

氏 名	ししど ふみひこ 宍 戸 文 彦
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成20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	微粒子成長過程のモデル化と合成プロセスへの 応用に関する研究
指 導 教 官	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 米本 年邦

論文内容要旨

第1章 緒論

化石資源の大量消費に起因した地球温暖化問題の深刻化に伴い、二酸化炭素の排出低減が求められている。わが国における全二酸化炭素排出量のうち、自動車に由来するものは約20%を占める。自動車が走行時に受ける全抵抗のうち、タイヤの転がり抵抗は約20%を占めることに加え、タイヤの交換のみで自動車の低燃費化を安価に実現可能であることから、低燃費タイヤの開発は自動車の低燃費化および二酸化炭素排出量の低減手段として非常に有効である。

タイヤの転がり抵抗は、タイヤの補強材として添加されるカーボンブラックの形状特徴、すなわち凝集体一次粒子径、凝集体形状および凝集体サイズに依存することが知られている。このため任意の形状特徴を持つカーボンブラックの生成技術の開発が要求されている。しかしながらカーボンブラック生成反応は高温（1800-2000 K）であることに加え反応過程が多岐にわたるため、任意の形状特徴を持つ凝集体の生成制御法の開発はおろか生成機構も未だ十分には解明されていない。

そこで本研究ではカーボンブラックの形状特徴の決定因子に着目し、原料の熱分解、凝集体一次粒子径分布および個々の凝集体形状・サイズを表現可能なモデルを構築した。この際、ベンゼンを原料としたカーボンブラック生成実験を行い、上記のモデルを用いた数値解析結果との比較を行うことにより本モデルの妥当性を確認し、ベンゼンの熱分解により生成するカーボンブラックの生成機構を解明することを目的とした。

第2章 ベンゼン熱分解によるカーボンブラック生成実験

本実験ではベンゼン飽和蒸気を窒素で希釈した原料ガスを熱分解することにより、カーボンブラックを生成した。原料ガスに関し、反応炉入り口におけるベンゼン濃度は1.0 vol. %, 温度は283.15 K, 流量は $2.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ とした。予備実験として反応炉内温度測定を実施し、得られた温度分布は第3章以降の数値解析において時間の関数として考慮した。なお、反応炉内における最高温度は1573 K, 原料ガスの

反応炉内滞在時間は 0.55 s であり、炉内の流動状態は層流である。

生成したカーボンブラックの TEM 写真を用い、凝集体一次粒子径を測定した。また凝集体の形状特徴データ（投影面積、最小幅、最大長、周囲長、包絡面積）を測定し、凝集体の形状分類（球状、楕円状、棒状、枝発達状）を行った。さらに TEM 写真の観察および金属酸化物微粒子凝集体の生成機構をもとにカーボンブラック生成機構を推察した。

第 3 章 Discrete-Sectional モデルを用いたカーボンブラック一次粒子生成過程のモデル化

Discrete-Sectional モデル (DSM) を用い、第 2 章で推察したカーボンブラックの生成機構に従いモデル化を行った。本モデルではベンゼンの熱分解過程、核粒子生成・成長過程、球状粒子の生成・成長過程を考慮した。この際、フェナントレン ($C_{14}H_{10}$) を核粒子と仮定した。また、凝集体を凝集体の体積相当径を持つ球状粒子と仮定して考慮した。本モデルにおいて衝突した球状粒子同士は瞬時に融合し、2 粒子の体積相当径を持つ球状粒子を生成するものとした。

反応炉出口における反応ガス組成に関し、数値解析結果は実験結果の傾向を良好に再現し、ベンゼンの熱分解により生成する化学種は H_2 により占められることが明らかとなった。また、カーボンブラック凝集体の球体積相当径分布の経時変化を算出し、各時刻における球体積相当径分布の変化挙動に関する知見を得た。この際、反応炉出口における数値解析結果は実験結果から得られた凝集体の円相当径分布を良好に再現した。以上からベンゼン熱分解過程、核粒子および球状粒子の生成・成長過程に関し、本モデルの妥当性を確認した。

第 4 章 Cluster-Cluster Aggregation (CCA) モデルを用いたカーボンブラック凝集体形成・成長機構の検討

第 3 章にて構築した DSM は凝集体を球状粒子として扱うため、凝集体の 3 次元形状の予測は不可能である。そこで本章では、凝集体の 3 次元形状を表現可能な Cluster-Cluster Aggregation (CCA) モデルを DSM と組み合わせることにより、ベンゼンの熱分解から個々の凝集体の 3 次元形状までを予測可能なカーボンブラック生成モデルを構築した。CCA モデルは立方体状の仮想空間内における球状粒子および凝集体のランダムウォークモデルであり、球状粒子および凝集体同士が衝突した場合には互いに接着して新たな凝集体を形成するものとしたモデルである。また本モデルでは、CCA モデルにおいて考慮する球状粒子と凝集体の成長過程として、DSM において考慮する球状粒子との衝突・融合過程を考慮した。この際、衝突後の融合は瞬時に生じるものとした。以下区別のため、CCA モデルにおいて考慮する球状粒子を単球粒子と称する。また、凝集体を構成する単球粒子を凝集体一次粒子と称する。

DSM において対象とする球状粒子の粒子径範囲は 0.67 (核粒子) nm から、実験における凝集体一次粒子径の最小値である 25.0 nm とし、CCA モデルにおいては粒子径 25.0 nm 以上の単球粒子を対象とした。本解析では DSM を用い、CCA モデルの解析領域内における粒子径 25.0 nm の単球粒子の生成速度を算出し、解析領域内に単球粒子を生成させた。

反応炉出口における単球粒子および凝集体一次粒子径分布に関し、本章における数値解析結果は実験結果を過小に見積もった。このことから単球粒子および凝集体一次粒子の成長過程として、本章で仮定した球状粒子との衝突・融合のみの考慮では不十分であり、凝集体一次粒子同士の融合による成長過程を考慮する必要性が示された。また、数値解析から得られた凝集体は実験結果と比較して枝分かれが多く発達した形状を持ち、凝集体の形状特徴データの平均値に関しても数値解析結果および実験結果の間

には大きな差異が見られた。さらに、数値解析において計算終了までに要する時間は約 2 週間（Intel 社製 Core 2 Duo E6600 2.4 GHz を搭載したワークステーションを使用）であり、膨大であった。本モデルにおいて考慮する各過程の計算時間を検討したところ、各タイムステップにおいて凝集体が形成されたか否かを判定する凝集判定が、全計算時間の約 99 % 以上を占めることが明らかとなった。

第 5 章 Cluster-Cluster Aggregation モデルの高速化処理に関する検討

凝集判定の効率化による、第 4 章で構築したモデルの高速化処理を検討した。第 4 章において凝集判定は、全単球粒子および凝集体一次粒子を対象とし、タイムステップごとに行うものとした。これに対し本章では、解析領域の一辺を 3 等分して解析領域を 27 個の立方体状のセルに分割し、互いに近接したセル内の単球粒子および凝集体についてのみ凝集判定を行うことにより、凝集判定を効率化した。この際、凝集体を内包する球状粒子を考慮して凝集体を単球粒子として取り扱うことにより、凝集判定のさらなる効率化を試みた。さらに、解析領域内における粒子（単球粒子、凝集体）間の最小距離および粒子（単球粒子、凝集体）の最大の平均熱速度を用いて凝集の生じる時間間隔を予測し、その時間間隔分の凝集判定を省略することにより、凝集判定を行うタイムステップ数を削減した。

本章では粒子個数濃度を一定とし、解析領域が異なる場合について数値解析を実施した。この際粒子の生成は考慮せず、所定数の単球粒子を解析領域内に配置して計算を開始するものとした。また、全単球粒子が 1 個の凝集体となるまでの計算に要する時間を計算時間と定義した。比較のため、第 4 章におけるモデルを用いて同様の条件で数値解析を実施した。

また、高速化処理を施した本モデルは高速化処理を施さなかった第 4 章におけるモデルと比較して、計算時間が 1.0 % 以下であることに加え、解析領域体積の増加に伴う計算時間の増加率が小さいことが明らかとなった。以上から、本手法の有効性を確認した。

第 6 章 粒子の焼結・融合を考慮したカーボンブラック生成モデルを用いた一次粒子成長および凝集体形成機構の検討

本章では第 5 章までに構築したモデルをベースとし、これに加えて新たに凝集体一次粒子同士の融合・成長過程を考慮した。この際、凝集体一次粒子の融合機構として焼結を仮定した。焼結とは結晶質の物質特有の現象であり、融点以下の温度において接触した物体同士が融合する現象である。この際物体の形状は単純化し、最終的には球形となる。凝集体一次粒子同士の焼結による融合速度は、粒子の表面エネルギーおよび凝集体一次粒子径に比例し、粒子粘度に反比例することが知られている。

ここで、カーボンブラックを構成する黒鉛結晶子は高温場において互いに重合し、成長することが知られている。このため高温場滞在時間の増加に伴いカーボンブラックの粘度の顕著な増加が生じ、焼結による融合速度は減少する。黒鉛結晶子の成長速度は未知であるため、本章では一次粒子の成長に伴い黒鉛結晶子が成長すると仮定し、凝集体一次粒子径と黒鉛結晶子サイズが対応関係にあるものとしてカーボンブラックの表面エネルギーおよび粘度を推算することにより、焼結の際の融合速度の変化を考慮した。

反応炉出口における単球粒子および凝集体一次粒子径分布、凝集体の形状特徴データの平均値に関し、本章における数値解析結果は実験結果を良好に再現した。また、凝集体の形状分類結果に関し、焼結を未考慮である第 4 章における数値解析結果は実験結果と比較して楕円状の凝集体の存在割合を過小に見

積もり、枝発達状の凝集体の存在割合を過大に見積もった。一方、焼結を考慮した本章における数値解析結果は実験結果との良好な一致が見られた。これは焼結による凝集体形状の単純化により、複雑な形状である枝発達状の凝集体の存在割合が減少し、単純な形状である楕円状の凝集体の存在割合が増加したためであると考えられる。このため、凝集体を構成する一次粒子同士の融合過程は単球粒子および一次粒子径、凝集体形状および凝集体サイズに大きく寄与することが明らかとなった。また、解析領域内における凝集体一次粒子個数、凝集体個数および凝集体中の平均一次粒子個数の経時変化を算出し、焼結による凝集体一次粒子の融合過程の進行速度および単球粒子同士の凝集による凝集体形成過程の進行速度に関する知見を得た。

以上から、本モデルの妥当性を確認でき、ベンゼンの熱分解により生成するカーボンブラックの一連の生成過程を表現可能なモデルを開発できたと言える。

第7章 結論

本論文の総括であり、本研究で得られた結論を示した。

論文審査結果の要旨

カーボンブラックは凝集体形状を持つ微粒子材料であり、タイヤ材料として用いられている。カーボンブラックの形状特徴はタイヤの低燃費性能を決定する因子であるため、任意の形状特徴を持ったカーボンブラックの生成技術の確立が求められている。しかしながら、カーボンブラックに関しては生成機構すら完全には解明されていない。本論文はカーボンブラック生成機構の解明を目的とし、生成実験および数値解析により検討を行ったものであり、全編7章からなる。

第1章では、本研究の背景および目的などについて述べている。

第2章では、気体ベンゼンの熱分解によるカーボンブラックの生成実験を実施し、カーボンブラックのTEM写真を撮影している。この際、TEM写真を用いて凝集体の一次粒子径測定、凝集体形状特徴データ測定、凝集体形状分類および生成機構の推察を実施している。

第3章では、凝集体の形状を球状と仮定し、Discrete-Sectional モデルを用いてベンゼンの熱分解および球状粒子の生成・成長過程のモデル化を行っている。反応炉出口における化学種濃度および凝集体円相当径分布に関し、数値解析結果は実験結果を良好に再現しており、モデルの妥当性を確認している。

第4章では、第3章において用いた Discrete-Sectional モデルに Cluster-Cluster Aggregation モデルを組み合わせ、ベンゼンの熱分解から凝集体の3次元形状までを予測するモデルを構築している。この際、凝集体一次粒子の成長過程についてもモデル化を行っている。実験結果との比較により、凝集体一次粒子の成長過程のモデル化が不十分であること、計算時間が膨大であることが明らかとなったことから、第5、6章にてそれぞれ改善を試みるものとしている。

第5章では、凝集判定回数の削減を方針とし、第4章にて構築したモデルの高速化処理を検討している。高速化処理を施したモデルの計算時間が、第4章にて構築したモデルの計算時間の1.0%以下であることを確認している。

第6章では、凝集体一次粒子の成長機構として焼結による凝集体一次粒子同士の融合過程を考慮し、第5章までに構築したモデルと組み合わせることにより検討を行っている。凝集体一次粒子径分布、凝集体の形状特徴データおよび形状分類結果に関し、数値解析結果は実験結果を良好に再現しており、モデルの妥当性を確認している。原料（ベンゼン）の熱分解過程から、個々の凝集体における凝集体一次粒子径、3次元形状および形状特徴データを予測可能な数値解析モデルを提案したのは本研究が初めてである。

第7章は結論であり、研究全体の総括を行っている。

以上、要するに本論文はベンゼンを原料とした場合のカーボンブラックの生成機構解明に関する研究成果をまとめたものであり、任意の形状特徴を持つカーボンブラックの生成技術の開発・発展に寄与するところが少なくない。

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。