

炭素の気相成長における鉄触媒の粒径効果

勝木 宏 昭*・江 頭 誠*
川 角 正 八*Effect of the Particle Size of Iron Catalyst
on Vapor Phase Growth of Carbon

by

Hiroaki KATSUKI*, Makoto EGASHIRA*
and Shohachi KAWASUMI*

Two important carbon materials, fiber and graphite powder, can be produced by catalytic thermal decomposition of benzene on iron at temperatures around 1100°C. The shape of carbon deposit is considered dependent mainly on the particle size of the iron catalyst.

In the present work, morphology and crystallinity of carbon grown on iron were investigated by changing the particle size and the amount of iron supported on active carbon. Carbon fibers of 10–15 μm diameter and 1–2 cm length were obtained when iron particles of 200–500 Å were loaded on the support at an amount less than 2–3 wt%. The fiber growth markedly decreased with increase of the particle size and the amount of the catalyst. Instead, granular and plate-like carbon were formed, which were confirmed graphitic in nature by X-ray and electron diffractions. In case of the 68.1 wt% iron catalyst, crystallinity of the graphitic powder was close to that of a commercial product.

1. 緒 言

400–1000°Cに加熱した鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属上で一酸化炭素やメタン、アセチレン、エチレン、プロパンなどの炭化水素ガスを接触熱分解させると、種々の形状、結晶性を有する炭素体、たとえば薄片状黒鉛や直径が1 μm 以下の曲がりくねった低結晶性のフィラメント状炭素などが生成することが古くから知られている^{1)–10)} この気相からの接触的炭素化の問題は、従来はたとえばFischer-Tropsch合成触媒の炭素による被毒、あるいは石油化学プロセスにおける金属製反応容器内への炭素の付着など、どちらかと言えば不都合な面の解消という見地から検討されてきた。

ところで、小山ら^{11)–13)}は約100–500 Åの微小鉄粒子を含む1100°Cの黒鉛あるいはアルミナ基板上でベンゼンと水素の混合ガスを熱分解することにより、鉄粒子の触媒作用で長さ数~25cm、直径数~数10 μm の市販の炭素繊維に匹敵する強度、弾性率を有する炭素繊維が生成することを見出ししている。また、われわれもベンゼンを原料とし硝酸鉄(III)水溶液を含浸したムライトボートや種々の炭素材を成長基板に用いると炭素繊維が良好に生成することを認めている¹⁴⁾。しかし、粒径が大きな鉄粉(数100 μm)を触媒に用いると、炭素繊維はまったく生成せず、市販の人造黒鉛粉末に近い結晶性を有する黒鉛粉末が70~80%の高収率で生成す

昭和59年10月1日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

る¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。このように生成炭素の性状は、鉄触媒の形状、とくにその大きさにより著しく異なるようである。

本報告では、炭素の気相生成におよぼす鉄触媒の形状効果についての基礎的知見を得ることを目的とし、粒径や担持量がいろいろ異なる活性炭担持鉄触媒を調製し、ベンゼンからの炭素体の気相成長における触媒能を検討した。

2. 実 験

2. 1 活性炭担持鉄触媒の調製

鉄触媒を単独で用いると、高温の反応条件下で焼結あるいは融着により粒径は変化してしまう恐れがある。そこで、本実験では鉄を適当な担体上に担持させて、その形状効果を調べることにした。担体には、市販の粒状活性炭(和光純薬製)を用いた。この活性炭を、500~1200 μm まで粉碎したのち、濃塩酸とフッ化水素酸の混合溶液(1:1)で処理し不純物を除去した。この活性炭粒の N_2 ガスによるBET表面積は、950~1050 m^2/g であった。鉄の担持は含浸法(Imp-)とイオン交換法(Ion-)で行った。含浸法では、活性炭粒子を0.1~2.0 mol/ℓ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中に24時間含浸させたのち、空气中80 $^\circ\text{C}$ で乾燥させ、その後水素中500 $^\circ\text{C}$ で1時間、さらに1100 $^\circ\text{C}$ で1時間還元処理した。活性炭に担持された鉄の量は塩酸で浸出したのち吸光分析法により求めた。担持量は0.82~68.1wt%まで変えた。また、イオン交換法では、あらかじめ活性炭粒子を濃硝酸を用いて120 $^\circ\text{C}$ で2時間酸化処理して、表面含酸素官能基を導入した。 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH に対する交換容量の差から求めたカルボキシル基、ラクトン基およびフェノール性ヒドロキシル基の量はそれぞれ、2.953、0.724、1.470 meq/g であった。この活性炭を60、125、500 ml の0.04Nの乳酸第一鉄溶液に浸漬させ30 $^\circ\text{C}$ で4日間保持して鉄をイオン交換担持した。これらの試料は80 $^\circ\text{C}$ で乾燥後、含浸法の場合と同様の水素還元処理を行った。鉄量は1.32~8.04wt%まで変えた。これらの担持鉄触媒のほかに、純度99.5%の電解鉄粉(粒径200~500 μm 、BET表面積7.9 m^2/g)、および表面を脱脂したのち500 $^\circ\text{C}$ で水素還元した純度99.9%の鉄片(厚さ0.15 cm 、巾1 cm 、長さ4 cm)も比較のために用いた。

2. 2 鉄粒子径の測定

活性炭粒子上の鉄の粒子径は日本電子製100-U型透過電子顕微鏡(TEM)、JSM-T20型走査電子顕微鏡(SEM)を用いて測定した。100~200個の鉄粒子につ

いての粒径分布を求めるとともに、平均粒子径を算出した。

2. 3 炭素生成反応

熱分解反応は流通法で行った。反応管には内径2.5 cm 、長さ60 cm の石英管を用いた。炉の1100 $^\circ\text{C}$ での均熱帯は約4 cm であった。2.1で調製した各種触媒(0.6 g)を長さ5 cm のムライト質ボートにのせ、これを炉の最高温度部に置いた。まず、系内を水素ガスで十分に置換したのち炉を1100 $^\circ\text{C}$ まで加熱し、1100 $^\circ\text{C}$ で30分間ベンゼンと水素の混合ガスを熱分解させた。ベンゼン濃度は12.1vol%とし、混合ガス流量は40 cc/min とした。

2. 4 生成炭素の形態と構造

各触媒上で生成した炭素の形態はTEM、SEMにより観察した。また、結晶性は生成した炭素と活性炭粒子をふるいにより分離したのち鉄触媒を塩酸により除去した試料について、Si粉末を内部標準として粉末法X線回折によって求めた。結晶性は、炭素の(002)回折線より求めた炭素層間距離 d_{002} 、およびC軸方向の結晶子の厚さ L_c で表わした。また、制限視野電子回折による評価も行った。

3. 結果と考察

3. 1 活性炭担持鉄触媒の状態

含浸法とイオン交換法で調製した活性炭担持鉄触媒中の鉄粒子の分布状態を、TEMとSEMで観察した結果をFig. 1に示す。Fig. 1 a~cでは黒い粒子が、d~fでは白い粒子が鉄粒子に相当する。イオン交換法で鉄の担持量が多い場合(Fig. 1 b)は、活性炭はかなりすがあった状態になっているが、これは水素還元中に炭素のガス化(メタン生成)が起こったためである。Fig. 2に、担持法および鉄の担持量を変えたときの鉄粒子の粒径分布を示す。まずイオン交換法の場合には、担持量の増加とともに粒径ははだいに増加しているが、その増加の程度はあまり顕著ではなく、平均粒径は、1.32wt%から8.04wt%までの増加で約300 \AA から約700 \AA になるだけであった。一方、含浸法の場合は概して鉄粒子径は大きい。すなわち、同程度の担持量でもイオン交換法の方が粒径は小さい。これは活性炭表面に導入した含酸素官能基とのイオン交換により、鉄が高分散担持されたためである。また、担持量の増加に伴う鉄の粒径の増大は含浸法の方がより顕著であった。とくに、40.6、68.1wt%の高担持量では粒径は著しく大きく、かつ粒径分布は広くなった。これはFig. 1 f

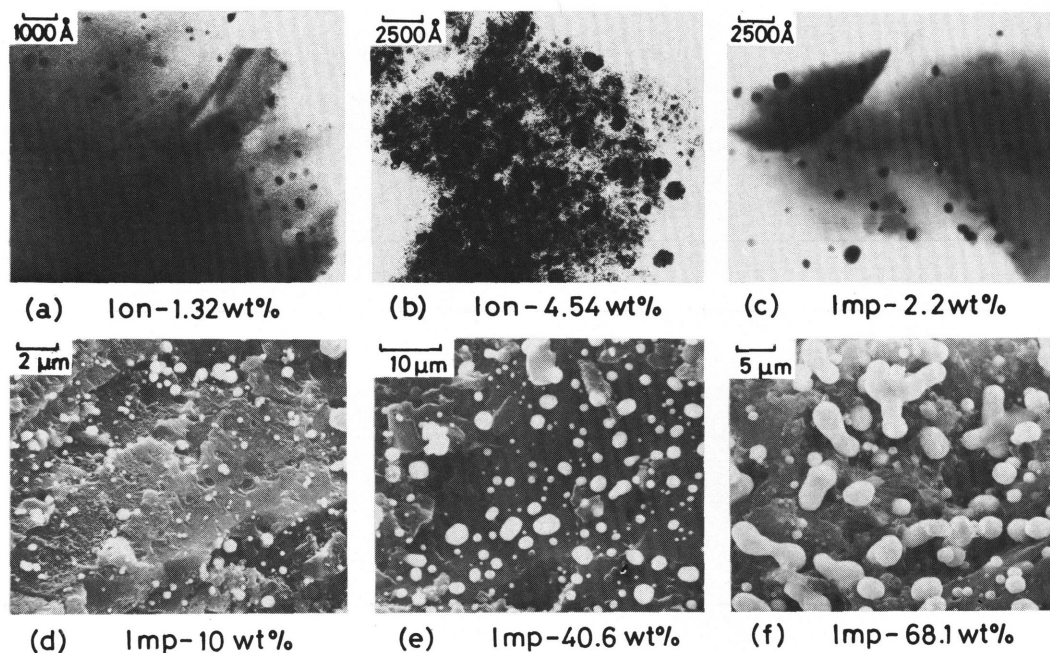


Fig. 1 TEM and SEM micrographs of iron particles supported on active carbon.
 Ion-; Ion-exchanging method, Imp-; Impregnation method.

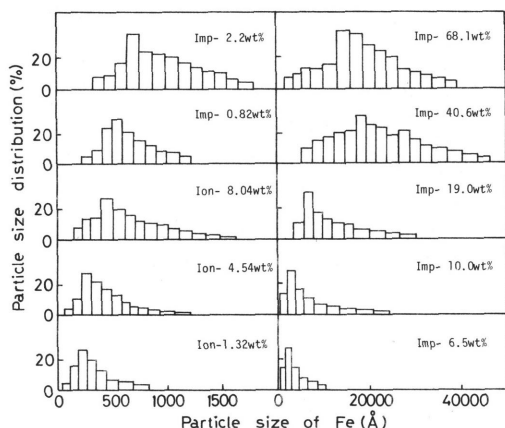


Fig. 2 Particle size distribution of iron on active carbon.

にみられるように粒子同志の融着が促進されたためである。なお、X線回折の結果、活性炭上の鉄はすべてα型であり、Fe₃C(セメントタイト)などの炭化物の生成は認められなかった。

3. 2 各鉄触媒上での炭素生成

Fig. 1, 2 に示した触媒を用いてベンゼンを1100℃で30分間熱分解したときの鉄触媒上で生成した炭素の

Table 1 Yield of Carbon on Supported Iron Catalyst and By-products by Thermal Decomposition of Benzene at 1100℃ for 30 min.

Catalyst	Particle size of Fe (Å)	Supported Fe (wt%)	Yield of carbon on catalyst (%)	Yield of by-products (%)
Active C	-	0	<1	38-40
Ion-1	130-530	1.32	~1	38-41
	200-1550	4.54	2-4	40-43
	200-2100	8.04	7-9	37-38
Imp-1	330-1100	0.82	1	40-42
	440-1440	2.20	2-3	38-40
	1100-4730	3.99	2-4	40-41
	3500-29500	19.0	23-25	41-43
	13500-40500	40.6	35-40	18-20
	11800-35300	68.1	65-70	4-6

収率を Table 1 に示す。また、この表にはムライトボートや反応管内壁に沈積した炭素(フィルム状炭素, すず, タール状物質)の収率も示している。鉄をまったく含まない活性炭上での生成炭素はおもに気相から直接沈積したフィルム状炭素である。また、この場合反応管内壁に約38~40%の炭素が沈積した。含浸法、イオン交換法いずれの場合も、鉄の担持量の増加とともにボート上や反応管内壁への炭素沈積は減少し、触媒上での炭素生成は増した。とくに含浸法68.1wt%では、約65~70%の高収率であった。含浸法の40.6と68.1wt%では、Fig. 2のように鉄の粒径分布はあまり差は認められないが、炭素生成収率はかなり異っている。このように、炭素生成は粒子径よりも担持量に大きく依存している。また鉄量が10wt%以下の触媒上での炭素収率

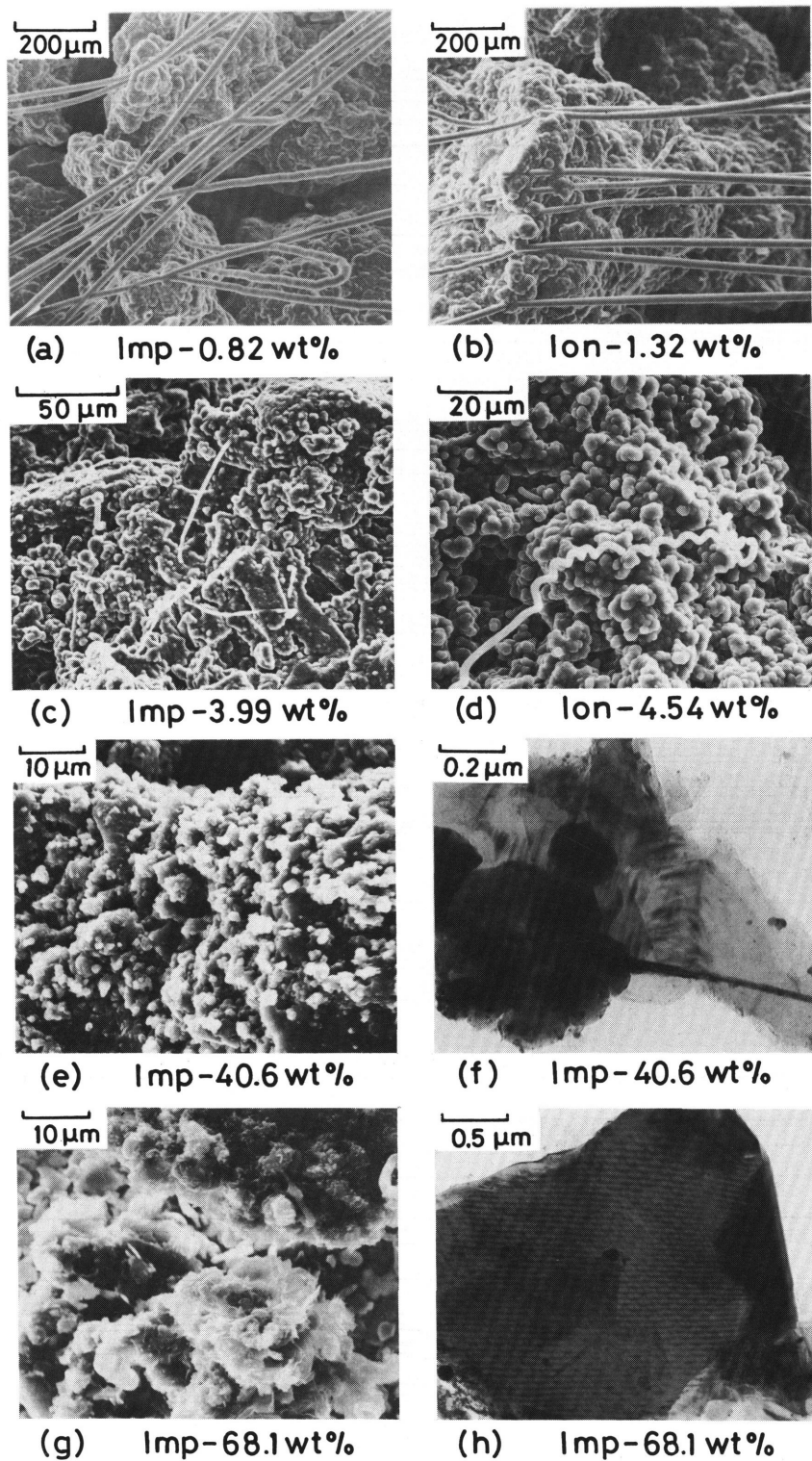


Fig. 3 TEM and SEM micrographs of carbon grown on iron supported on active carbon at 1100°C for 30 min.

は著しく低い、これは鉄量が少ない場合には微細な細孔構造を有する活性炭の内部にしか鉄が担持されず、供給された炭素と十分に接触反応できないためであると考えられる。

3.3 生成炭素の形態と構造

鉄粒子の大きさ、およびその担持量が生成炭素の形態および結晶性におよぼす影響が興味深いので、生成炭素の形態、結晶性をTEM, SEM, X線回折, 電子回折により調べた。TEM, SEMによる観察結果を、Fig. 3に示す。また、Table 2には各触媒上で生成した炭素の成長形態、結晶性についてまとめた。イオン交換担持の場合も、含浸担持の場合も鉄の担持量が少なく(2.2wt%以下)粒径が小さい(200~500Å)場合に活性炭粒子上に直径が10~15μmで長さが1~2cmの炭素繊維の生成が認められた。Table 1, 2のIon-1とImp-1およびImp-2との比較より、鉄の平均粒径が小さくても基板上に存在する鉄の量が多くなると炭素繊維は生成しにくくなり、Fig. 3 c, dのような粒径が0.2~0.4μmの粒状炭素が生成することがわかる。すなわち、炭素繊維の成長に対しては従来の説¹²⁾のように、微小鉄粒子の存在が必要であり、数100Åの鉄粒子が1~3wt%基板上に分散している場合に炭素繊維が生成しやすいことがわかる。含浸法の場合、鉄の担持量が3.99wt%で平均粒径が2240Åと大きくなると炭素繊維の成長はおこらず、粒状炭素や曲がりくねったフィラメント状炭素も共存していた。TEM観察によれば、この粒状炭素の中心部には電子線に対して不透明な物質が存在しており、この物質はX線回折によってα-FeまたはFe₃Cと推定された。炭素の結晶性を比較すると、鉄の担持量の増大とともにd₀₀₂は減少し、L_cは増大して黒鉛としての結晶性は向上していることがわかる。

Table 2 Morphology and X-ray Parameters of Carbon Grown on Some Iron Catalysts.

Catalyst	Morphology of carbon on catalyst	X-ray parameter	
		d ₀₀₂ (Å)	L _c (Å)
Ion-1	Carbon fiber	3.465	25-35
2	Granule > Filament > Carbon fiber	3.450	20-30
3	Granule > Filament	3.460	15-25
Imp-1	Carbon fiber	3.450	-30
2	Carbon fiber	3.448	-30
3	Granule > Filament	3.390	150-400
4	Granule > Graphite	3.382	250-600
5	Graphite > Granule	3.367	550-650
6	Graphite > Granule	3.363	810-900
Powder	Graphite	3.358	>1000
Plate	Carbon film	3.420	40-70
	Commercial graphite (Lonza-KS)	3.355	>1000

つぎに、Fig. 4のような粒径200~500μmの電解鉄粉を触媒として用いたときには、Fig. 3 g, hと同様の薄片状黒鉛が70~80%で生成し、さらに結晶の大きさは含浸法68.1wt%の場合よりも大きかった。ところがかなり大きな鉄片を触媒とした場合には、金属光沢を帯びたフィルム状炭素が表面にわずかに生成するのみであった。また、結晶性もTable 2のように鉄粉の場合に比べて著しく劣った。この差は、鉄の触媒の形状、表面積に依存する活性サイトの種類やその数の違いによるのであろう。

以上の結果から、炭素の生成におよぼす鉄の形状効果は次のようにまとめられる。(1)粒径が500Å前後でしかも基板上に高分散されている場合には、粒子表面での炭化水素の熱分解に伴う発熱反応により粒子内に温度勾配が生じ、これによって鉄粒子中への炭素の溶解-析出あるいは粒子表面での炭素の凝縮-拡散-沈積の過程を繰り返し、粒子が成長点となって直径数~数10μm、長さ数cmの炭素繊維の成長がおこる。(2)約

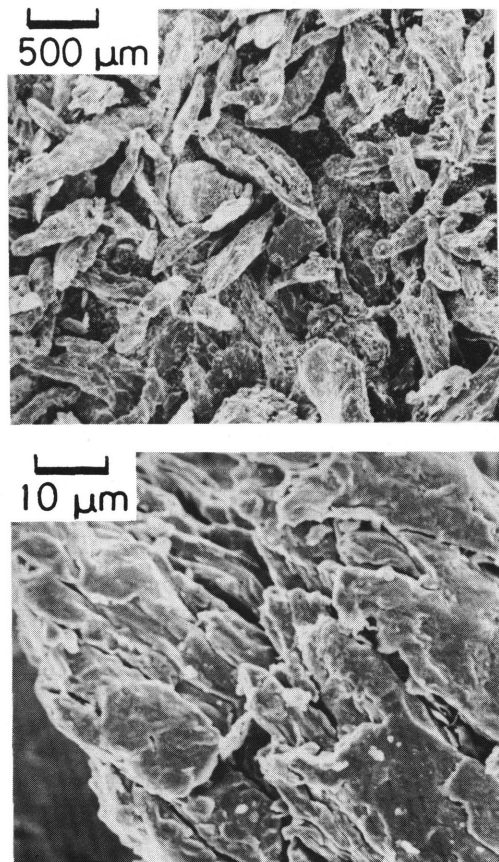


Fig. 4 SEM photographs of electrolytic iron powder.

1000～数1000Åの粒径では炭素の生成・成長は基本的には(1)と類似の機構で進むが、粒子が大きいため生成する炭素体も大きくなり、粒状となる。鉄粒子の大きさに比例して炭素の供給速度が大きいため、炭素層が鉄粒子を Fig. 3 d のように完全に覆ってしまうようになり、鉄触媒の失活がおこり炭素の成長はそれほど進まない。(3)数 μm 以上の大きな鉄粒子では、粒子中の温度勾配が大きくなること、黒鉛結晶の析出サイトとなる結晶粒界が多く存在することなどの理由で、触媒中への炭素の溶解と析出がうまく繰り返されるようになって比較的大きな薄片状黒鉛の成長が起こりやすくなる。

4. 結 言

炭素体の気相成長におよぼす鉄触媒の形状およびその量について検討するために、活性炭を担体に用いて含浸法、イオン交換法により鉄触媒を調製した。ベンゼンを原料とし、1100°Cでの炭素生成能を検討した結果、数100Åの微小鉄粒子を用いた場合には比較的簡単なプロセスで市販炭素繊維に匹敵する性状の炭素繊維が生成すること、また数10～数100 μm の鉄粒子を用いると2500～3000°Cの高温で製造されている人造黒鉛に近い結晶性を有する黒鉛粉末が高収率で選択的に生成することを明らかにした。このように、触媒粒子の大きさを制御することは、有用な炭素材の製造プロセスの糸口となるものと期待されるが、鉄触媒でも粒子ばかりでなくさらに単結晶ウイスカー、薄膜などの形態の効果が興味深い、これらについては今後の課題としたい。

謝 辞

本研究の費用の一部は文部省科学研究費、エネルギー特別研究(エネルギー)課題番号58045126および59045115を用いた。

参考文献

- 1) R. T. K. Baker and P. S. Harris, "Chemistry and Physics of Carbon", P. L. Walker, Jr. and J. A. Thrower, Eds., vol. 14, Dekker, New York, (1978), Chap. 2.
- 2) D. L. Trimm, *Catal. Rev.*, **16**, 155 (1977)
- 3) R. T. K. Baker, P. S. Harris, P. B. Thomas and R. J. Waite, *J. Catal.*, **30**, 86 (1973)
- 4) R. T. K. Baker, M. A. Bahaer, P. S. Harris, F. S. Feates and R. J. Waite, *J. Catal.*, **26**, 51 (1972)
- 5) Y. Nishiyama and Y. Tamai, *J. Catal.*, **33**, 98 (1974)
- 6) R. T. K. Baker, G. B. Gadsby and S. Ferry, *Carbon*, **13**, 245 (1975)
- 7) M. Audier, M. Coulon and L. Bonnetain, *Carbon*, **21**, 105 (1983)
- 8) J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, *J. Catal.*, **48**, 155 (1977)
- 9) L. S. Lobo and D. L. Trimm, *J. Catal.*, **29**, 15 (1973)
- 10) T. Baird, J. R. Fryer and B. Garant, *Carbon*, **12**, 591 (1974)
- 11) T. Koyama, M. Endo and S. Murayama, *Proc. 14th Japan Congr. Mat. Res.*, 96 (1971)
- 12) 遠藤守信, 小山恒夫, *固体物理*, **12**, 1 (1977)
- 13) 小山恒夫, *化学工業*, 9月号, 32 (1982)
- 14) 勝木宏昭, 江頭 誠, 川角正八, 長崎大学工学部研究報告, 16号, 73 (1981)
- 15) S. Kawasumi, M. Egashira and H. Katsuki, *J. Catal.*, **68**, 237 (1981)
- 16) 江頭 誠, 勝木宏昭, 土井信之, 川角正八, 日本学術振興会, 117委員会資料, 117-180-A-1 (1984)
- 17) 江頭 誠, 勝木宏昭, 川角正八, *触媒*, **26**, 2 (1984)