石油精製の重油分解に用いられる FCC (流動接触分解) 触媒を重量比数%で加えることにより、ナノカーボン生成量の顕著な増加がみられることも明らかになった。

##### (2) ナノサイズカーボン樹脂基複合材料の特性評価

複合材料単体の試料作成は、機械的な熔融混練法を用いて下記条件により行った。すなわち、マトリックスである樹脂を 2mm 篩下の

粒径に破碎したものをフィラーであるナノカーボン等と混合した後、ヒータ加熱を備えた二軸混練機に投入して熔融混練した。混練機の回転速度は 60rpm、混練時間は 5 分間、設定温度は 300 とした。

表 1 複合材料試料の混練作成条件

混練条件	PC [g]	フィラーの種類	フィラーの混練割合 [wt%]
A	20	NC	3
B		NC	5
C		NC	7
D		NC	10
E		CB	5
F		CB	10
G		NC	0.5
H		CNT	0.5

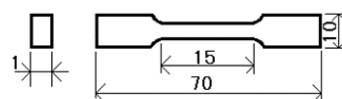


図 5 ダンベル試験片の寸法 [mm]

複合材料単体の試料の混練作成条件は表 1 に掲げた 8 ケースとした。混練後、圧縮放冷した試料から図 5 のようなダンベル試験片を切出して機械的引張試験を実施した。

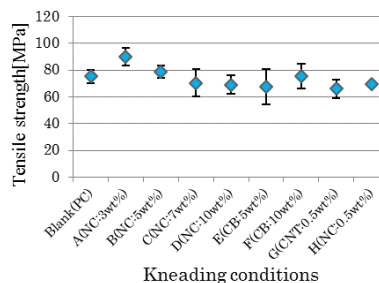


図 6 試料混練条件と引張強さの関係

図 6 に材料の混練条件と引張強さの関係を示す。図 6 によれば、ナノカーボン (NC) を 3.0wt% 加えた複合材料が、ブランクである PC 単体に比べて引張強さが約 19.8% 増加したことが分かる。ただし、フィラーに NC を用いた複合材料は、フィラーの混合率をさらに増やすと引張強さが低下していく。これは、フィラーの混合率が増加すると、分散性が低下

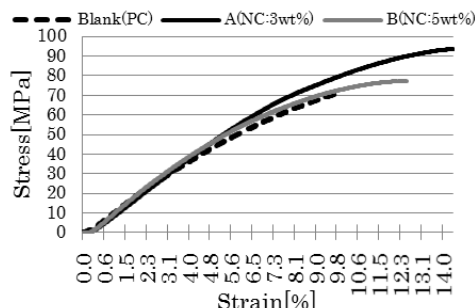


図 7 応力-歪み曲線

し、結果として引張強さにバラつきが生じてしまうためと考えられる。

引張試験結果から作製した複合材料の応力-歪み曲線を図 7 に示す。図 7 によれば、ブランクである PC 単体に比べて、ナノカーボン含有量 3wt% の複合材料では、歪みが 5% 以上も高い値で破断している。また、図 8 の応力-曲線より求めたヤング率と複合材料の混練条件との関係においても、やはり、ナノカーボン含有量 3wt% の複合材料では、PC 単体に比べて 14% ものヤング率の向上が見られる。明らかに、ナノカーボンの添加により、複合樹脂の強度が向上した。

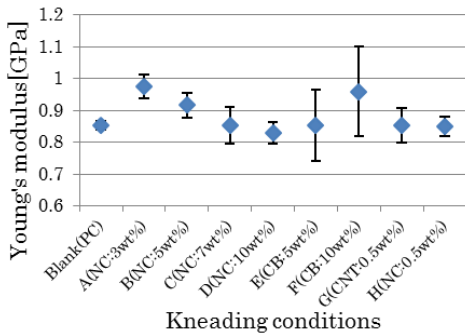


図 8 試料混練条件とヤング率の関係

なお、ナノカーボン混合複合材試料の熱伝導率特性も計測したが、フィラーの混合率や種類に関わらず、PC 単体よりも約 10% の増加がみられた。条件によらず大きな変化がないいずれも分散性が低いためであると考えられる。

次に、積層体試料の評価を実施するため、ドクターブレード法により成形した複合材料素材 (PC にナノカーボンを 3.0wt% 混合したもの) を成形方向が揃った積層 (同方向積層) と成形方向が互い違いの積層 (クロス積層) で 20 層重ね (図 9 のケース A, B, C)、温度 200 で圧縮力約 6kN でサンプルの成形厚が 1mm になるように熱圧縮した。

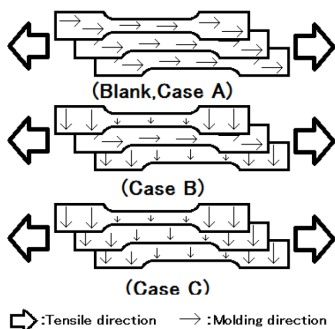


図 9

積層体試料の成形方向と引張方向

各試料 (n=4) について、図 9 で示した方向に引張試験を実施し平均値で評価した。結果を図 10 に示す。また、応力-歪み曲線を図 11 に示す。図 10 によれば、同方向積層のケース A と C の場合、ブランク (PC) に比べ、

ケース A は約 17%、成形方向と直交の方向に引張を与えたケース C は約 21% 引張強さが向上している。一方、ケース B のクロス積層の場合、引張強さはブランクとの差は小さいが、図 11 に示されるように、破断までの歪みは最も大きい結果となった。

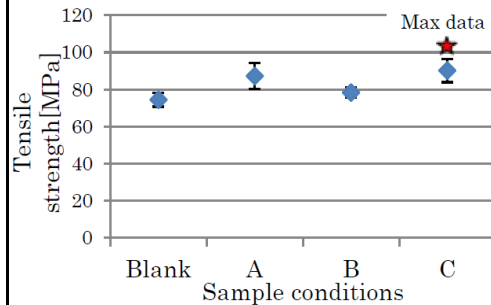


図 10 積層試料の引張強さ

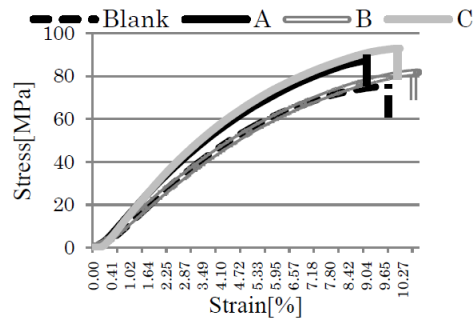


図 11 積層試料のヤング率

すなわち、同方向積層したナノカーボン複合材料は、ブランク (PC 単体の積層体) よりも引張強さ・ヤング率共に向上することが期待される。またクロス積層した複合材料は、粘り強い複合材料になることが期待される。なお、図 10 中で Max data と示したケース C の 1 サンプルは、全積層試料の中で最大の引張強度結果を示し、ブランク (PC) に比べて約 40% も高い値であった。1 サンプル例ではあるが、分散の工夫によってはこのような良好な特性が実現できる可能性が示されたことになる。

以上の研究項目 (2) の一連の評価によって、以下が明らかになった。すなわち、PC をマトリックスとしてわずか 3wt% のナノカーボンをフィラーとして混合した複合材料の引張強度は、PC 単体に比べて約 20% の向上が見られる。また、薄膜積層構造を有する場合は、成形方向と直交する方向の引張強度は、PC 樹脂のみの場合より最大で 40% 近く向上することが示された。このような積層構造での強度の増大は、薄膜単体内部でのフィラーによる強度増加の効果と薄膜の樹脂表面相互間での補強効果が相乗して発現しているものと考えられる。

本研究のまとめ

貝殻の強靱な積層体構造をヒントに着想を得て、グラフェン塊などのナノカーボンをフィラーとする複合材料を作製し、単体および、積層構造での機械的特性を中心に評価を行った。複合材料の作成手法として、分散剤や溶剤を必要としない機械的な混合と熔融混練法を用いた。種々のフィラー混合条件で作成した試料特性試験の結果、わずか3wt%のナノカーボンをフィラーとして混合した複合材料の引張強度は、PC 単体に比べて約20%の向上が得られた。また、薄膜積層構造においては最大で40%近く向上するという結果が得られた。

フィラー材料であるグラフェン塊などのナノカーボン材を、より安価で効率的に生産する方法についての実験的研究の結果、木質ペレットやプラスチックペレットを原料として、熱分解ガス化プロセスと組み合わせた化学気相成長(CVD)法によるナノカーボン生成が可能であることが確かめられた。この結果は、安価な炭化水素原料として、廃棄バイオマスまたは廃プラなどの廃棄物を利用することができることを意味し、将来の安価なナノカーボン材料供給の可能性を示唆している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

大木隆太、安原鋭幸、雨宮隆、ナノカーボン樹脂基複合材料の積層状態での物性評価、成形加工シンポジウム'17-Preprints of Seikei-kakou Annual Meeting 2017-、査読無、393-394、2017

Takashi AMEMIYA, Ryuta OKI, Toshiyuki YASUHARA, Fabrication and Evaluation of Resin Matrix-Nanocarbon Composites using Melt-Kneading Technique, 査読無、Proc. Of Asian Working on Polymer Processing 2017, ID47, 2017

大木隆太、安原鋭幸、雨宮隆、熔融混練法を用いたナノカーボン樹脂基複合材料の作製及び評価、査読無、成形加工'17-Preprints of Seikei-kakou Annual Meeting 2017-、査読無、387-388、2017

[学会発表](計5件)

大木隆太、安原鋭幸、雨宮隆、フィラーの配向性を考慮したナノカーボン樹脂基複合材料の積層化特性、プラスチック成形加工学会第29回年次大会、2018年6月

大木隆太、安原鋭幸、雨宮隆、ナノカーボン樹脂基複合材料の積層状態での物性評価、プラスチック成形加工学会第25回年秋季大会、2017年11月

Takashi AMEMIYA, Ryuta OKI, Toshiyuki YASUHARA, Fabrication and Evaluation of

Resin Matrix-Nanocarbon Composites using Melt-Kneading Technique, Asian Working on Polymer Processing 2017, October 18, 2017, Hanoi

大木隆太、安原鋭幸、雨宮隆、熔融混練法を用いたナノカーボン樹脂基複合材料の作製及び評価、プラスチック成形加工学会第28回年次大会、2017年6月

安原鋭幸、カーボンナノチューブ複合材料におけるカーボンナノチューブの配向と機械的・電気的特性、第66回塑性加工連合講演会、2015年10月

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

雨宮 隆 (AMEMIYA, Takashi)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：60711520

##### (2) 研究分担者

安原鋭幸 (YASUHARA, Toshiyuki)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：70282829