

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360351

研究課題名(和文)カーボンナノファイバーの大量合成に向けたナノ触媒の設計とナノ触媒リアクターの開発

研究課題名(英文)Design of nano-catalyst and development of nano-reactor for mass production of carbon nano-fiber

研究代表者

綿野 哲(WATANO, Satoru)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40240535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノファイバーの大量合成に向けたナノ触媒の設計とナノ触媒リアクターの開発に関する基礎的研究を行った。ニッケル鉄層状複水酸化物を銅粒子に担持させた複合粒子を共沈法により調製し、流動層での使用に適した触媒の設計を行った。また、高温場で高遠心力を利用する回転式流動層を試作し、カーボンナノファイバーの合成を行ったところ、純度の高い生成物を高効率で生成できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Fundamental research on mass production of carbon-nano fiber using a novel nano-catalyst and nano-reactor was conducted. Design of a composite catalyst which was composed of Ni-Fe layered double hydroxide supported by Cu particle was conducted for the purpose of using it in fluidized bed reactor. A rotating fluidized bed reactor which could be used in elevated temperature was developed and synthetic of carbon nano-fiber was also conducted. It was found that carbon nano-fiber with high purity could be produced by our developed system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス化学工学・反応工学プロセスシステム

キーワード：カーボンナノファイバー カーボンナノコイル ナノリアクター 流動層

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるカーボンナノファイバー(CNF)は各種機能性材料の原材料として国内外を問わず大きな注目を集めている。例えばCNTについては、我が国で最近CNTを練り込んだ高強度チタン合金が開発されるなど、その特異的な形状や優れた物理的・化学的特性を利用した応用展開が活発に行われている。また、CNTと形態の異なるバネ形状のカーボンナノコイル(CNC)やカーボンマイクロコイル(CMC)では、その伸縮作用を活かした制振材料への応用が可能になるなど、CNFは極めて付加価値の高い機能性材料である。今後は特に電子デバイスや電池電極の材料などを中心に、環境・医療・エネルギー分野でのニーズが急増すると予想される。

CNFの工業的な製造法としては、遷移金属を主成分とする触媒ナノ粒子を高温の流動層内でCNTの原料となる炭化水素ガス(アセチレンなど)とともに接触・流動化することで、化学気相成長(CVD)法によりCNTを生成・成長させている。しかしながら、ナノ粒子を流動層で均一に流動化させることは従来技術では不可能であるため、比較的大きな粒子径をもつ担体粒子(例えばアルミナ粒子など)の表面に触媒ナノ粒子を担持させることで、均一な流動化を実現している。残念ながらこの手法では、CNTの製造後に担体粒子との分離が必要であるなどプロセスが大型化・複雑化し、製造コストが高価となる。そのため、担体粒子を用いることなく触媒ナノ粒子を直接流動化するプロセスの開発が急務となっている。しかしながら、ナノ粒子の流動化は、世界中の研究者が精力的に研究を行っているにも関わらず、従来法ではナノ粒子の均一な流動化は実現していない。

さらに、CNCなどのCNTと形態の異なるCNFの生産については、その形態を特徴付けるCVDでの反応メカニズムが明らかになっていないために、反応温度はCNTの場合と同様であるものの、使用する触媒も多種多様となるなど、研究室レベルでのケーススタディに留まっており、工業的な生産には至っていない。これにより、各種CNFの実用的な応用展開がほとんど進んでいないのが現状である。したがって、多様なニーズにも応えうるように、触媒の合成から各種CNFの製造までを一貫して行うことが可能な工業生産プロセスの構築が極めて重要かつ早急に解決すべき課題である。これを実現するためには、(1)ナノ粒子の流動化が可能な触媒リアクターの開発が必要であり、(2)各種CNFの生成メカニズムを解明したうえで、CVD反応および流動化に最適なナノ触媒粒子の設計が必要である。さらに、CNFの我が国での生産が世界市場で優位に立てる技術として、ナノ触媒を安価で、環境に優しい方法で合成する必要がある。

我々は、上記の2つの課題を全てクリアし

て初めて、世界市場で優位に立てるCNFの生産プロセスの構築や、各種CNFの形態の違いを活かした新しい素材・デバイス開発への貢献が可能であると考えた。

2. 研究の目的

ナノ粒子は表面活性が極めて高くまた比表面積が非常に大きいことから、これを触媒として用いると極めて大きな反応活性が期待できる。しかしながら、ナノ触媒粒子を直接利用した気固触媒反応は世界中の如何なる技術を駆使しても成功していない。

我々は、カーボンナノファイバー(CNF)の高効率合成を目標に、我々が世界で初めて成功したナノ粒子の均一流動化技術を利用したナノ触媒リアクターの開発と、これに適した安価で環境に優しいナノ触媒粒子の合成法の確立に関する基礎的研究を行う。ナノ触媒の合成からCNFの合成に至る一連の包括的なプロセスを構築することで、世界最高水準のCNF生産効率の実現を目標とする。

3. 研究の方法

本課題では、(1)ナノ触媒リアクター開発プロジェクト、および(2)ナノ触媒合成プロジェクト、の2つのプロジェクト制をとり、互いに情報交換しながら研究を平行して遂行し、最終年で、得られた成果を結集して、CNFの大量合成を実現する。以下では、研究目的を達成するための具体的な研究計画・方法について、それぞれのプロジェクト毎に記述する。

(1) ナノ触媒リアクター開発プロジェクト

回転式流動層(RFB)は、高い遠心力を作用させることで微粒子の凝集体径を小さくし高分散化させることが可能である。さらに、外力(遠心力)を自在かつ容易に変化させることが可能であることから高流動化ガス速度においても流動層内の気泡径を小さくすることができる。したがって、RFBは、従来型の流動層リアクターでは実現不可能であったナノ触媒粒子と流動化ガス(反応原料ガス)の高効率接触が可能であり、CNF大量合成用CVDリアクターとして極めて高い可能性を有している。

まずはじめに、ナノ触媒粒子の流動化特性解析を行う。モデルナノ触媒粒子としてCNF用触媒の主成分であるFeナノ粒子(酸化鉄ナノ粒子)を用いる。本研究では、共沈法により独自に調製したFeナノ粒子(一次粒子径約20nm)を用いる。ここで一般に、固気流動層ではナノ粒子はある大きさの凝集体を形成しながら流動化しており、その凝集状態(サイズ・構造)は流動化特性を決定する重要な因子となる。したがって、Feナノ粒子を調製する際は、出発溶液のpH、分散剤の添加条件、合成後の乾燥・焼成条件などを変化させ、凝集状態の異なる種々のFeナノ粒子を合成し、凝集状態と流動化特性の関係について解

析を行う。流動化実験においては、これまでに開発した常温環境下で運転される RFB 型流動化装置を用いる。粉体層圧力損失プロファイルの測定、高速度ビデオカメラを用いた流動化挙動(粉体層膨張・気泡運動)の直接観察、粒子飛び出し量測定を実施し、Fe ナノ粒子凝集体特性と流動化特性の関係を明らかにする。この成果は、ナノ触媒合成プロジェクトに逐次フィードバックし、流動化に適したナノ触媒粒子の設計指針として活用する。

次に、CNF の流動化特性解析を行う。CNF のモデルとして、市販の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を用いる。ナノ触媒粒子流動化実験と同様の解析・評価を行い、CNF の基礎的な流動化特性を把握する。さらに、水素ガスをトレーサーガスとして用いるステップ応答法(流動層入口よりトレーサーガスを供給し、出口のトレーサー濃度変化を追跡する方法)により、ガス-CNf 間の固気接触状態を解析する。これより、CNF の流動化特性を明らかにし、高温ナノ触媒リアクターの設計指針を得る。

さらに、ナノ触媒リアクターの設計、試作および性能評価を行う。高温環境下で運転可能な RFB 型リアクター(直径 0.125 m, 奥行き 0.01 m, 最高温度 600)を設計・試作する。リアクターの性能評価として、粒子径が数百 μm の従来型触媒粒子(Fe-Ni 触媒: Al2O3 担体)を用いた MWCNT の合成実験を実施する。なお、この触媒を用いた MWCNT の合成に関しては、従来型流動層リアクター(重力場)を用いた例がこれまでに報告されていることから、RFB 型リアクターにおける合成実験結果(合成された MWCNT の物性および生産性)を、従来型流動層リアクターにおける結果と比較することで、試作したリアクターの性能を評価する。その後、ナノ触媒合成プロジェクトから候補として提供された種々のナノ触媒を用いて CNF の合成試験を行い、ナノ触媒の性能および CNF 大量合成の可能性について評価する。

(2) ナノ触媒合成プロジェクト

生成する CNF の形態(繊維径やコイルの直径・ピッチ等)は触媒の組成に応じて変化することが知られている。例えば、鉄-ニッケル系触媒においてニッケル含有量を増加させると CNF の形態が棒状からコイル状へ変化することが報告されている。さらに、CNF の形態制御には触媒を構成する金属成分の組成だけでなく、各成分の配置を考慮して触媒を設計する必要がある。当面は触媒の形態として各成分がナノオーダーレベルで均一に分散した精密微細混合物とするが、組成の調整によって CNF の形態が変化しにくい場合は触媒の合成に表面被覆型や積層型に切り替えて検討を行う。合成したナノ触媒粒子の凝集体径をナノ粒度分布測定装置により評価

するとともに、諸特性を X 線回折装置、走査型電子顕微鏡、発光分光分析等で、また、CNF の形態に大きな影響を与える触媒粒子のナノ構造を透過型電子顕微鏡により評価することで、CVD 反応メカニズムの解析で必要な基礎データを蓄積する。また、回転式流動層ナノ触媒リアクターの設計に向けた基礎的検討として、固定層型反応器を試作し、これを用いて合成したナノ触媒粒子による CNF 合成実験を種々の条件下(温度、時間、流量等)で行い、ナノ触媒粒子の設計と生成する CNF の諸特性との関係について検討を行う。本課題では実用化の観点からプロセスの安全性を考慮して、CNF の合成で炭素源として広く用いられている、爆発性の高いアセチレンガスではなく、エタノール蒸気を用いるアルコール触媒 CVD(AC-CVD)法を適用する。AC-CVD 法では、安全性の高いエタノール蒸気をアルゴンや窒素などの不活性ガスとともに反応器へ導入する方法であるが、1000 以上に加熱した炭化タングステン(タングステン)のフィラメントでエタノールを熱分解するので、反応器内の温度は通常の CVD 法に比べ大幅に低く設定(500 以下)できる(石川ら, 表面技術, 58, 178-182 (2007))。これにより、反応器をステンレス鋼などの安価な材料で作製できるので、回転式流動層触媒リアクターの製造コストの低減にも大きく寄与するものである。CNF の評価では、CNF の外観を走査型電子顕微鏡で撮影し、その繊維径やコイル径等の形態を画像解析装置で数値化することで、触媒の組成や形態および CVD 条件との関係として定量的な解析を行う。

最終年では、上記 2 つのプロジェクトの成果を終結し、高温 RFB を利用したナノ触媒リアクターにナノ触媒粒子を挿入し、CNF の大量合成を実施する。

4. 研究成果

(1) 本研究で開発した高温回転式流動層型反応器の概略図を図 1 に示す。本装置は、ヒーター、円筒形の回転容器およびモーターにより構成されており、1073 K の高温環境下において運転することが可能である。回転容器の奥行きおよび内径はそれぞれ、5 mm および 120 mm であり、側面は焼結金属製のガス分散板で構成されている。回転容器内に触媒粒子を投入し、容器を回転させながら炭素源を含む流動化ガスを流入させ、触媒粒子を高温かつ高遠心力場において流動化させる。反応器に流入した炭素源は熱分解し炭素中間体となり、これが触媒粒子表面で反応し、CNF として析出・成長する。本研究では、実験の安全性を考慮し、炭素源として Ar ガスによってバブリングしたアセトニトリルを使用した。

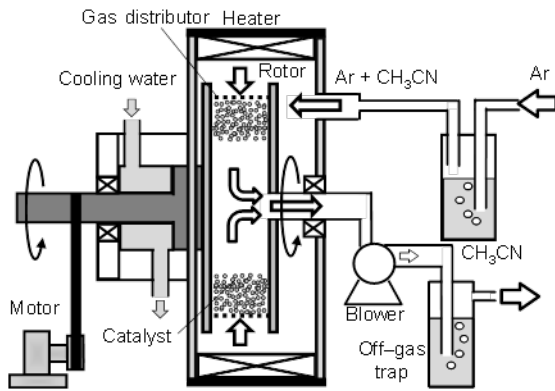


図 1 高温型回転式流動層の概略

触媒粒子としては、担持粒子である Al₂O₃ 粒子上に活性金属成分として Ni 化合物が析出した、Ni/Al₂O₃ 粒子を触媒粒子として用いた。触媒粒子の中位径は 1.8 μm であり、これは Geldart の C 粒子に分類される難流動性の粒子である。なお、触媒粒子の調製方法およびその評価に関しては、前年度までに必要な知見を取得している。この基礎的知見を元に、高温回転流動を用いた実際の反応実験における装置運転条件を決定した。

Fig. 2 に、高温回転流動層型反応器において得られた生成物の SEM 観察像を示す。得られた生成物は、粒子径が 100 から 300 μm の球形粒子であった(図 2 (a))。この粒子の表面(図 2(b))および粒子の断面(図 2(d))を拡大観察すると、直径が約 60 nm 程度のカーボンナノチューブ(CNT)が密に凝集している様子が観察された。さらに、直径から判断すると、得られたナノチューブは多層 CNT であると考えられた。従って、得られた粒子は、生成した多層 CNT の凝集体であることが分かった。また、得られた生成物の熱分析を行ったところ、生成物中の多層 CNT の質量割合は約 93 wt%であった。従って、回転式流動層型反応器で得られた生成物のほとんどは多層 CNT であることが確認された。これらに加えて、各種運転条件(ガス流量および遠心加速度)が生成物物性に及ぼす影響についても検討を行った。

最後に、回転式流動層型反応器の性能を評価するため、固定層型反応器との比較実験を行った。具体的には、固定層および回転式流動層における CNT の生産速度を比較した。その結果、固定層型反応器と比較して、回転式流動層における生成速度は約 5 倍に増加し、回転式流動層は固定層に比べて CNT の生産性能が高いことが示唆された。これは、回転式流動層において、固定層と比較して気固接触状態が良好であること、および反応ガスを高流速条件で触媒粒子と接触させることが可能であることに起因するものと考えられる。また、回転式流動層型反応器と固定層型反応器で得られた CNT の流動性(漏斗からの粉体排出速度)および気中分散性(Carr の分散度)

を測定し、得られた生成物の粉体としての特性を評価した。その結果、回転式流動層で得られた CNT 粉体は固定層で得られた CNT 粉体ならびに市販品と比較して、流動性が極めて高く、気中分散性が低いことが分かった。すなわち、回転式流動層では、作業者や外部環境への暴露防止が比較的容易である、極めて特徴的な CNT 粉体が得られることが分かった。

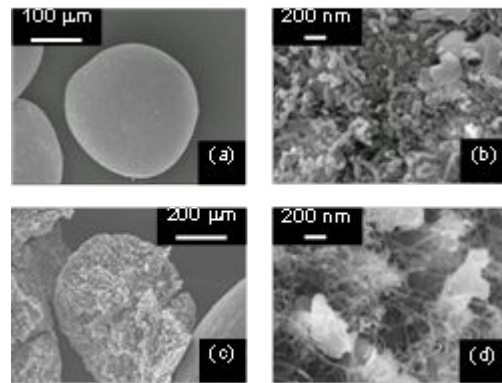


図 2 合成した粒子の SEM 写真
(a) 製品粒子(凝集体)の外観
(b) 製品粒子の表面
(c) 製品粒子の断面図
(d) 製品粒子断面の拡大図

(2)CNF 合成用のナノ触媒として、共沈法により調製したニッケル鉄層状複水酸化物(Ni-Fe LDH, Ni^{II}:Fe^{III}:Fe^{III}=2:1:1、Ni/Fe モル比=1)を銅粒子に担持させた複合粒子を以下の手順で合成した。塩化ニッケルを 0.05 mol/L、塩化第一鉄を 0.025 mol/L、塩化第二鉄を 0.025 mol/L の濃度で含む水溶液 100 ml に、水酸化ナトリウム 0.02 mol をアルゴン雰囲気下で撪拌しながら加えた。2 時間撪拌した後、室温で 24 時間静置(熟成)することで、Ni-Fe LDH ナノ粒子懸濁液を調製した。これに基材の電解銅粉(約 30 ~ 60 μm)を 0 ~ 2 mmol (Cu/(Ni+Fe)モル比で 0 ~ 0.2 に相当)に加え、Ni-Fe LDH ナノ粒子を銅粒子表面に付着させた。これを遠心分離、洗浄、減圧乾燥することで、触媒前駆体となる Ni-Fe LDH/Cu 複合粒子を得た。

次に、固定層反応器を用いて、合成した複合粒子から CNF を合成した。基板(アルミナポート)に載せた複合粒子を石英管内に静置して 130 °C で乾燥させた後、所定の反応温度(750 ~ 900 °C)まで昇温し、キャリアガス(アルゴン)のパブリングにより生成させたアセトニトリル蒸気(9.5 vol%, 400 ml/min)を炭素源として石英管内に導入して CVD を行った。

CVD 反応温度を 800 °C で一定とし、複合粒子の Cu/(Ni+Fe)モル比を 0 ~ 0.2 の範囲で変化させたところ、Cu/(Ni+Fe)モル比が 0.1 のときに CNF 収率は最大値を示したことから、最適な Cu/(Ni+Fe)モル比を 0.1 に決定した(図 3)。

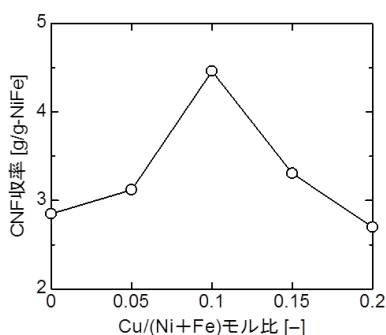


図3 CNF収率に及ぼすCu/(Ni+Fe)モル比の影響

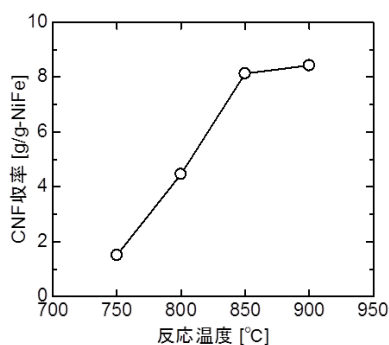
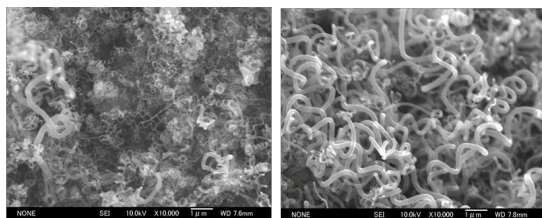


図4 CNF収率に及ぼす反応温度の影響

Cu/(Ni+Fe)モル比が0.1の複合粒子を用い、反応温度を750~900の範囲で変化させて実験を行った結果、反応温度の上昇とともにCNF収率が増加した(図4)。アルゴン雰囲気中で焼成した複合粒子のXRD解析より、焼成後の複合粒子はNiFe₂O₄/NiO/CuO複合酸化物であることがわかったが、その結晶性は温度によってほとんど変化しなかったことから、反応温度の上昇による触媒活性の増大によりCNFの生成量が増加したと考えられる。また、反応温度によって生成するCNFの形状が変化したことから、形態制御の可能性が示唆された(図5)。



(a) 850°C (b) 900°C
図5 反応温度によるCNFの形状変化

水中での超音波照射による複合粒子の剥離試験を行い、照射前後の粒子をSEM観察したところ、その外観に大きな変化は見られず、さらに照射後の粒子は照射前と同様に水中で速やかに沈降した。したがって、焼成した複合粒子では触媒活性成分は基材粒子に十分な強度で付着しており、流動層反応器で流

動化させた場合も剥離することなくCNFが合成できる可能性が示された。

最終的に、ナノ触媒を用いてCNF大量合成の可能性を検討したところ、本研究で開発した回転式流動層における生成速度は固定層型反応器と比較して約5倍に増加し、触媒単位質量あたりのCNF生成速度としては、世界最高水準に達していることを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

T.Iwasaki, M.Tomisawa, H.Nakamura, S.Watano, "Synthesis of nitrogen-doped carbon nanocoils via one-step acetonitrile catalytic CVD using a Ni-Fe layered double hydroxide as catalyst precursor", Chemical Vapor Deposition, 19, 323-326 (2013). (査読有)

〔学会発表〕(計2件)

福川真, 仲村英也, 岩崎智宏, 綿野哲, "高温回転式流動層の開発とカーボンナノチューブ合成プロセスへの応用", 粉体工学会 2013 年度秋期研究発表会講演要旨集, 大阪, p.108 (2013年10月8日)
福川真, 仲村英也, 岩崎智宏, 綿野哲, "高温回転式流動層型反応器を用いたカーボンナノチューブの合成", 第19回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム講演論文集, 桐生, pp.2-5 (2013年11月28日)

6. 研究組織

(1)研究代表者

綿野 哲 (WATANO, Satoru)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40240535

(2)研究分担者

岩崎智宏 (IWASAKI, Tomohiro)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50295721

仲村英也 (NAKAMURA, Hideya)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00584426