ベンゼンの気相熱分解による炭素繊維の生成[†]

松本正文・橋本敏清・村田勝英

三井造船(株) 千葉研究所^{††}

後藤繁雄

名古屋大学工学部 化学工学科^{†††}

ベンゼンを原料に気相熱分解法で炭素繊維を製造し、その生成収率、形態に及ぼす反応温度、触媒添加量などの影響を調べ、炭素繊維生成過程について検討した。形態や結晶性はSEM, TEMおよびX線回折で評価した。繊維形態は $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 径、アスペクト比 $100\sim 1000$ のストレートで微細な中空構造のウイスキーであった。水素過剰の反応系では繊維生成収率は原料分圧の1乗に比例して増加した。また、 1050°C から温度の上昇とともに急激に増加し、反応温度が大きく影響を及ぼした。炭素繊維生成反応は成長核粒子の触媒作用および熱分解炭素の沈着積層で成長する繊維生成反応と副生成物生成反応とで構成した1次の逐次並列反応モデルで説明できる。繊維生成反応は成長核粒子の触媒作用によって促進され、熱分解炭素の沈着積層による繊維径方向の成長で炭素繊維は太くなった。

緒 言

炭化水素ガスや一酸化炭素を高温、触媒存在下で熱分解すると微細な繊維状炭素や薄片状炭素が生成する気相からの接触炭素化は気相反応における炭素析出トラブルの問題として検討されてきた^{7,15)}。金属上への炭素生成は鉄、コバルト、ニッケルなどⅧ族遷移元素とそれらの合金が高い活性を示す^{4,18)}事が知られているが、最近ではその触媒作用により積極的に繊維状炭素を生成させ機能性炭素材⁸⁾を開発する研究が盛んになってきている。また、繊維成長が気相で行われているので、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCFと略記)と呼ばれている。

気相熱分解法による炭素繊維の生成方法にはシーディング法と気相法があるが、遠藤ら⁹⁾は鉄有機化合物を触媒とし流動床シード方式でセメントイトを成長核とする繊維状炭素の生成を確認した。最近、生成反応について速度論的研究がなされ、反応機構の考察も行われている^{2,3,12,20)}。しかし、連続の大量生産プロセスを想定した気相法での研究は少ない。そこで塔型反応器を用いて気相法によりベンゼンを炭素源とする炭素繊維を製造し、生成収率、形態に及ぼす反応温度、触媒添加量、原料分圧

および水素分圧の影響を調べ、炭素繊維生成過程について検討した。

1. 実験装置および方法

Fig. 1に炭素繊維の製造に用いた実験装置を示す。反応管(1)は内径60mm、長さ1000mmの透明石英ガラス管で、垂直に設置し外部から電気炉(3)で加熱する直立円筒状の塔型装置である。原料はベンゼン(特級、和光純薬製)にフェロセン(特級、関東化学製)およびチオフェン(特級、和光純薬製)を添加したものをを用い、マイクロフィーダー(8)で気化器(9)へ供給して蒸気とし、水素ガスに同伴させて反応管(1)に導入した。さらに、水素ガスのみも反応管の上部から送入し、原料の逆流を防いだ。フェロセンはベンゼン1mlに対して0.05gを基準に0.0125~0.075gの範囲で、チオフェンは硫黄と鉄の原子比で0.348になるように添加した。反応は $900\sim 1150^\circ\text{C}$ の温度、常圧、水素雰囲気下(水素分圧依存性を調べる実験ではアルゴンガスで希釈)、ガス流量は $33.8\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ を基準に $31.2\sim 59.4\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ の範囲で行った。本反応で得られる生成物として炭素繊維、固形分、タールおよびガスに分別した。炭素繊維は水素ガスをキャリアにして反応器の底部(4)およびフィルター(5)で回収した。排ガス分析はガスクロマトグラフを用いて、水素、 C_1 成分についてはTCD(MS-13X, 2m) $\text{C}_2\sim \text{C}_4$ 成分についてはFID(ガスクロパック 54, 2m)にて測定し

[†] 1989年9月2日受理

^{††} 〒290 市原市八幡海岸通1

^{†††} 〒464-01 名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1. Quartz tube reactor	7. Flow meter
2. Pre-heater	8. Microfeeder
3. Main heater	9. Evaporator
4. Collection tank	10. Heater
5. Filter	11. Line heater
6. Sealed pot	

た。C₅以上の重質分については排ガスラインに設置したシールポットにドライアイスを入れて回収すると、全体物質収支で91~95%の精度を得た。ここでは、ガス中のC₅以上の成分は未反応分とした。その他、硫化水素は酢酸亜鉛溶液に吸収させヨウ素滴定法にて求めた。また、炭素繊維や反応管、配管内に付着した黒褐色液状生成物をテトラヒドロフランを溶媒としてソックスレー抽出で分別秤量し、タール分とした。固形分は主として反応管内壁に付着した薄片状熱分解炭素であるが、まず実験前の反応管の重量を測定しておき、実験後、反応管内に残った炭素繊維やタールを取除いた反応管の重量から実験前後の重量差を求めて固形分とした。また、回収槽にも存在する場合は他の生成物と仕分けして秤量後、合算した。解析にあたって、反応量は供給原料の重量に対する生成物重量で表わし、供給原料重量はマイクロフィーダーで設定した供給容量に対してあらかじめ測定しておいた原料の比重(0.893)を用いて計算した。また、生成物の全重量と未反応成分の重量の合計を生成物収率分布の計算基準とした。得られた炭素繊維の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。繊維先端に存在する粒子の同定および繊維の内部構造は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて調べた。また、結晶性についてはSi粉末を内部標準としてCuK α 線を用いたX線回折で炭素層間距離 d_{002} 、結晶サイズ L_c を求めて評価した。

Fig. 2 Scanning electron micrograph of carbon whisker

2. 結果と考察

2.1 反応生成物について

反応温度1150℃、原料分圧12.3kPaの反応条件の場合、原料の83.2wt%が炭素繊維、分解ガス、薄片状分解炭素およびタールに転化し、そのうち炭素繊維は68.8wt%と高い収率を得た。分解ガスの主成分は水素、メタンでそれぞれ4.4、3.4wt%であった。その他エタン、エチレン、*n*-ブタンおよび含硫黄機化合物のチオフェンを添加するため硫化水素の4成分が検出された。また、固形副生成物として煤等の粒状熱分解炭素の生成は認められなかった。Fig. 2は得られた炭素繊維のSEM写真である。炭素繊維は直径が0.1~0.5 μ m、アスペクト比(長さ/太さ)が100~1000のストレートで微細なウイスキー状の形態をしている。物性をTable 1に示す。Fig. 3は同試料の繊維先端部のTEM写真である。繊維先端には直径6nmの粒子を包含し、繊維軸方向に中空構造をしている。このような中空構造はBakerら^{4,5)}のフィラメント状炭素にも存在するが、その形成には炭素繊維の成長核となる粒子の触媒作用、特に粒子への炭素の溶解と析出^{4,5)}、粒子と炭素の反応による炭化物の生成とその分解による炭素析出¹⁾および粒子表面への炭素析出とその表面拡散¹⁴⁾の繊維生成機構や中空構造が熱力学的に安定である¹⁹⁾ことから形成されるものと考えられる。先端粒子の組成をエネルギー分散型X線分析で測定した結果、鉄、シリコンが同定された。また、粒子によっては鉄のみ、鉄とシリコンの両方が検出される場合があり、粒子の組成はそれぞれ異なっていた。鉄は添加物のフェロセンの分解生成に由来し、シリコンは反応管に用いた石英ガラス管に含有するシリコン分が脱離したものであろう。しかし反応管の重量減少はほとんどなく、全体的に見て粒子の主成分は鉄と考えられるが定量までにはいたらなかった。繊維形成核として鉄⁹⁾またはシリコン⁶⁾を組成とする粒子が金属状態やその炭化物となって繊維形成に良好に機能するとされ、本反応系の場合も同様な機構によ

Table 1 Characteristics of carbon whisker

diameter	0.1~0.5 μm
aspect ratio	100~1000
carbon content	99 %
density	2.1
X-ray powder diffraction data	
d_{002}	0.347 nm
Lc	4.82 nm

Fig. 3 Typical transmission electron micrograph of a pointed head of carbon whisker. (1)Hollow core, (2) Catalytic particle

って炭素繊維が形成されているものと考えられる。

得られた炭素繊維のX線回折において測定した回折チャートはブロードなピークを持つ(002)回折線以外は得られなかった。回折線から求めた炭素層間距離 d_{002} は 0.347 nm, 結晶サイズ Lc は 4.82 nm で黒鉛単結晶に比べて結晶性は充分発達していないが, 2900 $^{\circ}\text{C}$ まで焼成することにより黒鉛結晶に匹敵する結晶性が得られる。Fig. 4 は Fig. 3 に対応した炭素繊維の中央部から周辺にかけてのTEM写真である。中空部近傍(A部)は層面の配向が良好であるが、側面部(B部)にいくにつれて層面の配向が乱れて乱層構造になっている。A部は成長核粒子の触媒作用により炭素網面の生成を促して良好な配向が形成したもの、B部は熱分解炭素が沈着積層したもの¹⁰⁾である。特に、原料分圧を6kPaから12.3kPaに増加すると繊維径が0.1~0.5 μm から0.7~1.0 μm に太くなる事をSEM写真から確認した。その結果、熱分解炭素の生成の進行、繊維上への沈着積層反応は原料分圧に大きく影響を受けている事がわかる。

2.2 原料分圧の影響

Fig. 5 に炭素繊維の収率と原料分圧との関係を示す。

反応温度 1100~1150 $^{\circ}\text{C}$, 原料分圧 3~13 kPa の範囲では原料分圧の1乗に比例して増加する。Fig. 6 に反応温度 1150 $^{\circ}\text{C}$ の生成物収率分布を示すが、低分圧側で未反応

Fig. 4 Typical transmission electron micrograph of the side of carbon whisker

Fig. 5 Relationships between carbon whisker yield and partial pressure of raw material. C_{cat} : 50 kg/ m^3 , S/Fe : 0.348

Fig. 6 Effect of partial pressure of raw material on product yield at 1150 $^{\circ}\text{C}$. C_{cat} : 50 kg/ m^3 , S/Fe : 0.348, W: Carbon whisker, S: Solid, T: Tar, G: Gas, B: Unreacted material

のベンゼンが多くなり、タール、ガスの各収率が増加している。

本実験では、触媒は原料のベンゼンに比例して導入した。したがって、原料分圧の変化に伴い触媒濃度も同時に変化している。しかし、後で示す Fig. 8 で明らかなよ

Fig. 7 Effect of partial pressure of hydrogen on product yield at 1150°C. C_{cat} : 50 kg/m³, S/Fe : 0.348, W: Carbon whisker, S: Solid, T: Tar, G: Gas, B: Unreacted material, M: Mixture of carbon whisker and sort

うにその影響は少ない。

2.3 水素分圧の影響

Fig. 7 に水素分圧を 72 から 95 kPa に変化させた場合の生成物収率分布を示す。炭素繊維の収率は水素分圧が 83 kPa 以上ではほとんど差はなかった。これは水素過剰による繊維生成の弊害も特に、認められない。しかし、72 kPa まで低下すると炭素繊維に煤状粒子が混在した。これらの事から反応系に存在する水素は繊維形成に明らかに影響を及ぼす。これは水素が共存する場合、鉄などの金属上で炭化水素の脱水素反応の加速^{13, 16)}、溶解水素による炭素原子の金属内部への拡散の促進、金属表面の活性点に付着した炭素の除去、成長の抑制¹⁷⁾などの諸効果があるためである。

2.4 反応生成物収率分布について

反応温度と触媒添加量を操作因子として生成物を炭素繊維、薄片状熱分解炭素の固形分、タールおよびガスの 4 種類に分別してその生成物収率分布図を作成した。そのうち炭素繊維と固形分について Fig. 8, 9 に示す。Fig. 8 から、次の事が分かる。①炭素繊維の生成は反応温度に大きく影響を受ける。特に反応温度が 1050°C 以上になると温度の上昇とともに急激に増加する。これは成長核粒子上での脱水素熱分解、炭素析出反応が温度によって促進されたからである。②1050°C 以下では炭素繊維の収率に対して触媒の影響はほとんど無いが、1050°C 以上では炭素繊維の生成は最適触媒量が存在し反応温度が高くなる程、顕著になる。ところで、回収した生成物の内、粒状炭素について SEM、鉄の X 線マッピング像より鉄粒子の凝集が確認されたが、触媒量が多いと繊維の形成が阻害され粒状炭素が出来やすいのは粒子同士の凝

Fig. 8 Map on yield of carbon whisker. P_B : 6.0 kPa, P_H : 95 kPa, S/Fe : 0.348, H_2 : 33.8×10^{-6} m³/s

Fig. 9 Map on yield of solid.
 P_B : 6.0 kPa, P_H : 95 kPa, S/Fe : 0.348,
 H_2 : 33.8×10^{-6} m³/s

集が発生することによって繊維成長核として機能する粒子径を維持されなくなるためと考えられる。Fig. 9 から明らかなように、③固形分には触媒量の如何にかかわらず反応温度に対して最大値がある。その最大値は触媒量が増加すると低温側に移行する。固形分は主に管内壁へ付着した薄片状熱分解炭素であるが触媒量が増加すると粒子の管内壁への付着、粒子同士の凝集が進行し、それにつれて熱分解炭素の析出が促進されたため低温側に移行したものであり、低触媒量では系内を浮遊する粒子の触媒作用が低減するため高温領域になってから、直接的に壁面への炭素析出が行われ始めたためと考えられる。

Fig.10 Model of carbon formation

図には示さないが、④ タールは固形分と同様に反応温度に対して最大値がある。その最大値は触媒量の増加とともに高温側に移行する。これは固形分と逆の傾向である。なお、タールは以下の理由で炭素繊維と固形分のソースと考えられる。無置環芳香族化合物であるベンゼンは、700℃以上で気相熱分解すると、フェニルラジカルを中間体としてビフェニル、トリフェニル、ポリフェニル、トリフェレンや水素が生成するが、本反応のように高温領域ではさらに、芳香族多核ラジカルが生成、炭素化が進み、熱分解炭素として繊維上に積層するものと考えられる。また、固形分は主として管壁への熱分解炭素であるが、前述のベンゼンからの気相炭素化を考慮すると、タールから生成した熱分解炭素の析出場所により炭素繊維の一部になるか、固形分になるかに分かれたものと考えられる。

2.5 反応解析

上述の反応生成物収率分布図の傾向からFig.10に示す反応モデルを設定した。反応モデルの出発物質はベンゼンおよび触媒のフェロセン、チオフェンである。なお、触媒中の炭素、水素分はベンゼン中のそれらに対して1～4%と少量であるが、生成物の生成に寄与するものとした。収率値の中には触媒由来の炭素、水素分も含む。Fig.5～7の結果より原料のベンゼン中の触媒濃度が一定であり、水素過剰雰囲気気圧の条件では炭素繊維の収率は原料分圧のほぼ1乗に比例し水素分圧には無関係とみなせる。そこで、炭素繊維、タール、ガス、固形分および未反応物の収率を原料の供給重量を基準に重量比で求め、それぞれ Y_W 、 Y_T 、 Y_G 、 Y_S 、 Y_B と表わし、各成分の生成が1次不可逆反応によるものとし、次式で表わす。

$$dY_W/dt = k_1 \cdot Y_B + k_5 \cdot Y_T \quad (1)$$

$$dY_T/dt = k_2 \cdot Y_B - (k_4 + k_5) \cdot Y_T \quad (2)$$

$$dY_G/dt = k_3 \cdot Y_B \quad (3)$$

$$dY_S/dt = k_4 \cdot Y_T \quad (4)$$

$$dY_B/dt = -(k_1 + k_2 + k_3) \cdot Y_B \quad (5)$$

初期条件は以下のである。

$$t = 0, Y_B = 1, Y_W = Y_T = Y_G = Y_S = 0 \quad (6)$$

Fig.11 Comparison between calculated and experimental results for product yield as a function of space time

Eqs.(1)～(6)を使って解析解を得ることができる。

$$Y_B = \exp\{-(k_1 + k_2 + k_3)t\} \quad (7)$$

$$Y_T = \{k_2 / (k_4 + k_5 - k_1 - k_2 - k_3)\} (Y_B - Y_D) \quad (8)$$

$$Y_G = \{k_3 / (k_1 + k_2 + k_3)\} (1 - Y_B) \quad (9)$$

$$Y_S = \{k_4 k_2 / (k_4 + k_5 - k_1 - k_2 - k_3)\} \{ (1 - Y_B) / (k_1 + k_2 + k_3) - (1 - Y_D) / (k_4 + k_5) \} \quad (10)$$

$$Y_W = \{k_1 / (k_1 + k_2 + k_3)\} (1 - Y_B) + (k_5 / k_4) Y_S \quad (11)$$

ここで、 Y_D は次式で表わされる。

$$Y_D = \exp\{-(k_4 + k_5)t\} \quad (12)$$

Eqs.(7)～(12)を用いて得た計算値と実測値が一致するように速度定数、 $k_1 \sim k_5$ を決定した。反応温度1125℃の結果をFig.11に示す。縦軸の生成物収率値は重量%換算で表示した。炭素繊維以外の生成物の収率値はかなり低いレベルで推移しているが、推移傾向としてタールから固形分への逐次反応は2.4項で考察した理由からも推察される。1100および1150℃に対してもほぼ同様の結果が得られ、この反応モデルで説明できると思われる。求めた反応速度定数のアレニウスプロットをFig.12に、また各反応の活性化エネルギーおよび頻度因子をTable 2に示す。これより、繊維生成反応において粒子の触媒作用によって直接的に繊維を形成する反応がタール経由の繊維上への熱分解沈着、積層反応に優先していることを示している。ベンゼンから直接、繊維を生成する反応の活性化エネルギーは163kJ/molで、一酸化炭素や $C_1 \sim C_3$ 炭化水素ガスのニッケル上への析出の場合の71～133kJ/mol²⁰⁾に比べて高い値を示した。一般にコーキング反応は炭化水素の重縮合、環化反応であるが重質油のコーキング反応の活性化エネルギー値115～275kJ/mol¹¹⁾の範囲に入っている。

Fig.12 Arrhenius plots of rate constants

結 言

気相法により炭素繊維の生成実験を行い、以下の結果を得た。

1) 反応温度 1150℃, 原料分圧 12.3kPa の反応条件下で炭素繊維生成収率が 68.8% と高い値を示した。繊維形態は直径 0.1~0.5 μm, アスペクト比 100~1000 のストレートなウイスキー状である。

2) 炭素繊維生成収率は原料分圧の 1 乗に比例して増加する。

3) 水素は粒状熱分解炭素の生成を抑制する効果がある。

4) 生成物収率分布図から各生成物の動向を把握した。特に炭素繊維生成収率は反応温度 1050~1150℃ の範囲で温度上昇とともに急激に増加する。

5) 炭素繊維生成反応は 1 次の逐次並列反応モデルで説明され、主として成長核粒子の触媒作用により直接的に繊維を形成する反応が優先される。

[謝 辞] 電子顕微鏡写真撮影にあたっては工業技術院公害資源研究所石炭部炭素材料研究室 白石稔室長にお世話になった。ここに謝意を表する。

Nomenclature

C_{cat} = content of ferrocene in benzene [kg·m⁻³]
 k = reaction rate constant of first order [s⁻¹]
 P_B = partial pressure of benzene [kPa]

Table 2 Activation energy and frequency factor

	E [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
k_1 , Benzene → Whisker	163	8.75×10^4
k_2 , Benzene → Tar	151	1.23×10^4
k_3 , Benzene → Gas	91.6	37.1
k_4 , Tar → Solid	133	3.21×10^4
k_5 , Tar → Whisker	141	1.24×10^4

P_H = partial pressure of hydrogen [kPa]

S/Fe = atomic ratio of sulfur to iron [-]

t = time [s]

Y = product yield [-]

Literature cited

- 1) Akamatsu, H. and K.Sato: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 127 (1949)
- 2) Audier, M., M.Coulon and L.Bonnetain: *Carbon*, **21**, 105 (1983)
- 3) Audier, M. and M. Coulon: *ibid.*, **23**, 317 (1985)
- 4) Baker, R.T.K., M.A.Baker, P.S.Harris, F.S.Feates and R.J.Waite: *J. Catalysis*, **26**, 51 (1972)
- 5) Baker, R.T.K., P.S.Harris, R.B.Thomas and R.J.Wait: *ibid.*, **29**, 15 (1973)
- 6) Egashira, M., H.Katsuki, Y.Uchida and S.Kawasumi: Intern. Symp. Carbon, New Processing and New Application, Ext. Abstr. p317 (1982)
- 7) Egashira, M., H. Katsuki and S. Kawasumi: *Syokubai*, **26**, 2 (1984)
- 8) Endo, M.: *Kinozairyo*, **1** (1984)
- 9) Endo, M. and M. Shikata: *Oyo Butsuri*, **54**, 507 (1985)
- 10) Endo, M.: *Kagaku Kogaku*, **50**, 188 (1986)
- 11) Hisadomi, M., S. Nakai and H. Kono: *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, 237 (1978)
- 12) Jens Rostrup-Nielsen, David L. Trimm: *J. Catalysis*, **48**, 155 (1977)
- 13) Lobo, L.S.: Proc. 5th, Inter. Congr. Catalysis (1972)
- 14) Lobo, L.S. and D.L. Trimm: *J. Catalysis*, **29**, 15 (1973)
- 15) Nishiyama, Y.: *Sekiyu Gakkaishi*, **17**, 454 (1974)
- 16) Nishiyama, Y. and Y.Tamai: *Syokubai Toronkai*, **35**, 34 (1974)
- 17) idem: *J. Catalysis*, **45**, 1 (1976)
- 18) Tamai, Y., Y.Nishiyama and G.Takahashi: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 889 (1967)
- 19) Tibbetts, G.G.: *J. Crystal Growth*, **66**, 632 (1977)
- 20) Trimm, D.L.: *Catl. Rev.*, **16**, 155 (1977)

Formation of Carbon Whiskers by Pyrolysis of Benzene under Gas Phase

Masafumi Matsumoto, Toshikiyo Hashimoto
and Katsuhide Murata

Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd., Chiba 290

Shigeo Goto

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464-01

Key Words : Chemical Reaction, Thermal Decomposition, Benzene, Vapor-Grown Carbon Fiber, Carbon Whisker

Carbon whisker were grown by thermal decomposition of benzene in the presence of catalyst under gas phase. The effect of operation conditions such as reaction temperature and concentration of catalyst on the product yield and the form of whiskers were investigated.

Morphology and crystallinity of carbon whiskers were characterized by means of SEM, TEM and X-ray diffraction. The morphology of the whiskers was relative straightness, with $0.1\sim0.5\ \mu\text{m}$ diameter and $100\sim1000$ aspect ratio.

In an excess of hydrogen, the yield of carbon whiskers increased in proportion to the first order of the partial pressure of raw material and increased with increasing temperature in the range of $1050\sim1150\ ^\circ\text{C}$.

A gas-phase growth model of carbon whiskers was developed by simultaneous and consecutive reactions of the first order. The growth of whiskers was promoted by catalysis of particles and the whiskers were thickened by the composure of pyrolytic carbon.