18115

CFRP から回収した炭素繊維を利用した高機能性材料の開発
Development of Multi-functional Materials Using Carbon Fibers
Recycled from CFRP

研究代表者 Research leader: 山本 徹也 Tetsuya YAMAMOTO

名古屋大学大学院工学研究科 准教授

Graduate School of Engineering, Nagoya University, Associate Professor

E-mail: yamamoto.tetsuya@material.nagoya-u.ac.jp

抄 録

本研究では炭素繊維強化プラスチック (CFRP) から回収した炭素繊維 (RCF) とバガスを利用して、活性炭を作製し、その比表面積を測定して物性を評価した。

CFRP から臨界繊維長 700 μm 未満の RCF をカッターミルで回収した。バガスのセルロースの加水分解反応において、RCF 表面にはカルボキシル基とヒドロキシ基がセルロースの加水分解反応の触媒として機能すると考えられる官能基の量が存在した。RCF とバガスを複合化させる方法を、水中での超音波照射により実施した。硫酸を賦活剤としてバガスから活性炭を作製する工程で、セルロースを加水分解させることが微細孔の発達には不可欠であることがわかった。また、硫酸が高温領域でバガス中の分解除去されたセルロースの孔に含浸し、孔の鋳型として働くことで微細孔の発達に寄与していることがわかった。バガスの炭化が十分に起こる温度以上で熱処理を行う場合は、RCF を添加することで比表面積の増加が最大で 20% 見込めることが分かった。

ABSTRACT

In this study, activated carbon was prepared using bagasse and carbon fiber (RCF) recycled from carbon fiber reinforced plastic (CFRP), and its specific surface area was measured to evaluate its properties.

RCF with a critical fiber length of less than 700 μm was obtained from CFRP using a cutter mill. In the hydrolysis reaction of cellulose in bagasse, the amount of functional groups, such as the carboxyl group and hydroxyl group, on the RCF surface was enough to function as a catalyst for the hydrolysis reaction of cellulose. The fabrication method for composite of RCF and bagasse was performed by ultrasonic irradiation in water. Hydrolysis of cellulose in the process of activated carbon from bagasse using sulfuric acid as an activator proved to be essential for making micropores. It was also found that sulfuric acid impregnated the pores of cellulose decomposed and removed in bagasse at high temperature and contributed to making micropores by acting as a mold for the pores. It was found that the addition of RCF could increase the specific surface area by up to 20% when the heat treatment was performed at a temperature higher than the temperature at which bagasse was sufficiently carbonized.

研究背景と目的

材料の高機能化が進み、われわれの生活を豊かになる一方で、使い終わった材料の廃棄物処理について多くの問題があげられている。本研究では、サトウキビの搾りかすであるバガスと今後大量に廃棄されるであろう炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の有効利用（Yamamoto T. et al., 2017）について検討した。

サトウキビは熱帯から亜熱帯にかけて広い地域で栽培されており、年間発生量は世界中で2億8千万トンに及ぶ。サトウキビから砂糖を搾汁したりバイオエタノールを抽出したりした後には発生する茎や葉などの大量のバガスは世界中で大量に発生するが、その大部分が廃棄されているという現状である。この廃棄バガスが長期間放置された場合、自然発火する可能性があり問題となっている。

また現在、CFRPのリサイクル技術が求められている。CFRPの母材樹脂にはエポキシ系樹脂を主とした熱硬化性樹脂が使われているため、廃棄CFRPから新たなCFRPを再成型することは困難である。よって廃棄CFRPから炭素繊維のみを回収し、フィラーとして再利用する方法が一般的である。その手法には高温で樹脂のみを熱分解除去する熱分解法、化学分解法（化学的に樹脂を溶解させて炭素繊維を回収する方法）がある。どちらの手法においても重要となるのは、回収した炭素繊維が強化繊維として再利用できることである。廃棄CFRPから樹脂を取り除いて得られる炭素繊維の長さには限りがある。これはおよそ2～10 mと考えられる。仮に、これらから未使用の炭素繊維と同等の力学特性をもつ炭素繊維が回収できたとしても、この長さでは織物やプリプレグの生産に再利用することはできない。しかし、短繊維の再利用方法については、繊維長が25～50 mmあれば不織布に利用可能である。繊維長が10 mm以下であれば、ポリプロピレンやポリアミドとコンパウンドする射出成形用の強化材として利用できる。しかし、炭素繊維を強化材として用い

る際に、炭素繊維の強度が発現する繊維長（限界繊維長）を回収した炭素繊維が下回っている場合は、強化材としての再利用が難しい。この炭素繊維の限界繊維長は700 μm 程度であるが、強化材以外の再利用方法は検討中である。さらに、リサイクルを繰り返すと繊維長が短くなるという問題がある。以上の背景から本研究では、このような限界繊維長を下回る炭素繊維の再利用方法に焦点を当て、これとバガスを組み合わせた活性炭製造方法を検討した。

研究方法

リサイクル炭素繊維（RCF）を応用してバガスを原料とした高比表面積の活性炭の作製を目指した。この時、RCFの効果について述べる前に、先にどのようにして微細孔の発達した活性炭を作製するかについて述べる。原料内部にnmオーダーの微細孔を生成する反応や操作を賦活と言い、この微細孔の生成により内部比表面積が増大して炭素材料に吸着能力を付与することができる。本研究では、この賦活剤として硫酸を使用した。硫酸は原料バガス中のセルロースの加水分解反応の触媒として働く。セルロースを取り除いて発生した孔が微細孔に応用できると考えられる。植物を原料として活性炭を製造する場合、一般的には植物に含まれる揮発成分が放出された箇所や植物が元々持っていた導管や繊維質などの骨格構造が残り、その箇所を基にして活性炭が多孔質になる。バガスは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの天然高分子で構成されるリグノセルロース系バイオマスである。バイオエタノールの原料となるセルロースを回収する手法を糖化という。なかでも酸糖化法は、硫酸や塩酸などの酸を触媒として作用させ、リグノセルロース中の糖類を加水分解する方法である。本研究では、エタノール製造と関連付けるため、酸糖化法により発生する残渣（硫酸リグニン）を活性炭の前駆体とした。植物系原料に微細孔を形成するためには、植物中のセルロースを酸糖化法により分解する

必要がある。このとき、セルロースの加水分解反応をより効率良く進行させることができれば、より吸着性能の高い活性炭が得られると考えられる。硝酸溶液下で行うセルロース試料の加水分解反応の効率化に関する既往の研究で、サリチル酸系触媒を加えるとセルロースがグルコースに転換した割合が上昇すると報告されている。また、他研究では、表面にカルボキシル基 (R-COOH) とフェノール性ヒドロキシ基 (Ar-OH) を併せ持った活性炭を固体触媒として利用するとセルロースの加水分解率が上昇したと報告されている。以上の研究から、カルボキシル基とフェノール性ヒドロキシ基が、セルロース加水分解反応の触媒として働いていることが考えられる。

炭素繊維の表面には含酸素官能基が存在する。製造工程で炭素繊維表面にヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、ケトン基 ($=\text{CO}$) などの含酸素官能基を導入する表面酸化処理が行われている。これらはエポキシ樹脂と化学結合するので、炭素繊維-樹脂界面の接着性の向上を目的としている。RCFの利用法として、炭素繊維表面に存在するこれらの含酸素官能基を、バガス中のセルロース加水分解反応の触媒として用いることを検討した。本研究で活性炭の原料となるバガスは、株式会社沖縄黒糖のバガスを使用した。バガス繊維のサイズ範囲は小さいもので繊維長 10 mm 未満、繊維幅 1 ~ 3 mm、大きなもので繊維長 50 mm 以上、幅 10 mm 以上であった (図 1)。活性炭の製造に使用する電気管状炉のサイズより、バガスをさらに細かく粉砕する必要がある。家庭用ジューサーを用いて粉砕を行った。図 1 に粉砕したバガス繊維を示す。その繊維長は 10 mm 以下、繊維幅は 1 ~ 2 mm 程度の均一なバガス繊維が得られたことがわかる。このバガス繊維から活性炭を製造した。

本研究で対象とする RCF を、その繊維長が臨界繊維長 (700 μm) 未満のものとすると決定した。このような粉体を製造する方法として、最も簡便な方法は粉砕である。そのため、せん

だん力を利用した中碎機である連続式カッターミル (IKA, MF10 ベーシック) を用いて CFRP の粉砕を行った。100 メッシュの金網を通過した粉砕物を RCF とした。回収した RCF の繊維長分布をデジタルミクロスコープ (KH-8700, 株式会社 HiROX) を用いて測定し、100 μm ごとの割合を算出した (図 2)。RCF 表面の樹脂は走査型電子顕微鏡 FE-SEM (SM-7500F, 日本電子) により観察した。CFRP 及び RCF の重量減少を示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA) (STA7200, 株式会社 日立ハイテクサイエンス) を用いて、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 700 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させた時のそれぞれの重量減少量を測定し、カッターミルで除去できた樹脂量を算出した。その結果、カッターミルによって CFRP に含まれる樹脂の 41% を除去することができた。

Fig. 1 Photos of bagasse (a) before and (b) after the pulverization.

Fig. 2 Size distribution of RCF recycled from CFRP.

Fig. 3 SEM image of composite of RCF and bagasse.

RCFを触媒として利用する場合、RCFとバガスの接触性が重要であると考えられる。本研究で用いたRCFは、その繊維長が700 μm 未満のものとしており、接触性の向上にもなる。さらに、接触性の向上を図るために、RCFとバガスを以下の方法で複合化させた。内容量100 mlのスクリー管を用い、バガス繊維とRCF、水を投入し、超音波洗浄機(US-5KS, 株式会社エスエヌデイ)を用いて、15分間超音波照射して、バガスとRCFの複合体を得た(図3)。

研究 成 果

セルロースを加水分解する酸処理(150°Cで24 h保持する工程)が細孔特性に与える影響を検討した。このとき、酸処理の有無による影響のみを調べる、前駆体のRCF含有量を0 wt%とした。process (A)ではバガス中のセルロースを加水分解させるため150°Cで24 h保持する工程が存在、process (B)では150°Cで保持することなく、炭化・賦活温度 T まで加熱した。温度 T を300, 400, 500°C, 昇温速度を5°C/minとした。また、加えた硫酸濃度は10%とした。process (A)では炭化・賦活温度 T を500°C, 昇温速度を5°C/min, process (C)では炭化・賦活温度 T を600, 700, 800, 900, 1000°C, 昇温速度を10°C/minとした。作製した活性炭の細孔面積及び細孔分布は、77 Kにおける窒

Fig. 4 Comparison activated carbon through process (A) with activated carbon through process (B) at each temperature, T .

素吸着及び吸着等温線から求めた。等温線は比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-mini II, MicrotracBEL Corp.)を用いて測定した。測定前の前処理として、真空加熱前処理装置(BELSORP-vac II, MicrotracBEL Corp.)を用いて、573 K, 真空下(10 Pa未満)で脱気を2~3時間行った。

いずれの炭化・賦活温度の場合でも、比表面積はprocess (A)で作製した活性炭の方がprocess (B)で作製した活性炭よりも大きくなった(図4)。よって、酸でセルロースを加水分解する操作がマイクロ孔の発達に寄与していると考えられる。バガスから除去されたセルロースが元々存在した孔がある方が、マイクロ孔が発達すると思われる。マイクロ孔の径は2 nm未満であり、セルロースの孔がそのまま細孔になるとは考えにくい。酸処理のみを行ったサンプルのBET比表面積は0.759 m^2/g であった。よって、セルロース由来の孔がその状態のままマイクロ孔になるのではなく、酸処理後に行う炭化・賦活処理によって微細孔が発達すると思われる。

process (A)は酸処理を行い、その状態のまま炭化・賦活処理を行って、洗浄、乾燥して活性炭を得るプロセスであるのに対して、process

(C) は酸処理を行った後、洗浄、乾燥させたものを炭化・賦活処理して活性炭を得るプロセスである。process (C) において 600, 700, 800°C で炭化・賦活処理を行った活性炭では吸着がほとんど見られなかった。900, 1000°C ではやや吸着が見られた。一般的に、 T が高くなるほど比表面積が増大する。ある温度を超えると比表面積は増加しなくなり、逆に低下する。process (C) の場合では、800°C までの温度ではミクロ孔が発達せず、900°C 以上の温度でミクロ孔が形成されると推察される。process (A) で 500°C で炭化・賦活処理を行った活性炭の比表面積は $414.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、process (C) で作製した活性炭で一番大きな比表面積は $126.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。process (A) と (C) の違いは、高温領域での硫酸の存在である。process (C) では酸処理後に洗浄を行うことで硫酸を除去しているのに対して、process (A) では酸処理後に洗浄を行わず、その状態のまま昇温させているため、高温領域で硫酸が存在する。よって、硫酸が熱処理中に粒子内部に残っていることでミクロ孔の鑄型として働いていると考えられる。この作用は塩化亜鉛やリン酸では明らかになっており、硫酸についても同様の作用をもつことが予測される。process (A) が活性炭の作製に適したプロセスであると言える。

本研究では、リグノセルロースから活性炭を作製する工程で、RCF がバガス炭の細孔特性に与える影響が重要である。よって、RCF を加えて作製した活性炭の比表面積の評価は S_b を比較し、RCF が細孔特性に与える影響について考察した。

process (A) で T を 300, 500, 700°C で作製した活性炭の BET 比表面積 S_b を図 5 に示した。活性炭の吸着等温線から、いずれの活性炭もミクロ孔を有した活性炭であることが示唆された。500°C 及び 700°C で作製した活性炭ではヒステリシスがほとんど見られなかったのに対して、300°C で作製した活性炭ではヒステリシスが見られた。これより、300°C で作製した活性炭の方が 500°C 及び 700°C で作製した活性炭

Fig. 5 Influence of the concentration of RCF on specific surface area of the activated carbon.

よりもメソ孔容積が大きいと考えられる。低压部分での吸着量を見ると、300°C で作製した活性炭に比べて 500°C 及び 700°C で作製した活性炭の方が明らかに大きな吸着量を示した。これより、ミクロ孔容積は 300°C で作製した活性炭よりも 500°C 及び 700°C で作製した活性炭の方が大きいと考えられる。 T が大きくなれば比表面積が増大し、ある温度を超えると一定になるか、あるいは減少し始める。よって、RCF = 0 wt% 時での比表面積が熱処理温度の上昇とともに大きくなっている現象は理解できる。バガスを構成する主要成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。それぞれの熱分解温度の範囲はヘミセルロースが 200 ~ 300°C、セルロースが 240 ~ 400°C、リグニンが 280 ~ 900°C の範囲である。RCF が 0 wt% 時、300°C で熱処理を行った活性炭と 500°C で作製した活性炭では比表面積に大きな差が生じた。これはセルロースの熱分解が起きることで 500°C で作製した活性炭の比表面積が大きくなったと考えられる。RCF 量が作製した活性炭の比表面積に与える影響をバガスの炭化が十分に起こる $T = 500^\circ\text{C}$ の活性炭の比表面積の結果をもとに考察した。

次に、十分に炭化が起こる温度よりも低い

$T=300^{\circ}\text{C}$ で作製した活性炭と十分に炭化が起こる温度よりも高い $T=700^{\circ}\text{C}$ で作製した活性炭の結果から、それぞれの場合で RCF 量が比表面積に与える影響について考察した。炭化が十分に起こる $T=500^{\circ}\text{C}$ の場合、RCF 含有量の増加とともに比表面積 S_b が増加していく傾向が得られた。これより、RCF の添加がバガス炭の比表面積の増加に有効であると考えられる。RCF がバガス中のセルロースの加水分解を促進させる触媒として機能したためと考えられる。一方、 $T=700^{\circ}\text{C}$ の時、RCF 量が 5 wt% 時では一時的に比表面積が減少したが、10 wt%、15 wt% 時では 0 wt% 時よりも比表面積が増加した結果となった。 T の上昇に伴い比表面積が増加していき、ある所定の温度を超えると比表面積の増加が緩やかになり、やがて減少し始める傾向は以下のように説明される。炭化が十分に起こる温度以上での熱処理により、活性炭粒子全体に熱収縮が起きる。これにより活性炭中の細孔は押しつぶされて小さくなる。 T を高くするにつれて比表面積が増大傾向にある間は、この現象が起きて細孔が小さくなることで比表面積が増大する。また、それにより吸着能も上昇する。比表面積の増加傾向が緩やかになり、減少し始める温度領域での熱処理では、熱収縮による細孔の収縮の程度が大きくなり、細孔が完全に潰れてしまうことで比表面積の減少が始まる。 $T=500^{\circ}\text{C}$ よりも $T=700^{\circ}\text{C}$ の方が比表面積 S_b は RCF が 5 wt% 時以外では小さくなっているため、 $T=700^{\circ}\text{C}$ はまだ比表面積が増加傾向にある温度領域であると考えられる。炭化が十分に起こる温度より高い温度で熱処理を行っても、この温度領域内であれば RCF を添加することで比表面積の増大が見込める。RCF を添加することでバガス中のセルロースの加水分解が促進されるため、セルロースの孔が多くなる。この孔自体の大きさはマイクロフィブリルの大きさを考えるとマイクロ孔よりも大きいと考えられるが、熱収縮によってマイクロ孔相

当のサイズとなり、 $T=700^{\circ}\text{C}$ の方が $T=500^{\circ}\text{C}$ よりも比表面積の大きな活性炭を得られたと考えられる。

$T=300^{\circ}\text{C}$ の時、RCF 含有量が 5 wt% になると比表面積が増加したが、10 wt% になると減少し、15 wt% 時には 0 wt% 時よりも下回った。マイクロ孔の発達に欠かせないと考えられるセルロースの熱分解除去は、セルロースの熱分解開始温度である $T=300^{\circ}\text{C}$ の場合、その熱分解はほとんど起きないと考えられる。酸処理によりセルロースを加水分解し、重合度を低下させることで、熱分解が可能になると考えられるので、RCF 量が 10 wt% 以上でセルロースの加水分解反応の触媒として作用するならば、5 wt% 時では 0 wt% 時とセルロースの重合度は変わらず、10 wt% では重合度が低下し始め、15 wt% の時は 10 wt% の時よりも重合度が低下していると考えられる。RCF が 5 wt%、10 wt% の時は、比表面積に大きく寄与するマイクロ孔に相当するサイズのマイクロフィブリルが熱分解除去され、その孔がそのまま活性炭のマイクロ孔となり、10 wt% 時に比べて比表面積が増大したと考えられる。10 wt% 時では、5 wt% 時よりもセルロースの重合度を低下させて、除去されるマイクロフィブリルの大きさが 5 wt% 時に比べてやや大きくなり、比表面積が小さくなった。RCF が 15 wt% の時は、10 wt% 時に比べてセルロースの重合度が小さくなり、熱分解除去されたマイクロフィブリルが多く、その孔がメソ孔相当のサイズであったため、マイクロ孔ではなくメソ孔の発達が進み、0 wt% 時に比べて大きく比表面積が小さくなったと考えられる。

参考文献

- Yamamoto T., Makino Y., Uematsu K., Improved mechanical properties of PMMA composites: dispersion, diffusion and surface adhesion of recycled carbon fiber fillers from CFRP with adsorbed particulate PMMA, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2774-2778. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.08.003>