

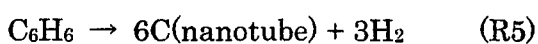
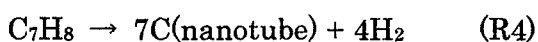
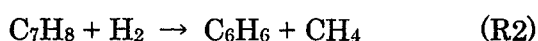
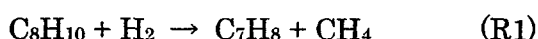
氏名	えんどうはじめ 遠藤肇		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成17年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻		
学位論文題目	CVD反応器におけるカーボンナノチューブの生成機構に関する研究		
指導教員	東北大学教授 三浦 隆利		
論文審査委員	主査 東北大学教授	三浦 隆利	東北大学教授 今野 幹男
		東北大学教授	猪股 宏

## 論文内容要旨

本研究では、CVD 反応器におけるナノチューブ生成に関して実験および数値計算の両面から検討し、CVD 反応器におけるナノチューブの生成機構に関する考察を行った。

第1章ではナノチューブに関する研究、特にナノチューブ生成方法の既往の研究について述べた。CVD 法には基板析出法と気相分散粒子析出法の2種類の方法が存在する。前者は実験室スケールの反応器が多く、後者はパイロットプラントスケールに用いられることが多い。本研究では2~4において基板析出法を、5章では気相分散粒子析出法に注目した。

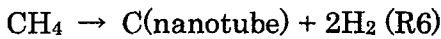
第2章ではCVD 反応器におけるナノチューブ生成の数値解析を行った。次に示すような2本の気相反応(R1, R2)と3本の固相反応(R3~R5)から成り固相反応速度が無限大である反応モデルを提案し、その妥当性を実験値と比較することで検証した。



また実験は Fig. 1 に示すように反応器内部に基板を3つ設置したCVD 反応器を用いて行った。その結果、基板が存在することで生じる不均一な流れ場が濃度分布に影響を及ぼし、析出速度は基板の上面と下面で異なることが示された。Fig. 2 にナノチューブ析出速度の解析値と実験値を示す。解析値は実験値と概ね一致し、提案したモデルの妥当性を示したものと考えられる。また

解析値は実験値に比較して上流側で過大に、下流側で過小に見積もる傾向が見られた。さらなる精度の向上には、有限の固相反応速度を与えること、およびメタンからナノチューブが生成する固相反応を考慮することが必要であると考えられる。

第3章では第2章で提案した反応モデルにメタンからナノチューブが生成する固相反応を加えた(R6)。



さらに固相反応の速度定数を実験により得られた排ガス濃度に基づき、数値計算により求めた。反応部における速度分布と温度分布図を Fig. 3 に示す。得られた速度場から反応器内では層流であることが分かった。温度は反応部付近で一様な分布になっていることから、一様な品質のナノチューブが生成するのに好条件であることが分かった。Fig. 4 に原料濃度を変化させた場合におけるナノチューブ生成量の実験値と解析値を示す。解析値は実験値と誤差 10% 以内の範囲で一致し、本章で提案した 2 本の気相反応および 4 本の固相反応からなる反応モデルはナノチューブの生成速度予測するのに十

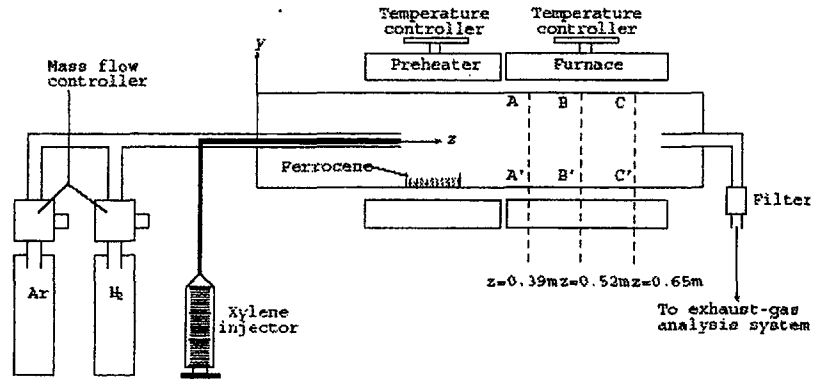


Fig. 1 Schematics of the CVD reactor

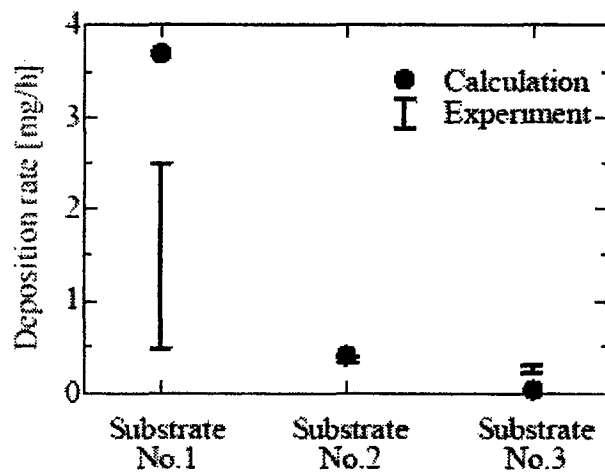


Fig. 2 Calculated and measured deposition rate on each substrate

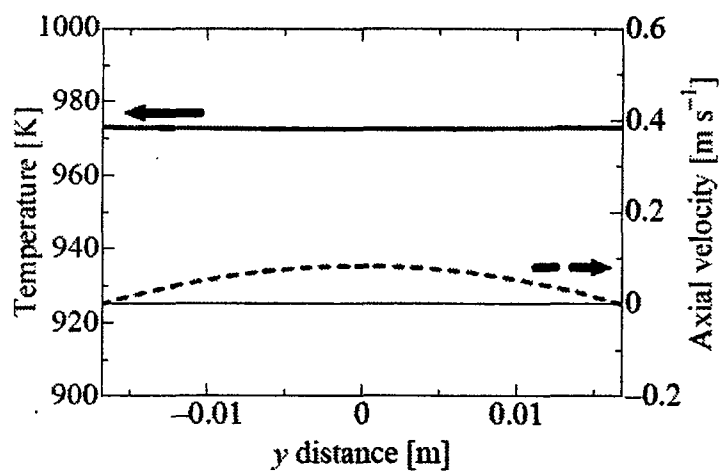


Fig. 3 Vertical distributions of temperature and axial velocity in the furnace

分な精度があることが示された。

第4章では触媒の不活性化による反応器内部の現象の変化を検討することを目的として、第3章で提案した反応モデルを用い排ガス濃度に基づいてキシレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンの固相反応速度を各反応時間ごとに決定した。その結果、メタンの触媒による固相反応速度は、キシレンの場合よりも約10倍大きいことが示唆された。数値計算によって得られた排ガス濃度は実験値とよく一致した。またナノチューブ生成量の解析値と実験値を比較した図をFig. 5に示す。各反応時間における解析値の傾向は、実験値とよく一致したことから、本モデルの妥当性が示された。また各反応時間における反応器内部の炭化水素濃度分布やナノチューブの析出速度分布を詳細に検討し、触媒の不活性化が炭化水素濃度の増加および析出量の低下を引き起こすことが分かった。

第5章では気相分散粒子析出法によりナノチューブを生成するパイロットプラントスケールのCVD反応器を対象として原料流量やキャリアガス流量を変化させた場合、反応器内部の現象がどのように変化するかを検討した。原料にキシレン、キャリアガスに水素を用いて実験を行った。キャリアガス流量を増加させた場合、対流の影響が支配的となり、未反応ベンゼンが出口で検出されるなど、収率が低下する可能性が示された。一方、原料流量を増加させた場合においては、投入した原料はほとんどカーボンとして生成し、量的に高い生産性が期待できるものと示唆された。

第6章は本論文の総括であり、本研究で得られた結論を示した。

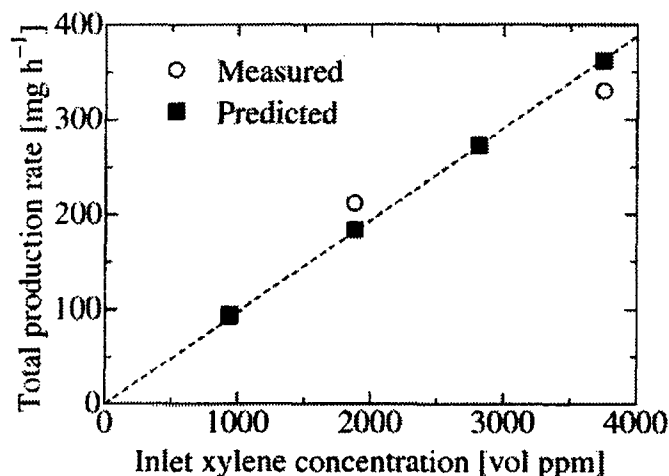


Fig. 4 Calculated and measured total production rate

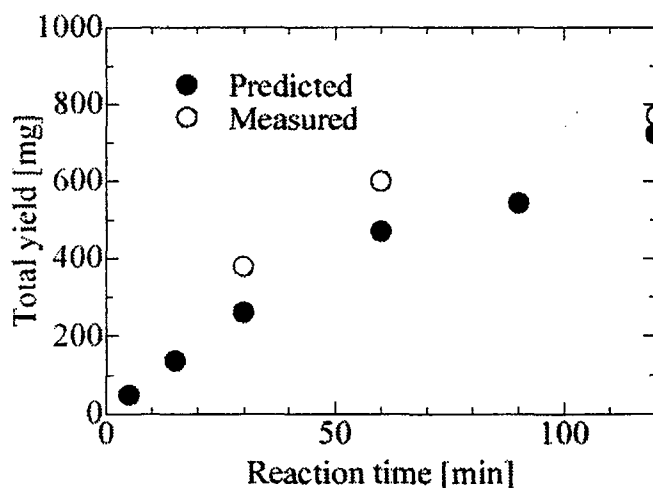


Fig. 5 Total yield of deposited carbon in the reactor.

# 論文審査結果の要旨

カーボンナノチューブはその発見以来、様々な応用を期待される材料として注目を集めている。しかしながら、その需要に比べて生産量少ないため、1g 当たり約\$800.(2002年)と価格が高いことが問題とされている。本論文は、大量生産が容易であると言われている CVD 法を用いてカーボンナノチューブの生成機構に注目し、その内部現象を把握することを目的としたものであり、全文 6 章よりなる。

第 1 章は序論で、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では CVD 反応器におけるナノチューブ生成の数値解析を行っている。2 本の気相反応と 3 本の固相反応から成り固相反応速度が無限大である反応モデルを提案し、その妥当性を実験値と比較することで検証している。その結果、提案されたモデルは妥当であることを明らかにしている。また基板が存在することで生じる不均一な流れ場が濃度分布に影響を及ぼし、析出速度は基板の上面と下面で異なることが示されている。カーボンナノチューブ析出速度の解析値は実験値と比較して上流側で過大に、下流側で過小に見積もる傾向がある。さらなる精度の向上には、有限の固相反応速度を与えること、およびメタンからナノチューブが生成する固相反応を考慮することが必要であると考えられる。

第 3 章では第 2 章で提案した反応モデルにメタンからナノチューブが生成する固相反応を加え、さらに固相反応の速度定数を実験により得られた排ガス濃度に基づき数値計算により求めている。得られた速度場から反応器内では層流であり、温度は反応部付近で一様な分布になっていることから、一様な品質のナノチューブが生成するのに好条件であることを明らかにしている。ナノチューブの生成速度の計算値は実験値と誤差 10%以内の範囲で一致し、本章で提案した 2 本の気相反応および 4 本の固相反応からなる反応モデルはナノチューブの生成速度予測するのに十分な精度があることを明らかにしている。

第 4 章では触媒の不活性化による反応器内部の現象の変化を検討することを目的として、第 3 章で提案した反応モデルを用い排ガス濃度に基づいてキシレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンの固相反応速度を各反応時間ごとに決定している。その結果、メタンの触媒による固相反応速度は、キシレンの場合よりも約 10 倍大きいことが示唆されている。数値計算によって得られた排ガス濃度およびナノチューブの生成量は実験値とよく一致したことから、本モデルの妥当性が示されている。

第 5 章では気相分散粒子析出法によりナノチューブを生成するパイロットプラントスケールの CVD 反応器を対象として原料流量やキャリアガス流量を変化させた場合、反応器内部の現象がどのように変化するかを検討している。キャリアガス流量を増加させた場合、対流の影響が支配的となり、未反応ベンゼンが出口で検出されるなど、収率が低下する可能性が示されている。一方、原料流量を増加させた場合においては、投入した原料はほとんどカーボンとして生成し、量的に高い生産性が期待できるものと示唆されている。

第 6 章は結論である。

以上より、本論文はカーボンナノチューブを生成する CVD 反応器の内部現象を明らかにし、カーボンナノチューブ生成の数値解析の有用性を実証したものであり、量産化技術の発展に寄与するところは少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。