

学 位 論 文 題 名

Study on Vapor-Grown Carbon Fibers Prepared
in Linz-Donawitz Converter Gas

(転炉ガスを用いた気相成長炭素繊維の研究)

学位論文内容の要旨

高純度水素ガス雰囲気の下で超微粒金属の触媒効果を用い、炭化水素の熱分解により生成される気相成長炭素繊維(VGCF)は優れた特性を有することが知られている。このVGCFの生成方法の一つで連続生成が可能な流動床方式は、安価な炭素繊維の製造ができる方法と考えられる。しかし、この方法による工業生産においても、高価な高純度水素ガスの使用、雰囲気ガスの加熱および触媒の添加は低コスト化のネックであり、VGCFを幅広い分野で利用するためには更に安価なVGCFの製造方法の確立が望まれる。そこで、VGCF生成の必要条件、即ち鉄系微粒子の存在、高温、還元性雰囲気ガスの条件を満たしている製鉄所副生ガスの一つである安価な転炉ガスを利用した流動床方式による新規な生成方法(転炉法)を考案した。本研究では、安価なVGCFの製造が可能と思われるこの転炉法の実現化に向けて検討を行った。

基礎的検討として、転炉ガス下でのVGCFの生成の可能性と転炉ガス中に浮遊している粒子のVGCF生成の触媒としての適応性について調べた。一酸化炭素、二酸化炭素、水素を種々の組成比で混合したガス下において、触媒前駆体としてフェロセンを用いた流動床方式によるベンゼンの熱分解から得られるVGCFの生成検討を行ったところ、転炉ガス組成と同様な組成で構成された混合ガス下において、繊維は最も高収率で生成できることが認められた。更に、この混合ガス下において高い繊維成長速度を達成するためには、触媒前駆体として80wt%のフェロセンと20wt%のコバルトアセチルアセトナートを使用することが有効であることを明らかにした。また、転炉ガス中に浮遊している粒子を採取し、その径および触媒能を調べた結果、転炉ガス中の浮遊粒子はVGCFの触媒としては大きくかつその触媒活性も低いことから、触媒として利用することは困難であると考えられた。

基礎的検討の結果から、転炉ガス中でのVGCF生成の可能性は示唆されたが、当初考案した転炉法の実現化は困難であると判断した。しかし、高純度水素ガスの代りに安価な転炉ガスを利用したVGCFの生成は、なおコストメリットがあると判断し、NKK京浜製鉄所で発生した転炉ガスを用いてベンゼンの熱分解より得られるVGCFの生成実験を行った。その結果、転炉ガス中に含まれる酸素と水分(特に酸素)を除去することにより50wt%程度の収率でVGCFが得られることが確認できた。また、流動床方式において直状繊維を生成するためには、素繊維生成過程でのガス流れを整流化することが必要であるとの想定に基づき、反応器内のガス流れを乱している熱対流を抑制するために、ガス予熱ヒータを取付けた反応装置で生成実験を行った結果、直状繊維の生成が可能となった。転炉ガスを使用した生成実験において、繊維収率は触媒前駆体を溶解したベンゼンの吹込み温度および反応領域

までの距離に依存することが認められた。この原因は、VGCFの生成に適した径を有する触媒粒子の数が触媒導入条件により変化するためと考えられた。そこで、得られたVGCFの触媒粒子径の測定より適正粒子径を把握し、適正な径を有する触媒粒子を得ることができる触媒導入条件を検討した。適正触媒粒子径は約20 nmであった。ブラウン運動による衝突と凝集に基づいた粒子成長モデルから求めた平均粒子径およびフェロセン分解率は、実験での繊維収率を良く説明することができ、このモデルにより適正な触媒導入条件を設定することが可能と言える。

転炉ガス下で生成した本繊維は、長さ約 3mm、径 1-7 μ m の範囲にあり、水素ガス下において流動床方式で生成した繊維より長く、太くかつ表層面は荒れている。また、密度、結晶構造および耐酸化特性から高結晶性を有するものと言える。2200℃までの熱処理繊維の表面は小波状の様相を呈し、2500℃以上の熱処理繊維において黒鉛化の進行に伴い現れるポリゴニゼーションが観察された。単繊維の室温での電気抵抗および液体窒素温度における磁気抵抗を測定した。電気抵抗値は固定床法で生成された径10 μ m 程度の繊維の値と同程度であった。また、磁気抵抗値は熱処理時間および繊維径に依存しており、径3 μ m、30分-2300℃以上の熱処理繊維の磁気抵抗値は正となり黒鉛化の進行が認められた。本繊維は流動床法で生成したVGCFにも拘らず易黒鉛化性を有することが確認された。単繊維の引張り試験の結果、強度は繊維形状に大きく依存しており、曲状繊維の平均引張り強度は1GPa、直状繊維では2GPaであった。

従来アスベストを使用して製造されているセメント抄造板に本繊維を適用し、抄造板の基本的な製造条件と特性を調べ、アスベスト代替としての可能性を検討した。本繊維はアスベストと同程度のセメント補足性を有し、抄造法に適した繊維と言える。繊維添加によりセメント板の補強効果が認められ、16vol%混入板の曲げ強度は9.3MPaであった。更に、10vol%混入板において良好な電磁波シールド特性が確認できた。本繊維とモルタルおよびポリマーの複合材を試作し、その補強効果を調べたが、混練時の繊維破断やマトリックス中での不均一分散のために良好な補強効果を得るに至らなかった。また、本繊維を用いたシート、ポリビニルアルコール系への混入、炭素繊維／炭素複合材の検討を行い、適用の可能性を示した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	稲 垣 道 夫
副 査	教 授	小 平 紘 平
副 査	教 授	篠 原 邦 夫
副 査	教 授	真 田 雄 三
副 査	助教授	嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

Study on Vapor-Grown Carbon Fibers Prepared in Linz-Donawitz Converter Gas

(転炉ガスを用いた気相成長炭素繊維の研究)

炭素繊維は各種先端複合材のファイラーとして広く使われ、最先端技術の発展に大きな寄与をしてきた。現在、この炭素繊維はその弾性率および引張強度から汎用グレードと高性能グレードとに大別され、後者の重要性は今後さらに大きくなるものと考えられている。この高性能グレード炭素繊維にはそのプリカーサおよび製法が異なる3種があり、それぞれの特徴が明らかにされ来つつある。その炭素繊維の一種である気相成長炭素繊維は遷移金属微粒子を触媒として生成し、その構造は炭素六角網面が年輪状に配列し、非常に高い弾性率と引張強度を持つことが知られている。しかし、その収率が低く、さらに製造過程で高純度の水素ガスをキャリアーとする必要があり、製造コストが高い欠点を持っている。

本論文は、この気相成長炭素繊維の製造に関する研究であり、製鉄所副性ガスの一つである転炉ガス (Linz-Donawitz converter gas) を利用することによって、炭素繊維の製造コストの低減に成功すると共に、その収率を著しく向上させることに成功した。その主要な成果は、次の点に要約される。

(1) 一酸化炭素、二酸化炭素および水素の混合ガス気流中でのベンゼンの熱分解によって高収率で炭素繊維を製造できることを明らかにした。特に、77%CO、19%CO₂および4%H₂混合ガス中の収率は45wt%に達した。このことは水素ガスの使用量を大幅に少なくすることができることを示しており、工業的に有利である。

(2) 触媒前駆体としてのフェロセンとコバルトアセチルアセトナートを共存させることによって、さらに高い収率と高い繊維成長速度を達成できることを示した。特に、フェロセン 80 wt% に対してコバルトアセチルアセトナート 20 wt% を共存させた場合の

繊維成長度を $45\ \mu\text{m/s}$ と極めて早くすることができた。

(3) 実際の転炉ガス（水素，一酸化炭素および二酸化炭素混合ガス）をキャリアガスとして用いることによって，50 wt% の高収率で気相成長炭素繊維を製造出来ることを示した。なお，転炉ガス中に存在する酸素および水蒸気は触媒を被毒させるため，予め除く必要があった。

(4) 素繊維の生成過程でのガス流れを整流化することによって繊維を直状化出来ることを，コンピュータシミュレーションによって予測するとともに，実際に電気炉内の温度分布を制御することによって直状繊維の製造に成功した。

(5) 繊維収率が触媒粒子の径に強く依存することを見出し，繊維成長に適した触媒粒子径を実現するための条件を明らかにした。

(6) この繊維においては，高温での加熱処理によって黒鉛構造の発達が比較的容易であり，優れた電気的および機械的特性を有することを明らかにした。そして，それらの構造変化が繊維の径に依存することを明らかにした。

(7) この繊維の具体的な用途をいくつか検討した結果，この繊維を加えたセメント抄造板が高い強度と良好な電磁シールド特性を示すことを見出した。

これを要するに，著者は，高い性能を有する気相成長炭素繊維を高収率で製造するために有益な新知見を得たものであり，炭素材料工学，複合材料工学の進歩に寄与するところ大なるものがる。

よって，著者は，北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。