九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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:

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 <u>G</u>rowth <u>C</u>arbon <u>F</u>iber: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60nm,加熱区間500nm)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

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

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]
Lr	:原点から加熱壁までの距離 [m]
Lz	:原点から反応管出口までの距離 [m]

t	:時間 [s]
u	:流速 [m/s]
Т	:温度 [℃]
P .	: 圧力 [Pa]
ρ	:固気混合物の密度 [kg/m³]
$ ho_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,	:反応速度定数 [1/s]
A_j	:度数因子 [1/s]
E_{j}	:活性化エネルギー [J/mol]
R	:気体定数 [J/(mol・K)]
Cp	: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)、石鹼膜流量計(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鹼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

	$X_{C_6H_6}$	$X_{Fe(C_5H_5)_2}$	$X_{C_4H_4S}$		
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)	$Q_{H_2}(\mathrm{ml/min})$	$T_w(^{\circ}\mathrm{C})$		
0.4,0.6,0.8	265±7	1080,1110,1150		
0.4,0.6,0.8	510 ± 10	1080,1110,1150		

- 80 -

九州大学機能物質科学研究所報告 第8巻 第1号 (1994)

column	column temp.	pressure
Molecular Sieve 5A(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)

 Table 2. Conditions of the gas chromatography

セン(Fe(C₆H₅)₂)およびチオフェン(C₄H₄S)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(S/Fe \simeq 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、ヒーターの各小区間における加熱温度 Twはヒーター内壁面から深さ約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 のヒーターへの投入電力は、加熱温度Twが設定値の± 5℃になるようにヴォルトスライダーで調節した。供 給した H₂ガス流量 Q_{H2} は, 質量流量計(7)による測定 値が設定値の±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1 mg 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⁽³⁾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]	$\begin{array}{c} A_{j} \\ \left[1/s \right] \end{array}$	
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_i と度 数因子 A_i 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

-81-



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)⁽⁵⁾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、 $C_6 H_6$ 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。

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

- 82 -

$$\frac{\partial(\rho_{1}u)}{\partial z} = -(k_{1}+k_{2}+k_{3})\rho_{1}$$

$$\frac{\partial(\rho_{2}u)}{\partial z} = k_{2}\rho_{1}-(k_{4}+k_{5})\rho_{1}$$

$$\rho_{3} = M_{3}(\frac{P_{0}}{RT} - \frac{\rho_{1}+\rho_{2}}{M_{1}})$$

$$\frac{\partial(\rho_{4}u)}{\partial z} = k_{1}\rho_{1}+k_{4}\rho_{2}$$

$$\frac{\partial(\rho_{5}u)}{\partial z} = k_{5}\rho_{2}$$

$$\rho_{c_{p}}\frac{\partial T}{\partial z} = \Delta H_{R}-\alpha(T_{W}-T)$$
(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_i 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。

$$k_{j} = A_{j} exp(-\frac{E_{j}}{RT}) \tag{4}$$

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 (〇印)を 1110°Cに設定し、H₂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30mm~485mm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_{H2}=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 dosen't get

blocked it, or $Q_{raw} = 0.17 \sim 0.26 \,(\text{ml/min})$. (e) $T_w = 1190 \,(^{\circ}\text{C})$

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0.2~0.5mで,長さは約200m 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		
	-	(1)2.5~5.0		
present	Floating method	(2) 25~ 40		
		(3) 80~220		

気相成長炭素繊維の製造プロセスに関する実験



Figure 6. Photos of VGCF growing on the wall of the reactor with SEM (a) $z = 50 \text{ (mm)} \cdot \text{(b)} z = 70 \text{ (mm)} \cdot \text{(c)} z = 100 \text{ (mm)} \cdot \text{(d)} z = 330 \text{ (mm)}$

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0.15~0.25µmで,実験時間が90秒の 場合の直径は0.30~0.40µm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2.5~5.0mm/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(0.15~0.21µm),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0.055µm) 及び近似解析から求まる断面平均速度(u=105 mm/s)を用いて算出した滞留時間(約3.8秒)から半

Qraw (ml/min)	Q _{H2} (ml/min)	<i>T_w</i> (°C)	\$\$\psymp_{VGCF}\$\$ (wt%)	Ψ _{Film} (wt%)	Ψ _{tar} (wt%)	$\xi_{c_{6}H_{6}}$ (vol%)	<i>ξ_{сн₄}</i> (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

Table 5. Experimental results

径方向成長速度を概算すると25~40m/sとなる。 (3)実験時間が60秒の場合に z =150~200mmの石英棒 表面に観察された繊維径(0.055~0.248µm)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 ζ 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 及び〇印はそれぞれ H_2 ガス流量が265及び510ml/mnの場合の実験結果であ る。 H_2 ガス流量が265ml/mnの場合は、原料流量が0.04 ml/mn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/mn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 及び〇印の実験に対 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0.2~0.5µmで,長さが約200µm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0.15~0.21µmの領域) は,25~40nm/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 napthalene 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).