

# CVDを利用した炭素／阿蘇黄土複合体の合成

## Synthesis of carbon/limonite composite through CVD method

坪田敏樹<sup>\*、\*</sup>, 青木慎司<sup>\*</sup>, 横野照尚<sup>\*</sup>, 末永知子<sup>\*\*</sup>, 蔵本厚一<sup>\*\*\*</sup>, 真鍋徹郎<sup>\*\*\*\*</sup>, 矢島博文<sup>\*\*\*\*</sup>

Toshiki Tsubota<sup>\*、\*</sup>, Shinji Aoki<sup>\*</sup>, Teruhisa Ohno<sup>\*</sup>, Tomoko Suenaga<sup>\*\*</sup>, Koichi Kuramoto<sup>\*\*\*</sup>, Tetsuro Manabe<sup>\*\*\*\*</sup>  
and Hirofumi Yajima<sup>\*\*\*\*</sup>

Carbon/limonite composite was synthesized through chemical vapor deposition of CH<sub>4</sub> with a help of catalysis of limonite. The limonite was heat-treated at 600 °C for 5 h in air before the chemical vapor deposition in order to remove impurities. When synthesis temperature was over 889 °C, carbon was deposited on the limonite. Moreover, when synthesis temperature was over 1025 °C, soot deposition was observed on the inner wall of reaction tube. The amount of the deposits increased with increasing synthesis temperature and time. The obtained composite was attracted by magnet.

**KEYWORDS** : Limonite, Carbon, Hot CVD, Sewerage, Methane

### 1. 緒言

阿蘇黄土は、熊本県阿蘇赤水地方で産出される天然鉱物である。Fe化合物を含む割合が高く、古くは全国の神社の鳥居のベンガラに使用されたとの記録(言い伝え)がある。また戦時中は、鉄の原料として八幡製鉄所に出荷されていた。このように阿蘇黄土は古くから知られていたため地学的な研究報告も古く、岩崎により調査されている<sup>1)</sup>。現状では、下水処理施設における、H<sub>2</sub>Sの吸着剤、養豚の飼料(糞のH<sub>2</sub>Sを吸着)、ペットの餌(糞のH<sub>2</sub>Sを吸着)などに使用されている。

下水処理場では、発酵操作により廃棄物中の有機物を分解している。その結果、汚泥処理過程で消化ガスが発生する。この消化ガスの成分は、CH<sub>4</sub>が約60%、CO<sub>2</sub>が約40%である。消化ガスは日々発生するため、下水処理により多量のCH<sub>4</sub>ガスが発生している。このCH<sub>4</sub>ガスを資源として有効に利用するために、ガス発電、燃料電池、下水処理場内の熱源の燃料としての利用が実用化および研究されている。しかしながら、ガス発電に関しては大規模な下水処理場でなければ採算が合わない、燃料電池に関しては電極の被毒の問題がある、下水処理場の熱源に関しては必要とするCH<sub>4</sub>ガスの量は発生する量よりもかなり少ない、といった問題がある。したがって、現状では発生したCH<sub>4</sub>ガスの大部分は、燃焼させてCO<sub>2</sub>として大気中に放出されている。CO<sub>2</sub>は、地球温暖化ガスの一

種であり、京都議定書により削減目標が設定されている物質である。そのため、今後、排出量を低減させる技術を開発することが強く求められている。

CVD (Chemical Vapor Deposition) 法は、気体原料から化学反応を介して固体物質(膜状、粉状、など)を合成する方法である。化学反応を進行させる励起方法として、加熱、プラズマ、熱フィラメントなどが知られている。CVD技術は、現在の工業、特に半導体関連製造業において欠くことのできない技術である。CVD法による材料合成において、触媒を利用することが有効であることが多い。例えば、カーボンナノチューブのCVD法による合成においては、触媒が重要な役割を演じている。Fe, Co, Niは周期表において隣り合う位置に存在し、よく似た特性を有しているため、鉄族元素と呼ばれている。これらの元素は、カーボンナノチューブ合成の触媒に有効であることが報告されている<sup>2)-16)</sup>。

下水処理場から発生するCH<sub>4</sub>ガスの一部を燃料として加熱し、残りを気体原料として、安価な阿蘇黄土を触媒として、CVD法により固体炭素材料としてCH<sub>4</sub>ガスを固定化することができれば、大気中に放出するCO<sub>2</sub>の放出量を削減することができる。また、合成した炭素材料に吸着特性を付与できれば、下水処理場における脱臭剤としての利用ができ、ゼロエミッション化を図れる。その他にも合成した炭素材料に何らかの機能があれば、非常に安価(簡素な熱CVD装置で天然鉱物と廃棄CH<sub>4</sub>の利用)に経済的価

❖ Corresponding Author, E-mail: tsubota@che.kyutech.ac.jp

(平成19年6月29日受理, 平成19年10月15日採択)

\* 九州工業大学工学部物質工学科応用化学コース : 〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1

\* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology : 1-1 Sensuicho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, Japan

\*\* 熊本県工業技術センター材料開発部 : 〒862-0901 熊本県熊本市東町3-11-38

\*\* Department of Materials Sciences, Kumamoto Industrial Research Institute : 3-11-38 Higashimachi, Kumamoto, Kumamoto 862-0901, Japan

\*\*\* 株式会社日本リモナイト : 〒861-8066 熊本市清水亀井町16-11

\*\*\* JAPAN LIMONITE Co., Ltd. : 16-11 Shimizukameicho, Kumamoto, Kumamoto 861-8066, Japan

\*\*\*\* 東京理科大学理学部応用化学科 : 〒162-8601 新宿区神楽坂1-3

\*\*\*\* Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science : 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

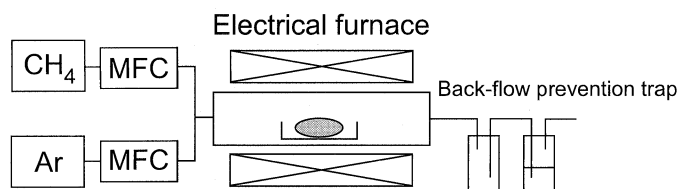


Fig.1 CVD apparatus used in this study.

値のある材料を作製できる可能性がある。また、 $\text{CH}_4$  ガスのみから化学反応により固体炭素が析出することは水素ガスが生成しているはずであるから、この水素ガスを回収することができれば、燃料電池の燃料としての利用も将来的には可能になる見込みがある。

そこで、本研究では、上記の構想を実現するための基礎実験として、阿蘇黄土を触媒として $\text{CH}_4$  ガスとの反応性を調査した。

## 2. 実験方法

有機成分を除去するために、阿蘇黄土を $600\text{ }^\circ\text{C} \times 5$ 時間の条件で、大気中で焼成した。焼成後の結晶構造をXRD (株式会社リガク RINT2400)、元素分析を蛍光X線分析 (株式会社リガク ZSX100e)、表面積をBET表面積測定 (株式会社ユアサイオニクス AUTOSORB-1) で行った。焼成後の阿蘇黄土 $0.1\text{ g}$ を石英ボートに載せて、熱CVD反応装置 (Fig.1) に設置した。設置後、Arガスを流しながら昇温させ、所定の温度に達したら $\text{CH}_4$  ガスに切り替えて温度を所定時間維持した。 $\text{CH}_4$  ガスの流量は $30\text{ sccm}$ とした。所定時間の反応後、Arガスを切り替えて自然冷却させた。室温まで冷えた後、石英ボートを取り出して重量変化を測定した。反応後の析出物の形態はFE-SEM (日立製作所 S-4000) により観察した。また、炭素成分の分析はラマン分光 (日本分光社製 NRS-3200) により測定した。TEM (日立製作所 H-9000NAR) により微細構造を確認した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 焼成した阿蘇黄土

阿蘇黄土は天然の鉱物で、水田の地層の下に層状に存在している。このように地表近くに存在しているため、植物由来の有機物を混入している可能性が高い。そこで、状態をできるだけ再現できるように前処理として、大気中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で5時間加熱処理をすることにより、有機成分を取り除くことにした。加熱処理後の元素分析結果をTable 1に示す。主成分はFeとOであり、この2つの元素で、86%程度を占めることがわかる。また、Cの割合が少なく有機成分は少ないことがわかる。加熱処理後のXRDパターンをFig.2に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相と $\text{CaSO}_4$ 相に帰属されるピークが確認できる。加熱処理後には赤色をしていることと元素分析の結果を併せて考えると、加熱処理後の阿蘇黄土の結晶構造としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相が大部分であると考えられる。BET表面積は $49.6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。

### 3.2 熱CVD実験

最初に、析出状態の反応温度依存性を調査した。反応温度が $640\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $739\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $841\text{ }^\circ\text{C}$ では析出物は確認できなかった。反応温度

Table 1 Contents of limonite heated at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h in air.

Element	mass%
Fe	45.5
O	38.8
Si	7.54
Ca	1.83
C	1.78
Al	1.55
S	1.36
Others	1.64

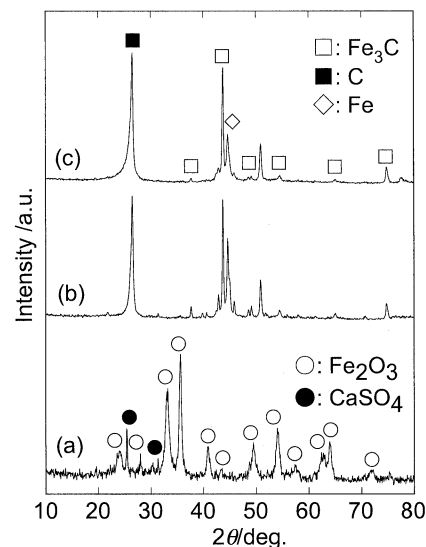


Fig.2 XRD pattern for the samples. (a) the limonite after the heat treatment at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h in air ; (b) the sample after CVD process at  $889\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h ; (c) the sample after CVD process at  $936\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h.

が $889\sim 936\text{ }^\circ\text{C}$ の間の場合、主に電気炉内に置いた阿蘇黄土付近に固体炭素物質が析出した。したがって、阿蘇黄土が $\text{CH}_4$ を分解して固体炭素物質を析出させる触媒として働いていると考えられる。反応温度が $1025\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、阿蘇黄土付近に固体炭素物質が析出するものの、管壁にも固体炭素物質が多く析出しており、阿蘇黄土の触媒作用のみならず、高温条件による単純な熱分解もかなり進行していることがわかった。そこで、反応温度が $889\text{ }^\circ\text{C}$ と $936\text{ }^\circ\text{C}$ の反応条件で詳細に調査した。XRD測定結果をFig.2に示す。CVD合成を行うことで、結晶性炭素 (グラファイト) が生成していることがわかる。また、 $\text{Fe}_3\text{C}$ とFeが生成していることも確認できる。この現象はリモナイトが高温の $\text{CH}_4$ 雰囲気中で還元されたことと炭化されたことにより生じたと推測できる。

$\text{CH}_4$ との反応実験を行う前の阿蘇黄土の質量 $W_{\text{before}}$ 、反応実験後の石英ボート上に存在する物質の質量 $W_{\text{after}}$ とし、 $(W_{\text{after}}/W_{\text{before}})$ の値を計算することにより、CVD反応の評価を行った。 $(W_{\text{after}}/W_{\text{before}})$ の反応時間依存性をFig.3に示す。いずれの反応温度においても、反応時間が增大するに伴い、 $(W_{\text{after}}/W_{\text{before}})$ の値が増大することが確認できた。しかし、反応温度が $889\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、その

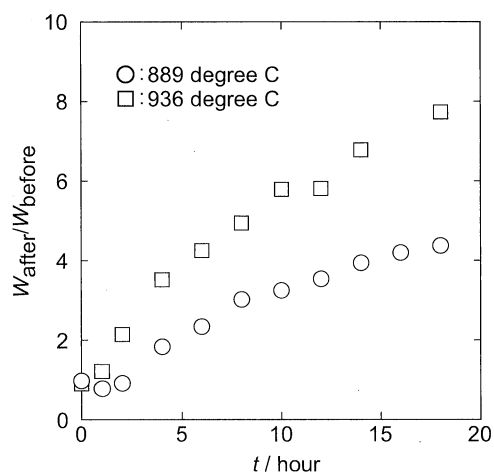


Fig.3 Reaction time dependence of the ( $W_{\text{after}}/W_{\text{before}}$ ) value.

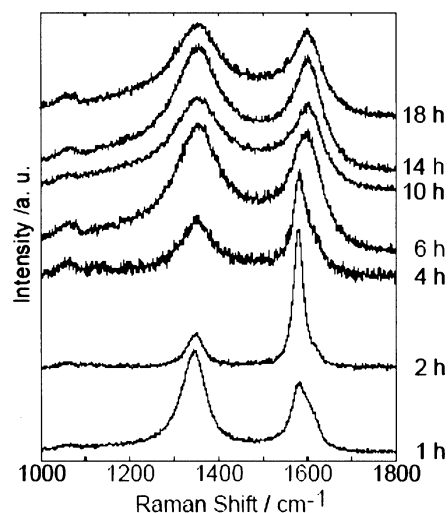


Fig.5 Raman spectra for the samples synthesized at 936 °C.

間以上の場合、紐状の類似した形状の析出物が確認できた。これらの物質の直径は数百 nm 程度であり、形状は反応時間に依存せず類似している。しかし、反応時間の増大に伴い太くなる傾向にあり、合成時間が 4 h と 6 h, 6 h と 8 h の間に太さの増大が確認できる。カーボンナノチューブの場合、MWCNT で数十 nm と報告されているので、本研究で合成された物質はそれと比較して非常に太いことがわかる。反応温度が 936 °C で、反応時間を変化させた場合の析出物のラマンスペクトルを Fig.5 に示す。グラファイトに関する G バンド (1590  $\text{cm}^{-1}$ ) と D バンド (1360  $\text{cm}^{-1}$ ) が現れている<sup>17)</sup>。反応時間が 6 時間以上の場合、ほぼ同じスペクトルが確認できた。SEM 観察の結果と併せて考えると、合成時間が 6 時間以上となると、形態が同じ炭素物質が生成するようになると思われる。反応時間が 2 時間の場合に、G バンドのピーク強度と D バンドのピーク強度の比が最大となる。現象としては結晶性の高い炭素が存在することを意味する。反応時間が 2 時間以上では、反応時間の増大に伴う G バンドのピーク強度と D バンドのピーク強度の比の変化と、ピークの半値幅の増大が単調に起こる。一方、反応時間 1 時間の試料は G バンドのピーク強度より D バンドのピーク強度が大きく、ほかの試料と大きく異なる。したがって、反応初期 (反応時間 1 時間程度)、反応中期 (反応時間 2 時間程度)、反応後期 (反応時間 4 時間以上) では、それぞれ異なった状態の炭素が析出していることがわかる。なぜ時間に依存して状態の異なる炭素が析出するのかは不明であるが、触媒物質の変質や不活性化などが考えられる。

所定温度に達した後、 $\text{CH}_4$  ガスに切り替えずに Ar ガスを流しながら加熱処理を行った場合の質量変化を Fig.6 に示す。加熱処理を行うことで質量が減少していることがわかる。本研究では、熱 CVD 反応装置に設置する前に、大気雰囲気中で 600 °C、5 時間加熱処理をした阿蘇黄土を使用している。しかし、より高い 900 °C で加熱することにより、揮発する成分が飛散したことが重量減少の原因と考えられる。実験結果から、加熱温度を高くするか、または加熱時間を長くすると、緩やかに重量の減少量が大きくなる傾向にあることがわかる。しかし、長時間加熱しても ( $W_{\text{after}}/W_{\text{before}}$ ) = 0.9

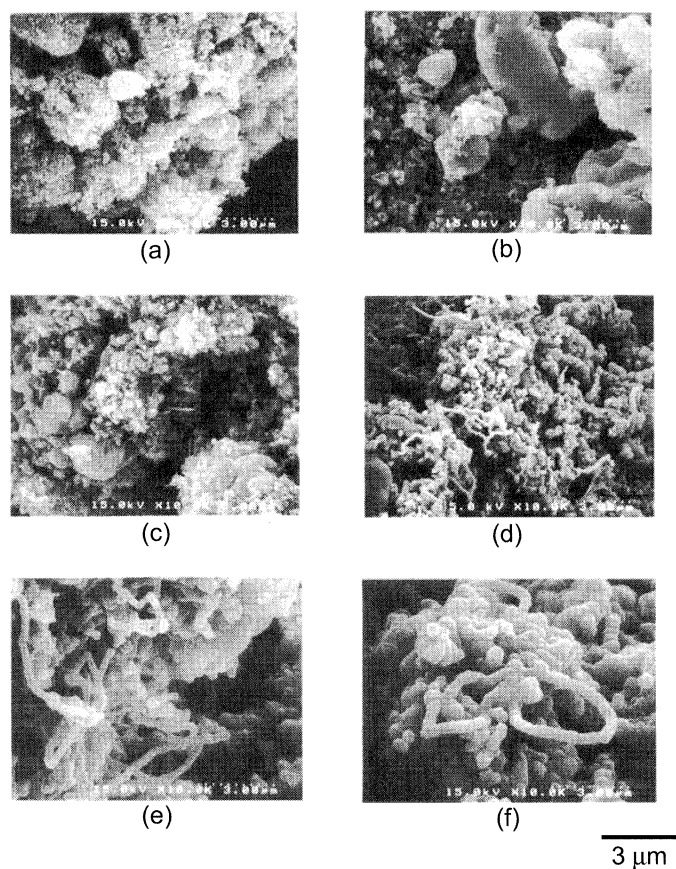


Fig.4 SEM images the sample after the reaction process at 936 °C. reaction time : (a) 0 h ; (b) 1 h ; (c) 2 h ; (d) 4 h ; (e) 6 h ; (f) 18 h.

増加速度は反応時間の増大に伴い減少している。つまり、 $\text{CH}_4$  を固体状の炭素物質に変換する触媒活性が弱まっている、またはガス状の原料 ( $\text{CH}_4$ ) が触媒 (阿蘇黄土) 表面に供給される速度が遅くなっている。また、反応温度が高いほど ( $W_{\text{after}}/W_{\text{before}}$ ) の値が大きくなる。つまり、反応温度に依存することがわかる。

反応温度が 936 °C で、反応時間を変化させた場合の析出物の SEM 像を Fig.4 に示す。反応時間が 0 時間の場合、つまり、 $\text{CH}_4$  と反応させない場合には Fig.4 (a) の状態にあるが、反応時間が 6 時

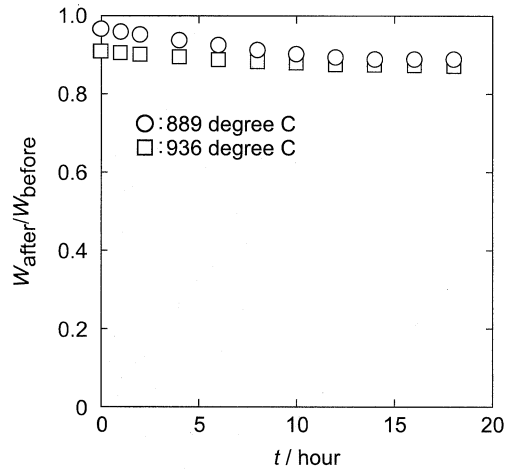


Fig.6 Reaction time dependence of the ( $W_{\text{after}}/W_{\text{before}}$ ) value.

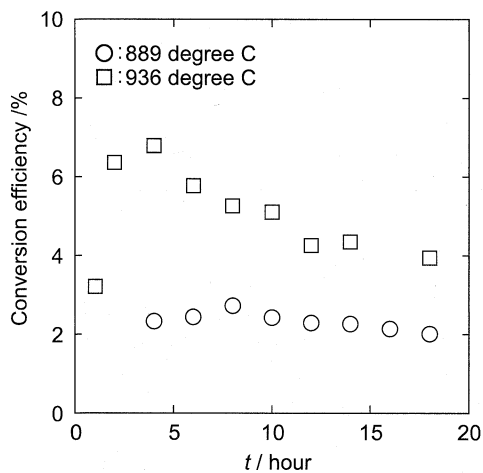


Fig.7 Reaction time dependence of conversion efficiency.

程度までしか減少せず、大部分は飛散しないことが確認できた。

反応に流した $\text{CH}_4$ の流量、 $\text{CH}_4$ との反応後の重量増加、Arガスを流しながら加熱した場合の重量減少から、 $\text{CH}_4$ が固体炭素物質に変換した割合を計算した。その結果をFig.7に示す。反応温度が889℃の場合、合成時間が4～18時間の範囲で約2%の $\text{CH}_4$ が固体炭素に変換した。反応時間が4時間までの範囲では、反応実験後の重量のほうがArを流して加熱した場合よりも減少していたため、値を求めることができなかった。 $\text{CH}_4$ から固体炭素が析出する反応よりも、 $\text{CH}_4$ と反応して揮発物質として系外に放出された物質のほうが多いと予想される。反応温度が936℃の場合、反応温度が889℃の場合よりも変換効率が高く、また反応時間により変化した。反応時間が4時間のとき、変換効率は約7%であった。しかし、反応条件やCVD装置に工夫をすれば、さらなる変換効率の増加を期待できる。例えば、本研究では $\text{CH}_4$ の流量を30 sccmに固定して実験を行った。この流量を少ないほうに変化させれば、さらなる変換効率の向上を期待できると考えられる。

炭素の担持量を、より正確に求めることを意図してTG-DTAの測定を行った。その結果をFig.8に示す。反応温度が889℃、および936℃の試料のいずれの場合も、反応時間が短い試料では

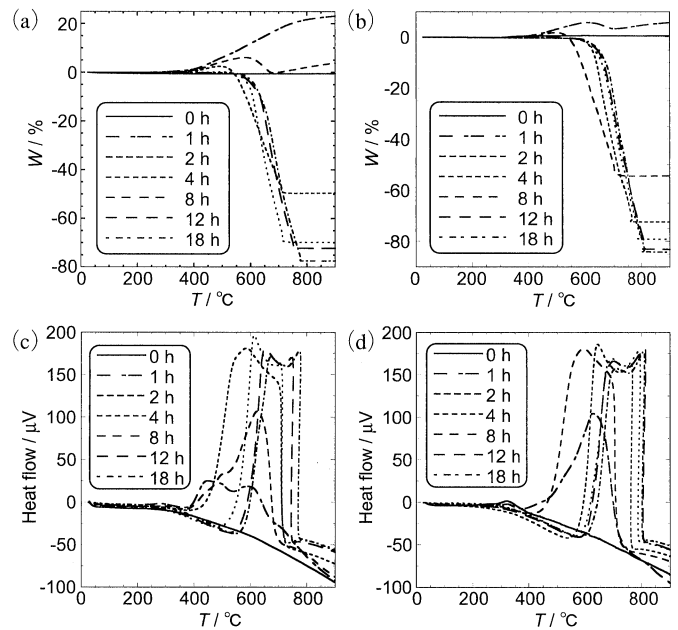


Fig.8 (a) TG measurements of the samples after the CVD process at 889℃. (b) TG measurements of the samples after the CVD process at 936℃. (c) DTA measurements of the samples after the CVD process at 889℃. (d) DTA measurements of the samples after the CVD process at 936℃.

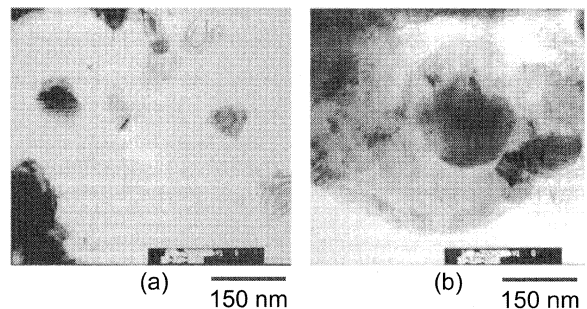


Fig.9 TEM images of the samples. (a) the sample synthesized at 889℃ for 6 h; (b) the sample synthesized at 936℃ for 6 h.

350℃付近から重量が増大した。反応時間が0時間、つまり $\text{CH}_4$ を流通させていない試料では、重量の増大が確認できないことから、この現象は、反応条件( $\text{CH}_4$ 雰囲気での高温処理)で還元状態になった阿蘇黄土中の成分(Feなど)が、TG測定の加熱により酸化されて重量が増大したと考えられる。反応時間が長い試料で重量の増大が確認できないのは、相対的に炭素の量が多いために炭素の燃焼による重量減少が大きいためと考えられる。反応時間が長い試料では、550℃付近から重量の減少が観測される。DTAのデータも併せて考えると、炭素の燃焼に由来する重量の減少と考えられる。

生成した物質の詳細な微細構造を確認するために、TEM観察を行った。反応実験により析出した物質のTEM像をFig.9に示す。芯となる物質の周りを炭素材料が取り巻いていることが確認できる。元素分析の結果、芯の部分にはFe元素が含まれていることが確認できた。反応実験により析出した物質に磁石を近

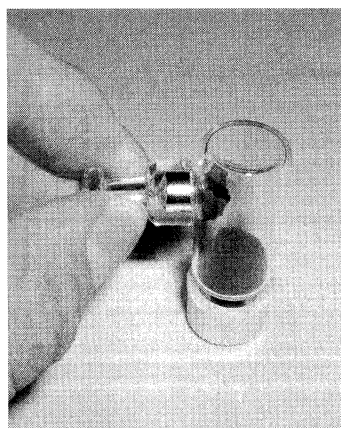


Fig.10 The sample synthesized at 936 °C for 6 h.

づけたところ、磁石に引き寄せられることが確認できた (Fig.10)。この現象は、析出した固体炭素自体が磁石に引き寄せられるのではなく、包括されている阿蘇黄土由来の物質が磁石に引き寄せられるためと考えられる。このような材料の微細構造と性質から、次のような工業材料としての応用が考えられる。

- (1) 磁力回収型の吸着剤
- (2) 電磁波シールド

既存の活性炭などで適用されている賦活処理を行うことで、炭素部分の表面積を十分に大きくさせて吸着性能を付与することができれば、有害成分を吸着後に、磁石で簡単に回収することができる安価な吸着剤として利用できる。例えば、河川や池湖に分散させて、有害物質を吸着後に磁石により回収することができる。また、下水処理場の悪臭の吸着剤として使用すれば、ゼロエミッション化に貢献できる。現在、電磁波シールド材料として、フェライトが広く使用されている。それはフェライトの性能が非常に高いからではなく、ある程度の性能で価格が安価だからである。したがって、本研究の方法で作製した材料の電磁波シールドとしての性能が、現在広く使用されているフェライトよりも高い状態にすることができれば、価格は安価なので実用化できる可能性がある。化学電池の電極材料としては炭素材料が使用されている。今後、電極材料としての性能を評価して可能性を探る。このように、今後は工業的応用を視野に入れて研究を進めていく予定である。阿蘇黄土が安価、使用するCH<sub>4</sub>が下水処理場から自然発生する廃棄物であることから、本研究の方法により作製される機能的炭素材料は非常に安価に製造できると予想される。したがって、前述のような使用方法において、ある程度の性能が出せれば、商品としての競争力は高いと考えられる。

#### 4. 結論

下水処理場で生成するCH<sub>4</sub>を、安価な方法で炭素材料に変換することにより、CO<sub>2</sub>放出量の削減と炭素材料の製造を行う技術を確認することを考え、阿蘇黄土を触媒として利用して、熱CVD法によりCH<sub>4</sub>を固体状の炭素材料に変換することを試みた。反応温度が841 °C以下の場合、炭素物質は析出しなかった。889 °C以上の場合、炭素物質は析出し、1025 °Cの場合には電気炉の内壁にも析出した。反応時間および反応温度を増大させるのに伴い、析出する炭素物質の質量は増大した。本研究の実験条件では、CH<sub>4</sub>から固体状の炭素物質への変換効率率は、約2~7%であった。生成した析出物は磁石に引き付けられる性質を有することがわかった。

#### 文献

- 1) J. Iwasaki, *Chigakushi* **25** (1913) 26-32 [in Japanese].
- 2) K. Otsuka, S. Kobayashi and S. Takenaka, *Appl. Catal., A Gen.* **190** (2000) 261-268.
- 3) J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, T. Shishido and K. Takehira, *Microporous Mesoporous Mater.* **57** (2003) 283-289.
- 4) K. Nakagawa, M. Yamagishi, H. Nishimoto, N. Ikenaga, T. Suzuki, T. Kobayashi and T. Ando, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4571-4575.
- 5) T. Ishihara, Y. Miyasita, H. Iseda and Y. Takita, *Chem. Lett.* **24** (1995) 93-94.
- 6) K. Mukhopadhyay, A. Kishio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) 117-124.
- 7) H. Ago, T. Komatsu, S. Oshima, Y. Kikuchi and M. Yumura, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 79-81.
- 8) Y. S. Nimg, X. B. Zhang, Y. W. Wang, Y. L. Sun, L. H. Shen, X. F. Yang and V. G. Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 555-560.
- 9) Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, R. Ito, Y. J. Jung and P. M. Ajayan, *J. Chem. Phys.*, **B 107** (2003) 12161-12164.
- 10) H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani and S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 811-813.
- 11) S. Honda, Y. G. Baek, K. Y. Lee, T. Ikuno, T. Kuzuoka, J. T. Ryu, S. Ohkura, M. Katayama, K. Aoki and K. Oura, *Thin Solid Films* **464** (2004) 290-294.
- 12) P. N. Lopez, I. R. Ramos and A. G. Ruiz, *Carbon* **41** (2003) 2509-2517.
- 13) A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, Ph. Mauron, A. Reller, Y. Zhang and A. Zuetel, *Mater. Sci. Eng., C, Biomim. Mater., Sens. Syst.* **19** (2002) 119-123.
- 14) H. W. Liao and J. H. Hafner, *J. Phys. Chem.*, **B 108** (2004) 6941-6943.
- 15) M. Sarah Mohlala, Xin-Ying Liu, Mike J. Witcomb and Neil J. Coville, *Appl. Organometal. Chem.*, **21** (2007) 275-280.
- 16) S. Takenaka, S. Kobayashi, I. Ogihara and K. Otsuka, *J. Catal.* **217** (2003) 79-87.
- 17) H. Watanabe, K. Takahashi and M. Iwaki, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **80-81** (1993) 1489-1493.