

# ココファイバーから機能性炭素材料 グラファイトシェルチェーン(GSCs)の製造

平成30年4月～平成31年3月

## 目次

1. ココファイバー(CF)とは？
2. 本研究の目的
3. CF原料の物性
4. CF-GSCs製造条件の検討
  - 4.1 Fe添加量と炭化温度
  - 4.2 炭化方法の検討
    - 4.2.1 1Sと2Sの比較
    - 4.2.2 2SとL2Sの比較
5. 不適原料(コイアダストを多く含む繊維)からのGSCs製造
6. SEM観察
7. まとめ

国立大学法人

北見工業大学工学部

特任教授

特任研究員

バイオ環境系准教授

鈴木 勉

鈴木京子

岡崎文保

# 1. ココファイバー(CF)とは？

天然繊維 — 植物繊維

種子毛繊維	綿、カポック、パンヤ
ジン皮繊維	亜麻(リネン)、苧麻(ラミー)、大麻、黄麻
葉脈繊維	マニラ麻、サイザル麻、パイナップル繊維
果実繊維	ヤシ繊維



- ・ 繊維長は0.4-0.6 mm (針葉樹繊維の1/4, 広葉樹繊維の1/2)
- ・ 繊維幅は約16  $\mu$  (10 - 20  $\mu$ )

ココナツの果皮から得られる植物繊維である。用途としては、ブラシ、フロアマット、マットレス、ロープ、網、より糸に使われる。多くの場合、ココナツから摂れるコプラ油の副産物である。英語でココナツファイバーを意味するCoir (コイヤー、コイア) はマラヤーラム語で縄を意味するkayarを語源としている。(Wikipediaより)

## 製法と用途



ココヤシの完熟果皮を川や海の浅瀬に数か月浸漬し、板の上で叩いて褐色の繊維を採取する。断熱材や包装材としても使用される。

未熟果皮で同様の手順を行った場合、白色の繊維が得られ、縄にしたものはコイヤーヤーンと呼ばれる。セイロン島などでは結束紐、塩水に強いことから漁網、日本では海苔の孢子との結着が良いことから養殖網として重用される。

## 別の製法

椰子の実を刃物で割って、コプラと呼ばれるジュースが入っている部分を取り出す。コプラを取り除いた椰子の実の中には、果肉と繊維が詰まっている。これをハスクと呼び、池の中に浸し、果肉が腐ってから繊維を取り出す。この繊維を洗浄して、乾燥させて作る。

ヤシ殻は果実の約半分の体積を占め、最外部に薄いが強じんな外果皮を有し、その内部に厚さ2~5cmの繊維層がある。繊維層はコイアファイバーと呼ばれる繊維部分と、ほぼ同量の粉末状のコイアダストから成っている。

コイア繊維は、ヤシの実の中果皮が原材料である。ヤシの実の構造は、実の表面を覆っている緑色の「外果皮」、その内側の強靱な繊維質から構成された果肉となる「中果皮」、木質で堅く種皮となる「内果皮」、内果皮の内側一面に付着する白色の「固形胚乳(コプラ)」、種子内を満たしている「液状胚乳(果水)」より構成される。ヤシガラ繊維の原材料となる中果皮のバイオマス量は、重量比で実の重量の33%を占めている。そのうち、繊維として活用できるのが10%(対実全重)であり、繊維分を梳き取った屑はココピートとして活用される。



粉末部分:  
コイアダスト  
  
リグニンが多い

インドネシア産ココナッツヤシから

	リグニン	ホロセルロース	灰分
①25%コイアダスト含有 ファイバー	39.7%	60.1%	1.5%
②コイアダスト除去 ファイバー	29.9%	72.7%	1.7%



## 2. 本研究の目的

本研究では市販スリランカ産ココファイバーを購入し、繊維状の部分を可能な限り分離して原料試料とし、ココファイバーのGSCs製造原料としての適性を検討した。また、残った粉末を多く含む部分も不適原料として同様の処理を行い、生成GSCsの性状や性能を調べた。

### 3. ココファイバー原料の物性

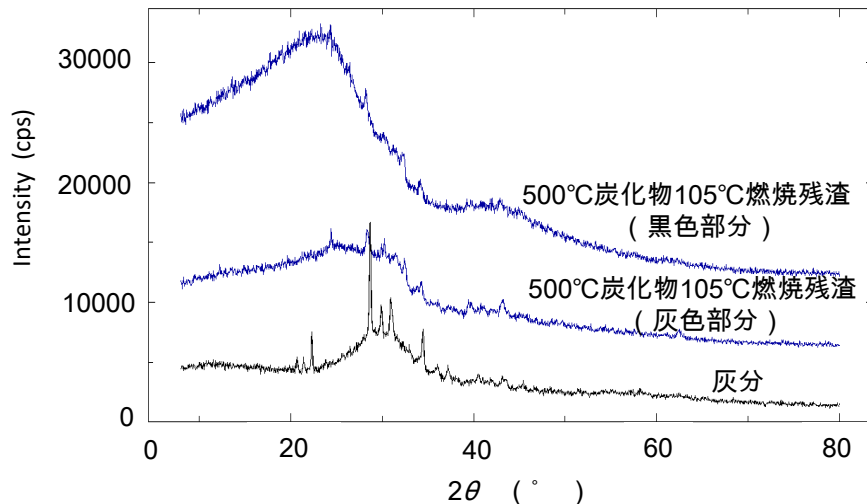
①含水率は約10%

②灰分 絶乾試料に対して1.46%

③灰分は主にSiの酸化物として存在している。

④500°C炭化物中には容易に分解、発火する可能性があるメタケイ酸塩物質(例えば $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )が含まれており、保存に注意。

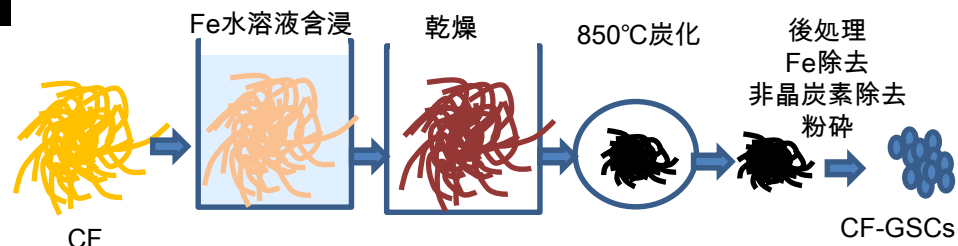
CF800°C焼成残渣およびCF500°C炭化物105°C保存中に起こった半焼残渣試料のX線回折プロファイル



- ・ 試料を500°C炭化し、105°C乾燥器内で保存、1日置いて取り出すと半焼状態になり、黒色部分と灰色部分が混在した。
- ・ 改めて500°C炭化後、ルツボに採り、マッフル炉800°Cで12時間焼成し、灰白色の残渣を秤量し、XRDを測定した。
- ・  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ などの多種の結晶が混在しており、完全な同定は出来なかった。

# 4. CF-GSCs製造条件の検討

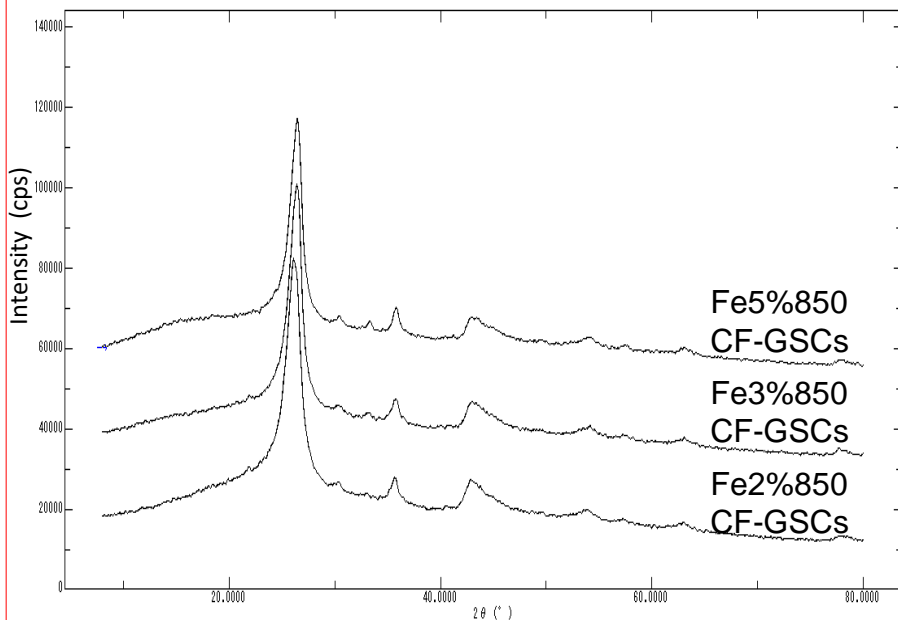
## 4.1 Fe添加量と炭化温度



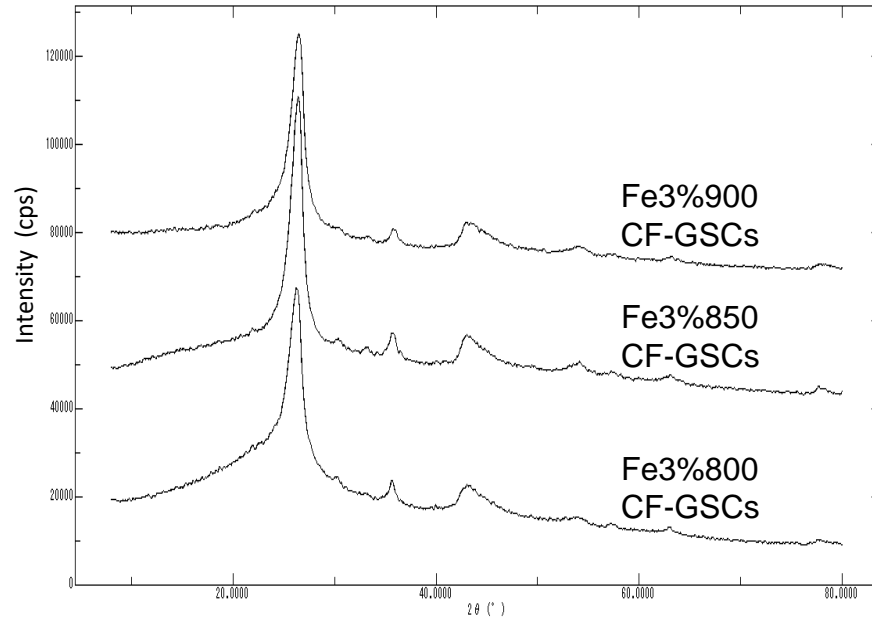
- Fe添加量は3%以上
- 炭化温度は850°C以上、特に反応温度低下には要注意

### 一段炭化法 (室温から800~900°Cに昇温) での検討

Fe添加量の影響 (炭化温度850°C)



炭化温度の影響 (Fe添加量3%)



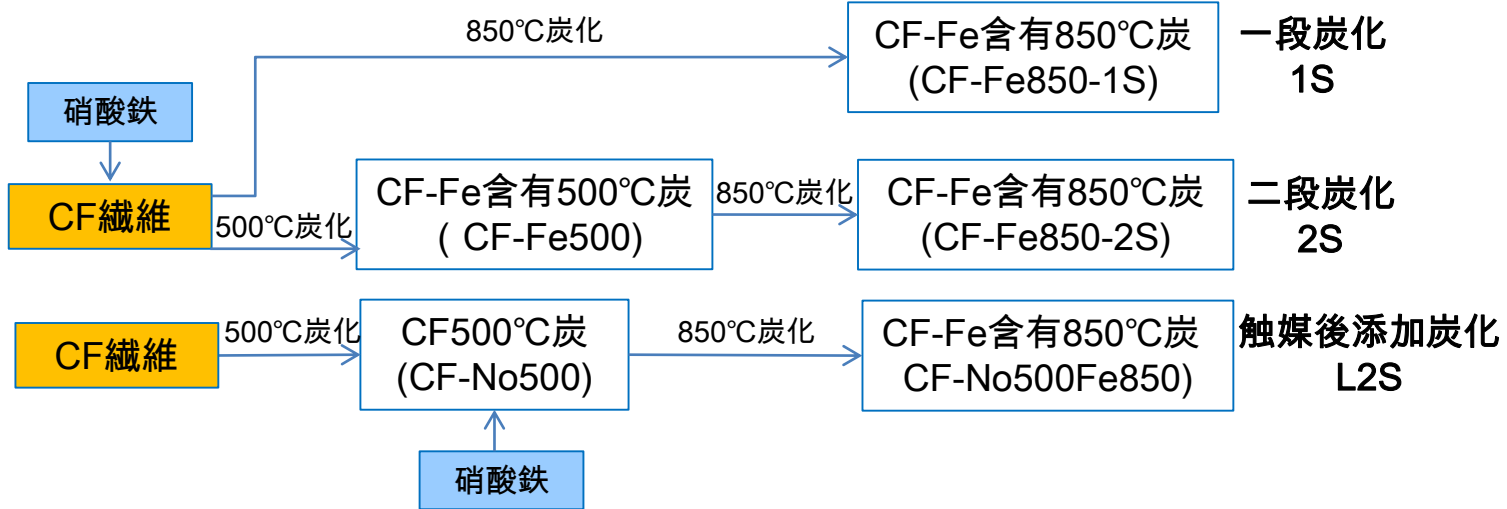
- ベースラインの比較からGSCs生成量は添加量が多いほど炭化温度が高いほど多いと推定されるが、従来通りFe3%850°Cでも十分と考えられる。ただし反応温度の低下はGSCs生成を低下させる。
- 900°C炭化でのシェル径はやや小さくなると推定される。

## 4.2 炭化方法の検討



CF繊維は剛直で嵩高い

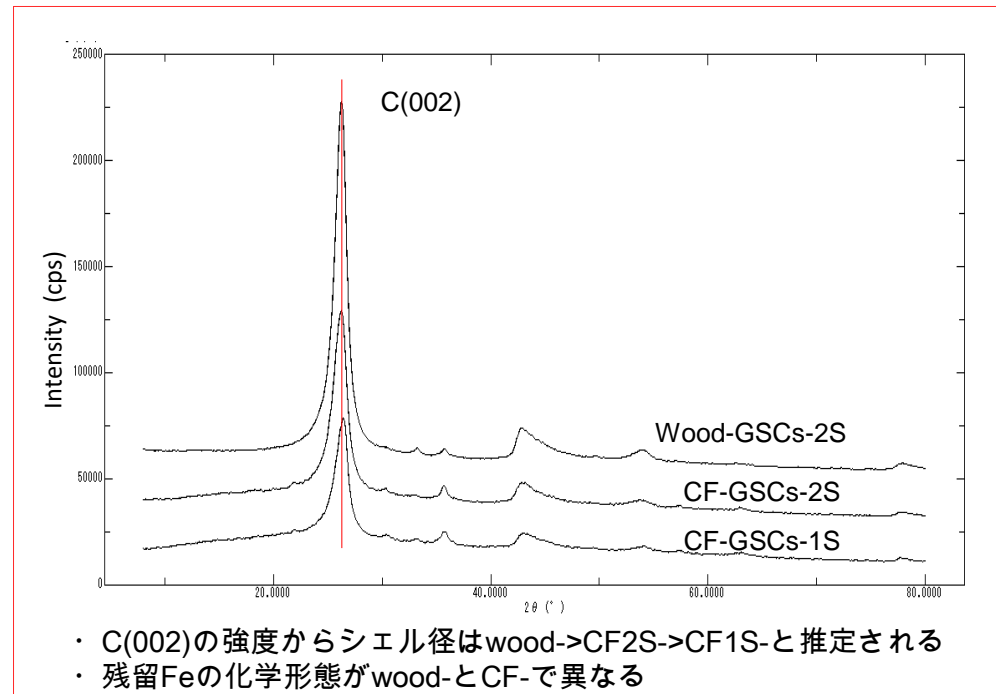
3種類の炭化方法を検討



### 4.2.1 1Sと2Sの比較

- ①XRDでGSCsを比較すると、いずれも木材よりシエル径は小さく、1Sは最も小さい。シエルの大きい方が結晶性は高く、導電性能が高い。
- ②CFは嵩高いため850°C一段炭化による炭化炉の収量は少なく、1Sプロセスのコストパフォーマンスは低いと考えられる。

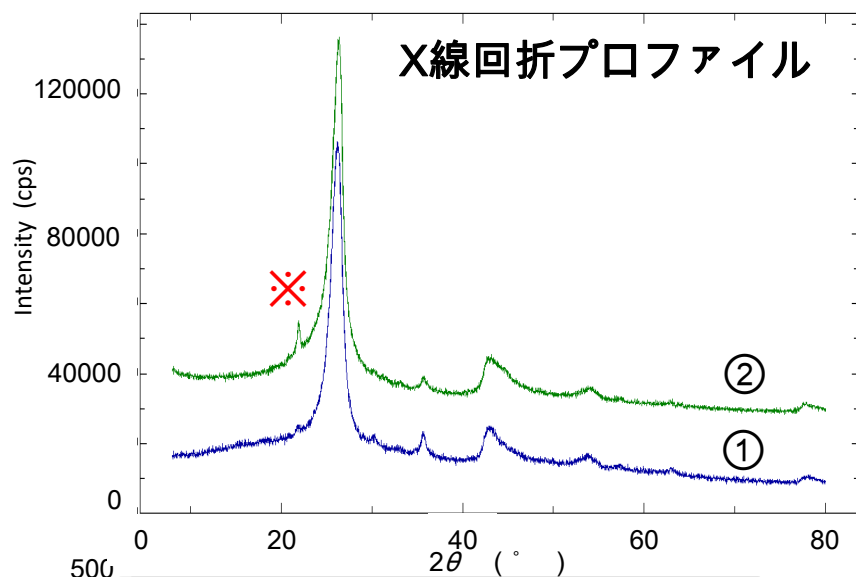
CFの炭化方法は2Sが適している。



## 4.2.2 2SとL2Sの比較

2Sの方が現条件では適している

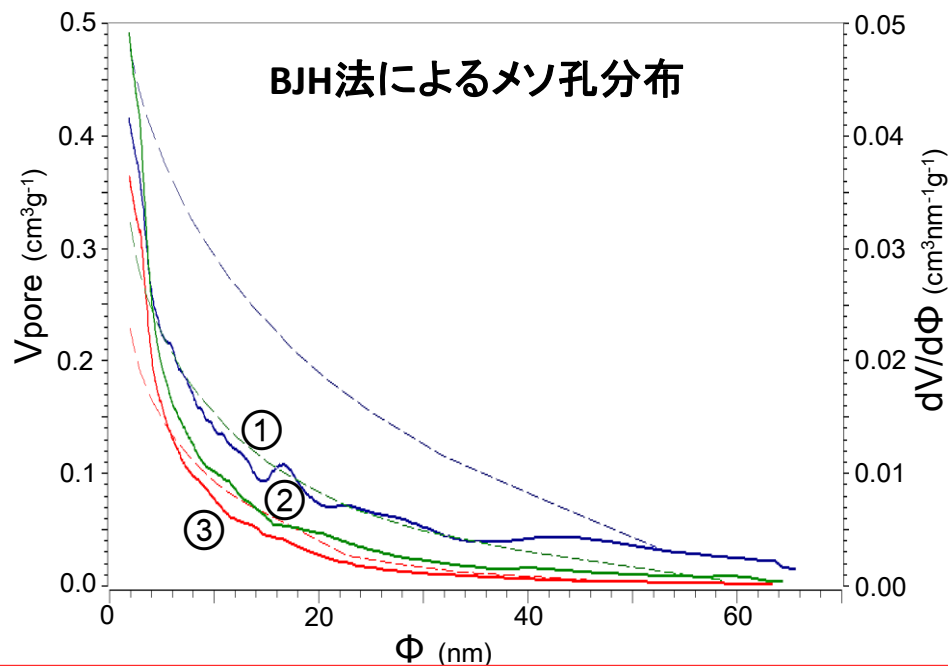
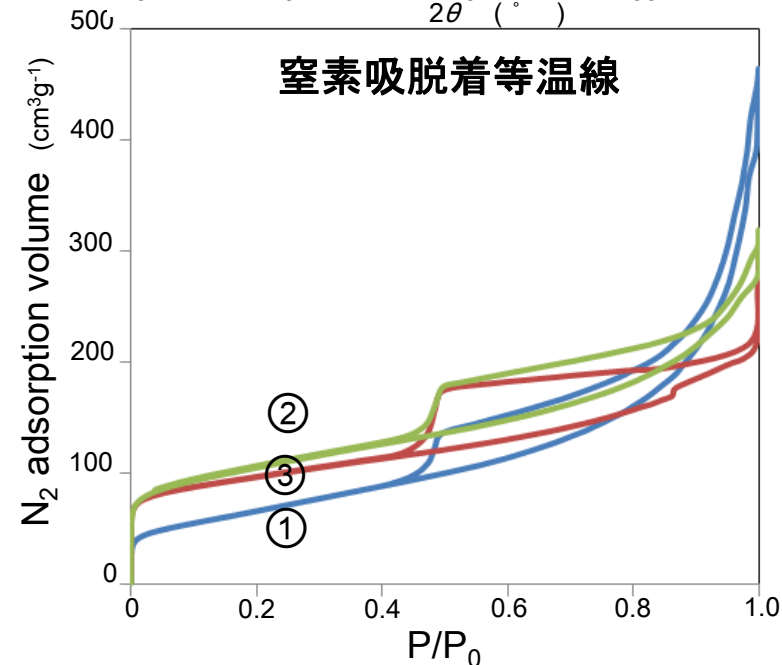
- ②は①よりGSCs生成が不完全、非晶炭素が残っている
- ②はクリスタライトの結晶が現れ、灰分の影響が大きい✕
- ②のコストパフォーマンスは高いので、灰分の影響を考慮して、Fe塩の添加量を増やすなどの対策をとると、導電性能は高くなる可能性大



\* 導電率の逆数

試料名	* 体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )
①CF-GSCs-2S	1.36
②CF-GSCs-L2s	2.02

試料	細孔分布	細孔分布			
		SBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vtotal ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Vmeso ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Vmicro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
①CF-GSCs-2S		232	0.586	0.438	0.094
②CF-GSCs-L2s		374	0.430	0.311	0.155
③①の非晶炭素除去前		342	0.319	0.226	0.143



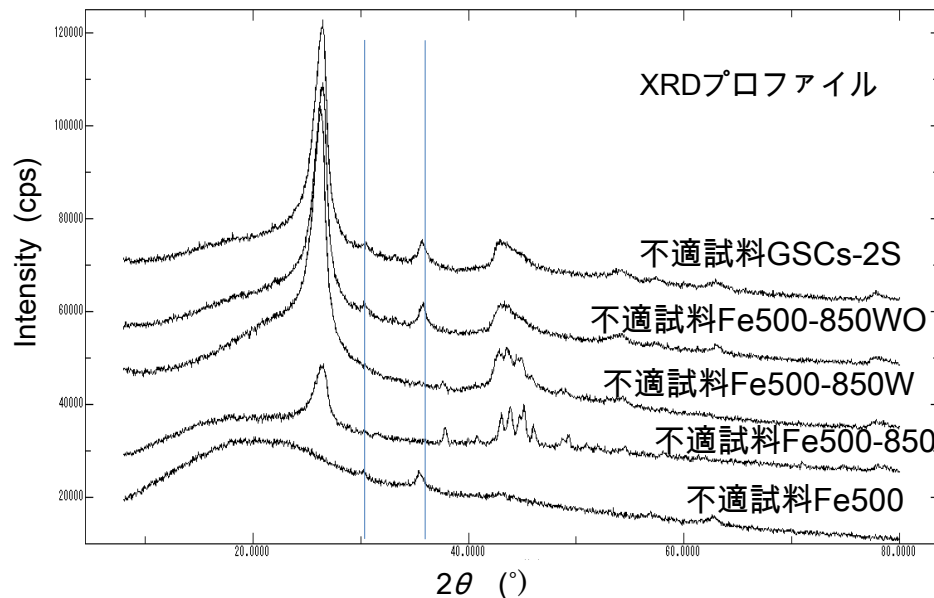


# 5. 不適原料 ( コイアダストを多く含む繊維 ) からのGSCs製造

- ・不適CFから製造されるGSCsの結晶性、導電性能は通常CF原料よりやや劣る  
～リグニンの影響？
- ・灰分の結晶 (特にクリストバライト) は見られない
- ・通常CF原料に混在するとGSCs生成はやや劣るが、必ず分離しなければならないというほどではない

試料名	体積抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )
CF-GSCs-2S	1.36
不適CF-GSCs-2S	3.15

一段目炭化粗収率  
39.4% ( 適CF:36.6% )  
二段目炭化粗収率  
80.6% ( 適CF:81.1% )



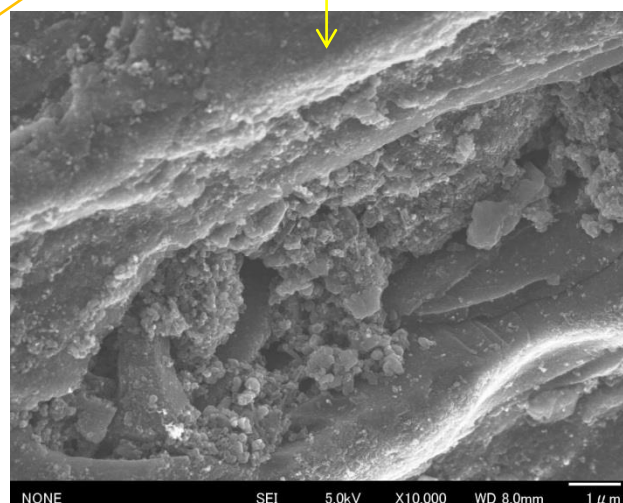
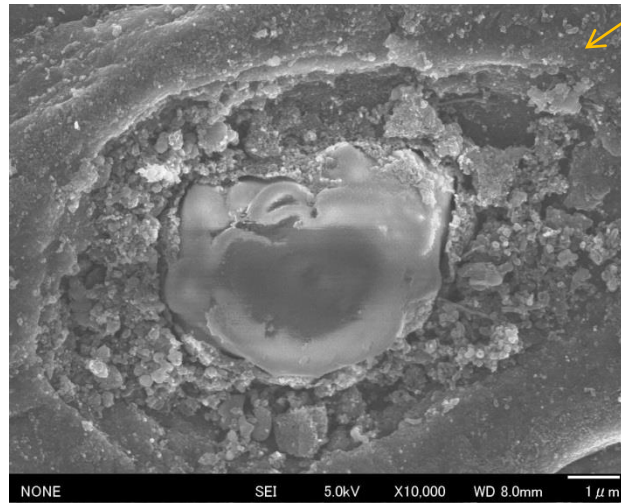
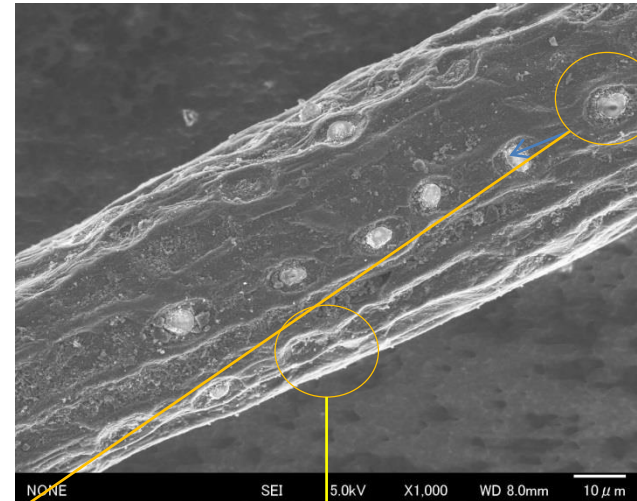
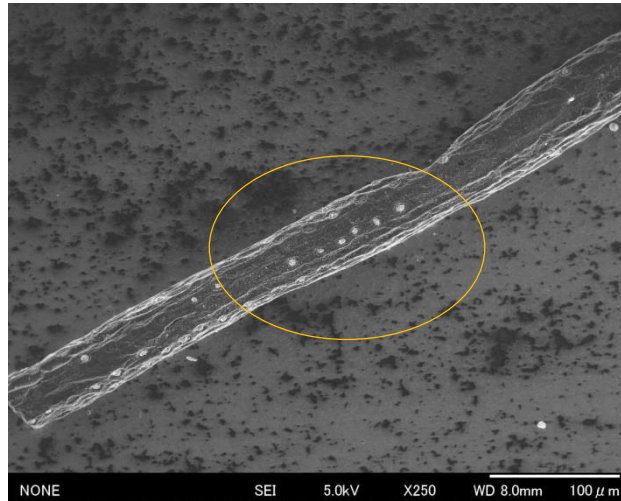
参考：無触媒CF850°C二段炭化を酸洗浄、マッフル炉酸化、粉碎処理したところ、水に長期間分散し体積抵抗率は7.9 $\Omega\text{cm}$ と導電性が高く、300～800 $\Omega\text{cm}$ の850°C炭化木炭粉碎炭と大きな差があった。アスペクト比が高い、管状などのCF形態が関係しているのであろうか？



## 6. SEM観察

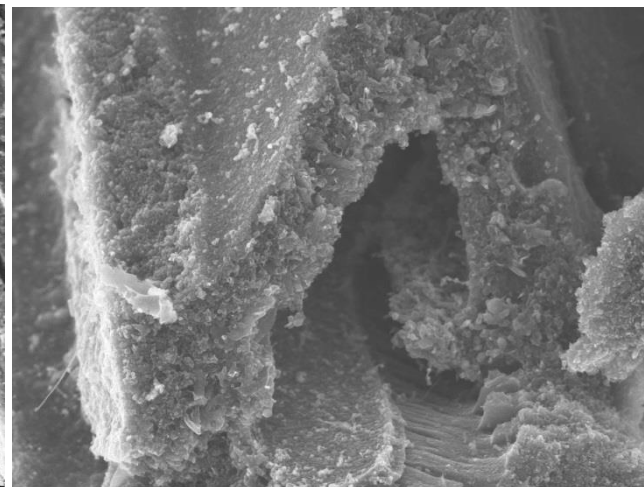
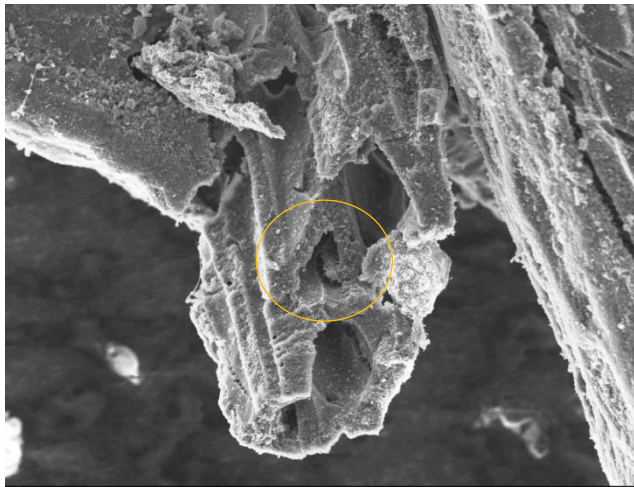
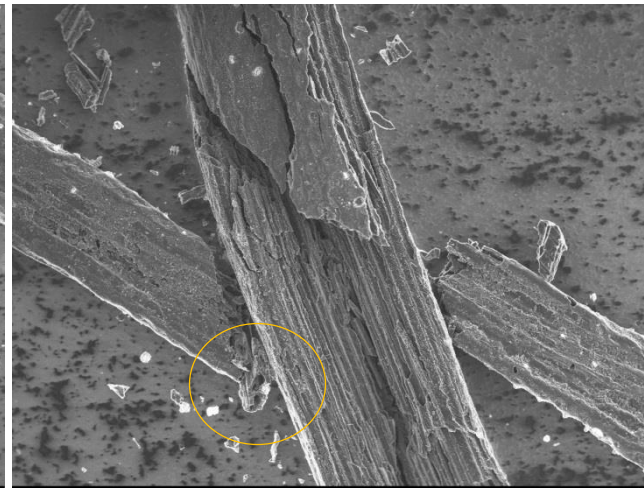
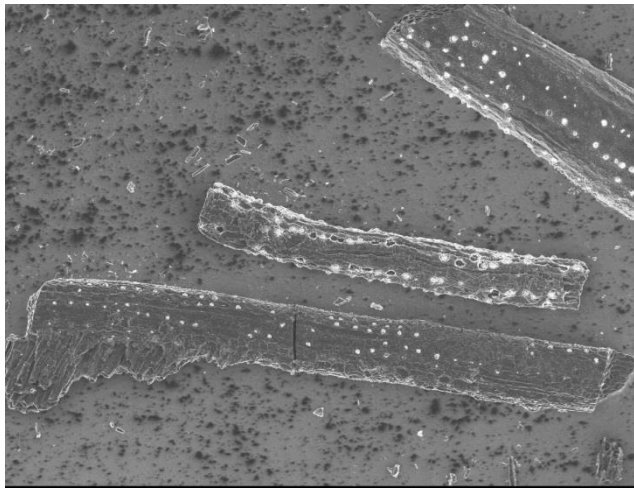
### CF-GSCs-2S 粉碎前の試料

- ・ 直径 $40\mu\sim 100\mu$ 程度の繊維状
- ・ 表面の穴にクリストバライトと推定されるシリカ様の物質が埋まっている部分がある( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ など)



## CF-GSCs-2S 粉碎前の試料

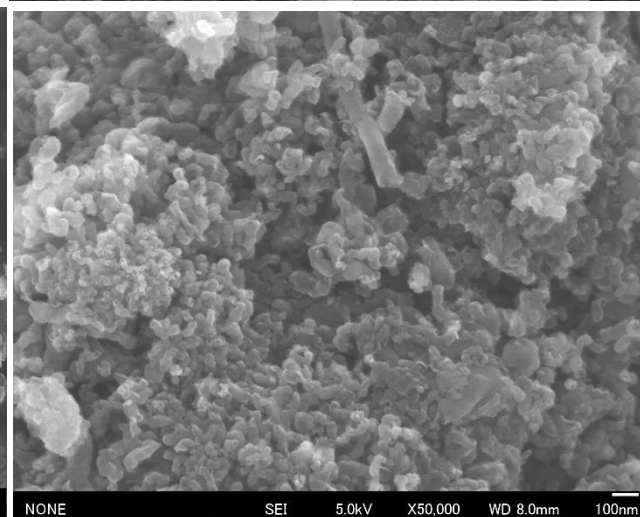
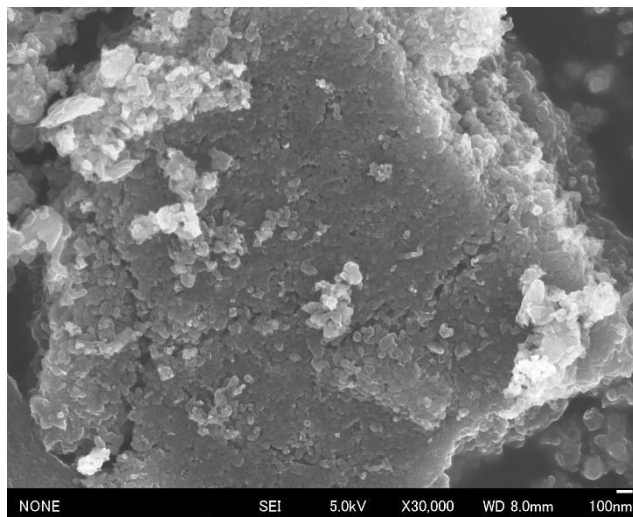
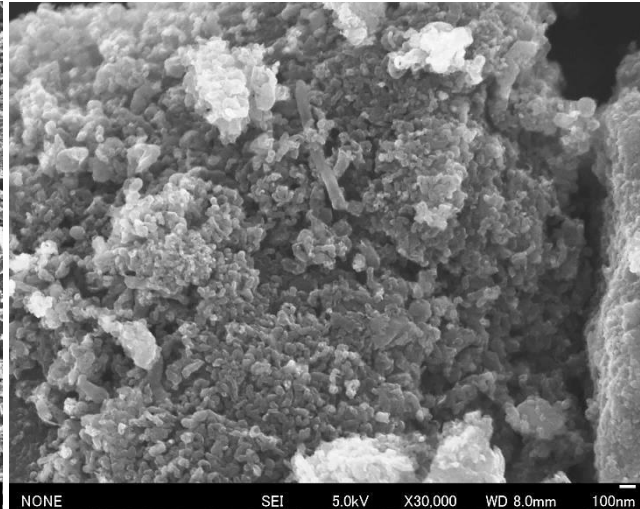
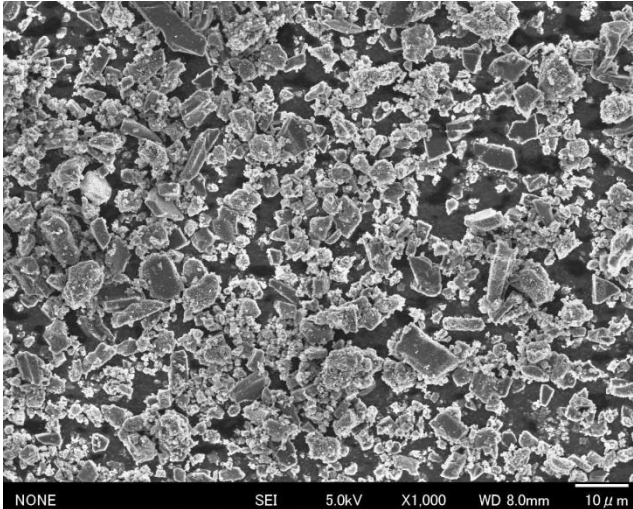
- ・ シリカ様の物質はすべての穴に存在しているわけではない。しかも断面には存在していない。シリカは表面の穴に周囲の泥などが付着した可能性がある。
- ・ 直径約 $10\mu$ 、壁厚約 $1\mu$ の管状繊維の束になっている。GSCsが生成しているが分離は不十分。





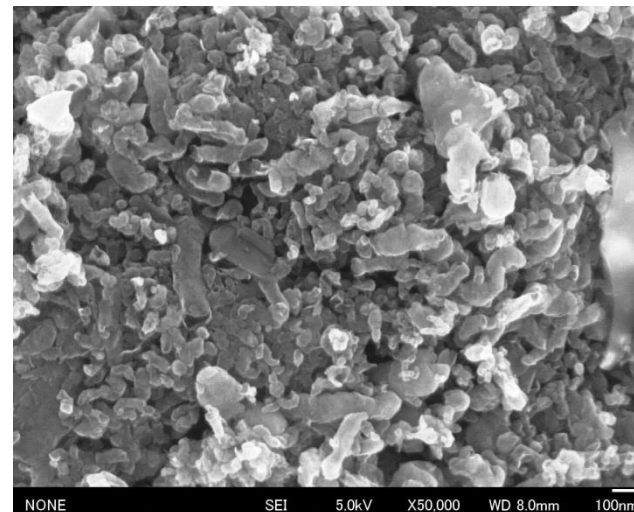
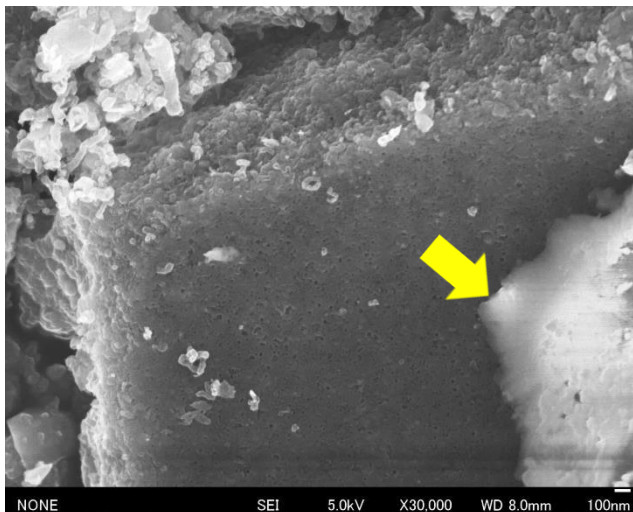
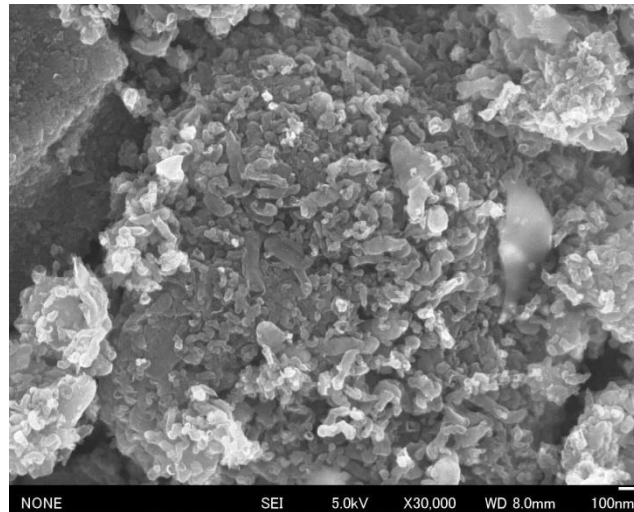
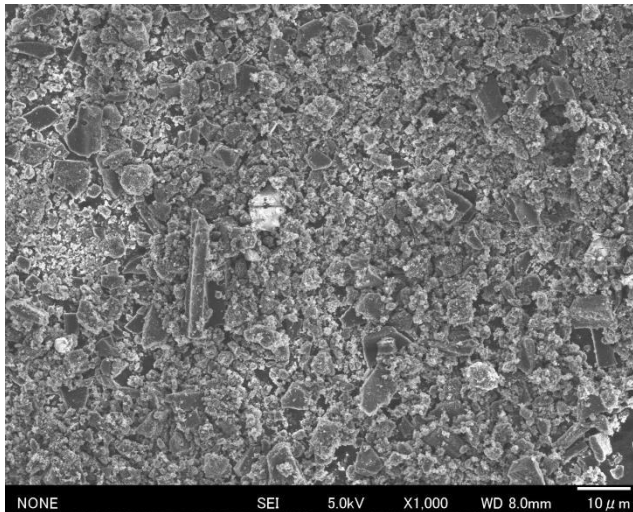
## CF-GSCs-2S ( 粉碎後 ) の試料

- ・ 多くのGSCsが分離して単独に存在することはなく、 $\mu$ 単位のブロックで存在。
- ・ 空気酸化 ( マッフル炉420°C、3~4時間 ) の条件をもっと緩やかな条件に変え、粉碎時間 ( 30分 ) を長くする必要あり。
- ・ シェル径が平均35nm ( 15-75nm)でWood-GSCsの平均60nmに比べて小さい。( 空気酸化では非晶炭素との燃焼差が小さいため分離しにくい )



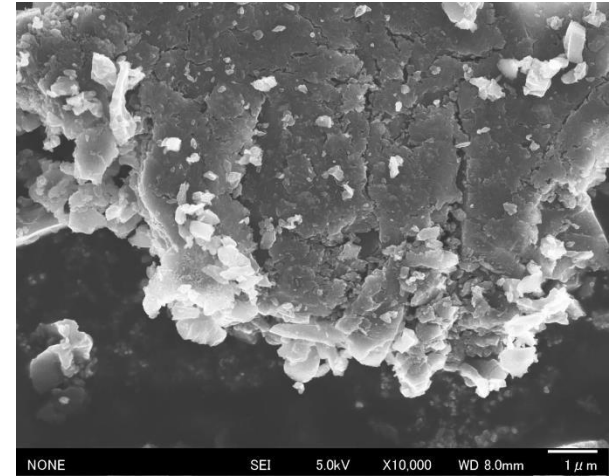
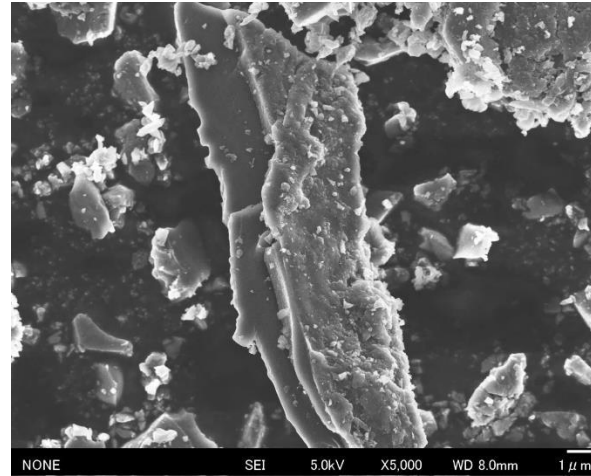
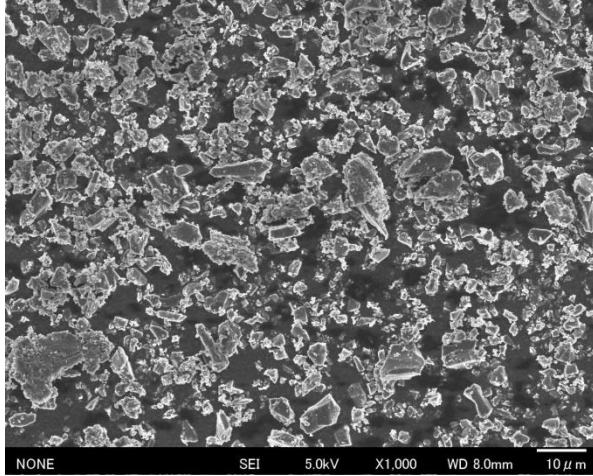
## CF-GSCs- L 2S ( 粉碎後 ) の試料

- ・ CF-GSCs-2S同様に多くのGSCsが、 $\mu$ 単位のブロックで存在している。
- ・ CF-GSCs-2S に比べて矢印のような $\text{SiO}_2$ とみられるチャージした物質が多く観測された。
- ・ CF-GSCs-2Sと異なり、シェル径が平均100nmの太くて長いGSCs、平均25nm以下の小さいGSCs、その中間の平均55nmのGSCsが混在し、木炭由来のWood-GSCsと同じ現象が起きていた。





# CF-無触媒850°C二段炭化後処理（酸洗浄、空気酸化、粉碎）試料のSEM画像



無触媒CF850°C二段炭化を酸洗浄、マッフル炉酸化、粉碎処理したところ、水に長期間分散し、体積抵抗率は7.9Ωcmと導電性が高く、300～800 Ωcmの850°C炭化木炭粉碎炭と大きな差があった。この試料をSEM観察したところ、CF-GSCs同様10μm以下のブロックに粉碎され、さらに拡大するとGSCsに近いサイズの微粒子が多数存在していることが分かった。XRDやTG解析からこれらは非晶炭素であるが、その特異なサイズの微粒子の存在が非晶炭素にしては高い導電性能と水中での長時間高分散性能を維持していると考えられる。

## 燃焼温度（TG）

（重量が半減する温度）

1S：355-635°C（510°C）

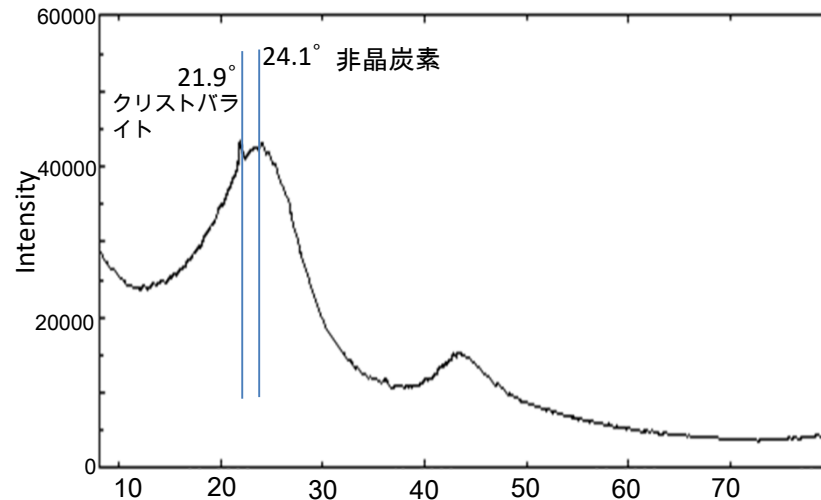
分布が広い

2S：394-542°C（520°C）

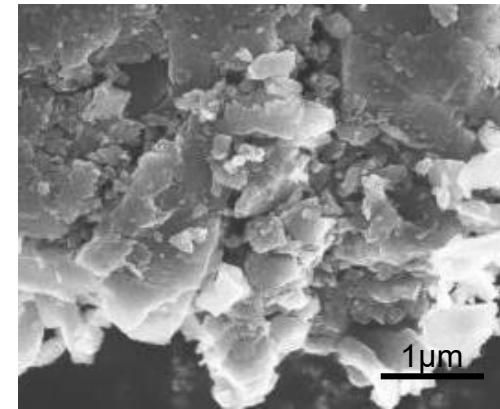
L2S：395-561°C（507°C）

無触媒850°C炭化：

341-424°C（388°C）



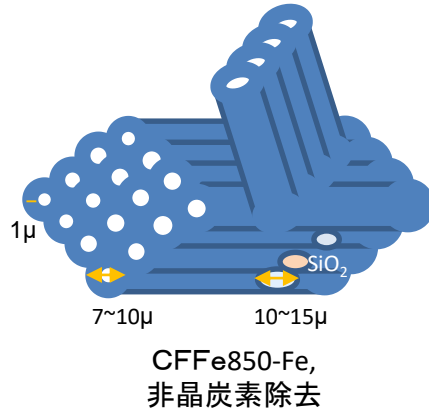
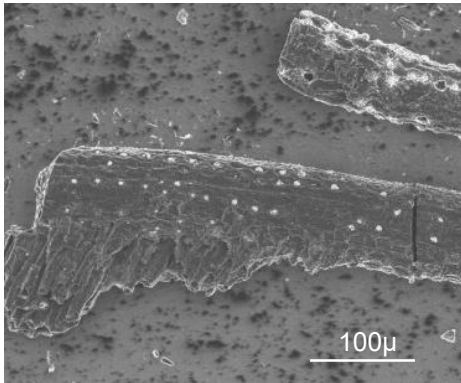
CF無触媒850°C後処理炭のXRDプロファイル



SEM画像拡大  
（ナノサイズの微粒子）

# 7. まとめ：CFからGSCsは生成する

- ① CF管状繊維の表面はリグニンでコートされて疎水性になっており、硝酸鉄水溶液に浸漬しても吸水されず、室温では内部まで浸透しない～吸水性の木粉と異なる。
- ② 繊維分岐点が10μ以上のホールになっており、そこにSiO<sub>2</sub>などの不純物が貯留している。高温炭化後はクリストバライトのような結晶物になり、シェル形成低下や導電性能低下に影響している
- ③ 炭化条件は850°C以上、Fe3%以上（とくに灰分が多い時は多めが良い）、2段炭化(2S)が望ましい。
- ④ CFが剛直で嵩高いため、大量生産には後添加二段炭化(L2S)が望ましいが、性能が2Sよりやや劣る。
- ⑤ 一段目の無触媒炭化を800°C前後まで上げるとL2Sでも性能が向上すると考えられ、今後要検討。
- ⑥ 木材由来GSCsよりシェル径が小さく、導電性能は若干劣るが、市販品DBを上回る。2Sはメソ孔が発達しており、吸着性能は木材由来より上回ると推定される。



CF-GSCs-2Sの見かけ密度  
80 g / 250cc = 0.32

参考 アセチレンブラック  
粉状 0.02~0.18  
粒状 ~0.25  
東海カーボンブラック  
粉状 0.1前後  
粒状 0.3~0.6

	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Vtotal (cm <sup>3</sup> /g)	Vmeso (cm <sup>3</sup> /g)	Vmicro (cm <sup>3</sup> /g)	体積抵抗率 (Ωcm)	シェルサイズ (nm)	GSCs収率 (%)
①CF-GSCs-2S	232	0.586	0.438	0.094	1.36	35	19.7
②CF-GSCs-L2S	374	0.430	0.311	0.155	2.02	100, 55, 25	23.4
③Wood-GSCs-2S	158	1.254	0.385	0.009	0.97	60	22.5
④ Wood-GSCs-L2S	254	0.481	0.373	0.141	1.00	85,35	19.4
DB (市販品)	-	-	-	-	1.44	-	-
KB (市販品)	-	-	-	-	1.02	-	-

} 昨年の木質炭化学会発表用に調製したカラマツ試料

# まとめ

ココファイバー(CF)から機能性炭素材料グラファイトシエルチェーン(GSCs)を製造するためには

- ・ Feとして3wt%含まれるように調製した硝酸鉄水溶液にCFを浸漬し、水分を除去後、窒素気流中10°C/分で500°Cまで昇温し、2時間保持した後室温まで急冷して取り出す。これらの嵩高い500°C炭化試料を手動粉碎して、改めて室温から窒素気流中10°C/分で850°Cまで昇温し、1時間保持した後室温まで急冷して取り出す。この試料を所定の酸洗浄、空気酸化、粉碎処理して得たGSCs(CF-GSCs-2S)が最も導電性能が高く、シエルの大きさが約35nmで比較的均一だった。
- ・ しかしCF原料は嵩高いため扱いにくい。そこで初めにCFを500°Cで炭化して減容化した試料をFeとして10wt%含まれるように調製した硝酸鉄水溶液に浸漬し、水分を除去後、窒素気流中10°C/分で850°Cまで昇温し、1時間保持した後室温まで急冷して取り出す。この試料を上記同様の酸洗浄、空気酸化、粉碎処理して得たGSCs(CF-GSCs-L2S)は前者より導電性能が若干低かった。**SEM観察の結果シエルの大きさが不均一で、平均して100nm, 55nm, 25nmのシエルが存在することが分かった。この傾向は木材原料でも同じで、シエルの不均一性が導電性能の低下に関係していると考えられる。さらにSiに関連した非導電性物質も散見された。**
- ・ 参考のためにFe触媒を添加しないCF850°C炭を酸洗浄、空気酸化、粉碎処理した。この試料の導電性能は、GSCsに劣るものの木材由来850°C炭に比べて高い導電性能を示し、水に長時間安定に分散した。**XRDやSEM観察の結果、比較的結晶化度の高い非晶炭素とSi由来の結晶が混在して効率よく粉碎され、ナノサイズの微粒子が観察された。**
- ・ **500°C炭化で生じたCFタールは炭素膜製造のために山口大学 喜多英敏特命教授に提供。**