

気相成長炭素繊維の製造プロセスに関する実験

藤本, 登
九州大学大学院総合理工学研究科 : 博士課程

小山, 繁
九州大学機能物質科学研究所

藤井, 哲
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6646>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 8 (1), pp.79-86, 1994-11-10. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

気相成長炭素繊維の製造プロセスに関する実験

藤 本 登*・小 山 繁・藤 井 哲

An Experiment on the Process for Producing Vapor Growth Carbon Fiber by CVD

Noboru FUJIMOTO, Shigeru KOYAMA and Tetsu FUJII

An experiment on the process for producing vapor growth carbon fiber by thermal decomposition of benzene in an atmosphere of hydrogen as carrier gas was carried out using a vertical quartz tubular reactor of 900 mm in length and 15.5 mm in inner diameter, the heating zone of which was 500 mm long. The effects of the reactor temperature and the flow rates of benzene and hydrogen on the yield of carbon fiber were examined, and the produced carbon fiber were observed with SEM to evaluate its quality and radial growth speed. One dimensional numerical analysis was also carried out using the model of carbon formation proposed by Matsumoto et al. The numerical result, however, showed the different trend from the experimental one.

1. 緒 言

著者らは、最近、原料としてベンゼン(C_6H_6)を、キャリアガスとして水素(H_2)を用いて、常圧CVD法により気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber:以下VGCFと呼ぶ)を製造するプロセスに関してスケールアップ化に伴う諸問題を解決するための実験的・理論的研究に着手した。このプロセスに関しては、Seeding法を用いたVGCFの成長機構や鉄触媒の効果を検討した小山ら⁽¹⁾の研究を初めとして、硫黄の触媒効果を検討した勝木ら⁽²⁾の研究や、縦型浮遊触媒式反応炉(内径60mm,加熱区間500mm)における最適操作条件および反応機構の検討を行った松本ら⁽³⁾の研究等がある。しかし、反応炉の寸法及び熱的操作条件の

詳細な検討を行ったものはない。また、反応を伴う固気混相流の対流・輻射伝熱の解析手法も確立されていない。

そこで、本報では、常圧CVD法によるVGCFの製造炉の設計法を確立するための研究の第一段階として、鉛直に設置した小型反応炉を試作し、加熱温度、原料流量及びキャリアガス流量がVGCFの品位及び収率におよぼす影響を実験的に検討した。更に、松本らの反応モデルを用いて、反応管内の流れをピストン流れと仮定した一次元近似解析を試み、実験結果との比較検討を行った。

記 号

- r : 半径方向距離 [m]
 z : 鉛直方向距離 [m]
 L_r : 原点から加熱壁までの距離 [m]
 L_z : 原点から反応管出口までの距離 [m]

受理日 1994年 7月20日

*九州大学大学院総合理工学研究科博士課程

- t : 時間 [s]
- u : 流速 [m/s]
- T : 温度 [°C]
- P : 圧力 [Pa]
- ρ : 固気混合物の密度 [kg/m³]
- ρ_i : i 成分の密度 [kg/m³]
- Q : 体積流量 [ml/min]
- x : 重量分率 [wt%]
- ξ : 排ガスの体積分率 [vol%]
- Ψ : 供給した炭素の質量をもとに算出される収率 [wt%]
- ζ : 物質収支 [wt%]
- ΔH_R : 反応生成熱 [J/mol]
- k_j : 反応速度定数 [1/s]
- A_j : 次数因子 [1/s]
- E_j : 活性化エネルギー [J/mol]
- R : 気体定数 [J/(mol · K)]
- c_p : 固気混合物の定圧比熱 [J/(kg · K)]
- α : 熱伝達係数 [W/(m² · K)]
- λ : 固気混合物の熱伝導率 [W/(m · K)]

添 字

- i : 化学種
- j : 反応過程
- in : 加熱開始点
- exp : 実験値
- w : 加熱壁面

2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置の概略を示す。装置の主な構成要素は、原料溶液供給用のマイクロフィーダ(1)、原料溶液の蒸発器(2)、キャリアガス質量流量計(3)、内径15.5mm・外径19.2mm・全長900mmの石英製の反応管(4)、反応管を加熱するための全長500mmの主ヒーター(6)、生成物の捕集器(7)、石鹸膜流量計(9)、ガスクロマトグラフ(10)である。ここに、主ヒーター(6)は、6個の小区間に分割されており、第1、第2、第6小区間の長さは50mmで、その他の小区間の長さは100mmである。また、各小区間の間には可視化用の窓(高さ10mm、幅20mm)が設けてある。原料溶液は、マイクロフィーダ(1)により一定流量で蒸発器(2)に供給され、気化される。そして、それは蒸発器の上部から供給されたH₂ガス(キャリアガス)とともにノズル(5)より所定の温度に加熱された反応管

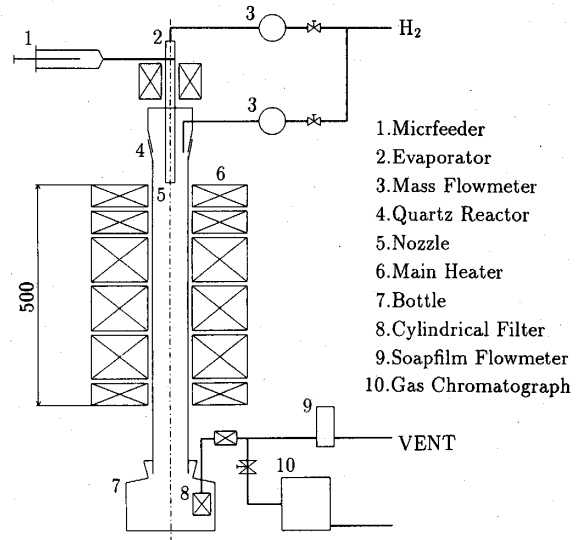


Figure 1. Experimental apparatus

(4)内に導入される(ここに、ノズルの先端の温度が350~370°Cになるようにノズル位置を調節する)。また、原料とともに反応炉内に導入されるH₂ガスの約1.5倍の流量のH₂ガスがノズル上部より反応管内に導入される。反応管内で生成する固体及びタール成分は一部反応管内壁面に付着し、残りは反応管下流の捕集器(7)及び円筒フィルター(8)で回収される。円筒フィルターを通過した排ガス成分は石鹸膜流量計あるいはガスクロマトグラフを経由して系外へ排出される。なお、ヒーター(6)と捕集器(7)の間の反応管の温度はカンタルヒーターにより150°Cに保ち、捕集器より下流の排気配管(内径4.95mmのSUS管)の温度はカンタルヒーターにより85°Cに保つ。

表1に実験条件を示す。原料溶液は、C₆H₆、フェロ

Table 1. Experimental condition

(a) Mass concentration of raw materials

	$X_{C_6H_6}$	$X_{Fe(C_6H_5)_2}$	$X_{C_4H_4S}$
No.1	99.580	0.091	0.329
No.2	99.861	0.030	0.109

(b) Heater temperature and flow rate of raw material and carrier gas

Q_{raw} (ml/min)	Q_{H_2} (ml/min)	T_w (°C)
0.4, 0.6, 0.8	265 ± 7	1080, 1110, 1150
0.4, 0.6, 0.8	510 ± 10	1080, 1110, 1150

Table 2. Conditions of the gas chromatography

column	column temp.	pressure
Molecular Sieve 5 A(2.0m)	50°C	0.8(Ar)
Suqualan 2% AA60・80(2.25m)	60°C	1.2(He)
DC-550 20%CW60・80AW-DMCS(3.0m)	60°C	0.9(He)

セン($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)およびチオフエン($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)の混合溶液である。表1(a)に示す二種類の組成比(ただし、イオウと鉄の元素比($\text{S}/\text{Fe} \approx 0.35$)は一定)について、表1(b)に示す原料溶液およびキャリアガスの体積流量、ならびにヒータの加熱温度で実験を行った。なお、実験時間は、条件によって異なるが最大10分であった。

反応管内温度は上部より挿入したシース R 熱電対 ($\phi 1.0\text{mm}$)で、ヒータの各小区間における加熱温度 T_w はヒータ内壁面から深さ約2.5mmの位置に埋めこんだ R 熱電対(素線径0.3mm)で測定した。各小区間のヒータへの投入電力は、加熱温度 T_w が設定値の $\pm 5^\circ\text{C}$ になるようにヴォルトスライダで調節した。供給した H_2 ガス流量 Q_{H_2} は、質量流量計(7)による測定値が設定値の $\pm 3\%$ 以内になるように手動弁で調節した。排ガス流量は石鹼膜流量計(8)で測定した。排ガス組成は、石鹼膜流量計手前のサンプリングポートから直接、あるいはサンプリングバックを用いてガスクロマトグラフィ(9)(使用カラムは表2参照)により定性・定量分析を行った。実験終了後、反応管(4)、捕集器(7)及び円筒フィルター(8)に残った生成物をテトラヒドロフランで洗浄回収し、濾過した。濾紙に残った固形生成物は自然乾燥した後、減圧したデシケータの中に1時間放置した。そして、その質量を読み取り限度が1mgの電子天びんを用いて秤量した。この質量を生成したVGCFの質量とみなした。一方、反応管、捕集器及び円筒フィルターの合計質量の洗浄前と後の差から、回収されたVGCFの質量を差し引いた値をタール成分の質量とみなした。以上の洗浄過程後も反応管内壁面に付着している固形生成物の質量は固形生成物が付着している反応管の質量と空気中900~970°Cで焼いて固形生成物を除去した後の反応管の質量との差より求めた。

3. 一次元近似解析

松本ら⁽⁹⁾は常圧CVD法によるVGCFの製造プロセスに関する実験を行い、VGCFの反応モデルを提案し

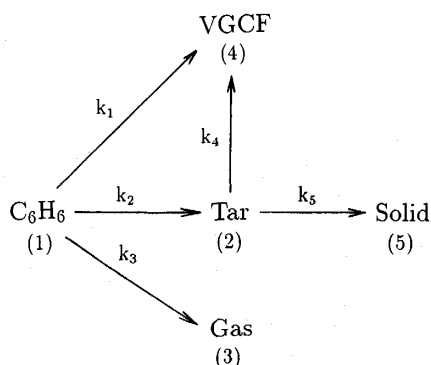


Figure 2. Reactive model

Table 3. Activation energy and frequency factor

	E_j [kJ/mol]	A_j [1/s]
k_1 , Benzene \rightarrow VGCF	163	87500
k_2 , Benzene \rightarrow Tar	151	12300
k_3 , Benzene \rightarrow Gas	91.6	37.1
k_4 , Tar \rightarrow VGCF	141	12400
k_5 , Tar \rightarrow Solid	133	32100

た。そこで、彼らの反応モデルを用いた定常流れ系の一次元近似解析を行い、本実験結果と比較する。

図2及び表3に松本らの反応モデル及び反応速度定数を示す。ここで、表3中の活性化エネルギー E_j と度数因子 A_j は、図2の各成分の生成を一次不可逆反応によると仮定して、実験的に決定されている。本解析では、小山ら⁽¹⁾の研究によりVGCFの生成反応は1000°C以上で生じることが明らかにされているので、 k_3 , k_4 の反応過程は1000°C以上で関与すると仮定する。

図3は座標系と物理モデルを示す。座標原点は、反応管中心の加熱開始点に取り、管軸方向座標を z 、半径方向座標を r とする。原点から反応管内壁面および出口までの距離を各々 L_r 及び L_z とする。基礎式の導出に際して、以下の仮定を置く。

(1)系内の流れは、定常な z 軸方向のピストン流れと

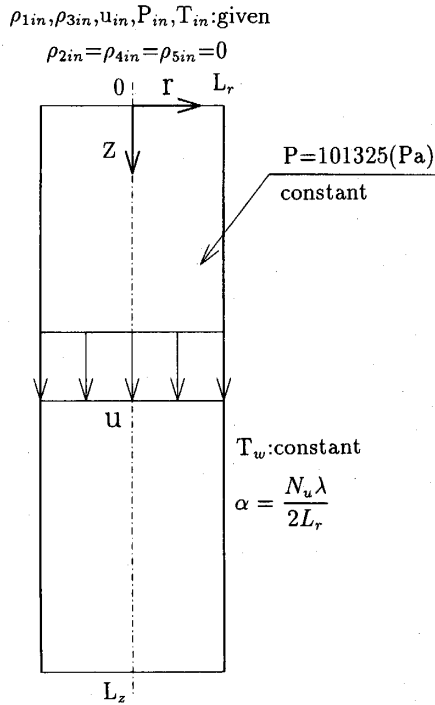


Figure 3. Coordinate system for calculation

する。

- (2)系内の圧力は一定とし、気体成分は理想気体として取り扱う。
- (3)固体と気体の間の相対速度は無視する。
- (4)反応管内部の半径方向の温度分布は無視する。
- (5)反応管内壁面と固気混相流との伝熱特性は、発達した管内層流熱伝達の式(壁温一定の場合)⁽⁶⁾で表される。
- (6)反応管内部でのふく射の影響は無視する。
- (7)固気混合物の熱伝導率 λ は気体成分の熱伝導率に等しいとする。
- (8)固気混合物の定圧比熱 c_p は固体と気体の均一混合物として求める。
- (9) Tar 成分の物性値は、 C_6H_6 の値と同じであるとする。
- (10)反応生成熱 ΔH_R は、 C_6H_6 が H_2 と C に熱分解すると仮定し反応前後のエンタルピー変化の差として算出する。

以上の仮定を用いれば、質量及びエネルギー保存に関する以下の諸式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{i=1}^5 \rho_i u \right) = 0 \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho_1 u)}{\partial z} &= -(k_1 + k_2 + k_3) \rho_1 \\ \frac{\partial(\rho_2 u)}{\partial z} &= k_2 \rho_1 - (k_4 + k_5) \rho_2 \\ \rho_3 &= M_3 \left(\frac{P_0}{RT} - \frac{\rho_1 + \rho_2}{M_1} \right) \\ \frac{\partial(\rho_4 u)}{\partial z} &= k_1 \rho_1 + k_4 \rho_2 \\ \frac{\partial(\rho_5 u)}{\partial z} &= k_5 \rho_2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \Delta H_R - \alpha (T_w - T) \quad (3)$$

ここに、 ρ_i は成分 i の密度、 ρ は固気混合物の密度、 u は速度、 T は温度、 α は熱伝達係数、 k_j は図 3 で示される各反応経路における反応速度定数であり、次式で定義される。

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (4)$$

式(1)~(3)を差分法を用いて数値的に解いた。なお、計算条件としては、原料・キャリアガス流量、反応管内圧力及び反応管加熱温度を与えた。

4. 結果および考察

4. 1 反応炉の温度分布特性

図 4 は各小区間のヒーターの加熱温度 T_w (○印) を 1110°C に設定し、 H_2 ガスのみ流量 265ml/min で流した場合の反応管中心軸上の温度分布 $T_{r=0}$ (△印) を示す。VGCF は 1000°C 以上で生成されるが、分割加熱方式を採用した本反応炉では加熱開始点より $30\text{mm} \sim 485\text{mm}$ の広い範囲で 1000°C 以上であり、従来の単一加熱方式の反応炉に比して均一温度場が得られていることが分かる。なお、各小区間の間で温度の若干の低下が見られ

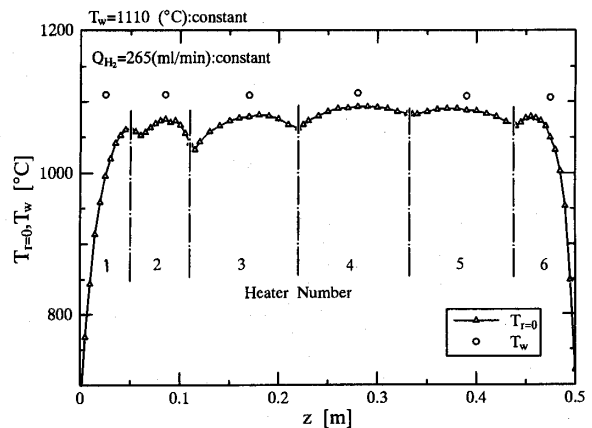


Figure 4. Temperature distribution at center line of axial direction

るが、これは可視化窓の影響によるものである。

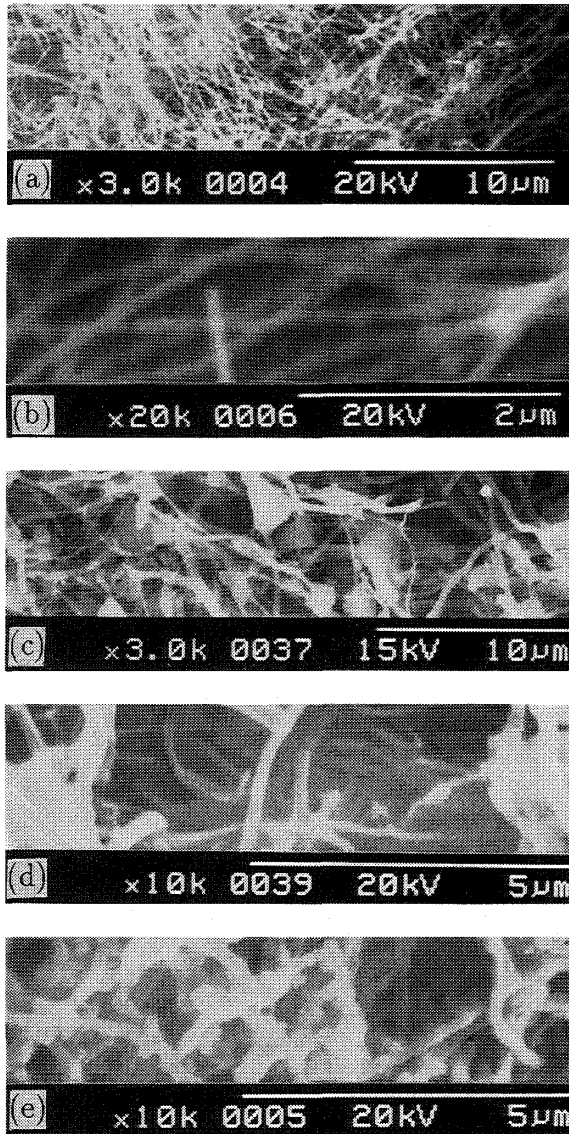


Figure 5. Photos of VGCF with SEM⁻
 (a), (b) $Q_{raw}=0.04$ (ml/min), $Q_{H_2}=250$ (ml/min), $T_w=1100$ (°C), $t_{exp}=360$ (sec); In the case the reactor gets blocked by the production of VGCF.
 (c), (d) In the case the reactor doesn't get blocked it, or $Q_{raw}=0.17\sim 0.26$ (ml/min).
 (e) $T_w=1190$ (°C)

4. 2 VGCF の形態

図5は、原料溶液の組成比が表1のNo.1の条件で行った実験によって得られたVGCFの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図(a)及び(b)は、原料流量0.04 ml/min, H₂ガス流量250ml/min, 加熱温度1100°Cで反応管内がVGCFで閉塞しない操作条件の場合のSEM写真である。この場合の繊維径はかなり均一であり、ほとんど全てが繊維状の生成物である。一方、反応管内がVGCFにより閉塞したり、原料流量が高すぎる場合には、図(c)及び(d)に示すように、主ヒーター出口以降において、球形状の炭素の塊や薄い炭素の膜がVGCFに付着し、繊維径は均一ではない。このような場合には、VGCFの収率が低下し、捕集器で原料溶液の色と同じ黄色のガスが観察される。これらのことより、ヒーター出口において未反応分の炭化水素ガスや炭素原子が、多く存在していると推察される。図(e)は、加熱温度1190°C, 原料流量0.04ml/min, H₂ガス流量500ml/minの操作条件で管内が閉塞しなかった場合のSEM写真である。繊維径は均一であるが、繊維の表面に繊維径と同程度の球状炭素生成物が多く付着している。このことは、加熱温度が高すぎるとVGCFの品質が低下することを示している。以上の傾向は組成比が表1のNo.2の場合も同様である。なお、図(a)~(e)の条件で得られたVGCFの直径は0.2~0.5μmで、長さは約200μm以下(アスペクト比1000以下)であった。

4. 3 VGCF の成長過程

原料溶液の組成比が表1のNo.1で、原料流量0.04 ml/min, H₂ガス流量250ml/min, 加熱温度1100°Cの操作条件の場合について、反応管内での生成物の試料を得るために、反応管内壁面に直径1mmの石英棒表面を添わせて実験を行った。

図6は実験時間が60秒の場合の石英棒表面のSEM

Table 4. The mean growth speed of VGCF to the radial direction

Authors	method	radial velocity (nm/s)
Koyama et al.	Seeding method	3.0
Kato et al.	Floating method	70~250
present	Floating method	(1) 2.5~5.0
		(2) 25~40
		(3) 80~220

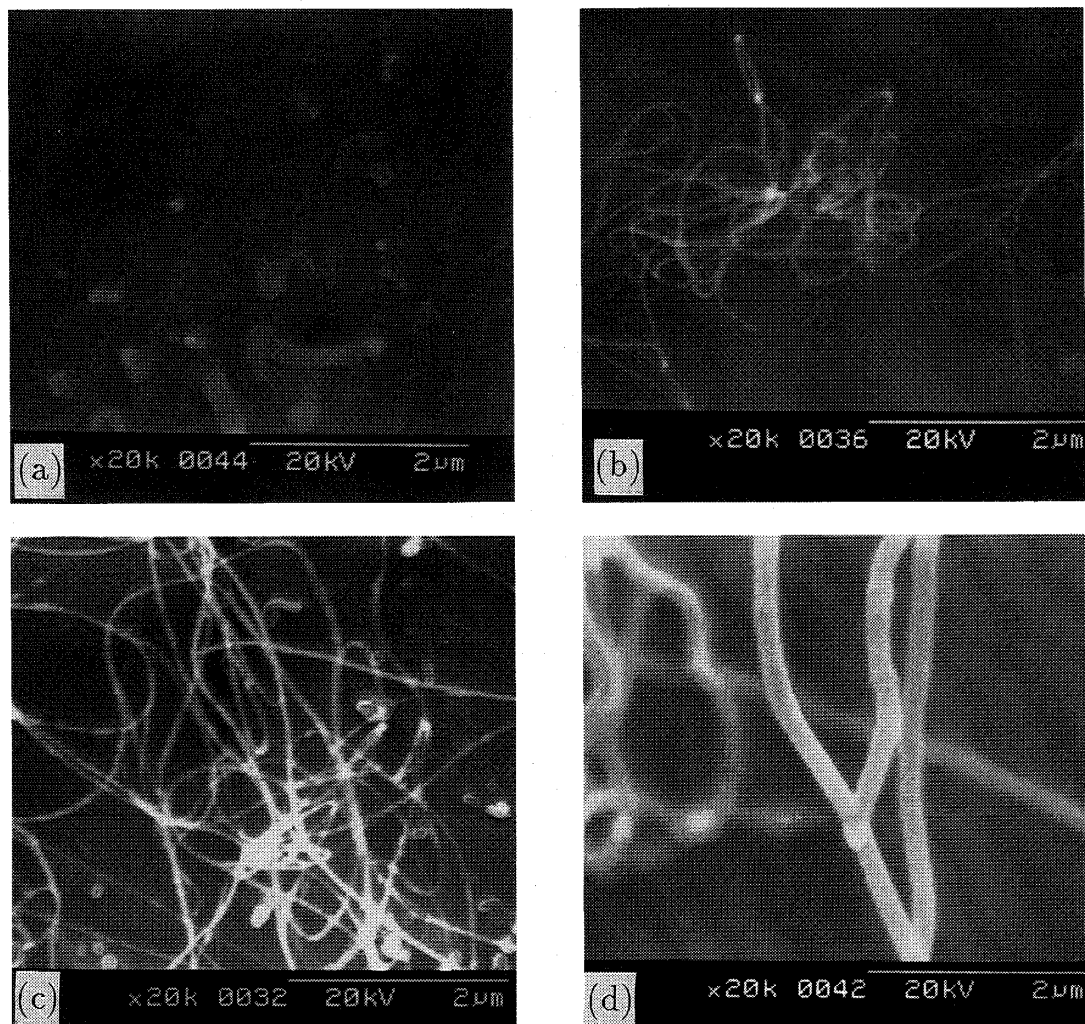


Figure 6. Photos of VGCF growing on the wall of the reactor with SEM

(a) $z = 50$ (mm) • (b) $z = 70$ (mm) • (c) $z = 100$ (mm) • (d) $z = 330$ (mm)

写真を示す。炭素繊維は加熱開始点から約45mmの位置より下流側で観察された。そして、約100mmまでは、繊維径は余り変化しないが、繊維長は長くなり、繊維数は増加した。約150mmより下流では、繊維径が大きくなるとともに繊維数はさらに増加した。このような成長過程は、小山ら⁽¹⁾が Seeding 法で推定したものと類似である。また、写真は示していないが、可視化用の窓近傍では、加熱領域に比して繊維の生成密度は小さく、繊維径は細かった。なお、実験時間を90秒とした場合も、管軸方向の成長過程の特性は上述の実験時間が60秒の場合と同じ傾向であったが、繊維数はより多かった。

実験時間が60秒及び90秒の場合について、それぞれ加熱開始点から約150mm以降の石英棒の SEM 写真より VGCF の直径を測定した。その結果、実験時間が60

秒の場合の直径は $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ で、実験時間が90秒の場合の直径は $0.30 \sim 0.40 \mu\text{m}$ であった。表4は、VGCFの半径方向成長速度を他の研究者の結果とともに示すが、著者らは次に述べる3方法でVGCFの半径方向成長速度を各々算出し検討した結果を表に示した。

- (1)半径方向成長速度を実験時間が60秒と90秒で観察された繊維径の差を実験時間の差で除して求めると $2.5 \sim 5.0 \text{ nm/s}$ となる。
- (2)実験時間が60秒の場合に、加熱終了点から捕集器までに回収された繊維の直径($0.15 \sim 0.21 \mu\text{m}$)、加熱開始点から約100mm下流の半径方向の成長が開始する位置で回収された繊維の直径(約 $0.055 \mu\text{m}$)及び近似解析から求まる断面平均速度($u = 105 \text{ mm/s}$)を用いて算出した滞留時間(約3.8秒)から半

Table 5. Experimental results

Q_{raw} (ml/min)	Q_{H_2} (ml/min)	T_w (°C)	Ψ_{VGCF} (wt%)	Ψ_{FILM} (wt%)	Ψ_{Tar} (wt%)	$\xi_{C_6H_6}$ (vol%)	ξ_{CH_4} (vol%)	ξ_{H_2S} (vol%)	ζ (%)
0.04	272	1150	46.8	35.0	1.8	0.15	1.16	0.19	96.0
0.06	269	1150	36.3	30.0	7.6	0.24	1.24	0.16	84.4
0.08	267	1150	36.6	36.5	8.5	0.42	1.65	0.12	88.6
0.04	514	1150	0.0	7.5	13.3	0.46	1.18	0.12	82.2
0.06	514	1150	19.7	18.7	6.6	0.16	1.22	0.22	78.0
0.08	518	1150	25.9	22.2	9.6	0.20	1.28	0.16	79.6
0.04	262	1110	6.4	16.0	15.0	0.65	1.37	0.37	76.0
0.06	261	1110	19.6	21.0	13.5	0.48	1.42	0.42	72.4
0.06	510	1110	2.4	4.0	5.0	0.73	0.60	0.28	71.4
0.06	267	1080	18.5	11.3	8.3	1.50	1.47	0.15	77.4
0.06	510	1080	1.5	5.1	5.6	0.71	0.36	0.18	71.0

径方向成長速度を概算すると25~40nm/sとなる。

(3)実験時間が60秒の場合に $z = 150 \sim 200$ mmの石英棒表面に観察された繊維径(0.055~0.248 μ m)と方法(2)と同じ方法で求めた滞留時間から半径方向成長速度を概算すると80~220nm/sとなる。

方法(1)による計算値は、表中の小山ら Seeding 法の結果に近い。方法(3)は、表中の加藤ら⁽⁴⁾の方法に近い。しかし、方法(3)では、石英棒に付着した VGCF を観察しているため、実際の滞留時間は、近似解析から求まる滞留時間より長いと推定される。すなわち、半径方向の成長速度を大きく見積もっている可能性がある。方法(2)の加熱終了点から捕集器までに回収された繊維は、ほとんど気相中で成長した繊維と思われる。以上より、方法(2)による値が、VGCF の半径方向成長速度と考えられる。

4. 4 VGCF の収率

表5は、原料溶液の組成比が表1のNo.2の場合の実験条件、生成物の収率 Ψ 、排ガス中の主な成分の体積分率 ξ 及び物質収支を示す。収率の定義は、供給された炭素に対する各生成物の重量%とした。ここで、VGCF に付着した炭化物は分離が困難なため、VGCF として計算した。また、表中の実験の物質収支は71~96%の範囲であった。なお、これらの実験時間は480~600秒の間であったが、反応管が閉塞することはなかった。

図7は加熱温度が一定(1150°C)の条件での原料流量と VGCF の収率の関係を示す。 Δ 及び \circ 印はそれぞれ H_2 ガス流量が265及び510ml/minの場合の実験結果である。 H_2 ガス流量が265ml/minの場合は、原料流量が0.04 ml/minの時最も高い収率を示し、原料流量が増加しても収率はほとんど変わらない。一方、 H_2 ガス流量が510 ml/minの場合は、原料流量が増加すると収率も増加する。また、収率は H_2 ガス流量が小さい場合の方が大きい。これは滞留時間の違いによると思われる。図中の一点鎖線及び破線は、それぞれ Δ 及び \circ 印の実験に対応した、松本らの反応モデルを用いた一次元近似解析の結果である。計算結果は実験結果と異なった傾向を示している。これは、松本らが反応モデルを決定するのに用いた実験装置及び実験条件が本研究と異なることによるものと思われる。

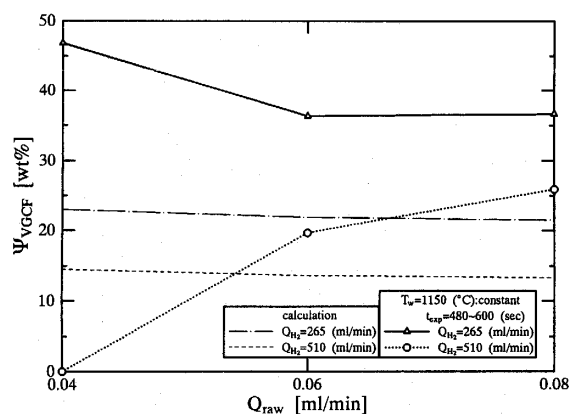


Figure 7. Effect of flow rate of raw material on VGCF's yield at 1150(°C)

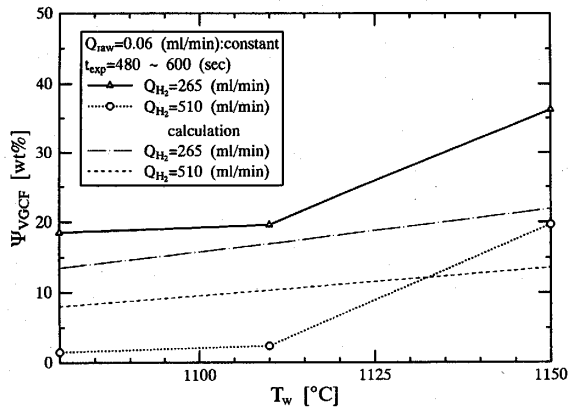


Figure 8. Effect of wall temperature on VGCF's yield at $Q_{raw}=0.06$ (ml/min)

図8は原料流量が一定(0.06ml/min)の条件での加熱温度とVGCFの収率の関係を示す。図中の記号及び線は図7と同じである。実験及び解析のいずれの場合も、収率は加熱温度が高くなると増加するが、増加の程度は実験の方が解析よりも大きい。

5. 結 論

- (1)本実験炉において、表1の条件で実験を行った結果、繊維径が $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ で、長さが約 $200\mu\text{m}$ 以下(アスペクト比1000以下)のVGCFが得られた。しかしながら、反応管内が閉塞したり反応温度が高すぎると、VGCF以外の炭素生成物の生成量が多くなることが分かった。
- (2)SEMによる観察結果から概算したVGCFの太さ方向の平均成長速度(繊維径が $0.15\sim 0.21\mu\text{m}$ の領域)

は、 $25\sim 40\text{nm/s}$ であった。

- (3)松本らの反応モデルを用いて1次元近似解析を行ったが、その結果は実験結果とは異なる傾向を示した。このことは、反応機構についてさらに研究を行う必要があることを示している。

本研究の遂行にあたって、九州大学機能物質科学研究所今石宣之教授に細部にわたり御助言を頂いた。また、同所又賀駿太郎助教授には、生成物の元素分析を行うにあたり御助言を頂いた。更に、本実験を行なうにあたり当時九州大学大学院生田中洋一氏に協力して頂いた。ここに、記して謝意を表します。

参考文献

- [1]小山,遠藤,"気相成長炭素繊維の構造と成長過程",応物,42,7,690,(1973).
- [2]H.Katsuki,K.Matsumoto,M.Egashira,S.Kawasumi,"Formation of carbon fibers from naphthalene on some sulfur containing substrates", Carbon, 19,148,(1981).
- [3]松本,橋本,村田,後藤,"ベンゼンの気相熱分解による炭素繊維の生成",化工論,16,3,512,(1990).
- [4]加藤,春田,草壁,諸岡,"気相成長炭素繊維の生成と成長過程",化工,F116,210,(1991).
- [5]"伝熱工学資料",日本機械学会,50,(1991).